

UNIDAD 4

Transporte de Materia

Prof. Mario Rodriguez
c. e.: mrodriguez@uncu.edu.ar

INTRODUCCIÓN

- La Ley de Fick de la difusión, describe el movimiento de una sustancia A, a través de una mezcla A y B, debido a un gradiente de concentración de A. Por lo tanto, establece la difusividad binaria D_{AB} .
- La μ y k se definieron como los factores de proporcionalidades para C-M y C-C. Análogamente la 1ª Ley de Fick de la difusión. D_{AB} .

$$\mathbf{J}_A^* = - c D_{AB} \nabla x_A \quad (4.1)$$

donde: $\mathbf{J}_A$ =vector densidad de flujo molar [=] moles/tiempo área; c = concentración molar [=] moles/volumen; D_{AB} =coeficiente de difusión [=] área/tiempo (cm²/seg); x_A = fracción molar de A

- En la ecuación (4.1) se considera sólo difusión ordinaria (por un gradiente de concentración de la especie A). Además, existen otras formas de difusión por un cambio en la P, T o forzada .
- La ecuación (4.1) establece que la especie A difunde (se mueve con relación a la mezcla) en la dirección decreciente de la x_A .
- Las unidades de la D_{AB} son (cm²/seg). Observemos que la viscosidad cinemática (ν) y la difusividad térmica (α), tienen las mismas unidades. La analogía de estas tres magnitudes se deduce de las siguientes ecuaciones:

$$j_{A_y} = -D_{AB} \frac{d}{dy} (\rho A)$$

$$\tau_{yx} = -\nu \frac{d}{dy} (\rho v_x)$$

$$q_y = -\alpha \frac{d}{dy} (\rho C_p T)$$

(4.2)

- En la siguiente Tabla se dan valores de D_{AB} para algunos sistemas gaseosos, líquidos y sólidos. Las difusividades de gases a $\downarrow p$ son casi independientes de la composición, $\uparrow$ con la T y $\downarrow$ con la P.

Tabla 6.1 Difusividad de distintos sistemas

SISTEMA	A-B	T (°C)	Difusividad D_{AB} (cm ² /seg)
Gaseoso	CO ₂ -N ₂	0	0,144
	H ₂ -CH ₄	25	0,726
Líquido	EtOH-H ₂ O	25	1,13 x 10 ⁻⁵ ($X_A=0,05$)
			0,90 x 10 ⁻⁵ ($X_A=0,5$)
			2,20 x 10 ⁻⁵ ($X_A=0,95$)
Gas-Sólido	H ₂ -Ni	85	1,16 x 10 ⁻⁸
Sólido-Sólido	Al-Cu	20	1,3 x 10 ⁻³⁰

VARIACIÓN DE LA D_{AB} CON LA P y LA T

La D_{AB} de un sistema binario es una función de la T , la P y la composición mientras que la μ y la k son función de la T y la P .

Las correlaciones propuestas para D_{AB} también tienen un campo de aplicación reducido y se basan más, en la teoría que en la experiencia.

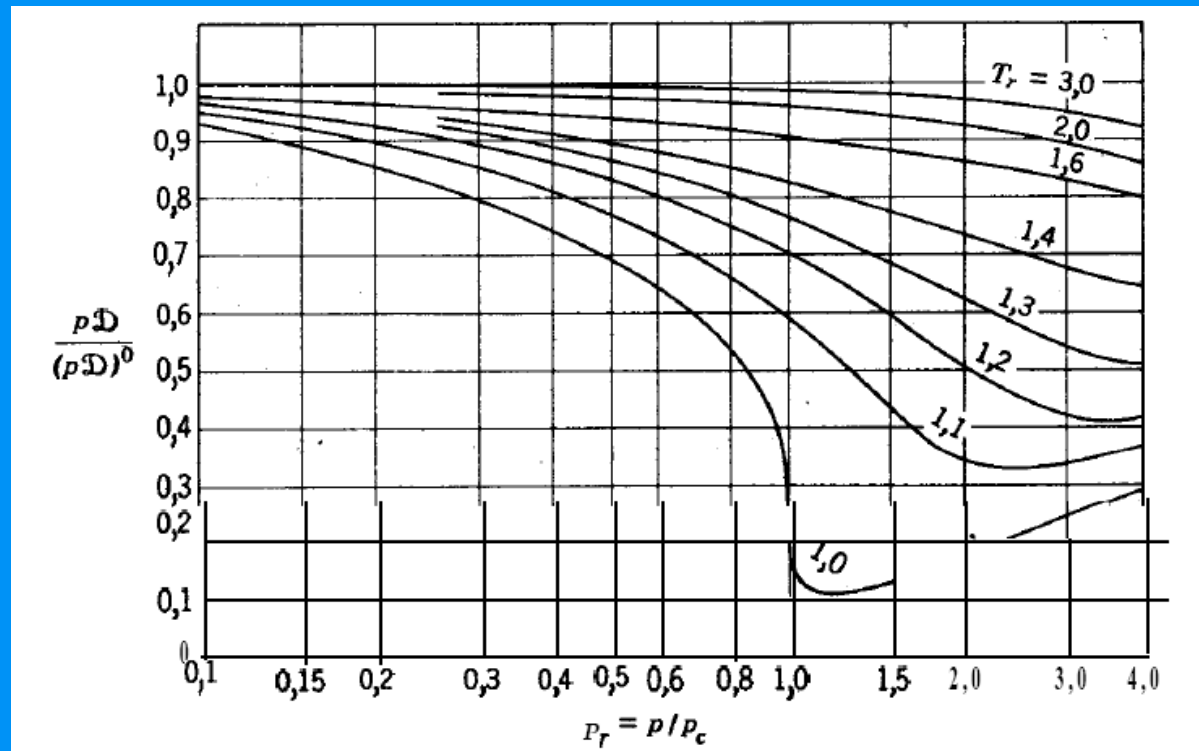
Combinando los principios de la T-C y de los estados correspondientes se ha obtenido la siguiente ecuación para estimar D_{AB} a bajas presiones.

$$\frac{p D_{AB}}{(p_{c_A} p_{c_B})^{1/3} (T_{c_A} T_{c_B})^{5/12} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}} = a \left(\frac{T}{\sqrt{T_{c_A} T_{c_B}}} \right)^b \quad (4.3)$$

en la que D_{AB} [=] cm²/seg ; p [=] atm ; T [=] K.

Experimentalmente; $a = 2,745 \cdot 10^{-4}$ y $b = 1,823$; $a = 3,64 \cdot 10^{-4}$ y $b = 2,334$ para gases no polares y polares, respectivamente.

Basándose, en la T-C de Enskog para los gases densos Slattery construyó un gráfico que permite estimar la variación de la autodifusión D_{AA} con la P y T. La ordenada, $pD_{AA}/(pD_{AA})^\circ$, corresponde a la relación entre el producto presión-difusividad a la presión p y la temperatura T, y el producto presión-difusividad a la misma T pero a $\downarrow$ presión.



Esta figura, en ausencia de otra información, puede usarse para determinar D_{AB} , remplazando T_c y P_c por los valores pseudocríticos (obteniéndose un valor estimativo).

TEORIA DE LA DIFUSIÓN ORDINARIA EN GASES A ↓ ρ

Basándonos en la T-C simplificada, suponiendo que el gas formado por especies moleculares A y A* de masa ($m_A = m_{A^*}$), tamaño y formas iguales. Por ejemplo: $U^{236}F_6$ y $U^{238}F_6$, se puede determinar la difusividad D_{AA^*} en función de las propiedades moleculares, suponiendo que las moléculas son esferas rígidas de diámetro d_A y haciendo uso de los resultados obtenidos para la $\langle v \rangle$, z y λ . La expresión resultante es:

$$D_{AA^*} = \frac{2}{3} \left(\frac{k^3}{\pi^3 m_A} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{p d_A^2} \quad (4.4)$$

Esta ecuación representa la D de una mezcla de dos componentes cuyas moléculas son esferas rígidas de idéntica masa y diámetro.

Cuando son esferas rígidas pero de distintas masas y diámetro, la ecuación es:

$$D_{AB} = \frac{2}{3} \left(\frac{k^3}{\Pi^3} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{2M_A} + \frac{1}{2M_B} \right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{\left[p \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right) \right]^2} \quad (4.5)$$

La ecuación (4.5) predice que la D_{AB} varía inversamente con la P , hecho que concuerda con los datos experimentales hasta $P \cong 10$ atm. La dependencia con la T no es buena aunque cualitativamente correcta.

Para resultados exactos se usa la ecuación obtenida a partir de la teoría cinética de Chapman-Enskog.

$$cD_{AB} = 2,2646 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{\sigma_{AB}^2 \Omega_{DAB}} \quad (4.6)$$

para E gaseoso a $\downarrow p$. Si se toma c de acuerdo con la Ley del gas ideal se tiene:

$$D_{AB} = 0,0018583 \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_{DAB}} \quad (4.7)$$

en la que D_{AB} [=] cm^2/seg , c [=] $\text{g mol}/\text{cm}^3$, T (K), p [=] atm y σ_{AB} en Å.

Ω_{DAB} es una función adimensional de la T y del campo potencial intermolecular para una molécula de A y otra B. Este campo de potencial viene dado por la función de Lennard-Jones:

$$\varphi_{AB} = 4 \varepsilon_{AB} \left[\left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{AB}}{r} \right)^6 \right] \quad (4.8)$$

Se encuentran tabulados Ω_{DAB} en función de $k/T \varepsilon_{AB}$.

Los parámetros de Lennard-Jones σ_{AB} y ε_{AB} pueden, en principio, determinarse a partir de medidas exactas de D_{AB} . Pero en general hay que estimarlos. La estimación puede realizarse satisfactoriamente para moléculas no-polares y no-reaccionantes del modo siguiente:

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$$
$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}$$

Para gases isotópicos

$$\sigma_{AA^*} = \sigma_A = \sigma_{A^*}$$
$$\varepsilon_{AA^*} = \varepsilon_A = \varepsilon_{A^*}$$

Luego

$$cD_{AA^*} = 3,2027 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{T/M_A}}{\sigma^2 \Omega_D} \quad (4.12)$$

$$\mu = 2,6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{M.T}}{\sigma^2 \Omega_\mu} \quad (4.13)$$

comparando esta ecuación
con la obtenida para la μ

reemplazando $c = \rho/M$ y comparando (4.12) con (4.13) se obtiene
que D_{AA^*} y μ están relacionados por:

$$\frac{\mu}{\rho D_{AA^*}} = \frac{v}{D_{AA^*}} = \frac{5 \Omega_D}{6 \Omega_\mu} \quad (4.14)$$

siendo Ω_μ y Ω_D función de $k/T\varepsilon$ (prácticamente iguales).

Por consiguiente, para gases a $\downarrow \rho$ la μ cinemática ν y D_{AA^*} son del mismo orden de magnitud. La relación entre ν y D_{AB} no es tan sencilla debido a que $\nu = \mu/\rho$ puede variar considerablemente con la composición, si bien la relación $\mu/(\rho D_{AB})$ está comprendida entre 0,2 y 5 para la $>$ parte de los sistemas binarios. Analizando la ecuación (4.14) se puede predecir D_{AA^*} partir de datos de μ .

$$D_{AA^*} = 1,2 \frac{RT}{M_p} \frac{\Omega_\mu}{\Omega_D} \mu_A \quad (4.15)$$

Con μ_A (poise); $\Omega_\mu/\Omega_D \cong 1,1$ a T ordinarias. Esto tiene la ventaja que es independiente de la función potencial intermolecular elegida.

Para gases polares se usa el potencial de Stockmayer y Brokaw como método para estimar difusividad cuando un gas es polar.

$$\Omega_D = \Omega_{D(\text{anterior})} + \frac{0,19 \delta_{AB}^2}{T^*} \quad (4.16)$$

con $T^* = k/T\epsilon_{AB}$ y $\delta = \frac{1,94 \times 10^3 \mu_p^2}{\tilde{V}_b T_b}$; donde μ_p = momento dipolar; $\tilde{V}_b$ = volumen molar a T_b y T_b = temperatura de ebullición normal.

Para mezclas gaseosas, si un componente i difunde:

$$D_{im} = \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad (4.17)$$

Esta relación es llamada Ley de Blanc, se aplica a distintas mezclas ternarias.

Grupos adimensionales

Nº de Lewis: $\alpha/D = Sc/Pr$ que desempeña un papel importante en los problemas de T-C y M.

El término $\mu/\rho D_{AB} = \nu/D_{AB}$, es el Nº de Schmidt, se encuentra en los problemas de difusión en sistemas de flujo. Así como aparece el Nº de Prandtl $C_p \mu/k = \nu/\alpha$ en los problemas de conducción de calor en sistema de flujo.

Si bien estas ecuaciones son para gases monoatómicos y no polares, se ha comprobado que son aplicables a poliatómicos no polares. Por otra parte, puede utilizarse para predecir D_{AB} en la interdifusión estacionaria de un gas polar y otro no polar.

TEORIA DE LA DIFUSION ORDINARIA EN LIQUIDOS

En líquidos la D_{AB} varía apreciablemente con la concentración. Por la falta de una teoría rigurosa para la difusión en líquidos, existen dos aproximaciones, ellas son:

- Teoría Hidrodinámica
- Teoría de Eyring

Teoría hidrodinámica

Se toma como punto de partida la ecuación, de Nerst-Einstein, que establece que la difusividad de una partícula aislada o molécula de soluto A, a través del medio B es:

$$D_{AB} = k T \frac{v_A}{F_A} \quad (4.18)$$

Donde: v_A / F_A , es la movilidad de A (la velocidad que alcanza A cuando se la somete a una unidad de fuerza) y k , cte. de Boltzman.

Mediante la “T. hidrodinámica” se puede obtener una relación entre la fuerza y la velocidad para una esfera rígida que se mueve en flujo reptante ($Re \ll 1$).

$$F_A = 6\pi \mu_B v_A R_A \left(\frac{2\mu_B + R_A \beta_{AB}}{3\mu_B + R_A \beta_{AB}} \right) \quad (4.19)$$

donde: μ_B =viscosidad del solvente puro B; R_A =radio de la partícula que difunde; β_{AB} = coeficiente de fricción deslizando.

Existen dos casos límites si se tiene en cuenta la posibilidad de "deslizamiento" en la interfase esfera-fluido.

a) Si el fluido no tiende a deslizarse sobre la superficie que difunde ($\beta_{AB} = \infty$, se adhiere totalmente) la ecuación (4.19) se convierte:

$$F_A = 6\pi \mu_B v_A R_A \left(\frac{2\mu_B + R_A \beta_{AB}}{3\mu_B + R_A \beta_{AB}} \right) \Rightarrow F_A = 6\pi \mu_B v_A R_A \quad (\text{Ley de Stokes})$$

(4.20)

De manera que:

$$\frac{D_{AB} \mu_B}{kT} = \frac{1}{6\pi} \frac{1}{R_A} \quad (\text{Ec. de Stokes-Einstein})$$

(4.21)

Esta ecuación describe muy bien la difusión de partículas o moléculas esféricas grandes; en cuyo caso el disolvente es como si fuese un medio continuo para la especie que difunde.

b) Si el fluido no tiene tendencia a adherirse sobre la superficie de la partícula que difunde ($\beta_{AB}=0$; se desliza totalmente) y la ecuación (4.19) se convierte en:

$$F_A = 4\pi \mu_B v_A R_A$$

$$\frac{D_{AB}\mu_B}{kT} = \frac{1}{4\pi} \frac{1}{R_A} \quad (4.21)$$

Si las moléculas son iguales (autodifusión) y se admiten que están dispuestas en una red cúbica tocándose entre sí, entonces: $2R_A \cong (\tilde{V}_A/\tilde{N})^{1/3}$

Reemplazando en la ecuación (4.21) queda:

$$\frac{D_{AA}\mu_A}{kT} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\tilde{N}}{\tilde{V}_A} \right)^{1/3} \quad (4.22)$$

Se ha comprobado que la ec. (4.22) predice los datos experimentales de numerosos líquidos con un error del 12%. En esta comparación están comprendidos los compuestos polares, sustancias asociadas, metales líquidos y azufre fundido.

A partir de un tratamiento hidrodinámico sencillo se obtienen expresiones para el D_{AB} de moléculas esféricas en disoluciones diluidas, así como también para el D_{AA} .

La teoría hidrodinámica predice que D_{AB} debe variar con el tamaño de la especie que difunde y sugiere que la forma de la especie que difunde puede ser importante, puesto que el factor de fricción se hace aproximadamente al doble cuando la relación de la longitud al ancho de un cuerpo pasa de 1 a 10.

Teoría de Eyring de la velocidad

Supone que existe un proceso de velocidad unimolecular en función del cual puede describirse el proceso de difusión y que existe alguna configuración que puede identificarse como "estado activado" y así puede aplicarse la teoría de las velocidades de Eyring.

Admitiendo la configuración cúbica de la red, esta teoría conduce a la siguiente relación entre el D_{AA} y el μ :

$$\frac{D_{AA}\mu_A}{kT} = \left(\frac{\tilde{N}}{\tilde{V}_A} \right)^{1/3} \quad (4.23)$$

Las ecuaciones (4.22) y (4.23) se diferencian en un factor 2π pero la ec. (4.22) coincide mejor con los datos experimentales.

Debido al carácter aproximado de las teorías anteriores se han propuesto varias relaciones empíricas, entre ellas la relación de "Wilke-Chang" basada en la ecuación de "Stokes- Einstein"

$$D_{AB} [=] \text{cm}^2 / \text{seg} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(\psi_B M_B)^{1/2} T}{\mu \tilde{V}_A^{0,6}} \quad (4.24)$$

para disoluciones diluidas de soluto no disociados con un error de $\pm 10\%$. Si la μ es muy alta (> 100 cp) los valores son dudosos.

Donde: V_A , volumen molar del soluto A (cm^3/gmol) como líquido a su T normal de ebullición; μ : viscosidad de la solución en centipoise y ψ_B : parámetro de asociación para el disolvente B, cuyos valores son:

Agua: 2,6.

Metanol: 1,9.

Etanol: 1,5.

Bz, eter y otros disolventes no asociados= 1.

Correlación de Scheibel: Propone una modificación a la ecuación de Wilke, eliminando el factor de asociación:

$$D_{AB} = \frac{KT}{\mu_B \tilde{V}_A^{1/3}} \quad (4.25)$$

Siendo:

$$K = 8,2 \times 10^{-8} \left[1 + \left(\frac{3\tilde{V}_B}{\tilde{V}_A} \right)^{2/3} \right]$$

para Agua y $\tilde{V}_A < \tilde{V}_B \longrightarrow K = 25,2 \times 10^{-8}$

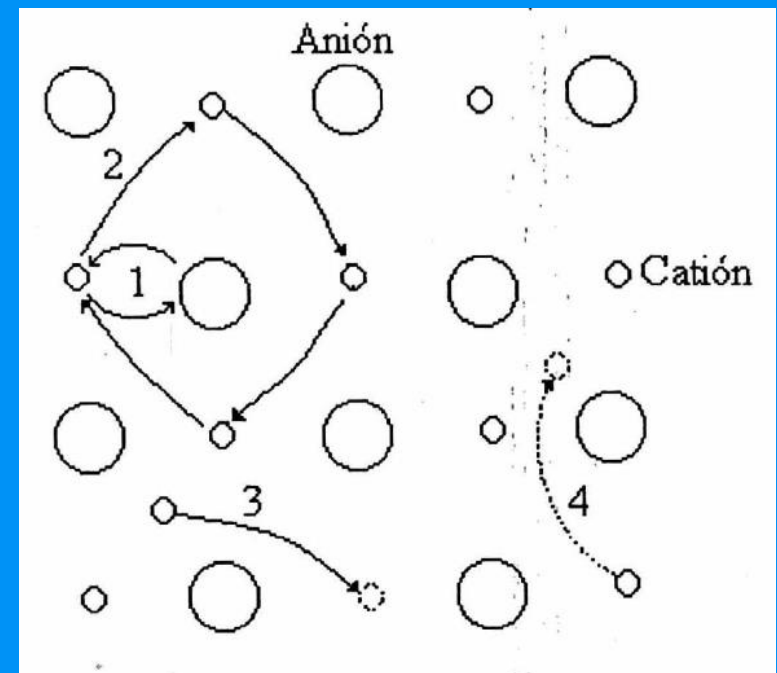
para Benceno y $\tilde{V}_A < 2 \tilde{V}_B \longrightarrow K = 18,9 \times 10^{-8}$

para otros solventes $\tilde{V}_A < 2,5 \tilde{V}_B \longrightarrow K = 17,5 \times 10^{-8}$

DIFUSIVIDAD DE SOLIDOS

En una estructura cristalina hay distintos mecanismos de difusión:

- (1) Intercambio anión-cation: es muy poco probable pues implica distorsiones.
- (2) Rotación anular: es más probable pero implica ser reemplazado por “alguien”.
- (3) Un catión intersticial pasa a ocupar una vacancia.
- (4) Formación de vacancia. Un átomo en posición normal pasa a una posición intersticial.



Mecanismos de difusión de sólidos

El coeficiente de Difusión puede calcularse por la ec. de Nerst-Einstein:

$$D_i = kTB_i \quad (4.26)$$

donde: k = constante de Boltzmann ; B_i = movilidad absoluta.

En cristales iónicos, en general en óxidos, existe una relación directa entre D_i y la movilidad iónica y se puede establecer en términos de la conductividad eléctrica:

$$\kappa_i = n_i z_i^2 e^2 B_i = \kappa' t_i$$

κ_i : conductividad eléctrica de i ; κ' = conductividad eléctrica total; $t_i = n^\circ$ de transporte del componente i , fracción de corriente total transportada por la especie i ; $n_i = n^\circ$ de iones por cm^2 ; z_i = valencia del ión; e = carga electrónica.

Reemplazando esta última ec. en (4.26).

$$D_i = \frac{k t_i T \kappa'}{n_i z_i^2 e^2} \quad (4.27)$$

Usada para cristales iónicos

La difusión de los sólidos se produce por imperfecciones. En general, por ser un proceso activado:

$$D = D_0 \exp (-Q/kT) \quad (4.28)$$

siendo Q el calor experimental puesto en juego en el proceso de difusión.

ECUACION DE CONTINUIDAD PARA UNA MEZCLA BINARIA

Definiciones

concentración de masa: “ ρ_i ” concentración de la especie i/ volumen.

concentración molar: “ C_i ” moles de la especie i/volumen de solución.

fracción de masa: $W_i = \rho_i / \rho$ concent. masa especie i/densidad de la solución.

fracción molar: $x_i = C_i / C$ concent. molar de la especie i/concent. total.

En una mezcla que difunde, las distintas especies se mueven con velocidades diferentes.

Llamaremos v_i a la velocidad de la especie i con respecto a ejes estacionarios.

La palabra "velocidad" no indica la v de una molécula individual de la especie sino la suma de v de las moléculas de esta especie, comprendidas en un dado elemento de volumen, dividida por el número de dichas moléculas (velocidad promedio).

La v media de masa (v) para una mezcla de n componentes se define:

$$v = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i v_i}{\sum_{i=1}^n \rho_i} = \sum_{i=1}^n w_i v_i \quad (4.29)$$

Obsérvese que ρv ($\text{g/cm}^2 \text{ s}$) es la v local con que la masa atraviesa una sección unidad colocada perpendicularmente en la dirección de la velocidad v . Podemos decir que ρv es una densidad de flujo.

De una forma similar se puede definir una velocidad media molar local (v^*)

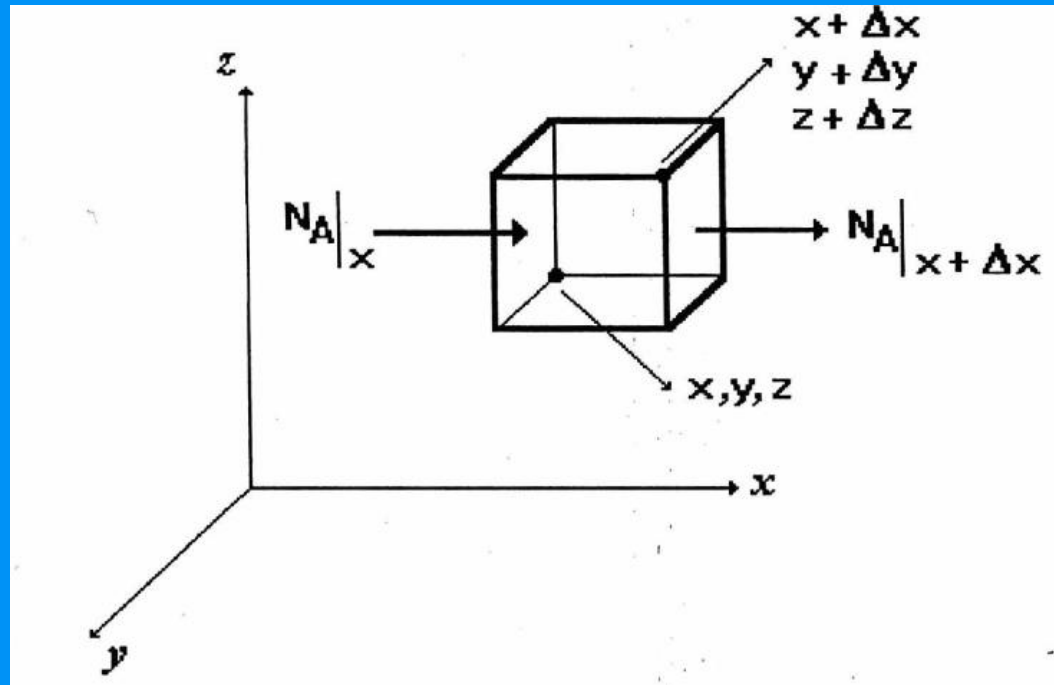
$$v^* = \frac{\sum_{i=1}^n c_i v_i}{\sum_{i=1}^n c_i} = \sum_{i=1}^n x_i v_i$$

(4.30)

Obsérvese que cv^* es la velocidad local con que los moles atraviesan una sección unidad colocada perpendicularmente en la dirección de v^* . El cv^* es un flujo molar por unidad de área o densidad de flujo molar.

ECUACION DE CONTINUIDAD PARA UNA MEZCLA BINARIA

Tomamos un elemento de volumen $\Delta x \Delta y \Delta z$ fijo en el espacio, a través del cual fluye una mezcla binaria de A y B. Dentro del elemento se puede producir A por reacción química con una velocidad $r_A [=] \text{g cm}^3 \text{seg}^{-1}$.



Aplicando la ley de conservación de la materia a la especie A se puede escribir el siguiente balance:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{variación de} \\ \text{masa en el} \\ \text{elemento de} \\ \text{volumen} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{entrada de} \\ \text{A por las caras} \\ \text{x, y, z} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{salida de} \\ \text{A por las caras} \\ \text{x}+\Delta\text{x, y}+\Delta\text{y, z}+\Delta\text{z} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{velocidad de} \\ \text{producción de A} \\ \text{por reacción qca} \\ \text{en el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\}$$

(I) (II) (III) (IV)

$$(I) \quad \frac{\Delta m_A}{\Delta t} = \frac{\Delta m_A}{V} \frac{V}{\Delta t} = \frac{\Delta \rho}{\Delta t} \Delta x \Delta y \Delta z$$

$$(II) \text{ y } (III) \text{ para x} \quad n_{A_x}|_x \Delta y \Delta z - n_{A_x}|_{x+\Delta x} \Delta y \Delta z$$

$$\text{para y} \quad n_{A_y}|_y \Delta x \Delta z - n_{A_y}|_{y+\Delta y} \Delta x \Delta z$$

$$\text{para z} \quad n_{A_z}|_z \Delta x \Delta y - n_{A_z}|_{z+\Delta z} \Delta x \Delta y$$

(IV)

$$r_A \Delta x \Delta y \Delta z$$

(4.31)

Reemplazando en el balance anterior, dividiendo por $\Delta x \Delta y \Delta z$ y tomando limite para $\Delta t, \Delta x, \Delta y$ y $\Delta z \rightarrow 0$

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \left(\frac{\partial n_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial n_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial n_{Az}}{\partial z} \right) = r_A \quad (4.32)$$

Ecuación de continuidad para el componente A de una mezcla binaria, que describe la variación de la concentración de masa de A con respecto al tiempo, para un punto fijo en el espacio. Esta variación resulta del movimiento de A y de las reacciones químicas que lo producen. n_{Ax} , n_{Ay} , n_{Az} son los componentes del vector densidad de flujo de masa relativos a ejes estacionarios, $\mathbf{n}_A = \rho_A \mathbf{v}_A$, de manera que la ecuación de continuidad se pueda expresar en forma vectorial de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{n}_A) = \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + (\nabla \cdot \rho_A \mathbf{v}_A) = r_A \quad (4.33)$$

La siguiente para B es:

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} + (\nabla \bullet \mathbf{n}_B) = \frac{\partial \rho_B}{\partial t} + (\nabla \bullet \rho_B \mathbf{v}_B) = r_B \quad (4.34)$$

La suma de ambas ecuaciones conduce a:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + (\nabla \bullet \rho \mathbf{v}) = 0 \quad (4.35)$$

Ec. de continuidad de la mezcla = Ec. de continuidad para el fluido puro.

Dado que por definición $v=(1/\rho) (\rho_A v_A + \rho_B v_B)$ y además, si el sistema es binario y A se produce a expensas de B, por lo tanto puede ponerse: $r_A + r_B = 0$.

Si la mezcla se comporta con densidad constante, la ec. (4.35) se transforma en:

$$(\nabla \bullet \mathbf{v} = 0)$$

Si el balance anterior se realiza con unidades molares en vez de masa, se obtienen ecuaciones análogas que son:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{N}_A) = R_A \quad ; \quad \frac{\partial c_B}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{N}_B) = R_B \quad (4.36)$$

donde $R [=]$ moles $t^{-1} L^{-3}$; y N son densidades de flujo molares respecto a ejes estacionarios.

$$\frac{\partial c}{\partial t} + (\nabla \cdot c \mathbf{v}^*) = (R_A + R_B)$$

Ecuación de Continuidad para la mezcla en base molar (4.37)

para ello se usó $N_A = c_A v_A$ y $N_B = c_B v_B$ y por definición: $v^* = (1/c)(c_A v_A + c_B v_B)$
 $\rightarrow cv^* = (N_A + N_B)$.

$R_A + R_B$ no puede tomarse como cero pues por lo general el número de moles de A y B no son iguales estequiométricamente.

Si la concentración molar c es constante, la ecuación queda

$$\left(\nabla \bullet \mathbf{v}^* \right) = \frac{1}{c} (R_A + R_B) \quad (4.38)$$

Las expresiones obtenidas con los gradientes de densidad de flujo son poco útiles para obtener perfiles de concentración. Convienen aquellas que contienen gradientes de concentración es decir:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + (\nabla \bullet \mathbf{n}_A) = r_A \quad ; \quad \mathbf{n}_A - w_A (\mathbf{n}_A + \mathbf{n}_B) = -\rho D_{AB} \nabla w_A \quad ; \quad \mathbf{n}_A = \rho_A \mathbf{v} - \rho D_{AB} \nabla w_A$$

por lo tanto:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + (\nabla \bullet \rho_A \mathbf{v}) = (\nabla \bullet \rho D_{AB} \nabla w_A) + r_A \quad (4.39)$$

o

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -(\nabla \bullet \rho_A \mathbf{v}) - (\nabla \bullet \mathbf{j}_A) + r_A \quad (4.40)$$

Tanto la ecuación (4.33) como la ecuación (4.35) describen los perfiles de concentración en un sistema binario. Se tiene que aclarar que no tiene que existir contribución de la difusión forzada, de presión o térmica. Son válidas para concentración o densidad total variable y D_{AB} variable.

Para que éstas expresiones sean más fáciles de utilizar se realizan simplificaciones, entre ellas:

Suposición de ρ y D_{AB} constantes:

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = -\rho_A \overbrace{(\nabla \cdot \mathbf{v})}^0 - (\mathbf{v} \cdot \nabla \rho_A) = D_{AB} \nabla^2 \rho_A + r_A$$

dividiendo por el peso molecular M_A :

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla c_A) = D_{AB} \nabla^2 c_A + R_A \quad (4.41)$$

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 c_A + R_A \quad (4.42)$$

Estas dos últimas ecuaciones suelen usarse para difusión en soluciones líquidas diluidas a T y P constantes.

Suposición de c y D_{AB} constantes:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + c_A (\nabla \bullet \mathbf{v}^*) + (\mathbf{v}^* \bullet \nabla c_A) = D_{AB} \nabla^2 c_A + R_A$$

pero ya vimos que para concentración molar constante, se cumple que:

$$(\nabla \bullet \mathbf{v}^*) = \frac{1}{c} (R_A + R_B)$$

reemplazando queda:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} + (\mathbf{v}^* \bullet \nabla c_A) = D_{AB} \nabla^2 c_A + R_A - \frac{c_A}{c} (R_A + R_B) \quad (4.44)$$

ésta ecuación se usa para los gases de $\downarrow \rho$ a T y P constante.

Suposición de velocidad cero:

Si en las ecuaciones anteriores no hay cambios químicos r_A , r_B , R_A , R_B son cero y si consideramos $v = 0$ ó $v^* = 0$

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 c_A \quad \text{o} \quad \frac{\partial \rho_A}{\partial t} = D_{AB} \nabla^2 \rho_A$$

que es la conocida 2da Ley de Fick de la difusión

(D_{AB} , ρ , c : constantes); (R_A , r_A , v y $v^* = 0$).

Se utiliza para difusión en sólidos o líquidos estacionarios ($v=0$) y para la interdifusión molecular de gases ($v^*=0$) en la cual la densidad de flujo molar total con respecto a ejes de coordenadas estacionarios es cero ($c v^* = N_A + N_B = 0$).