

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

"DETERMINACION EXPERIMENTAL DE COEFICIENTES DE DIFUSION EN MEZCLAS BINARIAS DE LIQUIDO"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

HECTOR JAIME BERUMEN DE LA HOYA

MEXICO, D. F.

JUNIO DE 1973



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TITULO DEL TEMA : " Determinación experimental de
coeficientes de difusión en -
mezclas binarias de líquidos".
(Mancomunado.)

NOMBRE DEL SUSPENDIENTE : Hector Jaime Berumen de la Ho
ya.

CARRERA : Ingeniería Química.

A Ñ O : 1 9 7 3 .

Tesis
L.A.S. _____
A.D.E. _____
ECHA M.T. 38
A.O.C. _____
C. _____



QUIMICA

Jurado asignado originalmente, según el tema:

PRESIDENTE : Enrique García López
VOCAL : Pablo Barroeta González
Secretario : Antonio Valiente Barderas
1er. SUPLENTE : Jaime Cordero B.
2do. SUPLENTE : Juan Mateo Fritz.

Sitio donde se desarrolló el tema:

FACULTAD DE QUIMICA.

Nombre completo y firma del sustentante:

Hector Jaime Berumen de la Hoya.

Nombre completo y firma del asesor del tema:

Antonio Valiente Barderas.

EN MEMORIA DE MI MADRE

A MI PADRE

HERMANOS Y

HERMANAS

EN AGRADECIMIENTO
A MIS MAESTROS.

A PATRICIA

DETERMINACION EXPERIMENTAL DE COEFICIENTES DE
DIFUSION EN MEZCLAS BINARIAS DE LIQUIDOS

I N T R O D U C C I O N

- CAPITULO I : Coeficientes de Difusión.
- CAPITULO II : Teoría de las velocidades absolutas de Eyring.
- CAPITULO III : Correlaciones Empíricas.
- CAPITULO IV : Variación del Coeficiente de difusión con la con
centración.
- CAPITULO V : Métodos experimentales para determinación de coe
ficientes de difusión en líquidos:
1.- Determinaciones en estado transitorio.
2.- Determinaciones en estado estacionario.
- CAPITULO VI : Método de la celda de diafragma, para la determinación
de difusividades.
- CAPITULO VII : Celda con diafragma utilizada en el presente traba
jo.

CAPITULO VIII : Sistema Metanol-Agua.

- 1.- Objeto
- 2.- Propiedades
- 3.- Estudios Preliminares
- 4.- Condiciones y resultados experimentales
- 5.- Comparación de resultados experimentales
- 6.- Conclusiones

CAPITULO IX : Sistema Acetona-Agua.

- 1.- Objeto
- 2.- Propiedades
- 3.- Estudios Preliminares
- 4.- Condiciones y resultados experimentales
- 5.- Comparación de resultados experimentales
- 6.- Conclusiones

B I B L I O G R A F I A

I N T R O D U C C I O N

El coeficiente de difusión ó difusividad es una propiedad de transporte de gran importancia en el tratamiento general de -- los procesos de transferencia de masa, en este caso, en sistemas líquido-líquido.

La importancia se debe a que en todas las operaciones de -- transferencia de masa, la difusión tiene lugar por lo menos en -- una fase, y, con frecuencia en dos fases. Por Ejemplo en el caso de absorción de gases, el soluto se difunde a través de la fase -- gaseosa hacia la interfase y de ésta hacia la fase líquida; en -- rectificación, el componentes más volátil se difunde a través de la fase líquida hacia la interfase, y desde ella hacia el vapor, -- y aquí el componente menos volátil se difunde en dirección contra -- ria, pasando a través de la fase vapor hacia el líquido. En cris-- talización, el soluto, se difunde a través de las aguas madres ha -- cia los cristales depositándose en la superficie del sólido, etc. De tal forma que en el desarrollo matemático tanto de ecuaciones -- de velocidad de transferencia de masa, como de diseño; el coefi-- ciente de difusión se encuentra involucrado, generalmente por me -- dio del número de Sherwood ó del Schmidt, como podemos ver en los ejemplos que se citan a continuación.

En el caso de torres de pared mojada el coeficiente de --- transferencia (k_1) esta dado por la siguiente ecuación:

$$N_{Sh} = \frac{k_1 D}{D_1} = 0.23 (N_{Re})^{0.83} (N_{Sc})^{1/3} \dots (1)$$

En donde

N_{Sh} = Número de Sherwood

k_l = Coeficiente de transferencia de masa para la fase líquida. (g moles / seg. cm^2 , g moles - cm^3)

D = Diámetro (cm)

D_l = Coeficiente de difusión fase líquida (cm^2 / seg.)

N_{Re} = Número de Reynolds (DG / η)

N_{Sc} = Número de Schmidt ($\eta / \rho D_l$)

G = Masa de velocidad del fluido (g moles / seg. cm^2)

η = Viscosidad de fluido (centipoises)

ρ = Densidad del fluido (g / cm^3)

En torres empacadas en el cálculo de la altura de la unidad de transferencia (H_l):

$$H_l = B \left(\frac{G_l}{\mu_l} \right)^a (N_{Sc})^b \dots \dots \dots (2)$$

En donde:

H_l = Altura de la unidad de transferencia

G_l = Masa velocidad del líquido

μ_l = viscosidad del líquido (g / cm Hr)

$B, a, b,$ = Constantes que dependen del tipo de empaque y de sus características.

N_{Sc} = Número de Schmidt.

Por los ejemplos citados anteriormente se puede observar la necesidad de información sobre esta propiedad de transporte.

desgraciadamente las teorías de difusión en la actualidad, no son enteramente comprensibles, y esto se debe a la inadecuada descripción de las teorías sobre el estado líquido.

Las teorías de Einstein, Eyring, Hirschfelder, Curtiss y Bird (3, 8, 11 y 24) entre otras, definitivamente son útiles para la comprensión del mecanismo de difusión. Pero ninguna de estas aproximaciones teóricas, han dado ecuaciones que puedan predecir las difusividades con una aproximación satisfactoria.

El propósito del presente trabajo es determinar experimentalmente los coeficientes de difusión en sistemas binarios de líquidos (Sistemas Acetona-Agua y Metanol-Agua) a 25 °C, por medio del método de la celda de difusión con diafragma (9), y analizando la efectividad del método poder extender en trabajos posteriores este estudio a otros sistemas y a otras condiciones de operación.

C A P I T U L O I

EL COEFICIENTE DE DIFUSION:

Se observa que cuando dos soluciones de diferentes concentración se ponen en contacto a través de una pared porosa, se establece espontáneamente un gradiente de concentración entre ellas, creandose de esta manera una densidad de flujo molar, desde regiones de alta concentración a regiones de baja concentración. La primera formulación matemática de la velocidad de difusión fue -- anunciada por Fick, en su conocida primera ley de Fick.

Así como Newton define al coeficiente de viscosidad (η) -- como factor de proporcionalidad entre la densidad de flujo de --- cantidad de movimiento y el gradiente de velocidad, y Fourier define a la conductividad térmica (k) como el factor de proporcio_nalidad entre la densidad de flujo de calor y el gradiente de temperatura de una manera análoga Fick observó que la densidad de -- flujo molar (J) era proporcional en un factor D (Coeficiente de Difusión) al gradiente de concentración:

$$J = - D \frac{dc_a}{dz} \dots\dots\dots (3)$$

Y esta relación establece que la especie a se difunde en -- la dirección decreciente de concentración molar A, de la misma -- forma que el calor fluye por conducción en la dirección de temperatura decreciente.

C A P I T U L O I I

TEORIA DE LAS VELOCIDADES ABSOLUTAS (EYRING)

Puede considerarse que la teoría de Eyring sobre el estado líquido es la mejor aproximación, en la actualidad, para describir satisfactoriamente el comportamiento del estado líquido.

El modelo propuesto por Eyring y colaboradores (8) (11) supone a las moléculas del líquido en un arreglo cerrado formando una fase continua, y en donde las moléculas son mantenidas dentro del arreglo debido a fuerzas intermoleculares, de tal forma que el espacio libre entre las moléculas es muy pequeño; menor que las dimensiones moleculares. Debido a lo anterior las moléculas están restringidas en su movimiento y puede considerarse que ellas vibran dentro del limitado espacio libre. De esta manera cada molécula se mantiene en una posición de equilibrio promedio tal que las fuerzas intermoleculares se encuentran balanceadas. Distribuidos a través de este arreglo molecular continuo existen huecos ó elementos de espacio libre con dimensiones cercanas a las moleculares.

Este modelo contrasta con el modelo utilizado en la teoría cinética de los gases, en la que la fase continua en el primero lo forman las moléculas y en el segundo lo forman los elementos de espacio libre.

El transporte en un líquido ocurre cuando una molécula en el arreglo emigra a un hueco, ésto implica que la molécula trans-

portada debe poseer la energía necesaria para romper la barrera de energía potencial formada por las fuerzas intermoleculares que la mantienen dentro del arreglo; y al abandonar su sitio en el arreglo para ocupar el hueco, dejará ó formará un nuevo hueco en el sitio original.

El transporte de masa solo puede ocurrir por la emigración de moléculas del arreglo cerrado a un hueco, y va acompañado de un transporte de momentum y de energía térmica. El transporte de energía térmica y de momentum no solo puede ocurrir por migración molecular, sino que la molécula confinada a vibrar dentro del limitado espacio libre intermolecular, interacciona con las moléculas que la rodean creandose de esta manera un mecanismo diferente de transporte, por colisión.

Si λ es la distancia entre dos posiciones de equilibrio en la dirección del movimiento (Fig. No. 1), se puede suponer, y de hecho es razonable que la barrera de energía potencial es simétrica, es decir, que la distancia entre la posición inicial de equilibrio y el estado activado es la mitad de la distancia entre las posiciones inicial y final de la molécula, ($\frac{\lambda}{2}$)

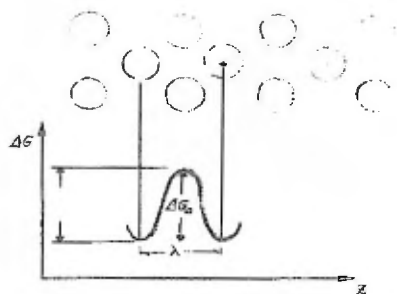


Figura No. 1

La altura de la barrera de energía potencial es la energía de activación estandar por molécula ΔG° y se supone que es la misma en todas las posiciones de equilibrio que la molécula ocupa en el curso de la difusión, y que las concentraciones de las posiciones inicial y final; c y $c + \frac{dc}{dz}$ respectivamente, deben ser diferentes, pues de otra manera la difusión no ocurriría (Fig No. 2).

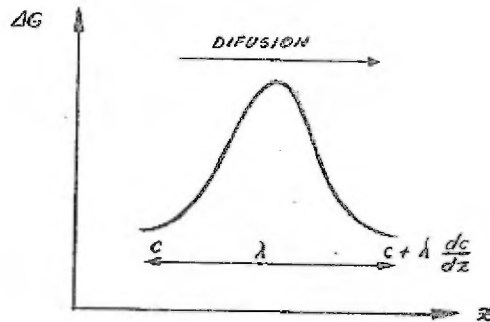


Figura No. 2

El número de veces que una molécula pasa sobre la barrera, moviéndose en cualquier dirección por segundo, esta dada por la ecuación de Eyring, que combinando la teoría de las velocidades absolutas con la termodinámica estadística encontró que era:

$$k = \frac{QT}{h} e^{-\Delta G^\circ / RT} \dots \dots \dots (4)$$

Puesto que la energía libre de activación será la misma en los dos sentidos, y la constante específica de la velocidad también será la misma en ambos sentidos, entonces el número de moléculas que se mueven en una dirección será:

$$\vec{V} = N C \lambda k \dots\dots\dots (5)$$

En donde:

N = Número de Avogadro.

C = Concentración (moles/cm³)

k = Constante de velocidad específica para difusión.

Y el número de moléculas que se mueven en sentido contrario:

$$\vec{V} = N \left(C + \lambda \frac{dC}{dz} \right) \lambda k \dots\dots\dots (6)$$

Ahora haciendo un balance, el flujo neto de molécula en movimiento hacia adelante será:

$$v = - N k \lambda^2 \frac{dC}{dz} \dots\dots\dots (7)$$

O expresado en densidad de flujo molar:

$$J = \frac{v}{N} = - k \lambda^2 \frac{dC}{dz} \dots\dots\dots (8)$$

Y de acuerdo con la primera ley de Fick, J está dado por:

$$J = - D \frac{dC}{dz} \dots\dots\dots (3)$$

Comparando estas dos ecuaciones (8) y (3) el coeficiente de difusión estará dado por:

$$D = \lambda^2 k \dots\dots\dots (9)$$

Ahora sustituyendo el valor de la constante de velocidad específica para dilución (k):

$$D = \frac{\lambda^2 Q T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / R T} \dots\dots\dots (10)$$

Esta última expresión para la difusión está en función de la energía libre de activación ΔG^\ddagger , cuyo valor se obtiene empíricamente. Puesto que para la formación de un hueco es necesario romper los enlaces que mantienen a la molécula en el arreglo y es la misma energía que se necesita para el proceso de vaporización de la molécula, por tanto la energía requerida para formar un hueco es la energía de vaporización ΔU_v

$$\Delta H_v = \Delta U_v + R T \dots\dots\dots (11)$$

En donde ΔH_v es el calor latente de vaporización y $R T$ -- es la corrección por el trabajo externo hecho para evaporar un líquido.

Kincaid, Eyring y Stearn (8) empíricamente encontraron que la energía de activación está relacionada con la de vaporización, por la siguiente relación.

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\Delta U_v}{2.45} \dots\dots\dots (12)$$

La validez general de esta relación se muestra en la figura número 3, en la cual las energías libres de activación se obtienen empíricamente a partir de las difusividades observadas de un gran número de moléculas y son comparadas con las energías de vaporización observadas.

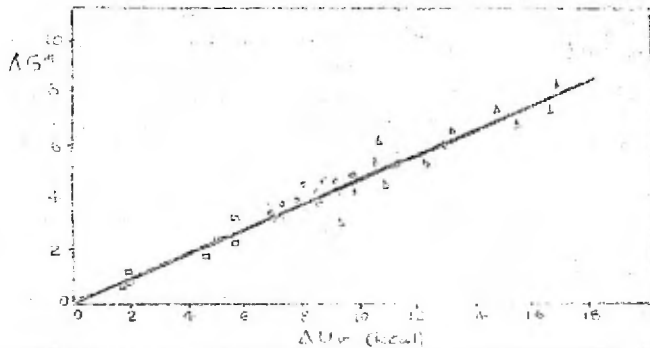


Figura No. 3

La energía de vaporización $\frac{\Delta U_v}{T_b}$ puede estimarse a partir de la regla de Trouton.

$$\Delta U_v = \Delta H_v - R T_b = 9.4 R T_b \quad \dots\dots (13)$$

El calor latente molar de vaporización de un líquido dividido por su punto de ebullición en la escala absoluta, a presión atmosférica, será constante y aproximadamente igual a 21 para sustancias no asociadas y de peso molecular alrededor de 100, y de punto de ebullición no demasiado elevado, y expresando el calor latente en calorías. Se debe observar que esta cantidad es, incidentalmente, la variación de entropía que acompaña a la vaporización de un mol, y, por lo tanto, la entropía de vaporización será aproximadamente la misma para todas las sustancias a la presión -

atmosférica:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_v}{T_b} = 21 \text{ cal. / mol} \dots\dots (14)$$

De donde:

$$\Delta H_v = 21 T_b$$

$$\Delta U_v = 21 T_b - R T_b = 9.4 T_b R \dots\dots\dots (15)$$

Por tanto:

$$\frac{\Delta G^{**}}{R T} = 3.8 T_b / T \dots\dots\dots (16)$$

Finalmente la expresión para la difusión será:

$$D = \frac{\lambda^2 Q T}{h} e^{-3.8 T_b / T} \dots\dots\dots (17)$$

Recientemente Moore, Gibbs y Eyring aplicaron esta teoría a los hidrocarburos y encontraron nuevos tipos de movimiento dependiendo de la temperatura del sistema, en el punto de ebullición-- de un gran número de hidrocarburos aromáticos y alifáticos, encontraron que:

$$\Delta G^{**} = -450 \text{ Cal. / Mol} + \frac{\Delta U_v}{1.87} \dots\dots (18)$$

C A P I T U L O III

CORRELACIONES EMPIRICAS:

Como se carece de una teoría que represente satisfactoriamente el comportamiento del estado líquido, entonces se recurre a la correlación empírica para poder predecir el transporte de las propiedades del sistema (momentum, energía térmica y masa).

La correlación empírica es un modelo matemático que tiende a representar con cierta exactitud el comportamiento de un sistema dado. La mayoría de las correlaciones desarrolladas en la actualidad reproducen datos experimentales de coeficientes de difusión dentro de un rango de aproximación de 10 a 15 por ciento.

Correlación de Wilke (34, 35 y 36)

Este método para la estimación de los coeficientes de difusión en líquidos se desarrolló en base a la teoría de las velocidades absolutas de Eyring. De acuerdo con ésta teoría, las ecuaciones de transporte de masa y momentum se pueden expresar de la siguiente manera:

$$\eta = C e^{B / R T} \dots\dots\dots (19)$$

$$\frac{D}{T} = A e^{-B / R T} \dots\dots\dots (20)$$

En donde:

D = Coeficiente de difusión (cm² / seg.)

η = Viscosidad absoluta (g / cm. seg.)

A = Una función de la densidad del fluido, para transporte de masa.

- C = Una función de la densidad del fluido para transporte de momentum.
- B = Una función de energía relacionada al calor latente de vaporización, se supone ser la misma para difusión y para viscosidad.
- T = Temperatura absoluta.
- R = Constante universal de los gases en unidades consistentes con B y T

Ahora combinando las ecuaciones (19) y (20) podemos escribir que:

$$\frac{T}{D \eta} = \frac{1}{A C} = F \dots\dots\dots (21)$$

De esta manera Wilke define a F como el factor de difusión. Wilke-Chang (35-36) observó que el factor de difusión τ (F) es independiente de la temperatura para un sistema dado, -- presentando una desviación del 5 por ciento en varios sistemas -- analizados. Pero por otro lado es función de las propiedades tanto del solvente como del soluto (36). La expresión para el factor de difusión esta dada por:

$$F = 1.35 \times 10^7 \frac{V^{0.6}}{(\phi M)^{\frac{1}{2}}} \dots\dots\dots (22)$$

En donde:

V = Volumen molal del soluto (cm³/ g mol.)

M = Peso molecular del solvente

ϕ = Parámetro de asociación.

El parámetro de asociación (ϕ) es introducido para definir el peso molecular efectivo del solvente que toma parte en el mecanismo del proceso de difusión y toma los siguientes valores:

Líquidos no asociados	:	1.0
Líquidos asociados	:	
Agua		2.6
Metanol		1.9
Etanol		1.5

Debido a que en la literatura se carece de bastante información sobre valores del parámetro de asociación de muchos sistemas, Wilke recomienda usar en general un valor de 0.9 asegurando una desviación promedio de 12 por ciento. Finalmente la ecuación empírica propuesta toma la forma:

$$D = 7.4 \times 10^{-8} \frac{T (\phi M)^{1/2}}{\eta v^{0.6}} \dots\dots\dots (23)$$

Siendo η la viscosidad de la solución, a la temperatura T

Correlación de Olander (20)

Olander hace una correlación a la ecuación de Wilke-Chang, observando que dicha correlación no predice satisfactoriamente el comportamiento de sistemas con agua como soluto en solventes orgánicos. Estudiando estos sistemas llegó a la conclusión de que en el mecanismo del proceso de difusión, interviene el efecto de una polimerización de moléculas de agua y puesto que los valores calculados por la ecuación de Wilke-Chang eran invariablemente menores

que los observados por un factor de 2.3, entonces Olander supuso la formación de un tetramero:



De tal forma que el volumen del soluto en la ecuación de Wilke-Chang se ve afectado por un valor de 4:

$$D = 7.4 \times 10^{-8} \frac{T (\varnothing M)^{\frac{1}{2}}}{\eta (4 V)^{0.6}} \dots\dots\dots (24)$$

En donde:

T = Temperatura absoluta en °K

V = Volumen molar del soluto a su punto normal de ebullición en cm³/g mol.

M = Peso molecular del solvente

η = Viscosidad de centipoises.

D = Coeficiente de difusión en cm²/seg.

Para el cálculo de los volúmenes molales de los solutos -- a sus puntos normales de ebullición, puede usarse los datos de volúmenes atómicos, reportados en la literatura. El volumen molecular será la suma de las contribuciones de los átomos que constituyen la molécula.

Correlación de Scheibel (25)

La ecuación propuesta por Scheibel es una modificación de la presentación por Wilke-Chang. Esta correlación introduce un factor que relaciona los volúmenes molares del soluto y del solvente.

$$F = 1.22 \times 10^7 \frac{V_A^{1/3}}{1 + (3 V_B/V_A)^{2/3}} \dots\dots\dots (25)$$

En donde V_A y V_B son los volúmenes molares del soluto y del solvente respectivamente.

Scheibel dice que el mecanismo de los procesos de difusión cambia cuando el volumen molecular del soluto se aproxima al del solvente, ó cuando disminuye y hace las siguientes recomendaciones

Para agua como solvente, si V_A es menor que V_B usese $V_A = V_B$ y entonces:

$$D_{AB} = 25.2 \times 10^{-8} \frac{T}{\eta V_A^{1/3}} \dots\dots\dots (26)$$

Para metanol como solvente, si V_A es menor que $2 V_B$ usese-

$V_A = 2 V_B$ y entonces:

$$D_{AB} = 18.9 \times 10^{-8} \frac{T}{\eta V_A^{1/3}} \dots\dots\dots (27)$$

Para otros solventes si V_A es menor que $2.5 V_B$ usese $V_A = 2.5 V_B$ y entonces:

$$D_{AB} = 17.5 \times 10^{-8} \frac{T}{\eta V_A^{1/3}} \dots\dots\dots (28)$$

Las unidades de estas ecuaciones son las mismas que las usadas en la correlación de Wilke-Chang.

Correlación de Sitaraman, Ibrahim y Kuloor (26)

Estos investigadores también hacen modificaciones a la ecuación de Wilke-Chang, observando por un lado la pobre información que existe en la literatura sobre el parámetro de asociación introducida por Wilke para definir el peso molecular efectivo del solvente en los procesos de difusión, y por otra parte estudios posteriores han demostrado que la ecuación Wilke-Chang aplicada a sistemas de difusión de solutos orgánicos en agua da buen acercamiento con los valores observados, pero no sucede lo mismo en el caso de sistemas en los cuales agua se difunde en solventes orgánicos.

Sitaraman y colaboradores atribuyen esta anomalía a la falta de conocimientos sobre las fuerzas intermoleculares, y suponen que las moléculas altamente asociadas pueden tener viscosidades altas, de donde el tamaño de la estructura molecular es diferente.

Ellos proponen que en lugar del parámetro de asociación, sea introducida una propiedad física, factible de medir, que tenga una relación directa con el fenómeno de asociación, siendo esta propiedad el factor de calor latente que es una relación de los calores latentes del soluto y del solvente de tal forma que la correlación propuesta por estos autores es:

$$D_{AB} = 5.4 \times 10^{-8} \left| \frac{M_B^{1/2} L_B^2 T}{N_B V_A \quad 0.5 L_A \quad 0.3} \right|^{0.93} \dots\dots (29)$$

En donde:

T = Temperatura absoluta °K

H = Viscosidad, centipoises

V = Volumen molar del soluto (cm³ / g mol)

L = Calor latente de vaporización (Cal / G mol.)

A = Solute.

B = Solvente

Correlación de Othmer y Thakar (21)

Othmer y Thakar empleando la analogía entre la correlación para la difusividad de Eyring y la ecuación de Clausius-Clapeyron y por medio del método de gráfica logarítmica, llegaron a la siguiente ecuación para la difusión en sistemas acuosos.

$$D = \frac{14 \times 10^{-5}}{N_w^{1.1} V_m^{0.6}} \dots\dots\dots (30)$$

En donde:

N_w = Viscosidad del agua (centipoises)

V_m = Volumen molal del soluto (cm³ / g mol)

Para sistemas con otros solventes obtuvieron la siguiente expresión:

$$D = \frac{14.0 \times 10^{-5}}{(N_w)^{1.1} (L_s / L_w) V_m^{0.6} N_s^0 }$$

En donde:

L_s = Calor latente de vaporización del solvente.

L_w = Calor latente de vaporización del agua.

N_s⁰ = Viscosidad del solvente a 20 °C.

C A P I T U L O I V

VARIACION DEL COEFICIENTE DE DIFUSION CON LA CONCENTRACION.

Las ecuaciones hasta aquí desarrolladas, por medio de la teoría de Eyring, tienen validéz solo para las soluciones con comportamiento ideal, es decir, soluciones diluidas. Para soluciones -- concentradas ó no ideales, el coeficiente de difusión varía con la concentración. Esta variación se atribuye a que las posibilidades del movimiento molecular no son las mismas hacia adelante que hacia atras, es decir que la constante k de frecuencia de saltos no es la misma hacia adelante que hacia atras.

El procedimiento para encontrar una medida de la desviación de la idealidad consiste en calcular el aumento en la energía libre total que resulta de un comportamiento no ideal.

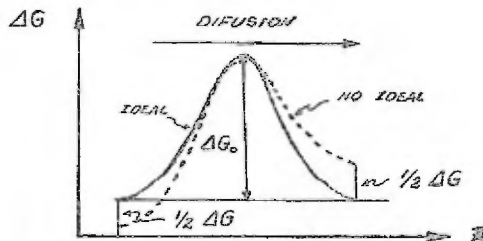


Figura No. 4

Al ser simétrica la barrera energética, el aumento de esta en cada dirección debido al comportamiento no ideal será igual a la mitad del cambio total. La variación de la energía libre entre los estados inicial y final en el proceso de difusión se muestra en la figura número 8.

Si $\frac{d \ln \gamma_i}{d Z}$ representa la velocidad de cambio de $\ln \gamma_i$ (en donde γ_i es el coeficiente de actividad del componente i) con la distancia Z en la dirección de la difusión, entonces el cambio en el $\ln \gamma_i$ entre los estados inicial y final en el proceso de la difusión será $\lambda \left(\frac{d \ln \gamma_i}{d Z} \right)$ entonces el correspondiente cambio de energía libre es:

$$\Delta G = \lambda R T \frac{d \ln \gamma_i}{d Z} = \lambda R T \frac{d \ln \gamma_i}{d X_1} \frac{d X_1}{d Z} \dots \dots \dots (32)$$

Sí:

$$H = R T \frac{d \ln \gamma_i}{d X_1}$$

$$\Delta G = \lambda \frac{d X_1}{d Z} H \dots \dots \dots (33)$$

Ahora el cambio de energía libre en la dirección de la difusión será:

$$\overrightarrow{\Delta G} = \Delta G_0 + \frac{1}{2} \frac{d X_1}{d Z} H \dots \dots \dots (34)$$

Y en sentido contrario:

$$\overleftarrow{\Delta G} = \Delta G_0 - \frac{1}{2} \frac{d X_1}{d Z} H \dots \dots \dots (35)$$

El flujo molar neto de izquierda a derecha, según habíamos obtenido anteriormente:

$$J = C_1 \lambda \overrightarrow{k} - \left(C_1 + \lambda \frac{d C_1}{d Z} \right) \lambda \overleftarrow{k} \dots \dots \dots (36)$$

Por otro lado de acuerdo con la teoría de las velocidades absolutas, las velocidades específicas para difusión \overrightarrow{k} y \overleftarrow{k} pueden ser definidas en función de los cambios de energía libre en cada dirección.

$$\overrightarrow{k} = \frac{Q T}{h} e^{-\Delta G / R T} \dots \dots \dots (37)$$

Y:

$$\overleftarrow{k} = \frac{Q T}{h} e^{-\Delta G / R T} \dots \dots \dots (38)$$

Sustituyendo las ecuaciones (34) y (35) respectivamente tenemos que:

$$k = \frac{Q T}{h} e^{-\Delta G_0 / R T} e^{-\frac{1}{2} \lambda \frac{d X_1}{d Z} \frac{H}{RT}} \dots (39)$$

Y:

$$k = \frac{Q T}{h} e^{\Delta G_0 / R T} e^{+\frac{1}{2} \lambda \frac{d X_1}{d Z} \frac{H}{RT}} \dots \dots (40)$$

Según la ecuación (4):

$$\overrightarrow{k} = k e^{-\frac{1}{2} \lambda (d X_1 / d Z) (H / R T)} \dots \dots \dots (41)$$

Y:

$$\overleftarrow{k} = k e^{+\frac{1}{2} (d X_1 / d Z) (H / R T)} \dots \dots \dots (42)$$

Y ahora sustituyendo estas ecuaciones en la que nos dá la densidad de flujo molar, obtenemos:

$$J = C_1 \lambda k e^{-B} - C_1 \lambda k e^{+B} - \lambda^2 k \frac{dC_1}{dz} e^{+B} \dots\dots (43)$$

$$J = C_1 \lambda K (e^{-B} - e^{+B}) - \lambda^2 k \frac{dC_1}{dz} e^{+B} \dots\dots (43)$$

En donde:

$$B = \frac{1}{2} \lambda \frac{dX_1}{dz} \frac{H}{RT} \dots\dots\dots(44)$$

Y como $2RT > \frac{H \lambda dX_1}{dz}$ puesto que las distancias intermoleculares (λ) son del orden de 10^{-8} cm entonces B es mucho menor que la unidad, y al desarrollar los exponentes:

$$e^B = \frac{B^n}{n!} = 1 + B + \frac{B^2}{2!} + \dots + \frac{B}{i}$$

Por lo tanto:

$$e^B = 1 + B \dots\dots\dots (45)$$

$$e^{-B} = \frac{(-B)^n}{n!} = 1 - B + \frac{B^2}{2!} - \dots + \frac{(-B)}{i}$$

Por lo tanto:

$$e^{-B} = 1 - B$$

Y :

$$(e^{-B} - e^{+B}) = -2B \dots\dots\dots (46)$$

Despreciando todos los términos excepto el primero, y entonces tenemos que:

$$J = - C_1 \lambda k (2B) - \lambda^2 k \frac{d C_1}{d Z} (1 + B) \dots\dots (47)$$

Y como dijimos en el párrafo anterior, el valor de B puede ser despreciado y :

$$(1 + B) = 1$$

Entonces:

$$J = - C_1 \lambda k (2B) - \lambda^2 k \frac{d C_1}{d Z} \dots\dots\dots (48)$$

Y si ahora se sustituye el valor de B :

$$J = - C_1 \lambda^2 k \frac{H}{RT} \frac{d X_1}{d Z} - \lambda^2 k \frac{d C_1}{d Z} \dots\dots\dots (49)$$

Aquí Eyring hace la consideración de que:

$$C_1 \frac{d X_1}{d Z} = X_1 \frac{d C_1}{d Z} \dots\dots\dots (50)$$

Aunque realmente se debiera introducir un factor de corrección por el cambio de concentración a fracción mol, pero Eyring supone que este factor que se debiera introducir queda absorbido en el término de $\frac{\lambda^2}{RT}$ y entonces: (§)

$$J = - \lambda^2 k \left(1 + \frac{X_1 H}{R T} \right) \frac{d C_1}{d Z} \dots\dots (51)$$

Y de acuerdo con la primera ley de Fick:

$$D = \lambda^2 k \left(1 + \frac{X_1 H}{R T} \right) \dots\dots\dots (52)$$

Recordando que:

$$D = \lambda^2 k$$

Y sustituyendo el valor de H:

$$P = D \left(1 + X_1 \frac{d \ln \gamma_1}{d X_1} \right) \dots \dots \dots (53)$$

Como :

$$\frac{d X_1}{X_1} = d \ln X_1 \dots \dots \dots (54)$$

Entonces:

$$P = D \left(1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln X_1} \right) \dots \dots \dots (55)$$

De donde:

$$\infty = \left(1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln X_1} \right) \dots \dots \dots (56)$$

Este factor ∞ es conocido como factor termodinámico y es una medida de la desviación de un sistema de la idealidad ():

Ahora como:

$$a_1 = \gamma_1 X_1 ; \ln a_1 = \ln \gamma_1 + \ln X_1$$

$$\infty = \frac{d \ln a_1}{d \ln X_1} = 1 + \frac{d \ln \gamma_1}{d \ln X_1} \dots \dots \dots (57)$$

Como se puede observar en el caso de soluciones que mantienen un comportamiento casi ideal, el coeficiente de actividad γ_1 tiende a la unidad (extremos de la curva γ_1 vs X) y por lo tanto $a_1 = X_1$ y el factor termodinámico será igual a la unidad, y por -

lo tanto:

$$\mathcal{D} = D \dots \dots \dots (58)$$

Muchos autores han propuesto correlación empíricas que permitan medir el efecto de la concentración sobre el coeficiente de difusión.

Wilke (34) basado en el trabajo de Eyring, recomienda -- la siguiente ecuación para soluciones ideales:

$$\left| \frac{\mathcal{D} \eta}{T} \right| = \left| \left(\frac{D \eta}{T} \right)_{B_0} - \left(\frac{D \eta}{T} \right)_{A_0} \right| \left[f_A + \left(\frac{D \eta}{T} \right)_{A_0} \right] \dots \dots (59)$$

Y para soluciones no ideales recomienda:

$$\frac{\left(\frac{\mathcal{D} \eta}{T} \right)_A}{\frac{d \ln a_A}{d \ln f_A}} = \left| \left(\frac{D \eta}{T} \right)_{B_0} - \left(\frac{D \eta}{T} \right)_{A_0} \right| \left[f_A + \left(\frac{D \eta}{T} \right)_{A_0} \right] \dots (60)$$

En donde:

D = Coeficiente de difusión (cm² / seg)

T = Temperatura absoluta (°K)

η = Viscosidad, (centipoises)

f_A = Fracción mol de A

a_A = Actividad del componente A

Y los sub-índices A₀ y B₀ se refieren a los estados puros.

Quizas el autor que ha estudiado la variación del coeficiente de difusión con la concentración, con mayor éxito sea Alain Vignes (33). En el trabajo que presenta hace una clasificación de las soluciones en ideales, no ideales y asociadas. Este último

grupo se refiere a las soluciones en las cuales existe una asociación de moléculas, ya sea de la misma clase (alcoholes-benceno por ejemplo) ó de moléculas de diferentes especies (por ejemplo cloroformo-acetona).

Para soluciones ideales, el coeficiente de difusión experimental \underline{D} , es igual a \underline{D}^0 (ecuación número 58, Capítulo III). En resultados experimentales se observa que en este tipo de soluciones el coeficiente de difusión no varía linealmente con la composición (fracción mol). La desviación de la linealidad incrementa cuando los valores límite del coeficiente de difusión aumentan. Puesto que este tipo de soluciones siempre presentan una desviación negativa, esta tendencia puede representarse por medio de la siguiente relación:

$$\underline{D}_{AB} = (D_{AB}^0)^{X_B} (D_{BA}^0)^{X_A} \dots\dots\dots (61)$$

En soluciones no ideales, generalmente presentan un mínimo \underline{D} decrece cuando las concentraciones de A en B y de B en A se incrementan. De tal forma que si a la ecuación anterior se le introduce un factor de corrección por actividad (Factor Termodinámico), predice satisfactoriamente esta desviación.

$$\underline{D}_{AB} = (D_{AB}^0)^{X_B} (D_{BA}^0)^{X_A} \alpha_{AB} \dots\dots\dots (62)$$

Los sistemas de soluciones asociadas han sido estudiados con poco éxito. En éstos sistemas, el factor termodinámico no tiene significado, ya que su valor numérico varía con la naturaleza

de las especies, y el factor de asociación ó parámetro de asociación es otra variable que interviene en el tratamiento general -- de este problema.

Por último citaremos la ecuación propuesta por Cullinan -- (19), la cual es una corrección a la presentada por Vignes (33) Esta corrección consiste en introducir el efecto de la viscosidad de la solución, ya que tanto los procesos de difusión como de flujo viscoso no son fenómenos independientes, Cullinan lo relaciona de la siguiente manera:

$$\mathfrak{D}_{AB} = (D_{AB}^{\circ} n_B)^{X_B} (D_{BA}^{\circ} n_A)^{X_A} \frac{c_{AB}}{n} \dots\dots\dots (63)$$

En donde D_{AB}° y D_{BA}° son los coeficientes de difusión a dilución infinita en los extremos del sistema, y $\frac{n_A}{n}$ y $\frac{n_B}{n}$ la viscosidad de las especies A y B respectivamente, $\frac{n}{n}$ es la viscosidad de la solución y por último X_A y X_B son las fracciones mol respectivamente.

Variación del Coeficiente de Difusión con la Temperatura.

Todos los modelos presentados en la actualidad, permiten una derivación que dé una relación entre el coeficiente de difusión y la temperatura.

Una forma general es la presentada por Wilke en el capítulo correspondiente a correlaciones empíricas y está dada por::

$$\frac{T}{\mathfrak{D} n} = \frac{1}{A C} = F \dots\dots\dots (64)$$

Y según estudios de Wilke (34) el factor de difusión \underline{F} es una constante, y en efecto Wilke apunta en su trabajo que \underline{F} es independiente de la temperatura. De hecho parece ser que la -- relación entre el coeficiente de difusión y la temperatura es directamente proporcional, lo cual se puede observar en casi todas las correlaciones presentadas.

se ha observado en trabajos presentados por Smith-Storrow- (27) que a temperaturas altas la energía libre de activación para difusión decrece y una gráfica del $\log. D$ vs $1/T$ (Figura No. 5) muestra una curvatura a puntos cercanos a la temperatura de ebullición del sistema.

$$\text{Log. } D = \log_e A T - \frac{\Delta G_0}{R T} \dots \dots \dots (65)$$

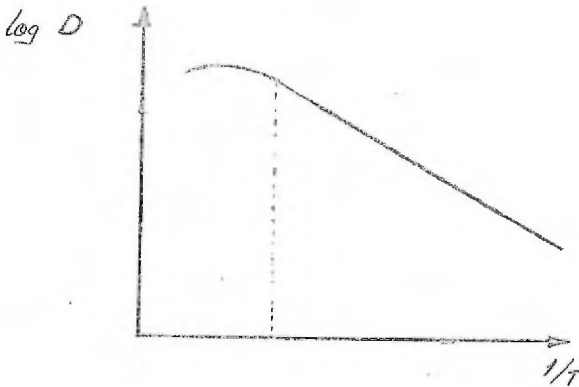


Figura No. 5

C A P I T U L O V

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA DETERMINACION DE COEFICIENTES DE DIFUSION EN LIQUIDOS:

Para la determinación experimental en líquidos, se cuenta con gran número de métodos, en los cuales puede observarse la variación de la concentración, con la distancia y con el tiempo en el transcurso del proceso de difusión. De esta forma el coeficiente de difusión puede calcularse empleando las formulas matemáticas de las leyes básicas de difusión. La técnica más precisa de que se dispone en la actualidad parece ser la que utiliza métodos ópticos, en particular interferometría para análisis continuo de los cambios de concentración con la distancia y el tiempo de la celda de difusión. El método que tal vez combine en forma razonable la simplicidad experimental con la aproximación, es la técnica de la celda de diafragma.

Hay varias maneras de clasificar los métodos para medir difusividades; una de las más adecuadas es la basada en la naturaleza del proceso de difusión. Esta clasificación presenta a los métodos de determinación dentro de los dos grupos siguientes:

- I.- Determinaciones en estado Transitorio.
 - II.- Determinaciones en estado Estacionario.
- I.- Determinaciones en estado Transitorio.

Dentro de éste grupo nos encontramos dos divisiones, la primera incluye aquellos métodos en los cuales el análisis se

hace al final del experimento, entre los cuales se encuentran en métodos de las celdas capilares y el de las celdas segmentadas.

La segunda división, incluye los métodos en los cuales se efectúan los análisis en una forma continua ó intermitente a lo largo del experimento. En este grupo podemos citar el método de índices de refracción y el interferométrico.

Ia.- Métodos con análisis al final del experimento.

Aquí están comprendidas las técnicas en las cuales se conoce una distribución inicial de concentración, obteniéndose después de un tiempo determinado otra distribución de concentración promedio en cada parte del sistema difusional. Al poner en contacto las soluciones de diferentes concentraciones se forma una frontera de difusión en el interior de la celda de difusión, comenzando la difusión mutua. La concentración cambia al cabo de cierto tiempo, la cual se determina a varios niveles de la celda. A este proceso se le llama difusión restringida.

Muchas de éstas técnicas permiten tipos estandar de análisis de las muestras sacadas del sistema. Pero esta simplificada se traduce por lo general en aproximaciones.

Método de las celdas capilares.

Esta técnica es de las mas simples, involucra difusión de un tubo capilar a un recipiente de mayor volumen que contiene el solvente ó la solución de diferentes concentración conocida. Se llenan tubos capilares con una solución de concentra

ción conocida, Figura No. 6, como el volumen del capilar es pequeño en comparación al del recipiente, la concentración en este puede considerarse constante a través del experimento. Al introducir el capilar en el recipiente se permite que la difusión se lleve a cabo, hasta que ocurran cambios de concentración a lo largo del tubo capilar.

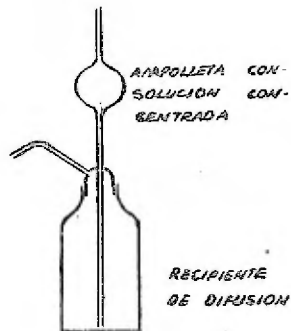


Figura No. 6

De ahí se puede determinar el coeficiente de difusión midiendo la distribución de gradientes de concentración en el capilar, el cual se divide en un número de capas de igual tamaño, generalmente cuatro, y a cada una se analiza separadamente ó bien midiendo la cantidad de material que entra--

ó sale del capilar, como esto es más fácil; es lo que generalmente se mide.

Debido a que el mezclado puede traer errores que no pueden eliminarse totalmente, se recomienda que la altura del capilar sea grande en comparación a la zona de mezclado al principio. Cuando se usan celdas de poca altura los tiempos para un experimento deben ser cortos, ya que el mezclado trae consigo errores no despreciables.

Aunque éste método no fué uno de los primeros en la medición de difusividades, las dificultades analíticas, hicieron que cayera en desuso. Ahora con técnica microanalíticas dá buenos resultados, sin embargo para mediciones ordinarias no se compara, ya sea con métodos ópticos ó bien con el de la celda con diafragma.

Método de las Celdas Segmentadas.

A. S. Harned y R. L. Nuttall (43) presentan un método conductímetro para la determinación de coeficientes de difusión en electrolitos, particularmente en soluciones diluidas. El aparato que usaron en sus determinaciones, --- permite lograr gran simplicidad en el tratamiento matemático.

La forma de la celda puede traducirse a la siguiente Un paralelepipedo rectangular maquinado en sus superficies con electrodos en su parte superior e inferior, los electro

dos son de cobre recubiertos por una hoja de platino, Figura No. 7.

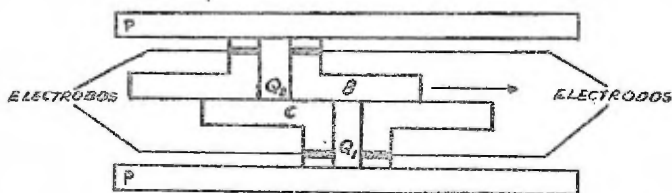


Figura No. 7

Consta de dos planchas P, las cuales encierran entre sí dos placas, una fija C, y otra deslizante B, cada una con un compartimiento Q_1 y Q_2 respectivamente. El objeto de esta celda deslizante, es reducir al mínimo las corrientes de convección al poner en contacto las soluciones concentrada y diluida C_1 y C_2 de los compartimientos, las superficies de las placas se engrasa para lograr esto.

En el compartimiento inferior se pone la solución más densa, deslizando la placa superior se ponen en contacto las dos soluciones formandose una frontera en la cual, ocurre difusión mutua en cada lado. Después de un tiempo determinado la concentración en cada compartimiento cambia, y por medidas conductimétricas a dos niveles de la celda, se determinan los cambios de concentración.

Los autores de esta técnica trabajaron con soluciones de KCl en agua de 0.001 a 0.01 N a la temperatura de 25°C. Su aproximación fué del orden de 0.1 por ciento lo cual es suficiente para asegurar el uso de sus resultados como standar de calibración, para otros métodos en particular el de la celda de diafragma.

Ib.- Determinaciones en estado transitorio con análisis continuo o intermitente.

La técnica común en estos métodos consiste en formar inicialmente, una frontera de difusión libre entre la solución y el solvente. Aquí tienen importancia los primeros momentos del proceso de difusión, antes de que la concentración a cada lado de la celda cambie.

Las concentraciones y su cambio con el tiempo pueden seguirse en cada sección transversal de la celda, por medio de métodos de análisis adecuados, sin interrumpir el experimento. Entre estos métodos de análisis se pueden citar: medidas de cambio de densidad, absorción de luz, reflexión total de la luz, índices de refracción, interferometría y radioactividad.

Los métodos de análisis ópticos parecen ser los más recomendables, ya que se tiene la ventaja de poder medir concentraciones instantaneas y localizadas ó la distribución de los gradientes de concentración, y de esta manera se facilita la determinación directa de coeficientes de difusión

diferenciales.

Entre los métodos más usados están los que se basan en el fenómeno interferométrico y el de índices de refracción.

Método de índices de refracción.

En sistemas con diferentes índices de refracción entre los dos componentes, se puede medir el cambio de esta propiedad conforme el proceso de difusión se lleva a cabo. Aquí la técnica óptica empleada en el análisis es absolutamente importante y la obtención y el análisis de los resultados requiere de muchos cuidados. Geddes. (44)

En la celda experimental de difusión la solución más densa se pone en la parte inferior, la diluida en la superior y por medios mecánicos que ofrezcan una perturbación mínima, se ponen en contacto estableciéndose una interfase entre ellas, el transcurso de la difusión se sigue con el arreglo óptico de la figura No. 8.

Consta de una fuente luminosa A, cuyo rayos coinciden en un lente colimador para después pasar a través de la celda, que muestra un perfil de índices de refracción con un punto de inflección en la frontera de difusión, es decir donde existe el gradiente de concentración máxima, y finalmente se traduce en lectura en una pantalla.

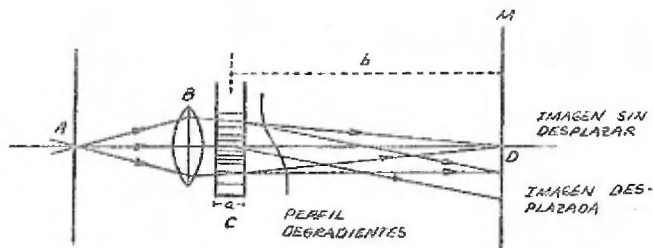


Fig. No. 8

Con una celda diseñada apropiadamente, y con el auxilio de un método preciso de análisis por índices de refracción, se tiene una buena técnica para determinar coeficientes de difusión. Gouy (45) fué el primero en usar índices de refracción en sus experimentos de difusión, y discutir el consecuentes fenómeno de interferencia.

Método Interferométrico.

El fenómeno de interferencia producido por una frente de onda que se deflexiona al pasar a través de una columna de líquido que contiene una frontera de difusión, fue -- descubierto por Gouy, el cual dá una explicación cualitativa del mismo. En la figura número 9, se muestra el esquema del arreglo óptico utilizado. Al hacer incidir un haz de -- luz proveniente de una fuente luminosa S, situada en el plano focal, sobre un lente colimador, pasando después a través de la celda donde se ha establecido la frontera de difusión

luego por la lente para proyectarse finalmente en una pantalla como una serie de bandas espaciadas formando un rectángulo. La línea superior de este rectángulo a X_0 se forma por la luz que pasa sin sufrir deflexión, a través de las capas homogéneas de solvente y solución, arriba y abajo respectivamente, lo cual indica que no existe gradiente de concentración. La línea inferior X_1 del rectángulo se forma por la luz que sufre una deflexión máxima al pasar por la frontera, en la mitad de la celda. En la figura No. 9, la distribución de gradientes está indicada por la curva a b c d e, el punto c corresponde a un máximo dc/dx en la mitad de la celda, considerando difusión ideal esta curva va a ser simétrica. Siendo d y d dos puntos al mismo nivel de la curva (teniendo igual gradiente) los rayos de luz que pasan en estos niveles son deflexionados a la misma posición b en la pantalla P. Estos tienen como origen una misma fuente luminosa y una banda de incidencia en la pantalla común, pero habiendo seguido dos trayectorias distintas de diferente longitud óptica, estos rayos pueden, dependiendo de esta diferencia de trayectoria, reforzarse ó cancelarse mutuamente.

Cada banda proyectada en la pantalla corresponde a dos niveles conjugados de cada lado del punto c por lo que la diferencia en la longitud de la trayectoria es tal que quedará una interferencia constructiva.

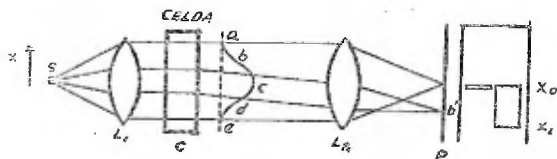


Figura No. 9

Al principio; cuando se establece la frontera de difusión, se forma el rectángulo de bandas por la luz que pasa en los puntos en la celda donde existe gradiente, conforme procede la difusión y cambia la distribución de la concentración a lo largo de la celda, el rectángulo de bandas en la pantalla se contrae por el movimiento hacia arriba de la línea inferior. En un instante dado varía poco en su altura, de tal manera que puede tomarse una fotografía al rectángulo de bandas interferométricas y con la interpretación adecuada del espaciamiento de ellas pueden usarse para mediciones precisas de coeficientes de difusión. Longworth --- (46) (47) dá una descripción cuantitativa del método. Así también Kegeles y Gosting (48) desarrollaron la teoría -- geométrica del espaciamiento de estas bandas.

II.- Determinaciones de Difusividades en Estado Estacionario.

Estos métodos incluyen las técnicas en donde la difusión ocurre en el estado estacionario, y en ellos es posible medir la velocidad de difusión J y el gradiente de concentración.

Método de Flujo Constante.

El principio de ésta técnica es llevar la difusión - dentro de un tubo de longitud l y sección transversal A que conecta dos recipientes los cuales inicialmente contienen soluciones de diferente concentración, una vez que se - ha establecido el estado estacionario la velocidad del flujo J en moles por unidad de tiempo y por unidad de area; - permanece constante. Partiendo de esto después de un tiempo t, una cantidad de material S se habrá difundido y la velocidad de flujo será:

$$J_A = \frac{S}{A \Delta t} \dots\dots\dots (66)$$

Si el coeficiente de difusión no depende de la concentración, entonces:

$$\frac{J C_A}{D X} = \frac{(C_{A_1} - C_{A_2})}{l} \dots\dots\dots (67)$$

D puede calcularse por la primera ley de Fick:

$$J_A = - D \frac{d C_A}{d X} \dots\dots\dots (68)$$

La técnica de mediciones en estado estacionario fué investigada por Clack, quien ideó un tubo rectangular puesto de tal manera que el índice de refracción del sistema, - podría medirse a lo largo del tubo de vidrio, dentro del -- cual se había establecido el estado estacionario. Figura -- No. 10, la parte inferior del tubo se mantiene saturada por medio de un recipiente con sal mientras que la parte supe-- rior a una concentración cero por flujo continuo de agua.

Disponiendo de métodos ópticos precisos para medir - índices de refracción a lo largo de la columna puede calcu-- larse dc/dX , y por lo tanto el coeficiente de difusión con-- gran aproximación en cualquier punto.

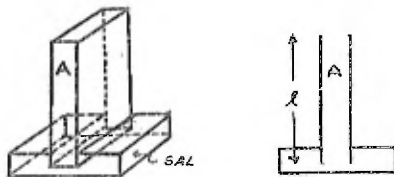


Figura No. 10

Celdas de Diafragma.

Dentro de los métodos de determinación de coeficien-- tes en estado estacionario, se incluye la técnica de celda-- de diafragma que ofrece una buena aproximación en la medida del coeficiente de difusión. En ella la difusión se lleva--

a cabo en un diafragma poroso de vidrio sinterizado, el cual separa dos compartimientos con solución de diferentes concentración.

Por medio de agitación se mantiene la concentración--uniforme dentro de cada compartimiento, reduciendo al mismo--tiempo el efecto de la capa estacionaria, que se forma de cada lado del diafragma y que constituiría una resistencia a --la difusión. Después de un tiempo considerable las soluciones se sacan para analizarse y el coeficiente de difusión se calcula con la siguiente relación.

$$D = \frac{\ln \frac{C_i}{C_f}}{B \cdot t} \dots\dots\dots (69)$$

Donde B es una constante de la celda, la cual se de--termina por medio de una calibración con un sistema cuyo comportamiento difusional se conoce.

C A P I T U L O VI

METODO DE LA CELDA DE DIAFRAGMA PARA LA DETERMINACION DE DIFUSIVIDADES.

La naturaleza del proceso de difusión ha sugerido los diversos métodos para la determinación de coeficientes, entre ellos el de la celda con diafragma. Northrop y Anson (49) fueron los primeros en describir este nuevo aparato para medir la difusión. Consiste en medir la transferencia de masa a través de un diafragma, ésto elimina muchos de los errores de otras técnicas, ya que la difusión se efectúa solamente por los poros del diafragma excluyendo la posibilidad de errores por convección debidos a perturbaciones térmicas ó mecánicas, además se puede trabajar con diferencias de concentración ó gradientes de concentración grandes y de ésta manera se reduce el tiempo requerido para las determinaciones.

Una celda de diafragma consiste generalmente en un recipiente cilíndrico dividido en dos compartimientos por medio de un disco de vidrio sinterizado de porosidad fina. Un compartimiento contiene una solución de una concentración dada, mientras que el otro, una solución más diluida ó bien solvente puro. La difusión del soluto se efectúa a través de la membrana porosa, de la solución más concentrada a la más diluida y a la vez que hay difusión de solvente en dirección contraria.

El diámetro efectivo de los poros en el diafragma, debe -

ser tal que el flujo por convección se elimine, a su vez, los poros debe ser tan grandes en comparación a las dimensiones moleculares de tal forma que permitan el paso de ellas y la difusión se efectue en condiciones semejantes a la difusión libre.

El diafragma equivale a una colección de poros paralelos - y ambas soluciones se consideran de composición uniforme a la entrada de los poros y el transporte de un compartimiento a otro se considera que toma lugar solo por difusión, de tal manera que el flujo por convección en los poros y el transporte de superficie a lo largo de sus paredes se excluyen.

La formación de la capa estacionaria a los lados del diafragma presenta una resistencia a la difusión. Esta se elimina por medio de agitación en ambos compartimientos, de tal forma que la trayectoria de la difusión molecular se reduce a la longitud media de los poros capilares, más el grosor de dos películas laminares del líquido, las cuales se forman de cada lado del diafragma. La necesidad de agitación mecánica en cada compartimiento se debe a que la agitación por densidad no es suficiente, puesto que no elimina el efecto de las capas estacionarias. Además la velocidad requerida para la agitación debe ser tal, que mantenga una concentración uniforme, permitiendo que el proceso de difusión dentro del diafragma se lleve a cabo en el estado estacionario.

El diafragma tiene una área transversal efectiva A, y una longitud de poro efectiva l y como A y l no pueden medirse directamente, se determina su relación experimentalmente por cali

bración de la celda.

Para volúmenes considerables de ambas soluciones sus concentraciones cambian tan lentamente que la distribución de concentración a través del diafragma no diferirá en forma apreciable de la del estado estacionario. Así considerando el proceso de difusión en el diafragma en el estado estacionario:

$$\frac{d C_A}{d t} = 0 \dots\dots\dots (70)$$

Esto implica que el gradiente dentro del diafragma puede tomarse con suficiente aproximación como constante, de tal forma:

$$\frac{d C_A}{d X} = \frac{(C_{A2} - C_{A1})}{l} \dots\dots\dots (71)$$

Siendo l el grosor del diafragma y C_{A1} y C_{A2} las concentraciones de cada lado de la celda. Si A es el área transversal efectiva, tenemos que:

$$J_A = \frac{D_{AB}^A (C_{A1} - C_{A2})}{l} \dots\dots\dots (72)$$

Donde J es igual al flujo molar de la especie A en g mol/seg cm².

El cambio de concentración de soluto en un compartimiento en un intervalo de tiempo dt debe ser igual a la cantidad, la cual se ha difundido hacia afuera ó dentro de cada compartimiento, por tanto:

$$\frac{d C_{A_1}}{d t} = - \frac{D_{AB}^A}{l V_1} (C_{A_1} - C_{A_2}) \dots \dots \dots (73)$$

$$\frac{d C_{A_2}}{d t} = - \frac{D_{AB}^A}{l V_2} (C_{A_2} - C_{A_1}) \dots \dots \dots (74)$$

Donde V_1 y V_2 son los volúmenes de los compartimientos de la celda, restando la segunda de la primera ecuación:

$$\frac{d C_{A_1}}{d t} - \frac{d C_{A_2}}{d t} = - \frac{D_{AB}^A}{l V_1} (C_{A_1} - C_{A_2}) + \frac{D_{AB}^A}{l V_2} (C_{A_2} - C_{A_1}) \dots (75)$$

Areglando:

$$\frac{d (C_{A_1} - C_{A_2})}{d t} = - \frac{D_{AB}^A}{l} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) (C_{A_1} - C_{A_2}) \dots (76)$$

Finalmente:

$$\frac{d (C_{A_1} - C_{A_2})}{(C_{A_1} - C_{A_2})} = - \frac{D_{AB}^A}{l} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) d t \dots \dots \dots (77)$$

Integrando desde $t=0$ a $t=t$ y de concentraciones iniciales

a finales:

$$\ln \frac{(C_{A_1} - C_{A_2})_f}{(C_{A_1} - C_{A_2})_i} = - \frac{D_{AB}^A}{l} \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) t \dots \dots \dots (78)$$

Poniendo:

$$B = \frac{A}{l} \left(\frac{l}{V_1} + \frac{l}{V_2} \right)$$

Donde B representa la constante de la celda la cual se determina por calibración, como se mencionó anteriormente:

$$\ln \frac{(C_{A1} - C_{A2})_f}{(C_{A1} - C_{A2})_i} = - B D_{AB} t \dots\dots\dots (79)$$

Despejando el coeficiente de difusión:

$$D_{AB} = \frac{l}{Bt} \ln \frac{(C_{A1} - C_{A2})_i}{(C_{A1} - C_{A2})_f} \dots\dots\dots (80)$$

Esta ecuación es la empleada en el cálculo del coeficiente de difusión integral.

Para la calibración, se ha usado la difusión de sales, - a que los coeficientes de difusión de electrolitos muestran una marcada dependencia con la concentración. Gordon (9-10) sugiere a difusión de KCl 0.1 N en agua pura a 25°C como estándar para la calibración.

El coeficiente de difusión integral que resulta de hacer mediciones en un rango de concentraciones, se diferencia del coeficiente de difusión diferencial en que éste último es válido para una sola concentración y esta dado por :

$$D = - J_A / \frac{dC_A}{dx} \dots\dots\dots (81)$$

Mientras que el coeficiente de difusión integral entre el intervalo de concentraciones C_1 y C_2 esta dado por:

$$\bar{D} = - \frac{J}{(C_{A_1} - C_{A_2}) / l} \dots\dots\dots (82)$$

Sustituyendo:

$$\bar{D} = \frac{1}{(C_{A_1} - C_{A_2})} \int_{C_{A_1}}^{C_{A_2}} D \frac{dC}{dX} \dots\dots\dots (83)$$

De tal manera que el coeficiente de difusión diferencial puede obtenerse para cualquier concentración como:

$$D = \bar{D} + (C_{A_1} - C_{A_2}) \frac{d\bar{D}}{d(C_{A_1} - C_{A_2})} \dots\dots\dots (84)$$

Estos son más útiles, puesto que representan condiciones - punto y pueden ser usados para comparaciones de datos entre investigadores, mientras que los coeficientes integrales pueden compararse solo cualitativamente.

CELDA DE DIFUSION CON DIAFRAGMA :

Muchos autores han trabajado en el cálculo de coeficientes de difusión utilizando esta técnica, dentro de la cual han presentado algunas variantes en el diseño y funcionamiento de las celdas.

1.- Northrop y Ansosn (49) como ya se apuntó fueron los primeros en introducir el empleo de esta técnica. La celda usada por ellos, consiste en dos recipientes, uno de los cuales tiene como fondo una membrana porosa. La solución más densa se introduce en el recipiente superior, de tal manera que los cambios por densidad, como consecuencia de la difusión, permiten circulación de líquido en cada recipiente. Figura No. 11.

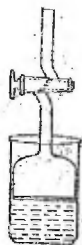


Fig. 1.—The diffusion cell.

Figura No. 11

En ella la difusión se lleva a cabo, debido a las corrientes de convección que se establece al difundirse la solución más densa hacia abajo y la menos densa en sentido contrario.

Los coeficientes de difusión obtenidos con esta técnica no son reales, puesto que la agitación por densidad, como se dijo anteriormente no es suficiente para eliminar la capa estacionaria - que se forma a cada lado de la membrana. De tal manera que para - obtener coeficientes de difusión reales, es necesario que cada -- compartimiento sea agitado por medios mecánicos para el grosor de la capa estacionaria se reduzca al mínimo.

2.- H. Maunquin y W H. Gathcart (50) estos autores diseñaron una celda de difusión con agitación mecánica. Esta celda se rota lentamente con una velocidad menor de una revolución por minuto, por medio de una polea pequeña y una banda, la turbulencia-obtenida se complementa por la presencia de esferas de vidrio, en los dos compartimientos, los cuales proporcionan al sistema una - agitación suave, pero suficiente para eliminar la capa estacionaria. Un par de ellas son ligeras de tal forma que flotan, mientras que el otro par permanece sumergido. La flotación relativa de dichas esferas, así como la velocidad de rotación del cuerpo de la - celda no deben de ser grandes, ya que trae como consecuencia un -- desgaste excesivo de la membrana y el posible rompimiento de ella.

Figura No. 12.

Se puede demostrar el efecto de la agitación al compararla constante de la celda (B) obtenida cuando la celda permanece estática, con la resultante empleando esta técnica de agitación mecánica, ya que se obtuvo un aumento del 5 por ciento en

la constante de la celda (B) cuando se emplea este sistema de agitación en forma adecuada.

Una desventaja de este tipo de agitación por movimiento del cuerpo de la celda, es el hecho de que puede causar flujo de bulto de la solución densa a través de los poros más grandes del diagrama.

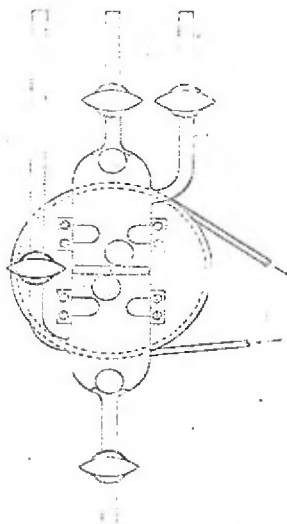


Figura No. 12.

3.- Smith y Storow (27) presentan una celda de difusión basada en la de Northrop-Anson, a la cual introducen un nuevo sistema de agitación de tipo mecánico.

La celda consiste en compartimiento superior A de 4 cm. de largo y 2.5 cm. de diámetro. Este en su parte inferior está sellado por un disco poroso (de 5 - 10 micras) y en la parte superior termina en una junta hembra de vidrio. El compartimiento inferior de la-

celda consiste de un tubo de 15 cm. de longitud y 4 cm de diámetro - con su extremo hemisférico.

Los dos compartimientos se mantienen unidos por un tapón horcado de hule, Figura No. 13.

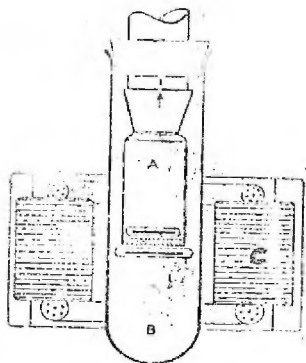


Figura No. 13

El sistema de agitación es por medio de barras de hierro dulce recubiertas de polietileno de longitud ligeramente menor que el diámetro del diafragma. Dichas barras se encuentran magnetizadas, lo cual permite que ellas sigan un campo magnético rotativo que es proporcionado por un magneto, en cual rodea a la celda al nivel del disco poroso. Un agitador descansa en la cara superior del diafragma y el otro, el cual contiene aire, flota en la cara inferior del diafragma.

Se recomienda que el espacio entre el magneto y el cuerpo de la celda suficiente como para no permitir que los alambres del devanado del magneto, pueden tener efectos térmicos sobre el sistema difusional.

La velocidad de agitación mínima recomendable por estos autores para la geometría de su celda fué de tres revoluciones por minuto, arriba de la cual la velocidad de agitación no tiene influencia en el coeficiente de difusión.

4.- Dullien y Shemilt (5).- La celda presentada por estos investigadores es prácticamente una modificación a la usada por Smith y Storrow. Dullien y Shemilt dedujeron que una posibilidad de que Smith y Storrow haya obtenido valores altos - de coeficientes de difusión se debe a la transferencia de masa que ocurre a través de la junta de vidrio esmerilado utilizada en su aparato. Por lo que ellos eliminaron en su diseño el uso de juntas y tapones de vidrio esmerilado ó de hule.

Las características principales de ésta celda se mues--tran en la figura No. 14, en donde:

- A.- Compartimiento superior sellado con un tapón de Teflón.
- B.- Compartimiento inferior.
- F.- Membrana porosa de vidrio sinterizado.
- G.- Agitadores magnéticos.
- E, C, y D.- Capilares.

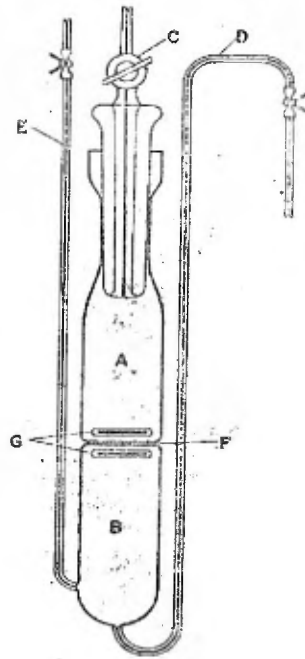


Figura No. 14

5.- Lewis J.B. (18), En el diseño de su celda con diafragma presenta una innovación en la técnica de agitación. Su hallazgo consiste en que el cuerpo de la celda se encuentra fijo y la agitación en los dos compartimientos se lleva a cabo por medio de -- las paletas p; soportadas por dos varillas de vidrio que constituyen su eje de rotación, Figura No. 15. Las paletas son de acero inoxidable. El movimiento de dichas paletas se lleva a cabo por medio de un campo magnético rotatorio, consistente en un aro de -

selenoides que rodea a la celda en el plano de la membrana. El campo magnético gira alrededor de la celda, accionado por un motor de velocidad variable.

La celda se encuentra en un baño de temperatura constante - por medio de un termostato, haciendo circular agua a través de las chaquetas J que rodean la celda. El termómetro del compartimiento superior dá la temperatura del agua de salida del baño.

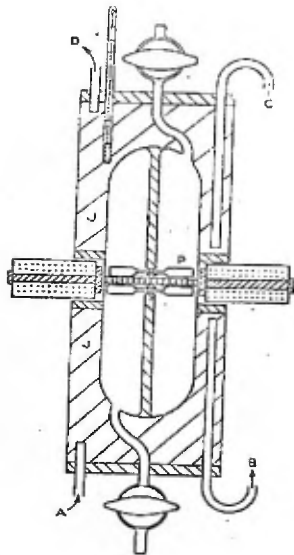


FIG. 1. Diffusion cell

Figura No. 15

La celda fué construída por borosilicato y los volúmenes de los compartimientos son de alrededor de 100 ml. y el diámetro de -

la membrana de 4 cm. La celda esta montada en un pivote de tal --
forma que puede ser invertida, permitiendo con ello facilidad en-
el llenado y drenado de cada compartimiento.

C A P I T U L O V I I

CELDA CON DIAFRAGMA UTILIZADA EN EL PRESENTE

TRABAJO.

En el presente trabajo se utilizaron dos celdas de difusión con diafragma, ambas del tipo usado por Holmes (18), ver figura-
No. 16.

Con las experiencias realizadas por Smith-Storrow, Dullien-Shemilt, Stokes y Mouquin Cathoart (27) (5) (28) y (50) -- quienes usaron mecanismos de agitación de membrana en posición horizontal y los agitadores sobre el diafragma muestran que se dañan permanentemente las paredes del diafragma haciendo con esto variar la constante de la celda. Se decidió por lo tanto construir la celda horizontal, con el diafragma en posición vertical.

El material de la celda es de vidrio Pyrex, el diafragma como se indicó anterior

mente está hecho de vidrio sinterizado con diámetro promedio de poro de 15 micras en una celda, y en la otra es de tipo comercial fino, ambos de un grosor de 3 mm. Las celdas de difusión están-

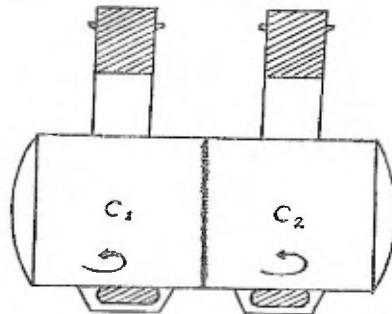


Figura No. 16

encerradas en una chaqueta de vidrio, por lo cual circula agua a una temperatura constante de 25°C, controlada con la ayuda de un termóstato (tipo "colora"). Los agitadores magnéticos en un caso están recubiertos de teflón y en el otro de vidrio. Las características de volumen de cada compartimiento y del diafragma están dadas en la Tabla I.

T A B L A I

Celda Número	D i a f r a g m a s		Diámetro	Volúmenes (ml)	
	Diámetro de Poro	Grosor		V ₁	V ₂
I	15 micras	3 mm.	40 mm.	46.5	50.35
II	" Fino "	3 mm.	40 mm.	42.5	43.5

En la parte inferior del aparato, directamente abajo de los agitadores, se coloca un motor con imán (magnéticos) para efectuar el movimiento de los agitadores, Figura No. 17. En esta figura se puede observar el equipo montado.

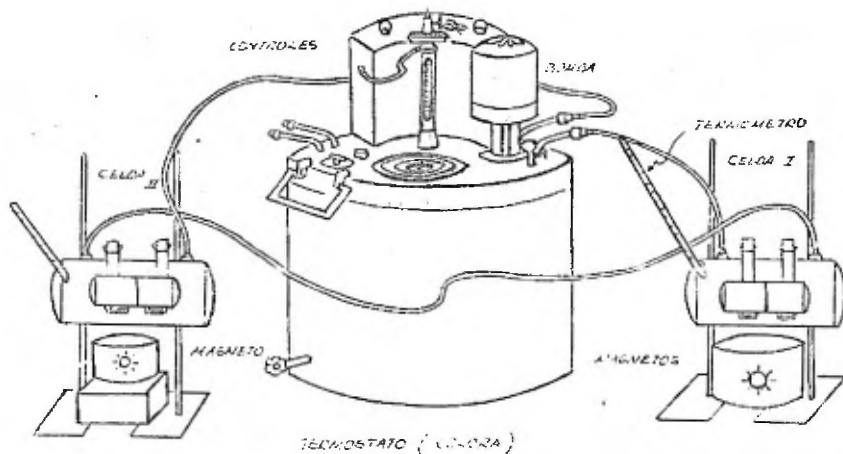


Figura No. 17

OPERACION DE LA CELDA.

El manejo de este tipo de celda es sencillo. Primeramente se procede a desgasar la membrana, haciendo pasar solución concentrada desde un compartimiento al otro por medio de una bomba de vacío.

Esta operación de desgasar la membrana porosa, elimina la oclu--sión de burbujas de aire en los poros que obstruirían de esta manera la difusión libre y por consiguiente haría variar la constante de la celda β , puesto que dicha oclusión hace variar el área de transferencia. - Una vez hecha esta operación con las dos medias celdas llenas por la solución concentrada, se procede a poner la celda a temperatura constante por medio de circulación de agua, cuya temperatura es controlada por el-termostato. La temperatura de salida del agua de la chaqueta (25°C) es - observada en el termómetro de la chaqueta. A continuación, se saca de - la media celda la solución concentrada, haciendo dos o tres lavados con la solución más diluida ó solvente puro, y por último se pone a funcio-nar la agitación con el fin de mantener uniforme la concentración en cada compartimiento y evitar la formación de la capa estacionaria que se-forma de cada lado de la membrana.

Las corridas generalmente se hicieron de alrededor de 48 horas.- El motivo por el cual se usó este tiempo de corrida, fué para permitir-cambios de concentración, apreciables en cada compartimiento.

Gordon (9-10) propone un período inicial de difusión con el obje-to de que se establezca un gradiente de concentración lineal en el dia-fragma, la duración de éste período vá de dos a tres horas, después del cual se procede a cambiar las soluciones de ambos compartimientos por - soluciones frescas. Holmes (12) asienta en su trabajo, que esta opera--

ción de quitar y poner soluciones en los compartimientos sin alterar el gradiente de concentración lineal establecido en el diafragma, es físicamente imposible; y por otro lado sus análisis demostraron que éste período de difusión es innecesario.

EFEECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACION EN EL COEFICIENTE DE DIFUSION.

Muchos autores han observado que el coeficiente de difusión se ve afectado por la velocidad de agitación. Así mismo observaron que existe una velocidad de agitación arriba de la cual, el coeficiente de difusión no se afecta.

El valor de esta velocidad mínima de agitación, depende de las características geométricas de la celda de difusión.

En el presente trabajo se utilizó una velocidad de agitación de alrededor de 100 r.p.m. y se considera que es suficientemente efectiva para eliminar al mínimo el efecto de la capa estacionaria a los lados del diafragma, y mantener una concentración constante en cada compartimiento.

CALIBRACION DE LA CELDA.

Como se dijo en los capítulos anteriores en el desarrollo de la teoría sobre las celdas de difusión con diafragma, las características de la celda tales como: volúmenes de los compartimientos (V_1 y V_2), área efectiva de transferencia (A) y longitud promedio del poro (l) son agrupados en una constante β , llamada constante de la celda:

$$B = \frac{A}{l} \left(\frac{l}{V_1} + \frac{l}{V_2} \right)$$

Cuyo valor es característico de la celda en cuestión.

Para la determinación de éste valor se procede a calibrar la celda por medio de un sistema cuyo comportamiento difusional se conoce, es decir un sistema en el cual se conoce su coeficiente de difusión como función de la concentración (Coeficiente de Difusión Integral \bar{D}).

Harned y Nuttall (44) recomiendan usar un sistema formado por una solución de cloruro de potasio KCl 0.1 N, difundiendo se a 25°C en agua; hasta que las concentraciones finales sean de 0.75 y 0.025 N respectivamente en cada compartimiento, en cuyo caso su coeficiente integral es de $1.87 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ y la constante de la celda se podrá determinar de la siguiente manera:

$$B = \frac{\ln \frac{\Delta C_1}{\Delta C_f}}{t \times 1.87 \times 10^{-5}}$$

Holmes (12) propone una ecuación para el cálculo de la constante de la celda, que es una modificación a la presentada por Barnes (ecuación 80). En ella introduce un factor (λ) que es una relación del volumen del espacio libre del diafragma al volumen de uno de los compartimientos:

$$B = \frac{\ln \frac{1-\lambda}{6} \frac{\Delta C_i}{\Delta C_f}}{t \frac{(1-\lambda)}{6}}$$

La introducción de éste factor produce una variación en-

el cálculo de la constante de la celda de la ecuación de Barnes, de alrededor de 0.14 por ciento. Como se puede observar no es una diferencia muy apreciable.

ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS.

Los sistemas trabajados (metanol-agua y acetona-agua) presentan la facilidad de análisis por métodos ópticos. El método óptico usado fué por medio de índices de refracción, utilizando un refractómetro de Abbé. La ventaja del método consiste en que se utiliza poca muestra en cada análisis, dando resultados aceptables. Las curvas de calibración (para ambos sistemas estudiados) del aparato usado son presentadas en las figuras No. 18 y No. 40.

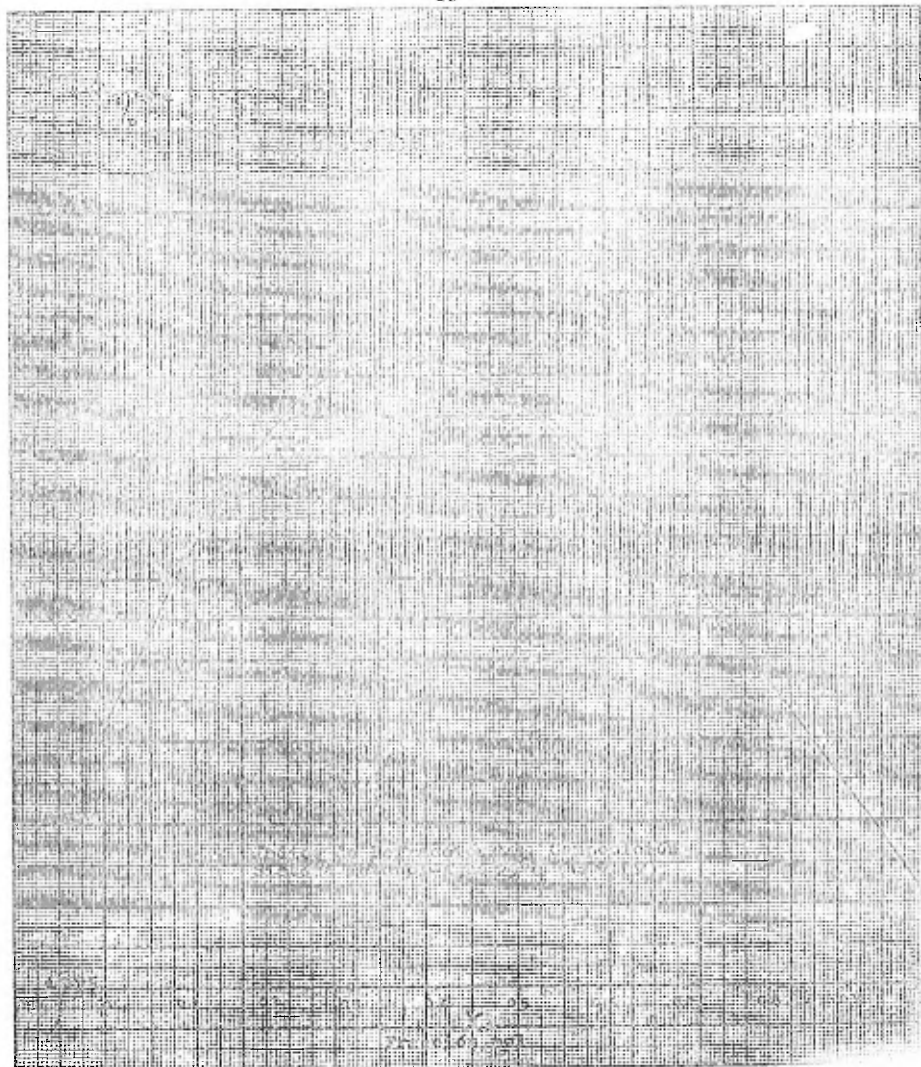
En la calibración de la celda, para el análisis de las soluciones de KCl se recurrió al método de titulación con AgNO_3 (Nitrato de Plata) usando como indicador una solución de KCrO_4 y K_2CrO_7 de acuerdo al método de Mohr.

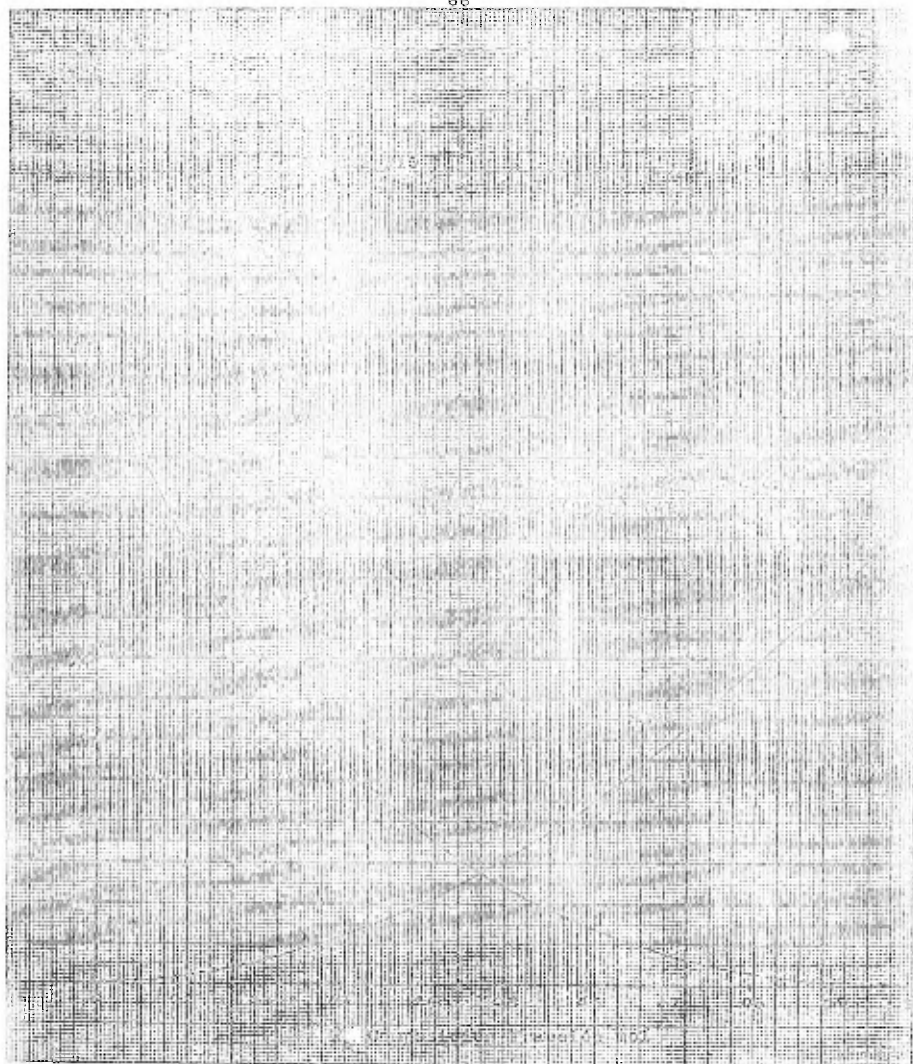
C A P I T U L O VIII

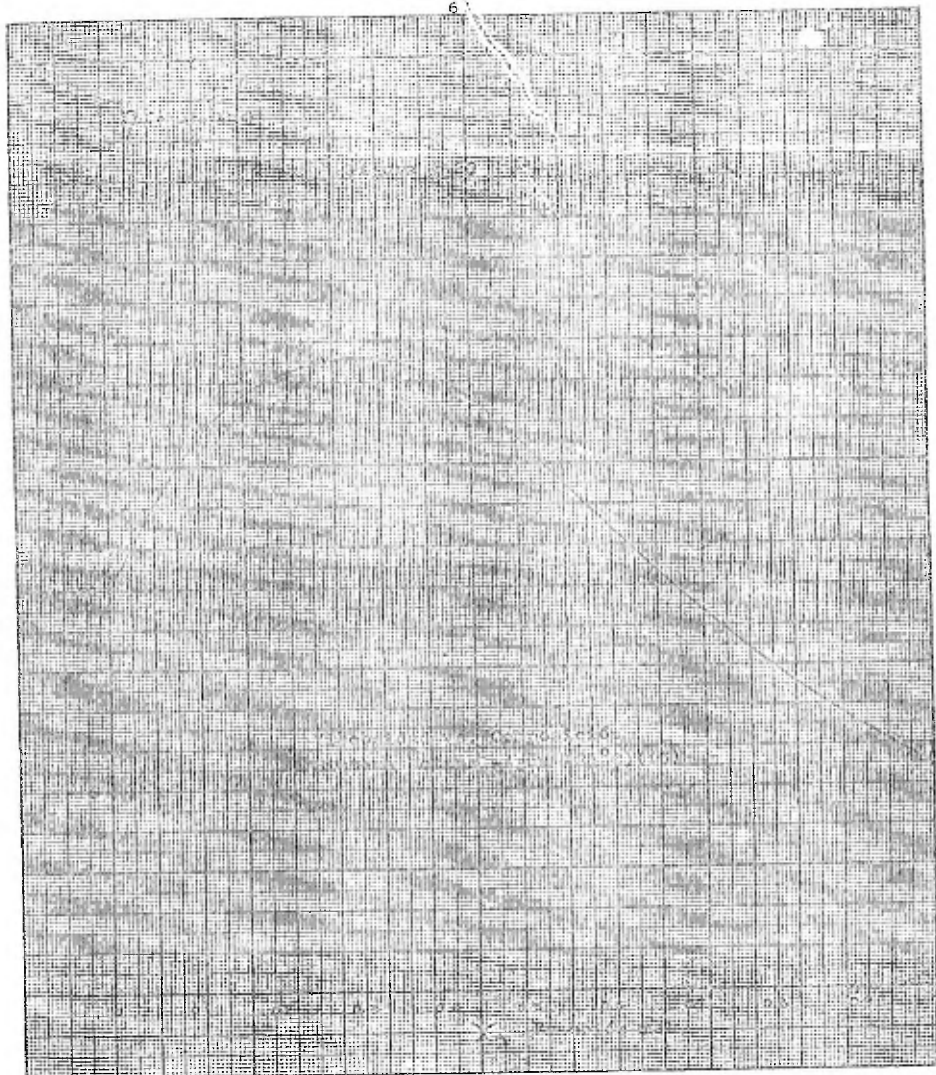
SISTEMA METANOL - AGUA.

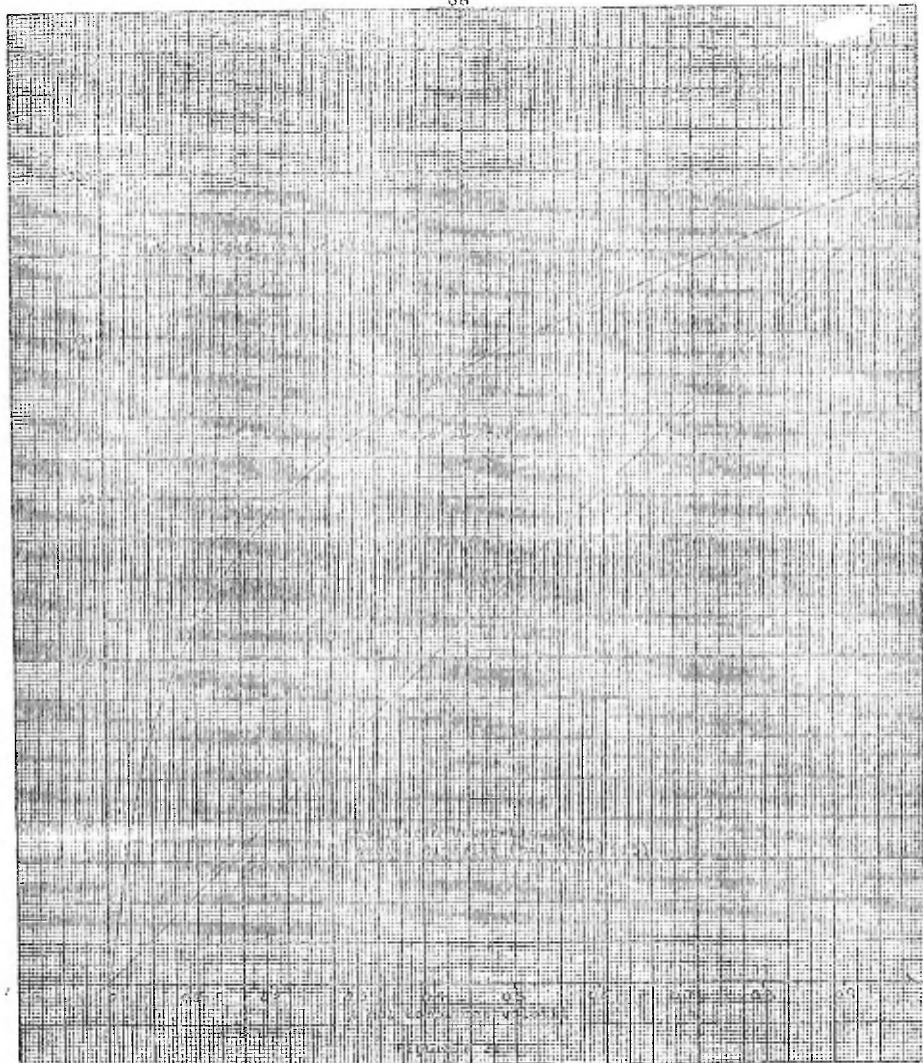
Uno de los sistemas que se investigaron fué el sistema Metanol-Agua. Para su selección se tomaron en cuenta factores tales como su frecuente presentación en los problemas de separación de componentes, y, sobre todo, la disponibilidad de información de este por lo que respecta al coeficiente de difusión. Otro factor de selección es que se puede observar, con mayor facilidad, la -- variación de D con la concentración ya que se trata de un sistema no ideal.

Las principales propiedades del sistema Metanol-Agua, tales como la variación de los índices de refracción, viscosidad, coeficiente de actividad; contra composición en por ciento mol. Así como las curvas de equilibrio vapor-líquido a una atmósfera de -- presión, se dan en las figuras No. 18 a la No. 21.









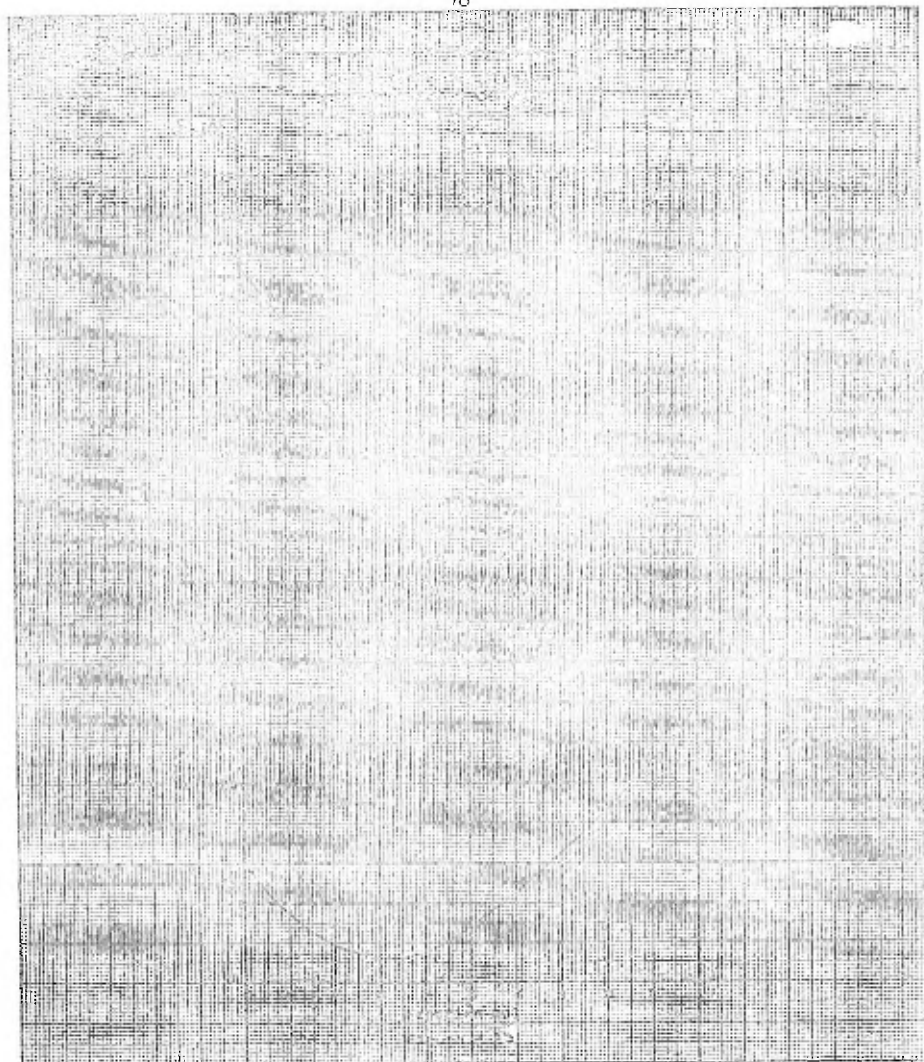
ESTUDIOS PRELIMINARES.

El sistema Metanol-Agua fué investigado por Lemonde (38) a la temperatura de 15°C. El obtuvo una variación del coeficiente con la concentración (Coeficiente de difusión diferencial) al medir el máximo desplazamiento de la luz que pasa a través del sistema difusional. Sus resultados se muestran en la Figura No. 22.

Otro autor que investigó los coeficientes de difusión de este sistema fué Kannuna (37) a la temperatura de 19.3°C., promedio de una relación entre la velocidad del sonido y los cambios de concentración con la posición y el tiempo a lo largo de la celda de difusión, considerando que D es función de concentración.

Sehemel G y Babb A. L. (39) determinaron coeficientes de difusión del mismo sistema a 27°C. Sus resultados se observan en la Figura No. 23.

Los coeficientes de difusión a dilución infinita, determinados experimentalmente se muestran junto con los calculados por medio de correlaciones empíricas en la tabla II. Para el sistema Metanol-Agua (se extrapolaron los datos experimentales de 27 a 25 - grados centigrados).



Coeficientes de Difusión a Dilución

Infinita.

Sistema Metanol-Agua (25 °C.)

Fuente	$D \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Seg.}$	
	D°_{AB}	D°_{BA}
SEHMEL Y BABB (Experimental.)	1.56	2.28
WILKE	1.737	2.73
SCHEIBEL	1.45	2.45
OTHMER Y THAKAR	1.61	2.78
SITARAMAN IBRAHIM Y KULLOOR	0.65	0.92

Tabla II.

RESULTADOS EXPERIMENTALES:

Las condiciones experimentales de operación que se tomaron tanto para la determinación de la constante, características de la celda (B), como para las corridas; fueron, temperatura de 25°C, velocidad de agitación de aproximadamente 100 rpm. y tiempo de corrida de 48 horas; como se indicó anteriormente.

En la preparación de las mezclas de Metanol-Agua se utilizaron sustancias Químicamente puras. El Metanol fué reactivo de grado analítico y el agua destilada se obtuvo del laboratorio de Ingeniería Química, posteriormente se empleo agua bidestilada.

Para la preparación de las soluciones se emplearon matraces de 100, 500 y 1000 ml. Las soluciones preparadas de esta manera se analizaron por medio de refractometría. Para lo cual se utilizó el refractómetro de Abbe.

Al final de cada corrida el siguiente paso, después de que se analizaron las soluciones, y después de determinar las concentraciones en la forma indicada; es el cálculo del coeficiente de difusión con la fórmula de Barnes (2).

$$D_{AB} = \frac{\ln \frac{\Delta C_i}{\Delta C_f}}{B \cdot t}$$

Los resultados experimentales se muestran en la tabla III. Las primeras cuatro columnas muestran las concentraciones obtenidas a partir de los índices de refracción por medio de la figura No. 16 de acuerdo al método de análisis empleado. En las primeras dos columnas se encuentran tabuladas las concentraciones ini

ciales y en las columnas tres y cuatro las concentraciones finales, en la columna número cinco las concentraciones promedio de las concentraciones finales, en la columna número seis la constante B, en la siguiente se encuentra tabulado el tiempo de cada corrida, y finalmente, el coeficiente de difusión. La constante B se determinó por lo regular cada cinco ó seis corridas. Se observó una variación apreciable más no grande, de tal forma que puede considerarse que la membrana no se deteriora en el transcurso de los experimentos.

x_1	x_2	x_3	x_4	x_x	B	$t \times 10^{-5}$	$D \times 10^5$
0.0	5.0	1.25	4.0	2.65	0.222	1.635	1.648
0.0	10.0	0.0275	0.0725	0.05	0.222	1.743	2.06
0.05	0.155	0.0575	0.138	0.0937	0.222	1.693	1.692
0.0	0.20	0.32	0.15	0.091	0.222	1.515	1.57
0.0	0.20	0.35	0.1425	0.0887	0.222	1.728	1.617
0.085	0.1425	0.10	0.135	0.1175	0.204	1.620	1.501
0.1425	0.2975	0.20	0.25	0.225	0.204	1.620	1.328
0.2075	0.305	0.23	0.29	0.2575	0.212	1.728	1.336
0.30	0.40	0.315	0.38	0.347	0.212	1.620	1.255
0.38	0.4125	0.40	0.47	0.435	0.204	1.609	1.445
0.40	0.60	0.42	0.535	0.4775	0.215	1.728	1.489
0.4625	0.59	0.4775	0.575	0.52625	0.21	0.8275	1.542
0.4925	0.60	0.5425	0.595	0.5687	0.204	1.714	2.04
0.58	0.6675	0.605	0.65	0.6275	0.21	1.675	1.723
0.60	0.69	0.6125	0.675	0.6437	0.21	1.57	1.427
0.70	0.785	0.715	0.7575	0.7362	0.21	1.692	1.952
0.70	0.785	0.7175	0.7575	0.737	0.225	1.692	1.978
0.79	0.985	0.835	0.92	0.8775	0.2	1.693	2.335
0.82	0.935	0.84	0.8925	0.8662	0.22	1.693	21.
0.885	0.985	0.9075	0.95	0.9287	0.21	1.728	2.358
0.90	1.00	0.9075	0.95	0.9287	0.212	1.728	2.335

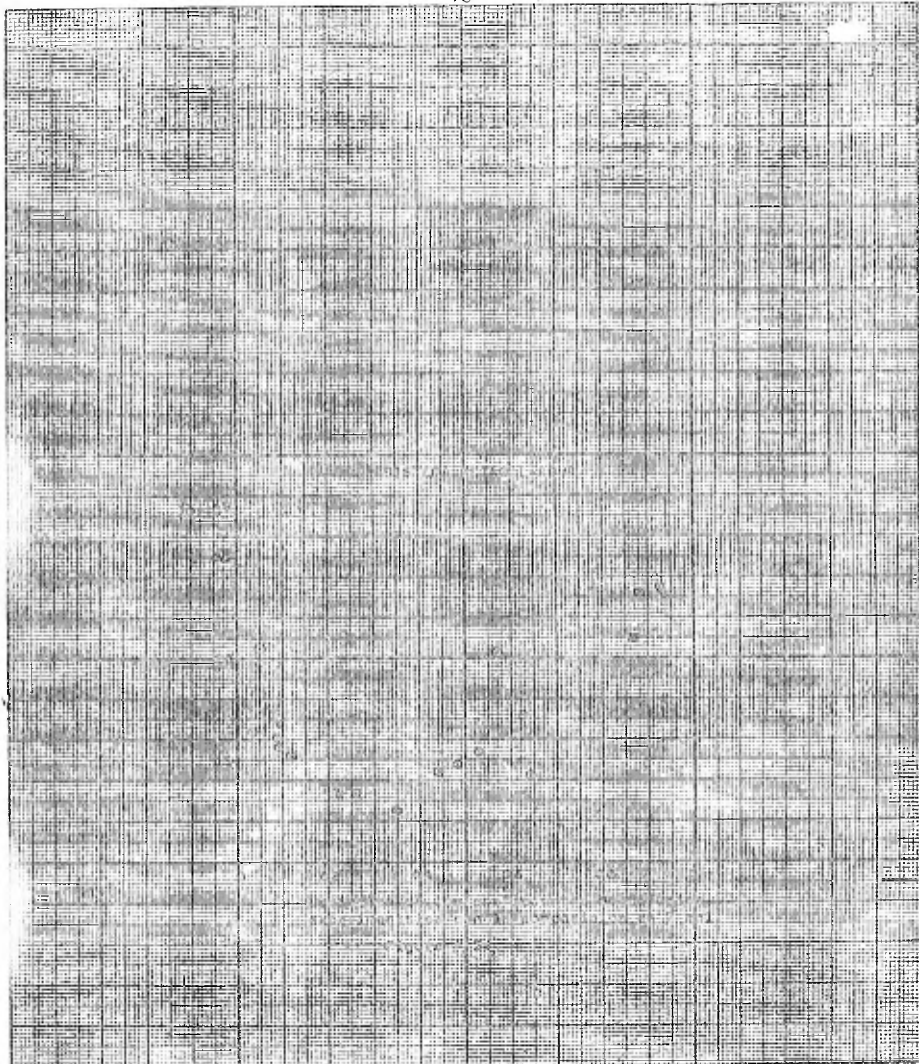
Tabla III

Coeficiente de Difusión, Sistema Metanol-Agua a 25°C.

Método de la Celda de Difusión con Diafragma.

En la figura No. 24 se muestra la variación de los coeficientes de difusión con la concentración.

Los puntos de la tendencia general se consideran errores experimentales. Se observa que se investigaron sólo determinadas regiones de concentración, debido a que las gráficas de los índices de refracción, contienen regiones donde varia este imperceptiblemente con la composición. Figura No. 18 En ciertas regiones -- existen además, dos lecturas de concentración para un mismo índice de refracción dando lugar a posibles errores debidos a su interpretación.



COMPARACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES:

Para la comparación de los coeficientes de difusión, obtenidos experimentalmente, con los resultantes por medio de las correlaciones empíricas, es necesario el conocimiento del llamado factor termodinámico para el sistema Metanol-Agua, dicho factor, no se encuentra en la literatura por lo que fué necesario determinarlo a la temperatura 25°C., mediante el siguiente sistema de cálculo.

El sistema Metanol-Agua es, en principio, una mezcla de líquido no ideal, y el término introducido como factor de desviación de dicha idealidad, se define como la propiedad termodinámica llamada coeficiente de actividad. Los coeficientes de actividad son funciones especiales de la concentración y la ecuación termodinámica fundamental que relaciona los coeficientes de actividad con las fracciones de composición; es la relación de Gibbs-Duhem (40).

$$X_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_1} \right)_{TP} + X_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_2} \right)_{TP} + \dots = 0 \dots \dots \dots (86)$$

Para las mezclas binarias, las derivaciones parciales $\partial X_1 = - \partial X_2$, de tal manera que :

$$X_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial X_1} \right) = X_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial X_2} \right) \dots \dots \dots (87)$$

Estas ecuaciones relacionan las pendientes de las curvas de los coeficientes de actividad contra concentración y proporcio

nan un procedimiento inmediato para verificar datos experimentales. Pero es conveniente utilizar formas integradas para estas ecuaciones diferenciales.

Una solución integrada muy útil de la ecuación (87), es la ecuación derivada por Van Laar de un estudio termodinámico.

Carlson y Colburn (41) demostraron que los datos correspondientes a la mayoría de los sistemas binarios están de acuerdo con las ecuaciones de Van Laar (como es el sistema Metanol-Agua), estas son:

$$\log \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left(1 + \frac{A_{12} x_1}{A_{21} x_2}\right)^2} \dots\dots\dots (88)$$

$$\log \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left(1 + \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1}\right)^2} \dots\dots\dots (89)$$

Las constantes A_{12} t A_{21} son los valores extremos de los coeficientes de actividad, es decir:

$$\text{Si } x_1 = 0, \log \gamma_1 = A_{12} \text{ y } \log \gamma_2 = 0$$

$$\text{Si } x_2 = 0, \log \gamma_1 = 0 \text{ y } \log \gamma_2 = A_{21}$$

El cálculo de las constantes se hace partiendo de datos experimentales, tales como de equilibrio para el sistema (Figura No. 21), y a la temperatura (25°C) que nos interesa; ya han sido evaluados (38) siendo sus valores :

$$A_{12} = 0.25$$

$$A_{21} = 0.20$$

Con éstos valores el cálculo de los coeficientes de actividad es inmediato, utilizando las ecuaciones (88) y (89)

En la tabla IV se encuentran recopilados los valores - - calculados para el coeficiente de actividad en función de la fracción de Metanol en el líquido (X_1), y en la figura No. 25 se encuentran graficados.

X_A	γ_1
0.0	1.7795
0.025	1.717
0.005	1.66
0.1	1.559
0.2	1.397
0.30	1.276
0.4	1.187
0.5	1.12
0.6	1.072
0.7	1.038
0.8	1.016
0.9	1.0037
1.0	1.0

Tabla IV



El siguiente paso consiste en graficar el $\ln \gamma_1$ contra $\ln X_1$ como se muestra en la figura No. 26, y, partiendo de ésto, -- calcular:

$\frac{\ln \gamma_1}{\ln X_1}$, lo cual puede hacerse empleando un método de computa--

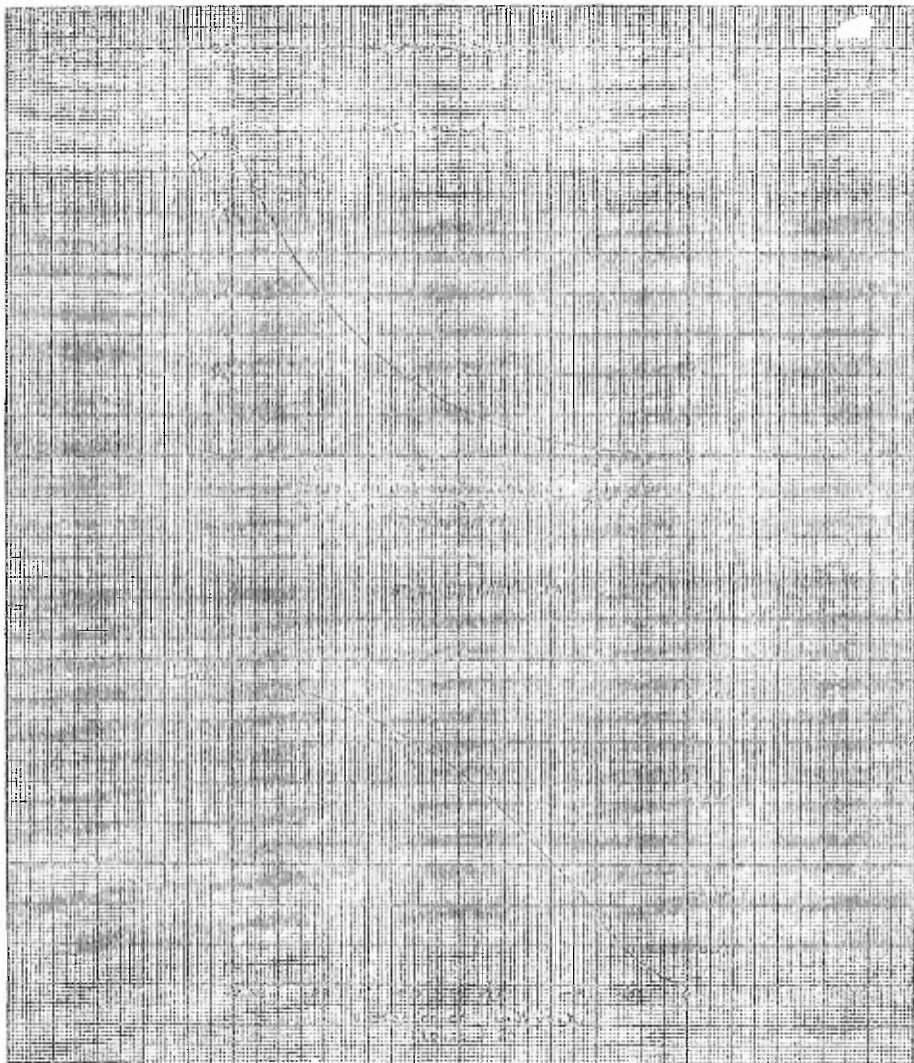
ción, en éste caso se hizo por medio de una máquina calculadora-- logrando bastante exactitud; los resultados de éstas pendientes-- están graficados en la figura No. 27.

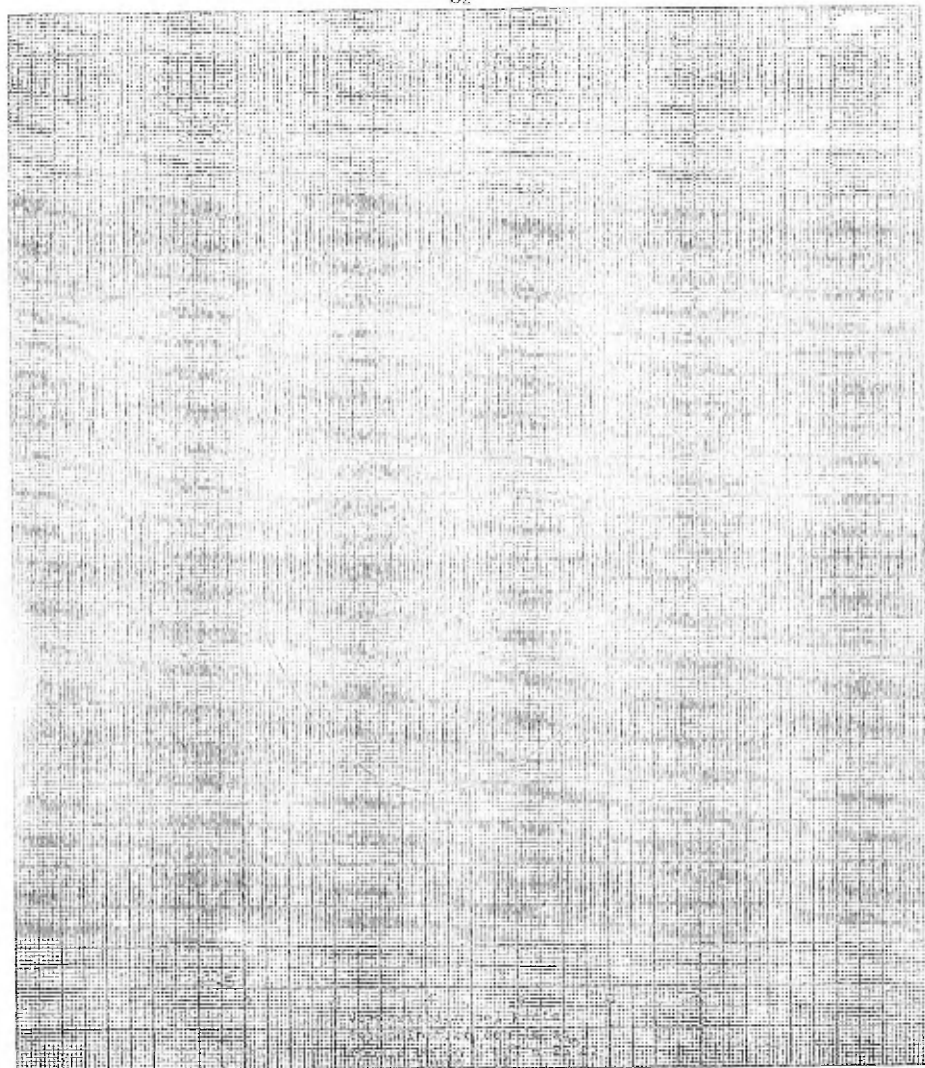
El factor termodinámico $\frac{\ln \gamma_1}{\ln X_1}$ resulta de sumar la unidad a la pendiente $\frac{\ln \gamma_1}{\ln X_1}$, su variación con la composición se observa en la figura No. 28.

El factor termodinámico se emplea en las correlaciones; -- que permiten el cálculo de coeficiente de difusión para comparar lo con los resultados experimentales. Las principales correlaciones empíricas que nos dá la variación de coeficiente de difusión con la composición son las presentadas por Vignes (33), Wilke -- (34) y Cullinan (19) como se vió en el capítulo IV. Esta comparación se observa en las figuras No. 29 a No. 31 para los sistemas-- Metanol-Agua.

La comparación de los resultados experimentales de éste -- trabajo, con los experimentales obtenidos por Schmel y Babb (39) se observa en la figura No. 32

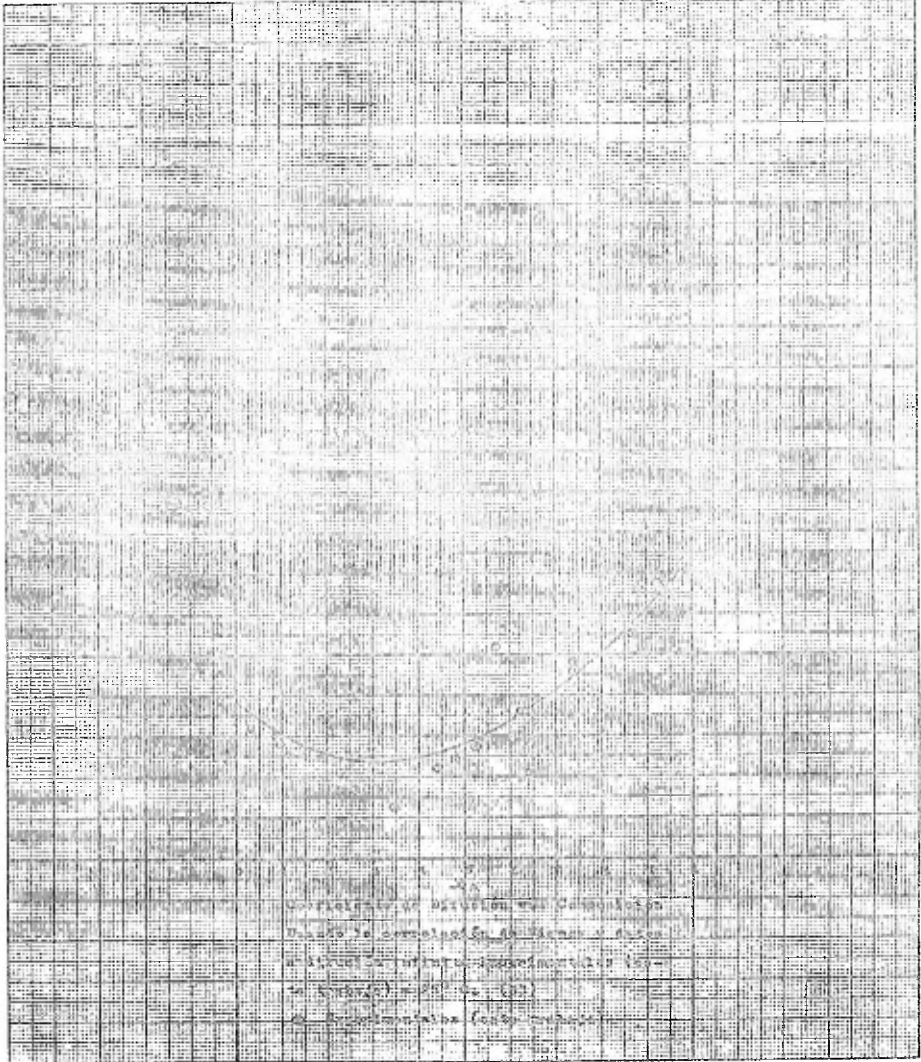
Los coeficientes de difusión a dilución infinita experi-- mentales (éste trabajo), junto con los experimentales de Schmel y Barbé (39) y los calculados por medio de las correlaciones empíricas, se encuentran tabulados para su comparación en la tabla V.



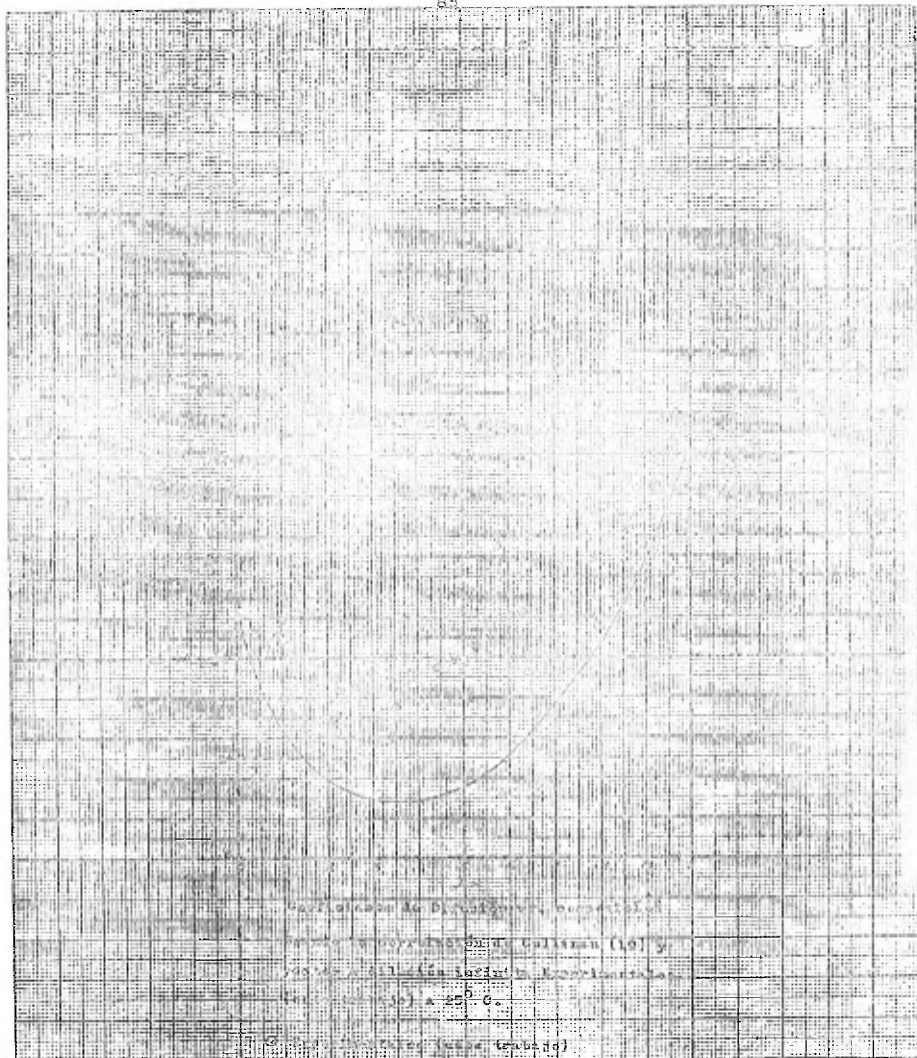


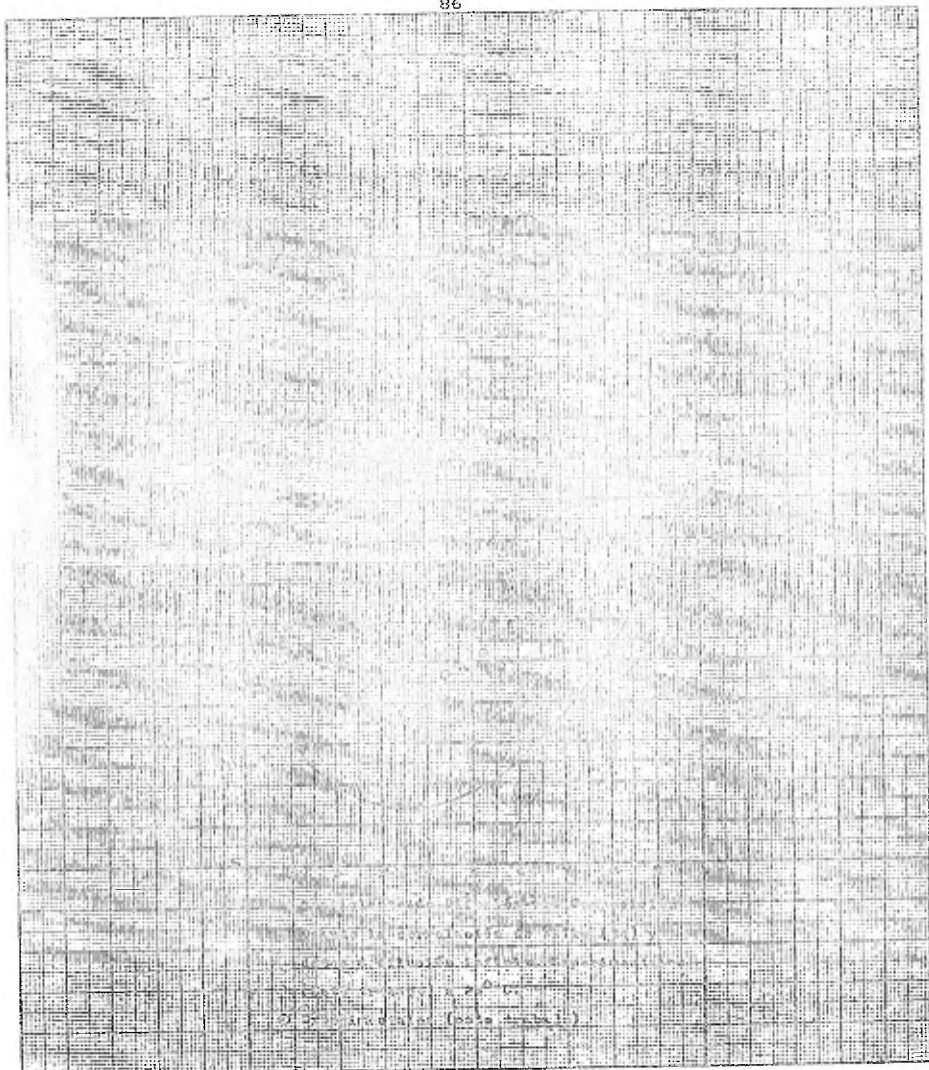
C O N C L U S I O N E S

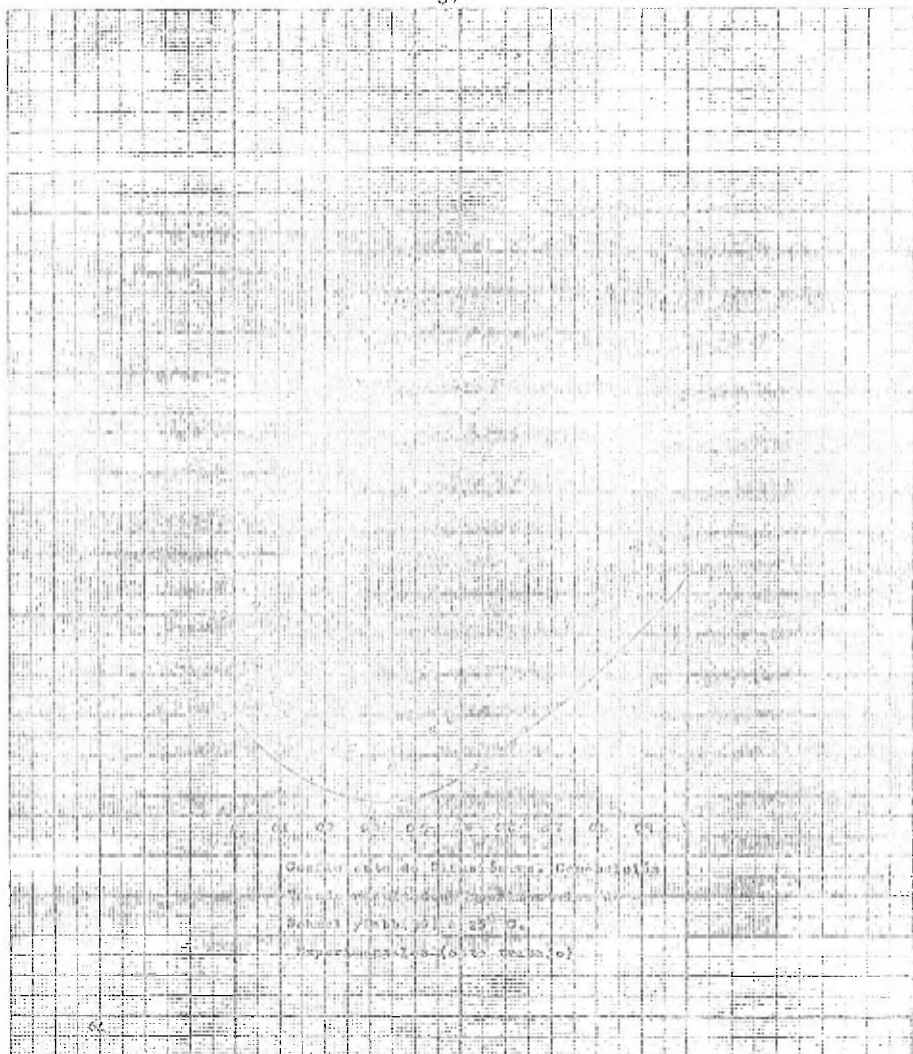
- 1.- Haciendo una comparación de los valores calculados por medio de las correlaciones empíricas con los observados (Experimentales y éste trabajo), se concluye que para el sistema Metanol-Agua, la correlación de Wilke es la que mejor se apega a los resultados experimentales; para el coeficiente de difusión a dilución infinita; Metanol-Agua. Para Agua-Metanol la mejor es la de Scheibel, como se vé en la tabla V.
- 2.- La correlación que describe la variación del coeficiente de difusión con la composición en forma satisfactoria para el sistema Metanol-Agua; es la de Vignes (33) usando valores del coeficiente de difusión a dilución infinita, obtenidos en éste trabajo.
- 3.- La correlación de Vignes puede usarse como ecuación de Ingeniería, para el cálculo de coeficientes de difusión en sistemas que presentan una desviación similar al sistema Metanol-Agua (NO ideal).
- 4.- La técnica experimental (celda con diafragma) en el presente trabajo, para la determinación de coeficientes de difusión, reproduce los coeficientes de difusión satisfactoriamente, por lo que puede emplearse para la determinación de éstos en sistemas similares (No ideales).



Complete description was contained in
 the file contained in the file of the
 a letter to the Department of the
 in 1950 (10-28-50)
 at the Department of the







Coeficientes de Difusión a Dilución Infinita

Sistema Metanol-Agua (25°C)

Fuente :	$D \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{seg.}$	
	D_{AB}^0	D_{BA}^0
SEHMEL Y BABB (Experimental)	1.445	2.17
WILKE	1.737	2.73
SCHEIBEL	1.45	2.45
OTHMER Y THAKAR	1.61	2.78
STTARAMAN, IBRAHIM Y KULOOR	0.65	0.92
Experimental (Este trabajo)	1.76	2.5

Tabla V.

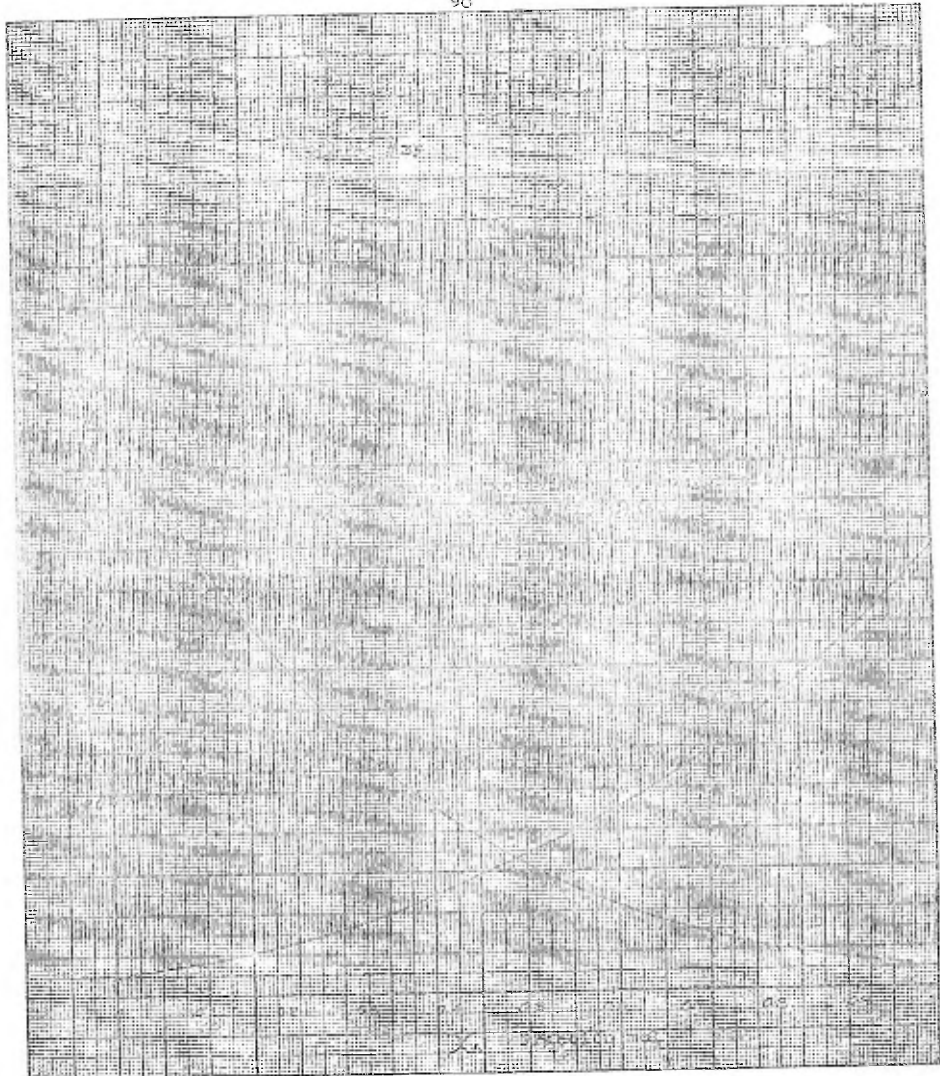
C A P I T U L O IX

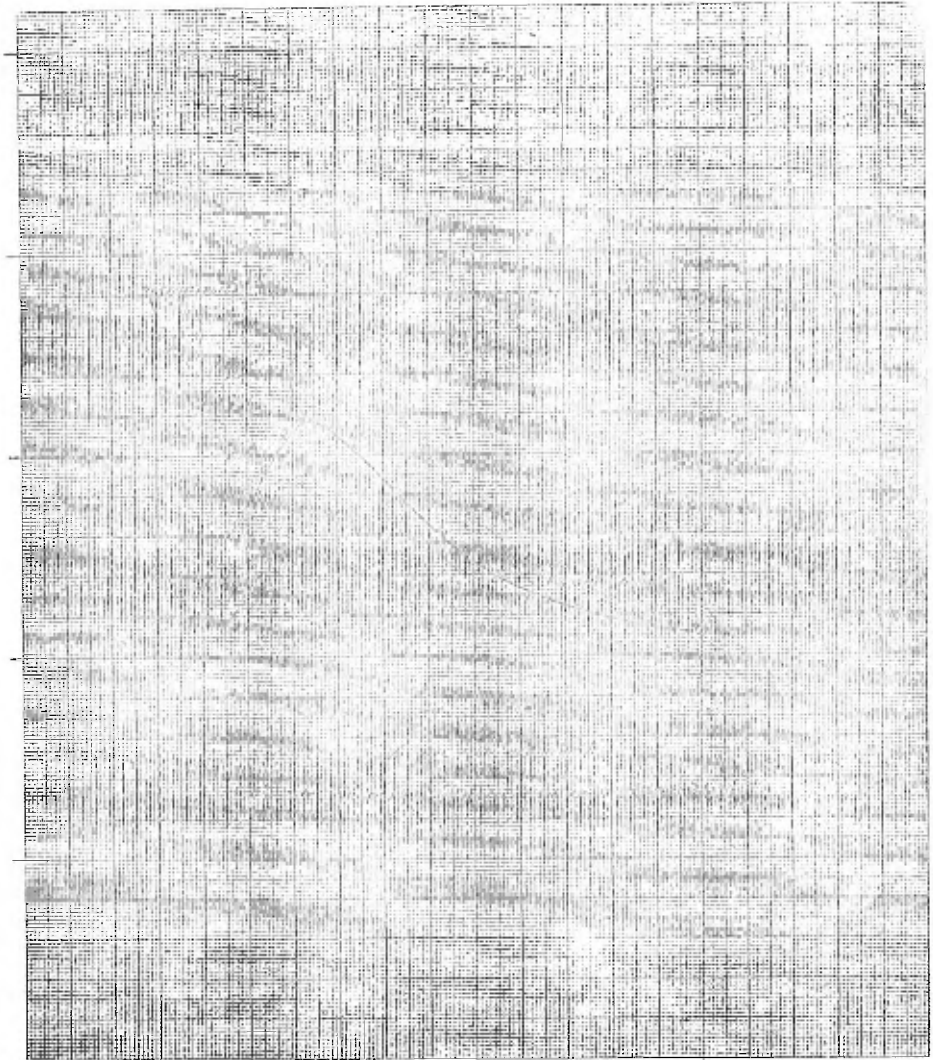
SISTEMA ACETONA-AGUA. PROPIEDADES FÍSICAS.

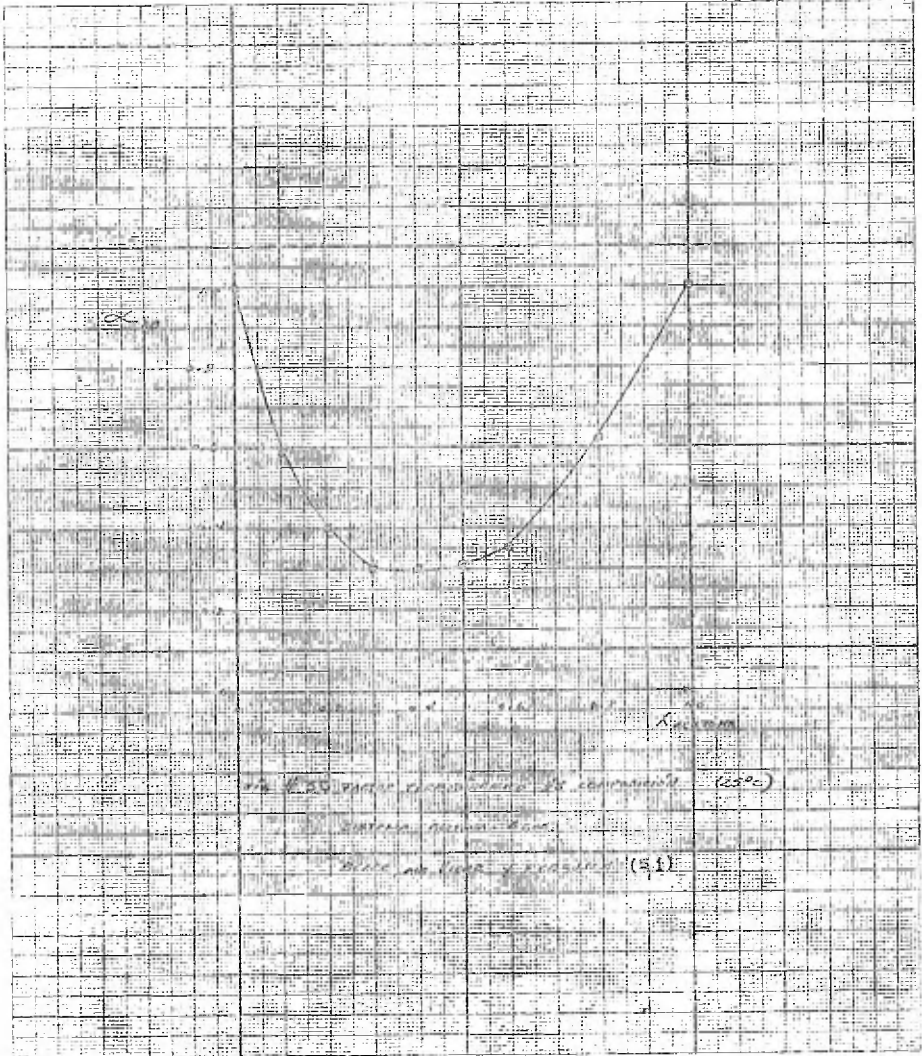
Para el estudio de la variación del coeficiente de difusión con la composición por medio del método de la celda con diafragma, se escogió el sistema acetona-agua, debido principalmente a que el comportamiento de sus propiedades físicas, está ampliamente definido por el gran número de investigaciones reportadas en la literatura (4), (22), (23) y (43) que sobre este sistema se han hecho, y - de esta manera se puede hacer un estudio comparativo de los obtenidos en el presente trabajo.

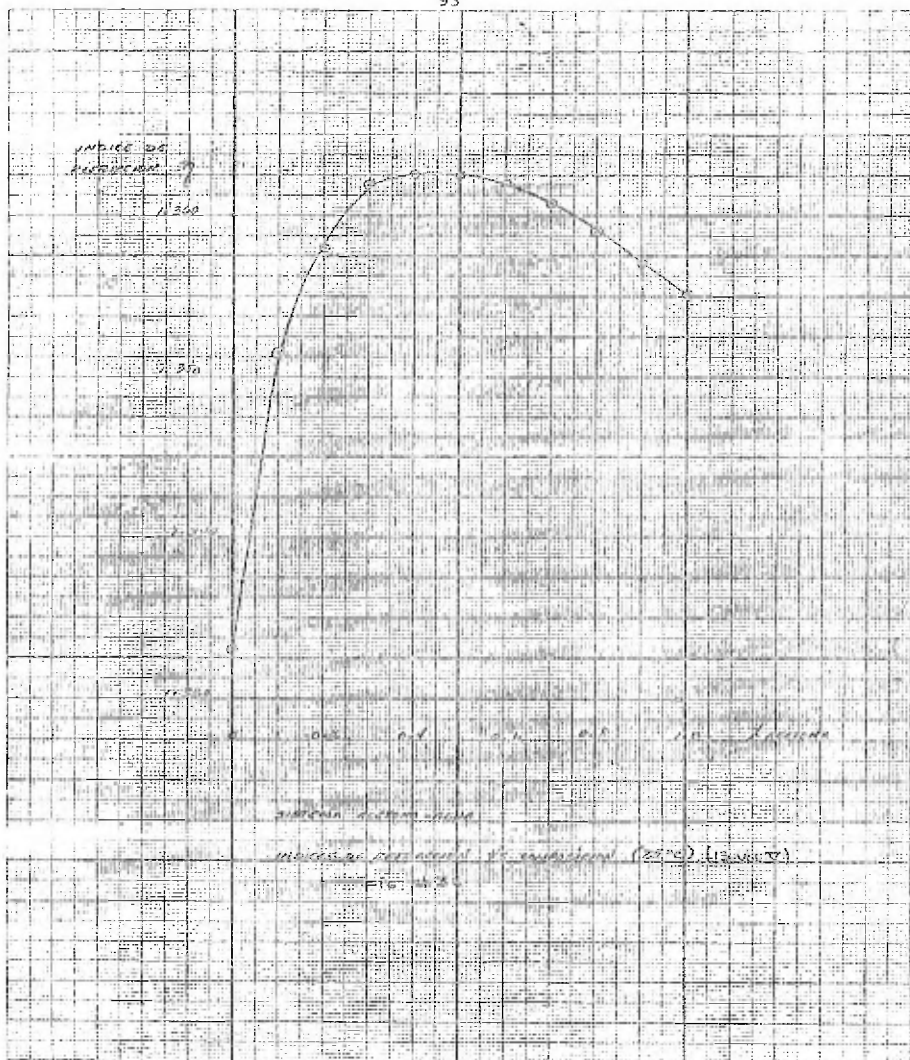
La variación de las principales propiedades físicas con la composición, utilizadas en el presente trabajo, se dan en las figuras de la 33 a la 37, tales como coeficientes de actividad, factor termodinámico, índices de refracción, viscosidad y densidad relativa.

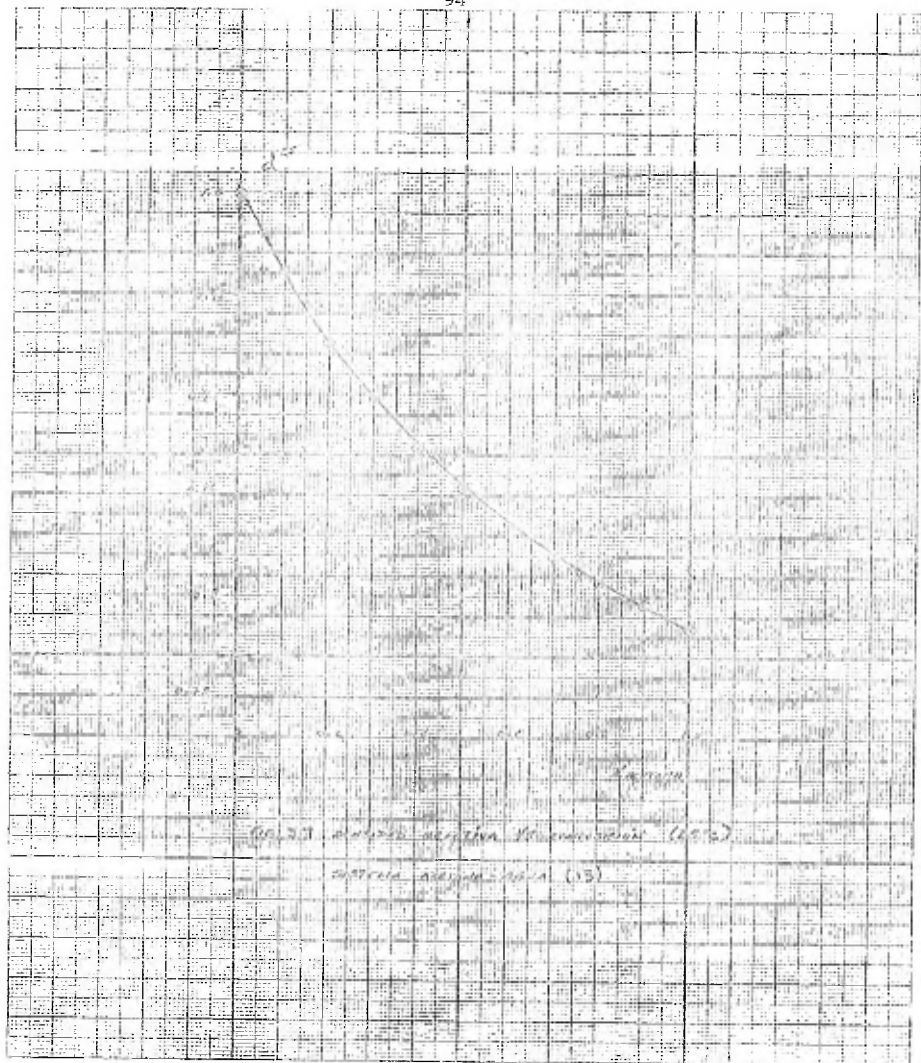
La variación del coeficiente de difusión para este sistema a 25°C, fué estudiada por Vignes (33) y Anderson Hall y Babb (1) - y sus resultados se reportan en las figuras 38 y 39. Así mismo los coeficientes de difusión a dilución infinita, obtenidos experimentalmente ó por medio de correlaciones empíricas, se reportan en la tabla VI.











ESTUDIOS PRELIMINARES:

Los coeficientes de difusión a dilución infinita obtenidos, experimentalmente ó por medio de correlaciones empíricas se observan en la tabla No. VI.

Coeficientes de Difusión a Dilución Infinita.

Sistema Acetona-Agua (25 °C)

Fuente :	$D \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{seg.}$	
	D°_{AB}	D°_{BA}
ANDERSON, HALL Y BABB	1.292	5.16
WILKE Y CHANG	1.280	3.95
SCHEIBEL	1.20	5.43
OTHMER Y THAKAR	1.190	3.610

T a b l a VI

La variación del coeficiente de difusión con la composición para el sistema Acetona-Agua fué determinada por Vignes, - (33), en la figura No. 38 se muestran sus resultados experimentales. Otros autores que estudiaron el comportamiento de éste - sistema a 25 °C. fueron Anderson, Hall y Babb (1), figura No.39.

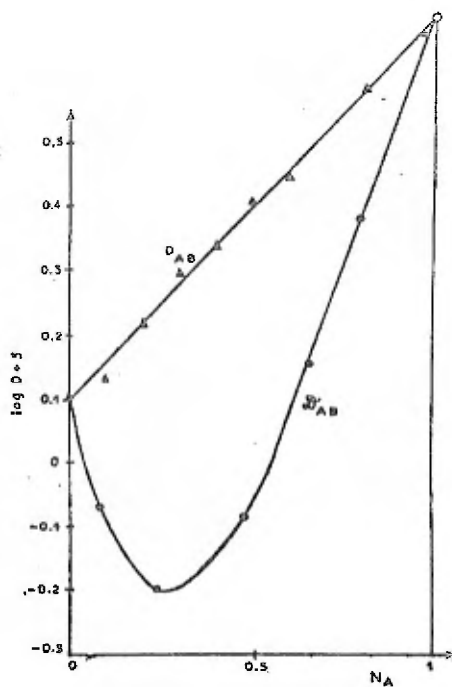
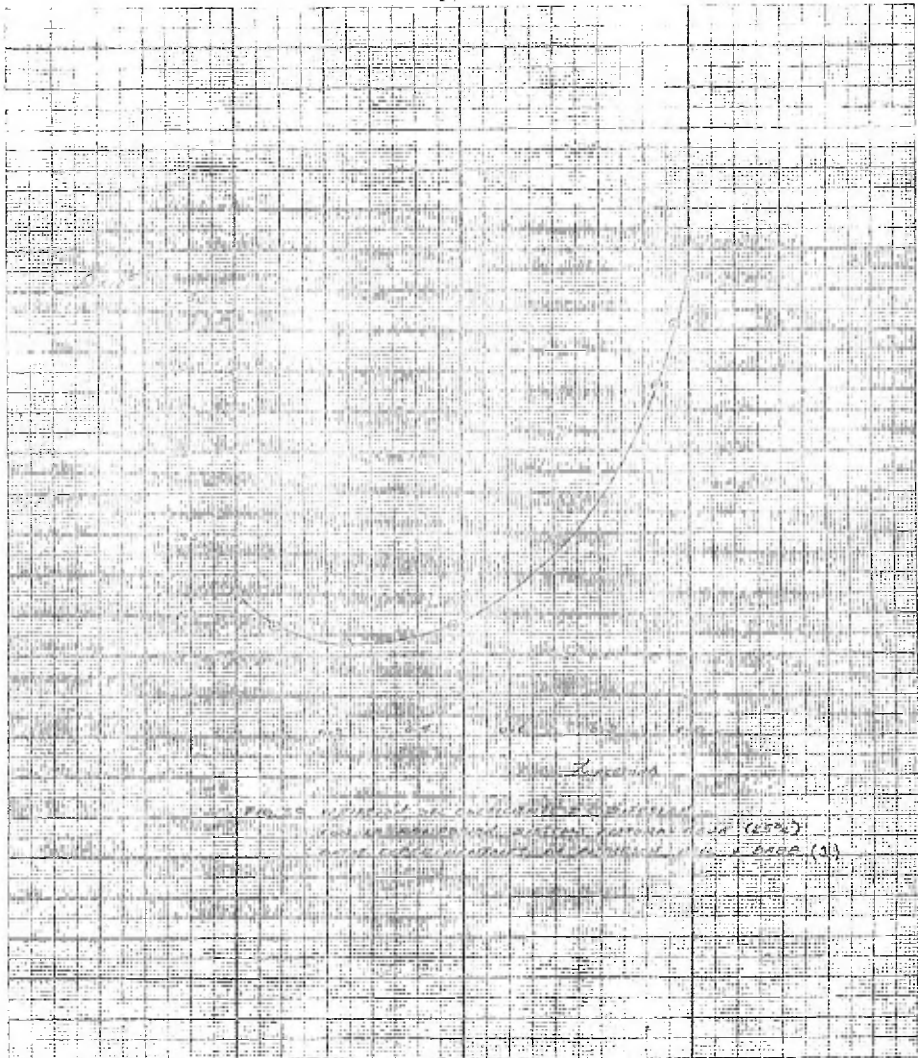


Figura No. 38

Sistema Acetona-Agua.

Datos experimentales de coeficientes de difusión composición, presentados por Vignes (33).



CONDICIONES EXPERIMENTALES Y RESULTADOS:

La operación de la celda de difusión utilizada en el presente trabajo es de gran sencillez. El manejo de las soluciones hacia adentro y hacia afuera de los compartimientos de la celda, evita el flujo de "bultos" a través del diafragma, disminuyendo errores en el cálculo del material transferido por la membrana.

La circulación del baño a través de la chaqueta que envuelve a la celda de difusión, asegura, al menos a estas condiciones de operación, mantener una temperatura constante (25°C) en la celda.

El tipo de agitación utilizado, evitó cualquier dato físico en las paredes del diafragma. La variación que presentó la constante de la celda (B), a lo largo de los experimentos fué de alrededor de un 9.5% de desviación promedio (Tabla VII). La velocidad de agitación fué aproximadamente 100 r.p.m.

Cabe hacer notar que de las dos celdas utilizadas en el trabajo la II se construyó con un diafragma comercial de porosidad " fina ", el cual presenta un diámetro promedio de poro, mucho mayor de las 15 micros con que se construyó la celda I, y debido a las características moléculares de los sistemas analizados, es decir sus dimensiones moleculares, se presentó el problema de flujo de " bulto " en el diafragma, ocasionado por pequeñas diferencias de presión en los compartimientos a los lados del diafragma. Debido a ésto el manejo de las soluciones en las operaciones de extracción y llenado, requirieron de sumo cuidado.

Disponiendo de técnicas de análisis más exactas y adecuadas el método de la celda de diafragma, asegura gran precisión en el estudio de la variación del coeficiente de difusión con la concentración.

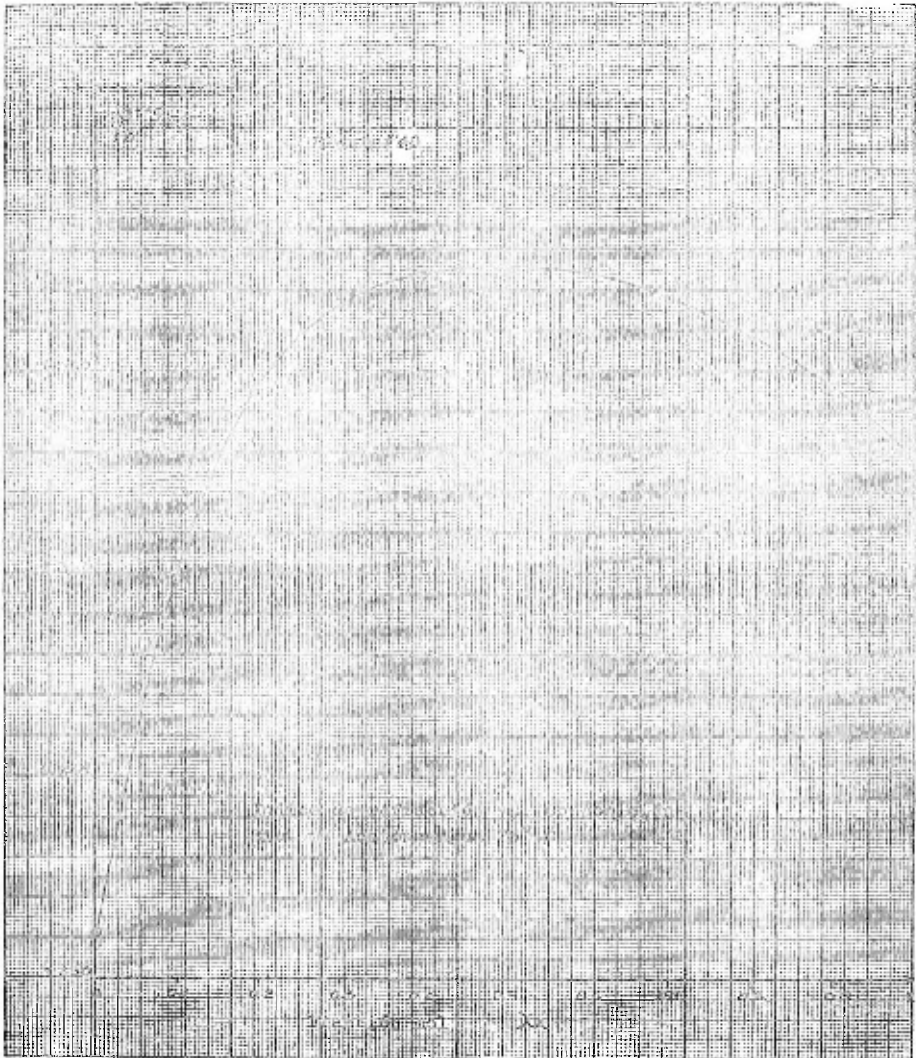
El método de análisis por índices de refracción, utilizado en el presente trabajo, debido a la naturaleza de la variación -- del índice de refracción con la concentración, impide que en una zona de concentraciones (Por ejemplo para el sistema Acetona-Agua de fracciones mol de 0.4 a 0.65, figura No. 40) sea prácticamente imposible seguir la variación del coeficiente de difusión con la concentración.

PREPARACION DE LAS SOLUCIONES:

En la preparación de las mezclas binarias se utilizaron materias químicamente puras y en el caso de la Acetona, se usó material de grado analítico. Para el agua se tuvo de dos fuentes, inicialmente agua destilada obtenida en el laboratorio de Ingeniería de ésta Facultad, y posteriormente se trabajó con agua de mejor calidad, producto de una Bidestilación.

La preparación de las soluciones fué por medio de aforos -- en matraces de 100, 500 y 1000 ml.. Las soluciones así preparadas fueron analizadas por medio de refractometría.

El refractómetro utilizado fué del tipo de Abbe, haciendo una calibración del mismo para el sistema Acetona-Agua (Figura - No. 40).



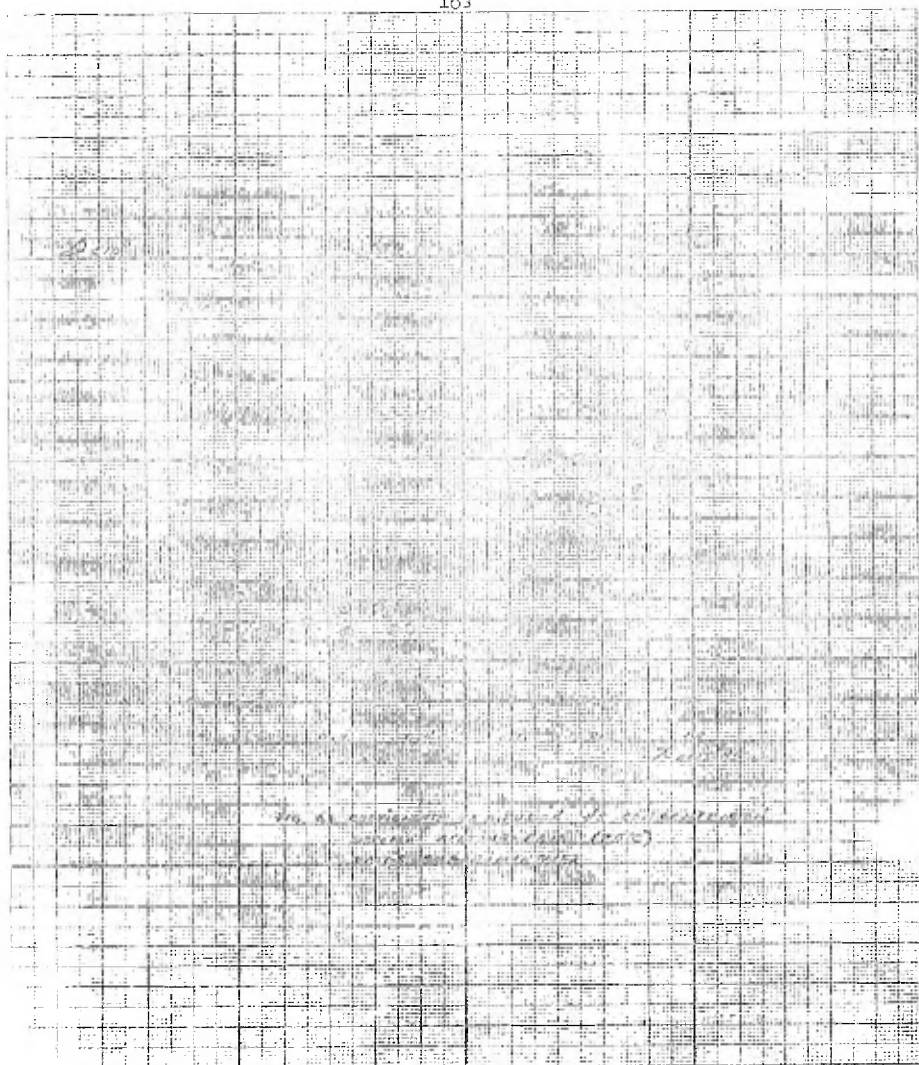
Los resultados experimentales obtenidos para el sistema Acetona-Agua, son mostrados en la tabla VII. Las primeras cuatro columnas muestran las concentraciones obtenidas a partir de los índices de refracción por medio de la curva de calibración, figura No. 40, de acuerdo al método de análisis empleado. En las dos primeras están las concentraciones iniciales, en las tres y cuatro las finales y en la columna cinco las concentraciones promedio de las - concentraciones finales. En la columna número seis la constante - de la celda, en la siguiente el tiempo de la corrida y por último el coeficiente de difusión.

Los datos experimentales obtenidos (Tabla VII) se utilizaron para construir la gráfica de la figura No. 41.

Coeficientes de Difusión, Sistema Acetona-Agua a
25 °C. Método de la Celda de Difusión con Diafragma.

x_1	x_2	x_3	$-x_4$	x^x	B	$t \times 10^{-5}$	$D \times 10^5$
0.0	0.1	0.015	0.0875	0.05125	0.022	1.728	0.85
0.1	0.1925	0.115	0.180	0.1475	0.22	1.62	0.983
0.19	0.295	0.205	0.275	0.235	0.2	1.707	1.18
0.19	0.295	0.2025	0.275	0.240	0.2235	1.707	0.882
0.3025	0.380	0.315	0.370	0.3425	0.2235	1.656	0.928
0.32	0.365	0.325	0.355	0.330	0.2235	1.656	1.10
0.355	0.40	0.3625	0.394	0.378	0.22	1.725	0.91
0.60	0.71	0.6175	0.6825	0.640	0.20	1.620	1.62
0.62	0.7525	0.6425	0.715	0.678	0.20	1.68	1.80
0.62	0.7525	0.650	0.710	0.68	0.2235	1.68	2.12
0.69	0.83	0.745	0.81	0.7775	0.20	1.692	2.25
0.735	0.7775	0.740	0.765	0.7525	0.2235	0.792	3.0
0.7875	0.8525	0.800	0.810	0.815	0.20	1.71	2.26
0.810	0.765	0.770	0.7875	0.778	0.20	1.692	2.78
0.810	0.765	0.770	0.7875	0.778	0.2235	1.692	2.5
0.86	0.92	0.895	0.875	0.885	0.2	1.728	3.17
0.86	0.92	0.8925	0.870	0.881	0.2235	1.728	2.56
0.74	0.86	0.77	0.830	0.80	0.2235	1.632	1.905
0.92	0.9625	0.925	0.9375	0.931	0.2	1.728	3.54
0.92	0.9625	0.925	0.9375	0.931	0.2235	1.728	3.16

Tabla VII.



COMPARACION DE RESULTADOS:

El estudio de la variación de coeficientes de difusión con la concentración, realizado sobre estos sistemas binarios de líquidos por medio de determinaciones de los coeficientes de difusión, en el estado estacionario, dá buenos resultados.

Como se ha citado en el desarrollo del presente trabajo, A. Vignes (33) es uno de los investigadores que ha estudiado con mayor éxito la variación del coeficiente de difusión con la concentración. Este autor en su trabajo publicado en el I.E.C. Fundamentales (33) reporta resultados obtenidos para el sistema Acetona Agua, figura No. 38. Para éste tipo de soluciones no ideales, éste mismo autor propone una correlación empírica, tratada en el Capítulo IV, la cual aplicada al sistema Acetona-Agua, es comparada con los resultados obtenidos. Figura No. 42.

Confrontaciones semejantes se hacen con otras dos correlaciones empíricas, también presentadas en el Capítulo IV, propuestas por Wilke y Cullinan (34) y (19) respectivamente, y que son propiamente correcciones a la propuesta por Vignes (33), en las cuales estos autores introducen, por medio de razonamientos lógicos, el efecto de la viscosidad en los procesos difusionales. Estas confrontaciones son presentadas en las figuras No. 43 y No.44

C O N C L U S I O N E S

Los datos obtenidos a dilución infinita se comparan con -- los reportados en la literatura y con los obtenidos usando las diferentes correlaciones empíricas. Tabla VIII.

De la tabla VIII se observa que los datos que más se acercan a los obtenidos experimentalmente en éste trabajo, son los de Wilke y Chang, para ambos extremos.

Usando los datos experimentales a dilución infinita obtenidos se trazó la variación del coeficiente de difusión con la concentración usando las diferentes correlaciones (figura 42, 43 y 44) y comparandolas con las obtenidas en este trabajo, concluimos que la correlación de Vignes, es la que más se ajusta a nuestros datos experimentales.

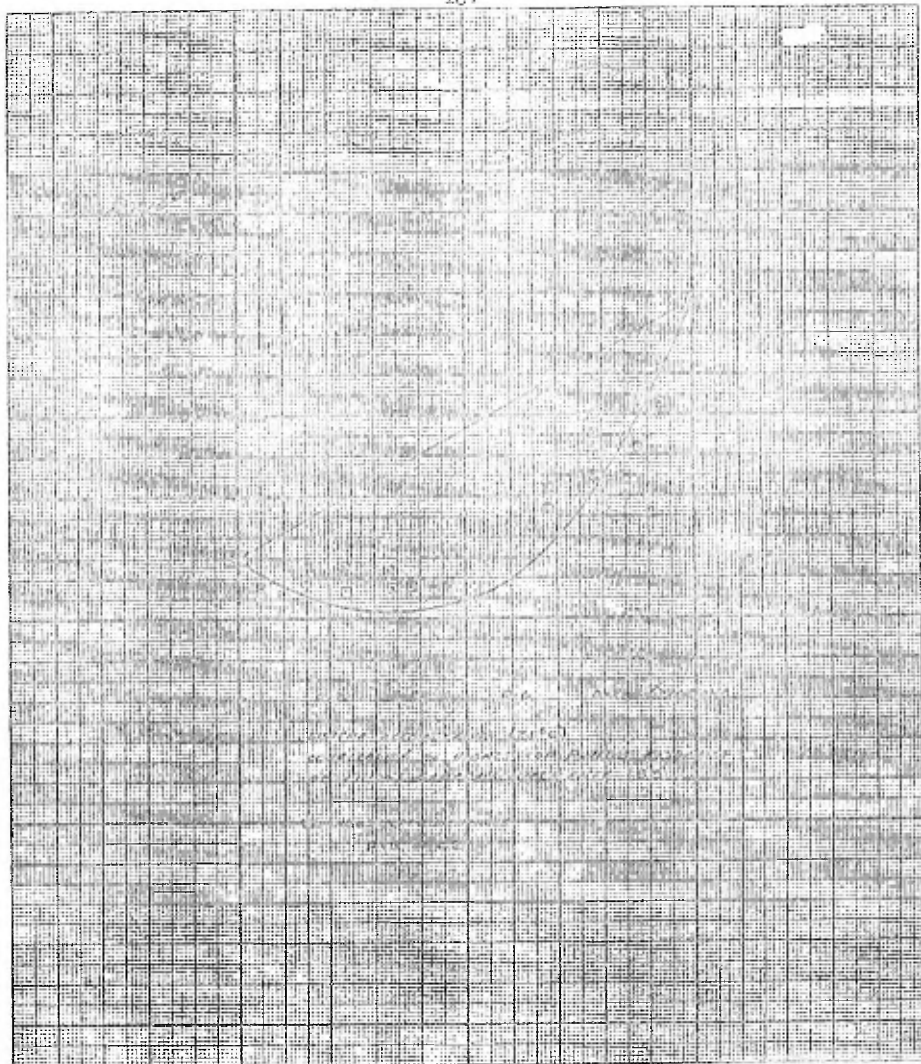
Por último se presenta una comparación con los datos experimentales obtenidos por Anderson, Hall y Babb, en donde se puede observar que los datos experimentales obtenidos en el presente -- trabajo se ajustan satisfactoriamente.

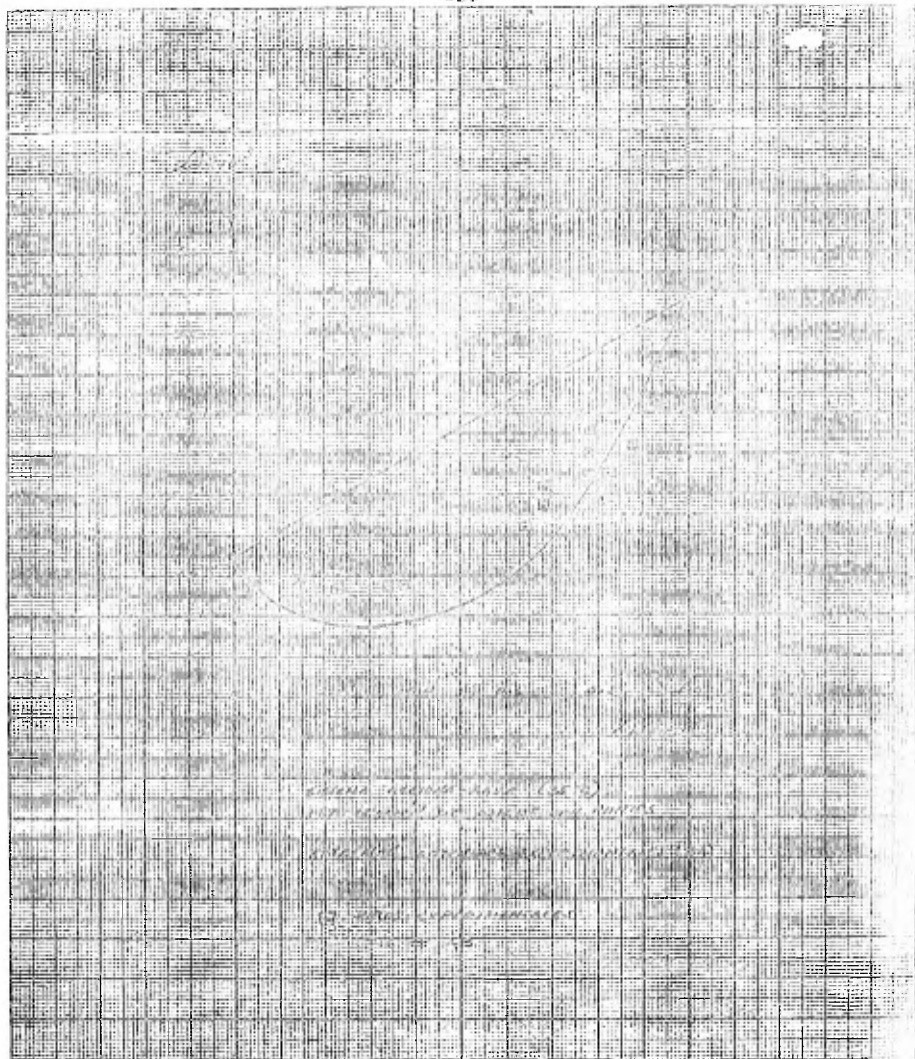
De lo anterior, se observa que la correlación de Wilke y - Chang puede emplearse en forma confiable para predecir coeficien--tes de difusión a dilución infinita; para el sistema Acetona-Agua y sistemas de comportamiento similar.

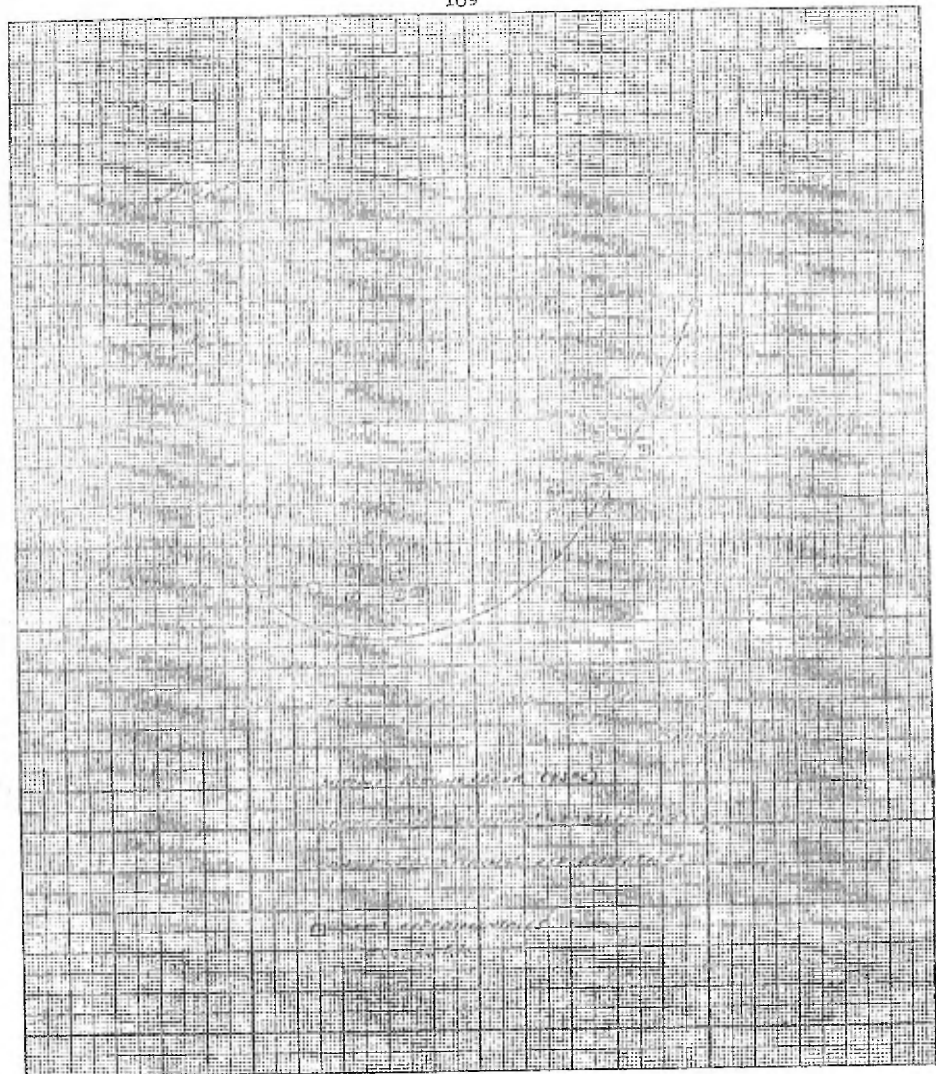
La correlación de Vignes, describe satisfactoriamente la - variación del coeficiente de difusión con la composición.

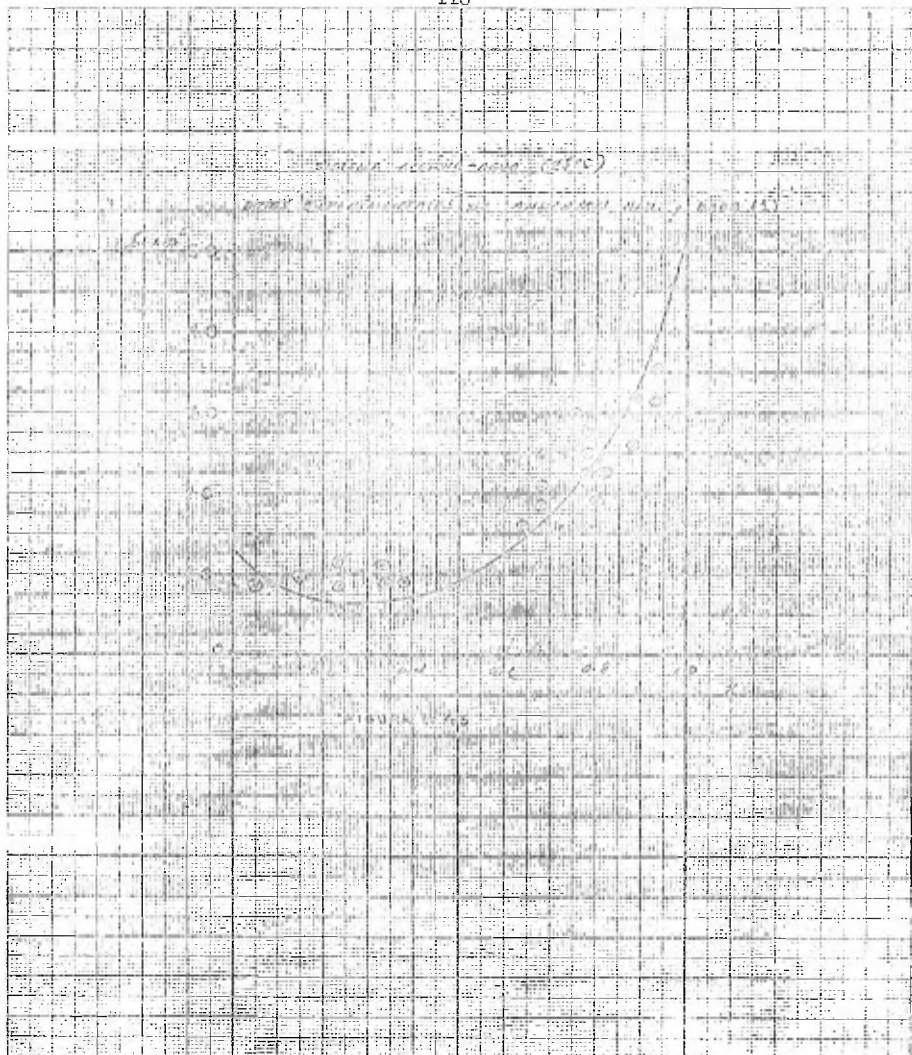
La celda empleada (celda con diafragma) es práctica, y da - buenos resultados en la determinación experimental de difusividades -

en mezclas binarias de líquidos.









Coefficientes de Difusión a Dilución Infinita.

Sistema Acetona-Agua (25 °C)

Fuente :	$D \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{seg.}$	
	D_{AB}°	D_{BA}°
ANDERSON, HALL Y BABE	1.292	5.16
WILKE Y CHANG	1.280	3.95
SCHIBEL	1.20	5.43
OTHMER Y THAKAR	1.190	3.610
Experimentales (Este trabajo)	1.25	4.4

Tabla VII

B I B L I O G R A F I A

- (1) Anderson - Hall y Babb
J. Pys Chem. 62, 404 (1958)
- (2) Barnes, C.
Physics., 5 p. 4 (1934)
- (3) Bird, R. B., Stewart, W. E. y Lighfoot
Fenómenos de Transporte, Cap. I, Reverté (1964)
- (4) Brunjes y Bogart
Ind. Eng. Chem. 35, 255, (1943)
- (5) Dullien, F. A. L., Shemilt, L.W.
Nature, 190, p. 526 (1961)
- (6) Dullien, F. A. L., Shemilt, L. W.
The Canadian Journal of Chem. Eng. (Dec. 1961)
- (7) Foust, Wenzel, Clump, Maus, Andersen
Principles of Unit Operations p. 106 Wiley-Topan (1960)
- (8) Glasetona, Laidler, Eyring
The Theory of Rate Processes, Chap. IX, Mc. Graw Hill (1941)
- (9) Gordon, A. R.
J. Chem. Phys., 1, p. 522 (1937)
- (10) Gordon, A. R.
Ann. N. Y. Acad. Sci., 46, p. 285 (1945)
- (11) Hirschfelder, Curtis, Bird
Molecular Theory of Gases and Liquids. p. 624, Wiley (1964)
- (12) Holmes, J. T.
The Review of Scientific Instruments., 36 p. 831 (1965)
- (13) International Critical Tables
Vols. I, II, III, IV y V, New York., Mc Graw Hill Book
Co. (1928)
- (14) Johson. P. A., Babb, A. L.
Ind. & Eng. Chem., p. 2347 (1948)
- (15) Johson, P. A. & Babb, A. L.
Chem. Revs.: 56 p. 387 (1956)

- (16) Kamal, M. R. & Canjar, L. N.
Chem. Eng., Dec 10, p. 159 (1962)
- (17) Kamal, M. R. & Canjar, L. N.
Chem. Eng. Progr., 62, p. 82 (1966)
- (18) Lewis, J. B.
J. Appl. Chem., 5 p. 228 (1955)
- (19) Leffler, J. & Cullinan, H. T.
Ind. Eng. Chem. Fund., 9, p. 84 (1970)
- (20) Olander, D. R.
A. I. Ch. E. Journal., 7 p. 175 (1961)
- (21) Otmer, D.F. & Thakar, M. S.
Ind. Eng. Chem., 45, p. 58 (1953)
- (22) Othmer, D. F.
Ind. Eng. Chem. CD, 743 (1938)
- (23) Other & Bencrali
Ind. Eng. Chem. 37, p. 279 (1945)
- (24) Powell, R. E., Rosevearse, W. E. & Eyring, H.
Ind. Eng. Chem., 33, p. 430 (1941)
- (25) Scheibel, E. G.
Ind. Eng. Chem., 46, p. 2007 (1954)
- (26) Sitaraman, R., Ibrahim, S. H. & Kullor, N. R.
J. Chem. & Eng. Data., 9, p. 198 (1963)
- (27) Smith, I. E. Storrow, J. A.
J. Appl. Chem., 2, p. 225 (1952)
- (28) Stokes, R. H.
J. Am. Chem. Sci., 72, p. 763 (1950)
- (29) Stokes, R. H.
J. Am. Chem. Sci., 72, p. 2243 (1950)
- (30) Saxton, R. L. & Drikamer, H. G.
J. Chem. Phys., 21, p. 1362 (1941)
- (31) Timmerhaus, K. D. & Drickmar, H. G.
J. Chem. Phys., 19, p. 1242 (1951)

- (32) Toor, H. L.
J. Chem. Phys., 64, p. 1580 (1960)
- (33) Vignes, Alain.
Ind. Eng. Chem. Fund., 5. p. 189 (1966)
- (34) Wilke, C. R. &
Chem. Eng. Progress., 45, p. 218 (1949)
- (35) Wilke, C. R. & Chang, P.
A. I. Ch. E. Journal; 1, p. 264 (1955)
- (36) Wilke, C. R. & Chang, P.
J. Phys. Chem., 59, p. 592 (1955)
- (37) Kamuna, M.
Helv. Phys, 21, p. 93 (1948)
- (38) Lemonde, H.
Am. Phys., p. p. 539 (1938)
- (39) Sehmel, G. & Babb, A. L.
Chem. Revs., 12, p. 441 (1956)
- (40) Lewis & Randall
Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances
- (41) Carlson & Colburn
Ind. Eng. Chem., 34, p. 581 (1942)
- (42) Perry, J. H.
Chemical Engineers Handbook
Mc Graw Book Company
3a. Edición.
- (43) Harned H. S. and R. L. Nuttall.
J. Amer. Chem. Soc., 69, p. 736 (1947)
- (44) Geddes A. L.
Determination of Diffusivity in physical Methods of Organic Chemistry.
Vol. I. Interscience Publishers Inc. New York (1949)
- (45) Gouy
Compt. Rend. Acad Sci., 46, p. 211 (1880)
- (46) Longsworth, L. G.
J. Phys. Chem., 58, p. 771 (1954)

- (47) Longworth, L. G.
J. Amer. Chem. Soc., 69, p. 2510 (1947)
- (48) G. Keleges and L. J. Gonsting
J. Amer. Chem. Soc., 69, p. 2516 (1947)
- (49) Northrop, J. N. & M. L. Anson
J. Gen. Physiol., 12, p. 543 (1928)
- (50) Mouquin, H. & W. H. Cathoart
J. Amer Chem. Soc., 57, p. 1791 (1935)
- (51) Beare, W. G., Mc Vicar, G.A., Ferguson, J. B.
J. Pys. Chem., 34, p. 1310 (1930)