

# DETERMINACIÓN DE DIFUSIVIDADES GASEOSAS USANDO EL TUBO DE STEFAN

RAMIRO BETANCOURT GRAJALES\*

## RESUMEN

Se discute la aplicabilidad del tubo de Stefan<sup>[1]</sup> para determinar coeficientes de difusividad gaseosa enfrentando los métodos de Winkelmann<sup>[2]</sup> y de Lee - Wilke<sup>[3]</sup>. Se aplican ambos métodos a una serie de valores experimentales para el sistema Tetracloruro de Carbono - Aire.

### Sistemas en estado pseudoestacionario.

En muchas operaciones de transferencia de masa, uno de los límites se mueve con el tiempo. Si la longitud de la trayectoria de difusión cambia en una cantidad pequeña durante un período largo de tiempo (comparado con el tiempo necesario para alcanzar el estado estable), se puede utilizar un modelo de estado pseudoestacionario en el que las ecuaciones de estado estable para la difusión molecular se usan para describir el proceso.

### El Tubo de Stefan.

Un método experimental para medir la difusividad másica  $D_{AB}$  en sistemas binarios gaseosos consiste en colocar un líquido A llenando la parte inferior de un tubo de diámetro pequeño (en la práctica es casi un capilar), colocándolo en contacto con un gas B. El gas B puro se pasa lentamente sobre el extremo superior del tubo, manteniendo la presión parcial de A, en este punto,  $p_{AG}$ , igual a cero (u otro valor conocido). La presión parcial de A en el gas adyacente a la superficie líquida,  $p_{AS}$ , se supone igual a la presión de vapor de A a la temperatura del experimento. La difusión de A a través de B ocurre en la parte del tubo llena de fase gaseosa, de longitud variable  $z$ . La velocidad de difusión se determina a partir de la velocidad de caída del nivel del líquido cuya densidad es conocida y constante  $\rho_{AL}$ .

---

\* Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales. Departamento de Ingeniería, Ingeniería Química.  
e - mail: ramirob@eccel.com; A.A. 127 Manizales, Colombia.

Aunque este es claramente un caso de difusión en estado transitorio, los datos obtenidos se interpretan generalmente igualando el flujo en estado estacionario (película plana estancada o celda de Arnold) a la velocidad de evaporación calculada a partir de la velocidad de descenso de la superficie líquida.

Suponiendo estado estacionario y que A difunde en B estancado (B no es soluble en A líquido):

$$\frac{dN_{Az}}{dz} = 0; N_{Az} = -\frac{cD_{AB}}{(1-y_A)} \frac{dy_A}{dz}$$

Integrando:

$$N_{Ainstantáneo} = \frac{cD_{AB}}{z_f} \ln \left[ \frac{1-y_{AG}}{1-y_{AS}} \right]$$

Análisis estado pseudoestacionario:

$$N_{Amed.} = \frac{[z_{f2} - z_{f1}] \rho_{AL}}{M_A \Delta t}; \quad N_{Ainstant} = \frac{\rho_{AL}}{M_A} \frac{dz_f}{dt}$$

igualando estas densidades de flujo, usando como medida de la concentración del vapor A en la fase gaseosa su presión parcial  $p_A$  en lugar de la fracción molar  $y_A = p_A/P$ :

$$N_{AS} = \frac{D_{AB}P}{RTz_F} \frac{[p_{AS} - p_{AG}]}{p_{BML}} = \frac{\rho_{AL}}{M_A} \frac{dz_F}{dt} \quad (1)$$

Aquí se ha supuesto válida la ley de los gases perfectos

$$c = \frac{P}{RT}; \quad p_{BML} = \frac{p_{BG} - p_{BS}}{\ln\left(\frac{p_{BG}}{p_{BS}}\right)}$$

$P = p_A + p_B$  = presión total igual a la suma de las presiones parciales en cualquier punto de la fase gaseosa. Separando variables, integrando y reorganizando

$$D_{AB} = \frac{RT p_{BML} \rho_{AL} [z_{F2}^2 - z_{F1}^2]}{2PM_A (p_{AS} - p_{AG})} \quad (2)$$

$z_{F1}$  y  $z_{F2}$  son los espesores del espacio gaseoso sobre el líquido en los momentos  $t = 0$  y  $t = t_f$  respectivamente

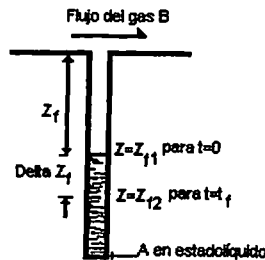


FIGURA 1. Tubo de Stefan.

Un error obvio en el análisis es que la distribución inicial de concentraciones en el tubo puede ser bastante diferente del perfil de concentraciones en el estado estable. Parece entonces importante determinar el tiempo requerido para establecer las condiciones suficientemente cercanas al estado estable para que la ecuación (1) pueda usarse con error despreciable.

### Establecimiento del estado estable

Hacemos las siguientes aproximaciones: Primero suponemos que el espacio gaseoso en el tubo de difusión se encuentra inicialmente saturado con vapores de la especie A, a su presión de vapor  $p_{AS}$ . Asumimos adicionalmente que  $p_{AS}$  es suficientemente pequeña como para que el proceso difusional pueda representarse satisfactoriamente por la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial p_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 p_A}{\partial z^2}$$

Si definimos una variable  $h = p/p_s$ , la ecuación anterior se transforma en

$$\frac{\partial h}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 h}{\partial z^2}$$

con las siguientes condiciones límite:

$$\begin{aligned} h &= 1 \text{ en } z = z_f \text{ para todo } t \\ h &= 1 \text{ en } t = 0 \text{ para toda } z \\ h &= 0 \text{ en } z = 0 \text{ para todo } t > 0 \end{aligned}$$

Este conjunto de ecuaciones es idéntico al que surge cuando se plantea la transferencia de calor en estado transitorio en una placa plana infinita con distribución inicial uniforme de temperatura y condiciones límite de primera especie (constantes y conocidas), diferentes. La solución, obtenida por el método de separación de variables, puede encontrarse en varios textos de transferencia de calor y/o masa<sup>[4][5][6]</sup> y es:

$$\begin{aligned} h &= \frac{z}{z_f} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\pi}{n} \times \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{z_f} \times \exp\left(\frac{-D_{AB}n^2\pi^2 t}{z_f^2}\right) + \\ &\frac{2}{z_f} \sum_{n=1}^{\infty} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{z_f} \times \exp\left(\frac{-D_{AB}n^2\pi^2 t}{z_f^2}\right) \times \int_0^{z_f} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{z_f} dx \end{aligned}$$

La relación entre la velocidad de evaporación en cualquier instante  $t$ , a la velocidad de evaporación cuando el tiempo tiende a infinito, es decir cuando se alcanza el estado estable viene dada por

$$\frac{(N_A)_{t=t}}{(N_A)_{t=\infty}} = \frac{\left(\frac{\partial h}{\partial z}\right)_{z=z_f, t=t}}{\left(\frac{\partial h}{\partial z}\right)_{z=z_f, t=\infty}}$$

Diferenciando la ecuación para  $h$  con respecto a  $z$  en  $z = z_f$  evaluamos el lado derecho y obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{(N_A)_{t=t}}{(N_A)_{t=\infty}} &= 1 - 2\exp(-1^2\pi^2 Fo) + 2\exp(-2^2\pi^2 Fo) - 2\exp(-3^2\pi^2 Fo) + \\ &2\exp(-4^2\pi^2 Fo) - 2\exp(-5^2\pi^2 Fo) + \dots \end{aligned} \quad (3)$$

$$Fo = \frac{D_{AB}t}{z_f^2}$$

Fo es un tiempo adimensional conocido como numero de Fourier. Calculando observamos que para valores de Fourier tan pequeños como 0.3 se ha alcanzado el 90% del estado estable. Si este grado de aproximación se considera aceptable, usando valores típicos de 10 cm para  $z_f$  y  $0.1 \text{ cm}^2/\text{s}$  para la difusividad, este valor de Fo se alcanza en 5 minutos. Pero si reducimos  $z_f$  a, por ejemplo, un centímetro, el tiempo disminuye dramáticamente a 3 segundos. Pero la otra escala de tiempo involucrada, la velocidad con la que aumenta el camino de difusión se incrementa.

### Método de Winkelmann.

Para obtener mejores resultados experimentales podemos reescribir la ecuación (2) así:

$$\left[ z_{F2}^2 - z_{F1}^2 \right] = (z_{F2} - z_{F1})(z_{F2} - z_{F1} + 2z_{F1}) = \frac{2D_{AB} P M_A (p_{AS} - p_{AG})}{RT p_{BML} \rho_{AL}} t$$

Para efecto de adaptar la nomenclatura a una experiencia de mediciones múltiples, hacemos  $z_{F1} = z_0$  la longitud inicial del camino de difusión y  $z_{F2} = z$ , la longitud del camino de difusión en cualquier instante. Así las cosas,

$$\frac{t}{(z - z_0)} = (z - z_0) \frac{RT p_{BML} \rho_{AL}}{2D_{AB} P M_A (p_{AS} - p_{AG})} + \frac{RT p_{BML} \rho_{AL} z_0}{D_{AB} P M_A (p_{AS} - p_{AG})}$$

o, en forma equivalente, en términos de fracciones molares en la fase gaseosa

$$\frac{t}{(z - z_0)} = \frac{c_{AL} (z - z_0)}{2D_{AB} c \ln\left(\frac{1-y_{AG}}{1-y_{AS}}\right)} + \frac{c_{AL} z_0}{D_{AB} c \ln\left(\frac{1-y_{AG}}{1-y_{AS}}\right)} \quad (4)$$

Aquí  $c_{AL}$  y  $c$  son las concentraciones molares totales de las fases líquida y gaseosa respectivamente.

Al construir un gráfico de  $t/(z - z_0)$  como ordenadas contra  $(z - z_0)$  como abscisas se debe obtener una línea recta de cuya pendiente se podrá calcular la difusividad buscada.

### Método de Wilke - Lee.

Pero además existen otras fuentes de error. A medida que el nivel del líquido desciende, el espacio que antes se hallaba ocupado por la fase líquida es reemplazado por una fase

gaseosa saturada de vapor de A que no difunde al exterior. Este es pequeño pues la densidad de la fase gaseosa es tres ordenes de magnitud menor comparada con la densidad de la fase líquida.

Otros errores, como suponer avance lineal de la especie A y distribución de velocidad uniforme para la sección transversal del tubo en lugar de perfil parabólico, se minimizan usando un pequeño diámetro y considerando que el menisco es cóncavo hacia arriba.

Otro error podría presentarse por las turbulencias causadas en la parte superior del tubo por la corriente de gas B en el tope del mismo, haciendo que la longitud de difusión sea un poco menor que la medida o aparente. Haciendo varias mediciones para períodos de tiempo diferentes se puede corregir este error así: Suponemos que la trayectoria efectiva de difusión está dada por

$$z_{fe} = z_{fa} - \Delta z_{ft} - \Delta z_{fs} = z_{fa} - \Delta z_f$$

donde:

$z_{fe}$ : Longitud de trayectoria efectiva.

$z_{fa}$ : Longitud de trayectoria aparente, o sea la medida experimentalmente entre la superficie en su punto central y el tope del tubo.

$\Delta z_{ft}$ : Cambio de la trayectoria de difusión debida a remolinos o turbulencias en la parte superior.

$\Delta z_{fs}$ : Cambio en la trayectoria de difusión efectiva debido a la tensión superficial (curvatura del menisco).

La velocidad de vaporización instantánea puede expresarse como:

$$N_{AS} = \frac{D_a c}{z_{fa}} \ln \left[ \frac{P - P_{AG}}{P - P_{AS}} \right] = \frac{D_{AB} c}{z_{fe}} \ln \left[ \frac{P - P_{AG}}{P - P_{AS}} \right] \quad (5)$$

La difusividad aparente  $D_a$  corresponde a la medida física de la profundidad de la interfase  $z_{fa}$ , al tiempo que la verdadera difusividad corresponde a la profundidad de la interfase corregida  $(z_{fa} - \Delta z_f) = z_{fe}$ .

Usando la segunda igualdad de la ecuación (5) se obtiene:

$$\frac{1}{D_a} = -\frac{\Delta z_f}{D_{AB}} \frac{1}{z_{fa}} + \frac{1}{D_{AB}} \quad (6)$$

la cual predice que una línea recta debe resultar cuando  $1/D_a$  (encontrada a partir de la primera igualdad de la ecuación (5) o sea con la ecuación (2)) se grafica como ordenada contra  $1/z_{fa}$  como abscisa.

De la ecuación (6) se observa que en el intercepto de la línea extrapolada a  $1/z_{fa} = 0$  se encuentra el inverso del coeficiente de difusión verdadero  $1/D_{AB}$ , y  $\Delta z_f$  puede calcularse a partir de la pendiente de la línea recta.

Como procedimiento alternativo a los métodos gráficos puede recurrirse a la regresión lineal de los datos.

**Caso práctico:** En el laboratorio de la carrera de Ingeniería Química de la Universidad se realizan rutinariamente este tipo de análisis. El equipo utilizado consiste básicamente en un baño termostataado en el cuál se encuentra inmerso el tubo capilar y el conducto de aire así como un serpentín de cobre donde se precalienta el aire para asegurar sistema isotérmico. Se cuenta con termocuplas para medir temperaturas y un rotámetro de gases a fin de garantizar flujo laminar para el aire. El nivel del menisco se mide usando un catetómetro que permite, gracias al nonio presente en él, leer con precisión a la décima de milímetro.

Una serie de datos recopilados por estudiantes<sup>[7]</sup> es el siguiente:

Sistema: Tetracloruro de Carbono - Aire  
 Presión total: 550 mm Hg (Manizales)  
 Temperatura de operación: 21 °C (294 K)

1	2	3	4	5	6	7
t [h]	z <sub>f</sub> [cm]	(z - z <sub>0</sub> )	t/(z - z <sub>0</sub> )	1/z <sub>f</sub>	D <sub>a</sub> [cm <sup>2</sup> /s]	1/D <sub>a</sub>
0	0.80	0.00				
0.5	0.98	0.18	2.78	1.02	0.173	5.78
1.0	1.10	0.30	3.33	0.91	0.154	6.5
1.5	1.22	0.42	3.57	0.82	0.153	6.54
2.0	1.40	0.60	3.33	0.71	0.178	5.62
2.5	1.51	0.71	3.52	0.66	0.177	5.65
3.0	1.55	0.75	4.0	0.65	0.159	6.31
3.5	1.60	0.80	4.38	0.63	0.148	6.76
4.0	1.65	0.85	4.71	0.61	0.141	7.12
4.5	1.73	0.93	4.84	0.58	0.141	7.09
5.0	1.80	1.00	5.00	0.56	0.140	7.13

La presión de vapor del  $\text{CCl}_4$  se interpoló de los datos del Perry<sup>[8]</sup> usando la ecuación de Clausius - Clapeyron<sup>[9]</sup>, obteniéndose un valor de 89.44 mm Hg. La densidad del líquido se tomó como  $1.59 \text{ g/cm}^3$  y el volumen molar normal como  $22414 \text{ cm}^3/\text{molg}$ . Por regresión lineal de los datos de las columnas 3 y 4 obtenemos pendiente  $2.41 \text{ [h/cm}^2\text{]}$  y consecuentemente  $D_{AB} = 0.112 \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Haciendo operación similar con los datos de las columnas 5 y 7 obtenemos punto de corte  $7.76 \text{ s/cm}^2$  y un correspondiente valor  $D_{AB} = 0.129 \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Al no encontrar valores de  $D_{AB}$  reportados en la literatura para este sistema, usando la correlación propuesta por Fuller, Schettler y Giddings y recomendada por Brodkey y Hershey<sup>[6]</sup>, obtenemos  $D_{AB} = 0.110 \text{ cm}^2/\text{s}$ .

### Comentarios

El método de Winkelmann es más sencillo de aplicar y menos sensible a errores experimentales que el que el de Lee - Wilke al no incluir términos al cuadrado. Para la sencillez del equipo utilizado y la poca experiencia de los estudiantes que hacen las lecturas, los resultados presentes son más que aceptables.

### REFERENCIAS

1. Sherwood, T. K.; Pigford, R. L.; Wilke, Ch. R. Mass Transfer. McGraw Hill; 1975 (pp 90 - 91)
2. Fogiel, M. Editor. Transport Phenomena. Research & Education Association. New Jersey 1993.
3. Lee, C. Y.; Wilke, C. R. Measurements of Vapor Diffusion Coefficient. Industrial and Engineering Chemistry pp 2381 - 2387; Noviembre 1954.
4. Betancourt G., R. Fenómenos de Transporte. Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. 1991.
5. Carslaw, H. S.; Jaeger, J. C. Conduction of Heat in Solids. Oxford University Press 1959.
6. Brodkey, R. S.; Hershey, H. C. Transport Phenomena. McGraw Hill; 1988.
7. García, .C. A. y otros. U. N. Manizales. Informe de Laboratorio (seleccionado al azar). Segundo Semestre 1996.
8. Perry, R. H. y Chilton, C. H. Editores. Chemical Engineers' Handbook. 5ª edición. 1973.
9. Treybal, R. E. Operaciones de Transferencia de Masa. McGraw Hill. 1980. Capítulo 7.