Difusión

Este fenómeno que se puede describir como la penetración de un gas en otro diferente, es una consecuencia de:

a) movimiento caótico molecular
b) existe cuando hay un gradiente de concentración o de temperaturas y puede describirse como el transporte de materia a través de una superficie.

Para calcular el coeficiente de difusión haremos las siguientes hipótesis:

a) Consideramos difusión de moléculas de una sola especie en molécula de la misma especie (auto-difusión).
b) El recipiente es grande en comparación con λ, así las colisiones con las paredes pueden despreciarse en comparación con los choques moleculares.
c) p es uniforme para que no haya flujo hidrodinámico.

Debe hacerse notar que este modelo es válido para difusión entre isótopos. Sea SS una superficie imaginaria en un recipiente grande

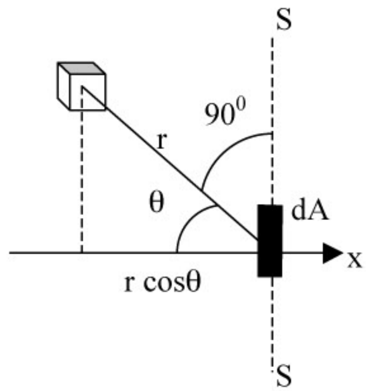

Figura 1.16. Estimación teórica del coeficiente de difusión.

Además p y T son uniformes y en el recipiente existen moléculas con y sin "etiqueta" (isótopos!!). Sea n la concentración de moléculas con etiqueta. Supongamos que $n = n(x)$, $\frac{dn}{dx}$ es uniforme y positivo, por lo tanto n aumenta de izquierda a derecha. Si n_0 es la concentración de estas moléculas en SS, la concentración a una distancia x será:

$$n = n_0 + x\frac{dn}{dx} \tag{17}$$

Sea Γ el número de moléculas con etiqueta que cruzan SS de izquierda a derecha en dirección de *(+x)*, por unidad de área y unidad de tiempo. El coeficiente de autodifusión es entonces:

$$\Gamma = -D\frac{dn}{dx} \tag{18}$$

Para calcular D procedemos como antes, el número de moléculas con etiqueta que comienzan sus trayectorias libres en dV en el tiempo dt es: $zndVdt\frac{n}{n'}$

Siendo n' el número total de moléculas por unidad de volumen y n es el número de moléculas con etiqueta por unidad de volumen. El número de moléculas con etiqueta que cruzan dA sin chocar es:

$$\frac{dw}{4\pi}zndVdt = \frac{1}{4\pi}zndAdtsen\theta\cos\theta e^{-r/\lambda}d\theta d\phi dr \tag{19}$$

$$x = r\cos\theta \qquad \therefore \qquad n = n_0 - r\cos\theta\frac{dn}{dx}$$

substituyendo en (19) tenemos:

$$= \frac{1}{4\pi}zndAdtsen\theta\cos\theta e^{-r/\lambda}d\theta d\phi dr - \frac{1}{4\pi}z\frac{dn}{dx}dAdtsen\theta\cos^2\theta re^{-r/\lambda}d\theta d\phi dr$$

por lo tanto, el número total de partículas que cruzan dA en dt sin chocar, se obtiene integrando ϕ entre 0 y 2π, θ entre 0 y $\pi/2$ y r entre 0 e ∞. Obtenemos:

$$= \frac{1}{4\pi}zn_0dAdt\frac{1}{2}\lambda 2\pi - \frac{1}{2}\frac{1}{4\pi}z\frac{dn}{dx}dAdt\frac{1}{3}\lambda^2 2\pi$$

$$= \frac{1}{4\pi}zn_0\lambda dAdt - \frac{1}{6}z\frac{dn}{dx}\lambda^2 dAdt$$

y el número de partículas que cruzan SS sin chocar, de izquierda a derecha por unidad de área y unidad de tiempo es: $\Gamma_{\rightarrow} = \frac{1}{4}zn_0\lambda - \frac{1}{6}z\lambda^2\frac{dn}{dx}$, el número que cruza de derecha a izquierda es: $\Gamma_{\leftarrow} = \frac{1}{4}zn_0\lambda + \frac{1}{6}z\lambda^2\frac{dn}{dx}$

El número neto que cruza de izquierda a derecha es:

$$\Gamma = -\frac{1}{3} z\lambda^2 \frac{dn}{dx}$$

y comparando con (18) y (20) se obtiene que:

$$D = \frac{1}{3} z\lambda^2$$

Ahora si $z = \frac{\overline{\upsilon}}{\lambda}$, entonces $D = \frac{1}{3}\overline{\upsilon}\lambda$, o bien

$$D = \frac{1}{3}\overline{\upsilon}\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\frac{1}{n\sigma}\right)$$

Finalmente, $$D = \frac{1}{3\sqrt{2}}\frac{\overline{\upsilon}}{n\sigma}$$

que también depende de la temperatura, pero es inversamente proporcional a *n*. Como

$$\eta = \frac{1}{3\sqrt{2}}\frac{m\overline{\upsilon}}{\sigma}$$

$$\frac{\eta}{m} = \frac{1}{3\sqrt{2}}\frac{m\overline{\upsilon}}{\sigma}$$

$$D = \frac{\eta}{nm} = \frac{\eta}{\rho} \qquad (\rho = n'm \text{ es la densidad})$$

$$\therefore \qquad \boxed{D = \frac{\eta}{\rho}} \tag{22}$$

que es un relación entre el coeficiente de auto-difusión y la viscosidad de un gas.
El número de Schmidt se define como:

$$Sch = \frac{\nu}{D} \qquad \text{donde } \nu = \frac{\eta}{\rho}$$

un número muy socorrido en la ingeniería

<u>**Relaciones entre propiedades de transporte**</u>

$$\frac{\mathrm{K}}{\eta} = \frac{1}{3}\frac{\rho\overline{\upsilon}\lambda C_v}{\frac{1}{3}\rho\overline{\upsilon}\lambda} \qquad \therefore \qquad \frac{\mathrm{K}}{\eta} = C_v \qquad \overline{\upsilon} = \sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{RT}{M}}$$