

AULA 2 DE FENÔMENOS DE TRANSPORTE III

PROF. GERONIMO

Determinação do coeficiente de difusão

A primeira *lei de Fick* associa o coeficiente de difusão ao inverso da resistência a ser vencida pelo soluto e que é governada pela interação soluto/meio.

$$(\text{movimento da matéria}) = \frac{1}{(\text{resistência ao transporte})} (\text{força motriz})$$

Portanto, o *coeficiente de difusão* é definido como a *mobilidade do soluto no meio governada pela interação soluto/meio*.

O coeficiente de difusão é função da temperatura e da pressão e a *mobilidade do soluto* é influenciada por T e P do sistema. Essa mobilidade é também dificultada pelo tamanho das moléculas:

DIFUSÃO EM FASE GASOSA

1- Correlação para estimativa do coeficiente de difusão para *gases apolares*

a) A equação de Chapman-Enskog

$$D_{AB} = 1,858 \times 10^{-3} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$

D_{AB} = coeficiente de difusão da espécie A na espécie B em cm^2/s

M_A e M_B = massas moleculares das substâncias gasosas A e B.

P = pressão total em atm

σ_i = diâmetro de colisão ($\text{\AA}$) ($i = A$ ou B)

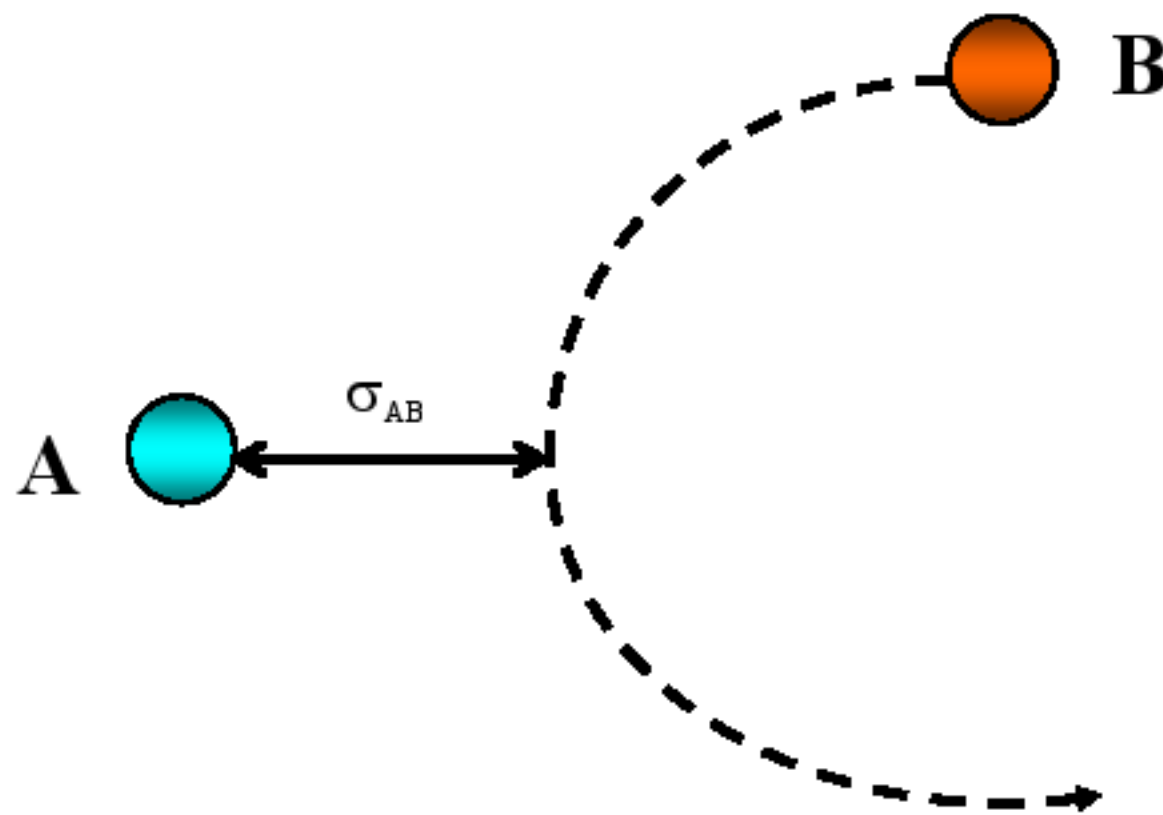
σ_{AB} = distância limite ($\text{\AA}$)

T = temperatura em Kelvin

Ω = integral de colisão (adimensional)

Definições:

σ_{AB} = É uma distância limite de colisão entre as moléculas A e B, ou seja, quando uma molécula B em movimento vindo ao encontro de uma molécula A parada, a molécula B chegará a uma distância limite, na qual é repelida pela primeira, conforme a figura abaixo.



$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad , \quad \sigma_i = 1,18.V_b^{\frac{1}{3}}$$

σ_i = É um diâmetro característico da espécie química i (A ou B) e diferente do seu diâmetro molecular ou atômico. É definido como sendo o diâmetro de colisão.

V_b = Volume molar em cm³/gmol (M.A. Cremasco, Tab 1.2 a,b)

^aTabela 1.2a:
Propriedades de gases e de líquidos inorgânicos.

Espécies	Fórmula molecular	Massa molecular (g/gmol)	T _b (K)	V _b ^b (cm ³ /gmol)	T _c (K)	P _c (atm)	V _c (cm ³ /gmol)	w	μ _p (debyes)	R ₁ 1 (Å)
água	H ₂ O	18,015	373,2	18,7 ¹	647,3	217,6	56,0	0,344	1,8	0,6150
amônia	NH ₃	17,031	239,7	25,0 ¹	405,6	111,3	72,5	0,25	1,5	0,8533
argônio	Ar	39,948	87,3		150,8	48,1	74,9	-0,004	0,0	—
bromo	Br ₂	159,808	331,9	53,2 ²	584,0	102,0	127,0	0,132	0,2	1,076
dióxido de carbono	CO ₂	44,010	194,7	34,0 ²	304,2	72,8	94,0	0,225	0,0	0,9918
dióxido de enxofre	SO ₂	64,063	263,0	43,8 ¹	430,8	77,8	122,0	0,251	1,6	1,6738
hidrogênio	H ₂	2,016	20,4	14,3 ²	33,2	12,8	65,0	-0,22	0,0	0,3708
Hélio-4	He (4)	4,003	4,21	—	5,19	2,24	57,3	-0,387	0,0	0,8077
monóxido de carbono	CO	28,010	81,7	30,7 ²	132,9	34,5	93,1	0,049	0,1	0,5582
neônio	Ne	20,183	27,0		44,4	27,2	41,7	0,0	0,0	0,8687
nitrogênio	N ₂	28,013	77,4	31,2 ²	126,2	33,5	89,5	0,04	0,0	0,5471
óxido nitroso	N ₂ O	44,013	184,7	36,4 ²	309,6	71,5	97,4	0,16	0,2	1,1907
oxigênio	O ₂	31,999	90,2	25,6 ²	154,6	49,8	73,4	0,021	0,0	0,6037

^a Fonte: Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K. *The Properties of Gases & Liquids*, 3. ed., New York, McGraw-Hill, 1977.

^b Utilizou-se das seguintes fontes: ¹ Reid, Prausnitz and Sherwood (1977); ² Welty, J. R., Wilson, K. E. and Wicks, E. *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, 2. ed., New York, John Wiley, 1976; ³ Equação de Tyn e Callus, eq.(1.76).

^aTabela 1.2b:
Propriedades de gases e de líquidos orgânicos.

Espécies	Fórmula molecular	Massa molecular (g/gmol)	T _b (K)	V _b ^b (cm ³ /gmol)	T _c (K)	P _c (atm)	V _c (cm ³ /gmol)	w	μ _p (debyes)	R ₁ (Å ³)
ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	60,052	391,1	64,1 ¹	594,4	57,1	171,0	0,454	1,3	2,5950
acetona	C ₃ H ₆ O	58,080	329,4	77,5 ¹	508,1	46,4	209,0	0,309	2,9	2,7404
benzeno	C ₆ H ₆	78,114	353,3	96,5 ¹	562,1	48,3	259,0	0,212	0,0	3,0037
clorofórmio	CHCl ₃	119,378	334,3	96,5 ³	536,4	54,0	239,0	0,216	1,1	3,1779
ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84,162	353,9	117,0 ¹	553,4	40,2	308,0	0,213	0,3	3,2605
etano	C ₂ H ₆	30,07	184,5	53,6 ³	305,4	48,2	148,0	0,098	0,0	1,8314
etanol	C ₂ H ₆ O	46,069	351,5	60,8 ³	516,2	63,0	167,0	0,635	1,7	2,2495
glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	92,095	563,0	94,8 ³	726,0	66,0	255,0	—	3,0	—
n-hexano	C ₆ H ₁₄	86,178	341,9	140,06 ³	507,4	29,3	370,0	0,296	0,0	3,8120
metano	CH ₄	16,043	111,7	37,7 ¹	190,6	45,4	99,0	0,008	0,0	1,1234
metanol	CH ₄ O	32,042	337,8	42,5 ¹	512,6	79,9	118,0	0,559	1,7	1,5360
naftaleno	C ₁₀ H ₈	128,174	491,1	156,0 ³	748,4	40,0	410,0	0,302	0,0	—
n-pentano	C ₅ H ₁₂	72,151	309,2	114,0 ³	469,6	33,3	304,0	0,251	0,0	3,3858
tetracloreto de carbono	CCl ₄	153,823	349,7	102,0 ¹	556,4	45,0	276,0	0,194	0,0	3,4581
tolueno	C ₇ H ₈	92,141	383,8	118,7 ³	591,7	40,6	316,0	0,257	0,4	3,4432

^a Fonte: Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K. *The Properties of Gases & Liquids*, 3. ed., New York, McGraw-Hill, 1977.

^b Utilizou-se das seguintes fontes: ¹ Reid, Prausnitz and Sherwood (1977); ² Welty, J. R., Wilson, K. E. and Wicks, E., *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, 2. ed., New York, John Wiley, 1976;

³ Equação de Tyn e Callus,

Ω = Este parâmetro é conhecido como integral de colisão e está associada à energia máxima de atração entre as moléculas A e B e é função da temperatura. Este parâmetro expressa a dependência do diâmetro de colisão com a temperatura, da qual é inversamente proporcional.

$$\Omega_D = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp[D.T^*]} + \frac{E}{\exp[F.T^*]} + \frac{G}{\exp[H.T^*]}$$

$$T^* = \frac{k.T}{\epsilon_{AB}} \quad (\text{Temperatura reduzida})$$

A = 1,06036	E = 1,03587
B = 0,15610	F = 1,52996
C = 0,1930	G = 1,76474
D = 0,47635	H = 3,89411

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{k} = \sqrt{\frac{\varepsilon_A}{k} \frac{\varepsilon_B}{k}}$$

ε_{AB} = Este parâmetro representa a energia máxima de atração entre duas moléculas

$$\frac{\varepsilon_i}{k} = 1,15.T_b \quad (i = A \text{ ou } B)$$

T_b = temperatura normal de ebulição em Kelvin

k = constante de Boltzmann

b) A equação de Wilke e Lee

$$D_{AB} = \frac{b \times 10^{-3} T^{\frac{3}{2}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$

$$b = 2,17 - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{\frac{1}{2}}$$

A substituição do valor de b de *Wilke e Lee* fornece uma correlação para a estimativa do coeficiente de difusão em gases para a situação em que pelo menos uma das espécies da mistura apresente massa molecular superior a 45 g/gmol (Papes Filho et al., 1995).

Exemplo:

Determine o coeficiente de difusão do H_2 em N_2 a $15^\circ C$ e 1 atm. Compare o valor obtido com o valor experimental $D_{AB} = 0,743 \text{ cm}^2/\text{s}$, utilizando a equação de *Chapman e Enskog* e a equação de *Wilke e Lee*.

Dados da Tabela 1.2a, pg. 50 (M.A. Cremasco).

Espécies	$M_i \text{ (g/mol)}$	$V_b \text{ (cm}^3\text{/gmol)}$	$T_b \text{ (K)}$	$\mu_p \text{ (debyes)}$
$H_2 \text{ (A)}$	2,016	14,3	20,4	0
$N_2 \text{ (B)}$	28,013	31,2	77,4	0

Solução:

De posse dos valores presentes na tabela anterior e tendo como base as equações para moléculas apolares, temos:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad , \quad \sigma_i = 1,18 \cdot V_b^{1/3}$$

$$\sigma_A = 1,18.V_b^{1/3} = 1,18 \times (14,3)^{1/3} = 2,864 \text{ \AA}^0$$

$$\sigma_B = 1,18.V_b^{1/3} = 1,18 \times (31,2)^{1/3} = 3,715 \text{ \AA}^0$$

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} = \frac{2,864 + 3,715}{2}$$

$$\sigma_{AB} = 3,289 \text{ \AA}^0$$

$$\frac{\epsilon_{AB}}{k} = \sqrt{\frac{\epsilon_A}{k} \cdot \frac{\epsilon_B}{k}}$$

$$\frac{\epsilon_A}{k} = 1,15.T_b = 1,15(20,4) = 23,46 \text{ K}$$

$$\frac{\epsilon_B}{k} = 1,15.T_b = 1,15(77,4) = 89,01 \text{ K}$$

$$\frac{\epsilon_{AB}}{k} = \sqrt{\frac{\epsilon_A}{k} \cdot \frac{\epsilon_B}{k}} = \sqrt{(23,46)(89,01)}$$

$$\frac{\epsilon_{AB}}{k} = 45,70 \text{ K}$$

$$T^* = \frac{k.T}{\varepsilon_{AB}} = \frac{(15 + 273,15)}{45,70}$$

$$T^* = 6,305$$

A = 1,06036	E = 1,03587
B = 0,15610	F = 1,52996
C = 0,1930	G = 1,76474
D = 0,47635	H = 3,89411

$$\Omega_D = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp[D.T^*]} + \frac{E}{\exp[F.T^*]} + \frac{G}{\exp[H.T^*]}$$

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{(6,305)^{0,15610}} + \frac{0,1930}{\exp[(0,47635)(6,305)]} + \frac{1,03587}{\exp[(1,52996)(6,305)]} + \frac{1,76474}{\exp[(3,8941)(6,305)]}$$

$$\Omega_D = 0,8052$$

Utilizando a equação de *Chapman e Enskog*, temos:

$$D_{AB} = 1,858 \times 10^{-3} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$

$$D_{AB} = 1,858 \times 10^{-3} \frac{(288,15)^{\frac{3}{2}}}{(1)(3,289)^2 (0,8052)} \sqrt{\frac{1}{2,016} + \frac{1}{28,013}}$$

$$D_{AB} = 0,761 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D.R = \frac{(\text{calculado} - \text{experimental})}{\text{experimental}} \times 100\%$$

$$D.R = \frac{(0,761 - 0,743)}{0,743} \times 100\%$$

$$D.R = 2,42\%$$

Utilizando a equação de *Wilke e Lee*, temos:

$$b = 2,17 - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$b = 2,17 - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2,016} + \frac{1}{28,013} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$b = 1,805$$

$$D_{AB} = 1,805 \times 10^{-3} \frac{(288,15)^{\frac{3}{2}}}{(1)(3,289)^2 (0,8052)} \sqrt{\frac{1}{2,016} + \frac{1}{28,013}}$$

$$D_{AB} = 0,740 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D.R = \frac{(0,740 - 0,743)}{0,743} \times 100\%$$

$$D.R = -0,40\%$$

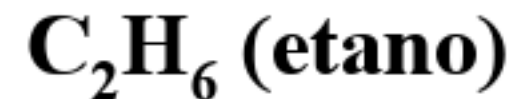
Nos casos de não se encontrar o valor tabelado para o V_b , sugere-se utilizar o cálculo do volume de *Le Bas*. Este volume é obtido conhecendo-se os volumes atômicos das espécies químicas que compõem a molécula em estudo.

Tabela 1.3, pg 51, M.A. Cremasco

Espécies	Volume atômico (cm^3/gmol)	Espécies	Volume atômico (cm^3/gmol)
Bromo	27,0	N ₂ em aminas secundárias	12,0
Carbono	14,8	Oxigênio, Exceto como citado abaixo	7,4
Cloro	21,6	Oxigênio em metil ésteres	9,1
Hidrogênio	3,7	Oxigênio em éter metílico	9,9
Iodo	37,0	Oxigênio em outros ésteres	11,0
N ₂ em dupla ligação	15,6	Oxigênio em ácidos	12,0
N ₂ em aminas primárias	10,5	Enxofre	25,6

O V_b é obtido da soma das contribuições dos átomos proporcionais ao número de vezes que aparecem na fórmula molecular.

Por exemplo:



$$V_{b(\text{etano})} = 2 \cdot V_{b\text{Carbono}} + 6V_{b\text{Hidrogênio}}$$

$$V_{b(\text{etano})} = 2 \cdot (14,8) + 6(3,7) = 51,8 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

$$\sigma_{(\text{etano})} = 1,18 \cdot V_b^{1/3} = 1,18 \cdot (51,8)^{1/3} = 4,4 \text{ \AA}$$

Quando certas estruturas cíclicas estão presentes no composto estudado, algumas correções são feitas na “soma” das contribuições dos componentes presentes na fórmula molecular do composto em análise. Tais correções são realizadas levando-se em conta a configuração específica do anel.

- para um anel constituído de 3 membros, como o óxido de etileno subtraia 6;**
- para um anel constituído de 4 membros, como o ciclobutano, subtraia 8,5;**
- para um anel constituído de 5 membros, como o ciclopentano, subtraia 11,5;**
- para a piridina, subtraia 15;**
- para um anel benzênico, subtraia 15;**
- para um anel naftalênico, subtraia 30;**
- para um anel antraceno, subtraia 47,5.**

Exemplo:

$$Vb_{(\text{tolueno})} = 7.Vb_C + 8.Vb_H - 15$$

$$Vb_{(\text{tolueno})} = 7. (14,8) + 8. (3,7) - 15 = 118,2 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

2- Correlação para a estimativa do coeficiente de difusão para gases polares.

Para uma mistura de gases que contenha componentes polares, *Brokaw* (1969) sugeriu a seguinte correlação na integral de colisão (Ω_D):

$$\Omega_D = \Omega_D^* + \left(0,196 \cdot \frac{\delta_{AB}^2}{T^*} \right)$$

$$\Omega_D^* = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp[D.T^*]} + \frac{E}{\exp[F.T^*]} + \frac{G}{\exp[H.T^*]}$$

$$\delta_{AB} = \sqrt{\delta_A \cdot \delta_B} \quad (\text{termo relativo a polaridade})$$

$$\delta_i = \frac{1,94 \times 10^3 \cdot \mu_{pi}^2}{Vb_i \cdot Tb_i} \quad (i = A \text{ ou } B)$$

$$\mu_{pi} = \text{momento dipolar (debyes)} - \text{Tabela 1.2 (M.A. Cremasco)}$$

$$\sigma_i = \left[\frac{1,585 \cdot V_{bi}}{(1 + 1,3\delta_i^2)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{diâmetro de colisão de Brokaw})$$

$$\sigma_{AB} = \sqrt{\sigma_A \cdot \sigma_B}$$

$$\frac{\epsilon_i}{K} = 1,18(1 + 1,3\delta_i^2) Tb_i \quad (\text{energia máxima de atração de Brokaw})$$

$$\frac{\epsilon_{AB}}{K} = \sqrt{\frac{\epsilon_A}{K} \cdot \frac{\epsilon_B}{K}}$$

Exemplo: Estime o coeficiente de difusão do vapor d'água em ar seco a 25°C e 1 atm. Compare o resultado com o valor experimental que é 0,26 cm²/s.

Solução:

Dados (Tabela 1.2a, pg. 50, M.A. CREMASCO)

Espécie	M _i (g/mol)	V _b (cm ³ /gmol)	T _b (K)	μ _p (debyes)
Vapor de água (A)	18,015	18,7	373,2	1,8

Ar seco (B), σ_B = 3,711 Å, μ_p = 0 (apolar)

Cálculo do parâmetro de polaridade (A):

$$\delta_A = \frac{1,94 \times 10^3 \cdot \mu_{pA}^2}{Vb_A \cdot Tb_A} = \frac{1,94 \times 10^3 \cdot (1,8)^2}{(18,7) \cdot (373,2)}$$

$$\delta_A = 0,9$$

Cálculo do diâmetro de colisão do vapor de água (A):

$$\sigma_A = \left[\frac{1,585 \cdot V_{bA}}{(1 + 1,3\delta_A^2)} \right]^{\frac{1}{3}} = \left[\frac{1,585(18,7)}{(1 + 1,3(0,9))} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$\sigma_A = 2,435 \text{ \AA}$$

$$\sigma_{AB} = \sqrt{\sigma_A \cdot \sigma_B} = \sqrt{(2,435)(3,711)}$$

$$\sigma_{AB} = 3,006 \text{ \AA}$$

Cálculo da energia máxima de atração entre A e B:

$$\frac{\epsilon_A}{K} = 1,18(1 + 1,3\delta_A^2)Tb_A = 1,18(1 + 1,3(0,9)^2)(373,2)$$

$$\frac{\epsilon_A}{K} = 903,97 \text{ K}$$

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{K} = \sqrt{\frac{\varepsilon_A}{K} \cdot \frac{\varepsilon_B}{K}} = \sqrt{(903,97)(78,6)}$$

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{K} = 266,56 \text{ K}$$

Cálculo da temperatura reduzida e da integral de colisão:

$$T^* = \frac{k.T}{\varepsilon_{AB}} = \frac{(25 + 273,15)}{266,56}$$

$$T^* = 1,1185$$

$$\Omega_D = \Omega_D^* + \left(0,196 \cdot \frac{\delta_{AB}^2}{T^*} \right)$$

$$\Omega_D^* = \frac{1,06036}{(1,1185)^{0,15610}} + \frac{0,1930}{\exp[(0,47635)(1,1185)]} + \frac{1,03587}{\exp[(1,52996)(1,1185)]} + \frac{1,76474}{\exp[(3,8941)(1,1185)]}$$

$$\Omega_D^* = 1,368$$

$$\delta_{AB} = \sqrt{\delta_A \cdot \delta_B}$$

$$\delta_A = 0,9 \quad \delta_B = 0 \Rightarrow \delta_{AB} = 0$$

$$\Omega_D = \Omega_D^* = 1,368$$

Cálculo do coeficiente de difusão:

$$D_{AB} = 1,858 \times 10^{-3} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$$

$$D_{AB} = 1,858 \times 10^{-3} \frac{(298,15)^{\frac{3}{2}}}{(1)(3,006)^2 (1,368)} \sqrt{\frac{1}{18,015} + \frac{1}{28,85}}$$

$$D_{AB} = 0,232 \text{ cm}^2 / s$$

Cálculo do desvio relativo:

$$D.R = \frac{(\text{calculado} - \text{experimental})}{\text{experimental}} \times 100\%$$

$$D.R = \frac{(0,23 - 0,26)}{0,26} \times 100\%$$

$$D.R = -11,50\%$$

3- Estimativa do D_{AB} a partir de um D_{AB} conhecido em outra temperatura e pressão.

$$\frac{D_{AB(T_2, P_2)}}{D_{AB(T_1, P_1)}} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\Omega_{D(T_1)}}{\Omega_{D(T_2)}} \right) \quad (1)$$

$$\frac{D_{AB(T_2, P_2)}}{D_{AB(T_1, P_1)}} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1,75} \quad (2)$$

Exemplo:

Estime o coeficiente de difusão do vapor de água em ar seco a 40°C e 1 atm por intermédio das equações 1 e 2. Compare os resultados obtidos com o valor experimental 0,288 cm²/s.

Solução:

a) Utilizando a equação 1:

$$\frac{D_{AB(T_2, P_2)}}{D_{AB(T_1, P_1)}} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\Omega_{D(T_1)}}{\Omega_{D(T_2)}} \right) \quad (1)$$

No exemplo anterior calculamos, para T = 25°C e 1 atm, D_{AB} é 0,232 cm²/s, Ω_D = 1,368. A equação 1 fica para P₂ = 1,0 atm e T₂ = 40°C:

$$\frac{D_{AB(T_2, P_2)}}{0,232 \text{ cm}^2/\text{s}} = \left(\frac{1}{1} \right) \left(\frac{313,15}{298,15} \right)^{3/2} \left(\frac{1,368}{\Omega_{D(313,15)}} \right)$$

Cálculo da integral de colisão:

Do exemplo anterior: $\epsilon_{AB}/k = 266,56$. Visto que $T = 40^\circ\text{C} + 273,15 = 313,15\text{K}$, a temperatura reduzida é calculada por:

$$T^* = \frac{k.T}{\epsilon_{AB}} = \frac{313,15 \text{ K}}{266,56 \text{ K}} \quad \longrightarrow \quad T^* = 1,1748$$

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{(1,1748)^{0,15610}} + \frac{0,1930}{\exp[(0,47635)(1,1748)]} + \frac{1,03587}{\exp[(1,52996)(1,1748)]} + \frac{1,76474}{\exp[(3,8941)(1,1748)]}$$

$$\Omega_D = 1,3342$$

Portanto:

$$\frac{D_{AB(T_2, P_2)}}{0,232 \text{ cm}^2/\text{s}} = \left(\frac{1}{1}\right) \left(\frac{313,15}{298,15}\right)^{3/2} \left(\frac{1,368}{1,3342}\right)$$

$$D_{AB(T_2, P_2)} = 0,232 \text{ cm}^2/\text{s} \left(\frac{1}{1}\right) \left(\frac{313,15}{298,15}\right)^{3/2} \left(\frac{1,368}{1,3342}\right)$$

$$D_{AB(T_2, P_2)} = 0,256 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cujo desvio relativo é:

$$D.R = \frac{(0,256 - 0,288)}{0,288} \times 100\%$$



$$D.R = -11,11\%$$

a) Utilizando a equação 2:

$$\frac{D_{AB(T_2, P_2)}}{D_{AB(T_1, P_1)}} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1,75}$$

$$\frac{D_{AB(T_2, P_2)}}{0,232 \text{ cm}^2/\text{s}} = \left(\frac{1}{1} \right) \left(\frac{313,15}{298,15} \right)^{1,75}$$

$$D_{AB(T_2, P_2)} = 0,232 \text{ cm}^2/\text{s} \left(\frac{1}{1} \right) \left(\frac{313,15}{298,15} \right)^{1,75}$$

$$D_{AB(T_2, P_2)} = 0,253 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cujo desvio relativo é:

$$D.R = \frac{(0,253 - 0,288)}{0,288} \times 100\%$$



$$D.R = -12,15\%$$

4- Coeficiente de difusão de um soluto em uma mistura estagnada de multicomponentes.

Estudou-se, até então, a difusão de uma determinada espécie química “A” através de um meio constituído por outra (espécie B) ou pela mesma espécie química, compondo um sistema binário. No entanto, a espécie pode difundir em um meio composto de “n espécies químicas”, caracterizando a difusão de A numa mistura gasosa.

Nesse caso utiliza-se, com boa aproximação, a relação proposta por *Wilke* (1950) para um meio estagnado.

$$D_{1,M} = \frac{(1 - y_1)}{\sum_{\substack{i=2 \\ i \neq 1}}^n \frac{y_i}{D_{1,i}}}$$

$D_{1,M}$ = Coeficiente de difusão do componente 1 na mistura gasosa (cm²/s)

$D_{1,i}$ = Coeficiente de difusão do componente 1 através do componente i na mistura gasosa (cm²/s)

Exemplo: Estime o coeficiente de difusão do vapor d'água a 25°C e 1 atm em ar seco e estagnado, considerando-o uma mistura binária contendo 79% (em mols) de nitrogênio e 21% (em mols) de oxigênio. Compare com o resultado obtido com o valor experimental que é 0,26 cm²/s.

Solução:

1 $\equiv$ H₂O (vapor)

2 $\equiv$ N₂ (79%) $\Rightarrow y_2 = 0,79$

3 $\equiv$ O₂ (21%) $\Rightarrow y_3 = 0,21$

Para o ar seco $y_1 = 0$ (não tem vapor d'água!).

$$D_{1,M} = \frac{(1 - y_1)}{\sum_{\substack{i=2 \\ i \neq 1}}^n \frac{y_i}{D_{1,i}}}$$

$$D_{1,M} = \frac{1}{\frac{y_2}{D_{1,2}} + \frac{y_3}{D_{1,3}}}$$

$$D_{1,M} = \frac{1}{\frac{0,79}{D_{1,2}} + \frac{0,21}{D_{1,3}}}$$

Visto que o vapor de água é uma molécula polar, utilizaremos o modelo de Brokaw.

Estimativa do coeficiente de difusão do vapor de água em nitrogênio, $D_{1,2}$

Cálculo do termo relacionado a polaridade do vapor de água (1):

$$\delta_1 = \frac{1,94 \times 10^3 \cdot \mu_{p1}^2}{V_{b1} \cdot T_{b1}} = \frac{1,94 \times 10^3 (1,8)^2}{(18,7)(373,2)}$$

$$\delta_1 = 0,9$$

Cálculo do diâmetro de colisão do vapor de água (1):

$$\sigma_1 = \left[\frac{1,585 \cdot V_{b1}}{1 + 1,3\delta_1^2} \right]^{1/3} = \left[\frac{1,585(18,7)}{1 + 1,3(0,9)^2} \right]^{1/3}$$

$$\sigma_1 = 2,435 \text{ \AA}$$

Cálculo do diâmetro de colisão do nitrogênio (2):

O valor do volume molar à temperatura normal de ebulição do nitrogênio presente na Tabela 1.2a (M.A. Cremasco) é $V_b = 31,2 \text{ cm}^3/\text{gmol}$, que depois de lembrar que se trata de uma molécula apolar ($\mu_{p2} = 0 \therefore \delta_2 = 0$), substituindo na equação a seguir, fornece:

$$\sigma_2 = \left[\frac{1,585 \cdot V_{b2}}{1 + 1,3\delta_2^2} \right]^{1/3} = \left[\frac{1,585(31,2)}{1 + 1,3(0)} \right]^{1/3} = [1,585(31,2)]^{1/3}$$

$$\sigma_2 = 3,67 \text{ \AA}$$

Portanto:

$$\sigma_{12} = \sqrt{\sigma_1 \cdot \sigma_2} = \sqrt{(2,435)(3,67)}$$

$$\sigma_{12} = 2,989 \text{ \AA}$$

Cálculo da energia máxima de atração de Brokaw do vapor de água (1):

$$\frac{\varepsilon_1}{K} = 1,18(1 + 1,3\delta_1^2)T_{b1} = 1,18(1 + 1,3(0,9)^2)(373,2)$$

$$\frac{\varepsilon_1}{K} = 903,97 \text{ K}$$

Cálculo da energia máxima de atração de Brokaw do nitrogênio (2):

A temperatura normal de ebulição do nitrogênio (apolar) presente na Tabela 1.2a é $T_{b2} = 77,4\text{K}$, o qual substituindo na equação a seguir, fornece:

$$\frac{\varepsilon_2}{K} = 1,18(1 + 1,3\delta_2^2)T_{b2} = 1,18(1 + 1,3(0)^2)(77,4)$$

$$\frac{\varepsilon_2}{K} = 91,332 \text{ K}$$

Portanto:

$$\frac{\varepsilon_{12}}{K} = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{K} \cdot \frac{\varepsilon_2}{K}} = \sqrt{(903,97)(91,332)}$$

$$\frac{\varepsilon_{12}}{K} = 287,33 \text{ K}$$

Cálculo da temperatura reduzida e da integral de colisão:

$$T^* = \frac{k \cdot T}{\varepsilon_{AB}} = \frac{(25 + 273,15)}{287,33}$$

$$T^* = 1,0377$$

$$\Omega_D = \Omega_D^* + \left(0,196 \cdot \frac{\delta_{12}^2}{T^*} \right)$$

$$\Omega_D^* = \frac{1,06036}{(1,0377)^{0,15610}} + \frac{0,1930}{\exp[(0,47635)(1,0377)]} + \frac{1,03587}{\exp[(1,52996)(1,0377)]} + \frac{1,76474}{\exp[(3,8941)(1,0377)]}$$

$$\Omega_D^* = 1,4147$$

$$\delta_{12} = \sqrt{\delta_1 \cdot \delta_2} \quad \delta_1 = 0,9 \quad \delta_2 = 0 \Rightarrow \delta_{12} = 0$$

$$\Omega_D = \Omega_D^* = 1,4147$$

Cálculo do coeficiente de difusão do vapor de água em nitrogênio, $D_{1,2}$:

Como as massas molares de vapor de água e do nitrogênio são, 18,015 e 28,013 g/gmol, respectivamente, temos pela equação de *Chapman e Enskog*:

$$D_{1,2} = 1,858 \times 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{12}^2 \Omega_D} \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}}$$

$$D_{1,2} = 1,858 \times 10^{-3} \frac{(298,15)^{3/2}}{(1)(2,989)^2 (1,4147)} \sqrt{\frac{1}{18,015} + \frac{1}{28,85}}$$

$$D_{1,2} = 0,228 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Estimativa do coeficiente de difusão do vapor de água em oxigênio, $D_{1,3}$

Cálculo do diâmetro de colisão do oxigênio (3):

Da Tabela 1.2a: $T_{b3} = 90,2 \text{ K}$ e $V_{b3} = 25,6 \text{ cm}^3/\text{gmol}$

Como a molécula do oxigênio é apolar ($\mu_p = 0 \therefore \delta_3 = 0$), o procedimento é análogo ao descrito anteriormente, fornecendo-se:

$$\sigma_3 = \left[\frac{1,585 \cdot V_{b3}}{1 + 1,3\delta_3^2} \right]^{1/3} = \left[\frac{1,585(25,6)}{1 + 1,3(0)} \right]^{1/3} = [1,585(25,6)]^{1/3}$$

$$\sigma_3 = 3,44 \text{ \AA}$$

$$\sigma_{13} = \sqrt{\sigma_1 \cdot \sigma_3} = \sqrt{(2,435)(3,44)}$$

$$\sigma_{13} = 2,894 \text{ \AA}$$

Cálculo da energia máxima de atração entre as espécies químicas 1 e 3:

$$\frac{\varepsilon_3}{K} = 1,18(1 + 1,3\delta_3^2)T_{b3} = 1,18(1 + 1,3(0)^2)(90,2)$$

$$\frac{\varepsilon_3}{K} = 106,436 \text{ K}$$

$$\frac{\varepsilon_{13}}{K} = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{K} \cdot \frac{\varepsilon_3}{K}} = \sqrt{(903,97)(106,436)}$$

$$\frac{\varepsilon_{13}}{K} = 310,19 \text{ K}$$

Cálculo da temperatura reduzida e da integral de colisão:

$$T^* = \frac{k \cdot T}{\varepsilon_{13}} = \frac{(25 + 273,15)}{310,19}$$

$$T^* = 0,9612$$

$$\Omega_D = \Omega_D^* + \left(0,196 \cdot \frac{\delta_{13}^2}{T^*} \right)$$

$$\Omega_D^* = \frac{1,06036}{(0,9612)^{0,15610}} + \frac{0,1930}{\exp[(0,47635)(0,9612)]} + \frac{1,03587}{\exp[(1,52996)(0,9612)]} + \frac{1,76474}{\exp[(3,8941)(0,9612)]}$$

$$\Omega_D^* = 1,4681$$

$$\delta_{13} = \sqrt{\delta_1 \cdot \delta_3} \quad \delta_1 = 0,9 \quad \delta_3 = 0 \Rightarrow \delta_{13} = 0$$

$$\Omega_D = \Omega_D^* = 1,4681$$

Cálculo do coeficiente de difusão do vapor de água em oxigênio, $D_{1,3}$

$$D_{1,3} = 1,858 \times 10^{-3} \frac{T^{3/2}}{P \sigma_{13}^2 \Omega_D} \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_3}}$$

$$D_{1,3} = 1,858 \times 10^{-3} \frac{(298,15)^{3/2}}{(1)(2,894)^2 (1,4679)} \sqrt{\frac{1}{18,015} + \frac{1}{31,999}}$$

$$D_{1,3} = 0,282 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cálculo do coeficiente de difusão do vapor de água no ar seco:

$$D_{1,M} = \frac{1}{\frac{y_2}{D_{1,2}} + \frac{y_3}{D_{1,3}}}$$

$$D_{1,M} = \frac{1}{\frac{0,79}{0,228} + \frac{0,21}{0,229}}$$

$$D_{1,M} = 0,2282 \text{ cm}^2/\text{s}$$

Cujo desvio relativo é:

$$D.R = \frac{(0,23 - 0,26)}{0,26} \times 100\%$$

$$D.R = -11,5\%$$

Exercício 01: Calcule o coeficiente de difusão do etanol (1) no ar seco (21% de O₂(2) e 79% de N₂(3)) a 25°C e 1 atm utilizando as seguintes equações:

$$D_{1,M} = \frac{1}{\frac{y_2}{D_{1,2}} + \frac{y_3}{D_{1,3}}}$$

$$D_{1,i} = 1,858 \times 10^{-3} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{P \sigma_{1,i}^2 \Omega_D} \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_i}}$$

Moléculas Apolares

$$\sigma_{1,i} = \frac{\sigma_1 + \sigma_i}{2} \quad , \quad \sigma_i = 1,18 V_{bi}^{\frac{1}{3}}$$

$$\frac{\varepsilon_{1,i}}{k} = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{k} \cdot \frac{\varepsilon_i}{k}} \quad \frac{\varepsilon_i}{k} = 1,15 T_{bi}$$

$$\Omega_D = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp[D.T^*]} + \frac{E}{\exp[F.T^*]} + \frac{G}{\exp[H.T^*]} \quad T^* = \frac{k.T}{\varepsilon_{1,i}}$$

A = 1,06036	C = 0,1930	E = 1,03587	G = 1,76474
B = 0,15610	D = 0,47635	F = 1,52996	H = 3,89411

Moléculas Polares

$$\delta_{AB} = \sqrt{\delta_A \cdot \delta_B} \quad (\text{termo relativo a polaridade})$$

$$\delta_i = \frac{1,94 \times 10^3 \cdot \mu_{pi}^2}{Vb_i \cdot Tb_i} \quad (i = A \text{ ou } B)$$

μ_{pi} = momento dipolar (debyes) - Tabela 1.2 (M.A. Cremasco)

$$\sigma_i = \left[\frac{1,585 \cdot V_{bi}}{(1 + 1,3\delta_i^2)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{diâmetro de colisão de Brokaw})$$

$$\sigma_{AB} = \sqrt{\sigma_A \cdot \sigma_B}$$

$$\frac{\varepsilon_i}{K} = 1,18(1 + 1,3\delta_i^2)Tb_i \quad (\text{energia máxima de atração de Brokaw})$$

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{K} = \sqrt{\frac{\varepsilon_A}{K} \cdot \frac{\varepsilon_B}{K}}$$

^aTabela 1.2a:
Propriedades de gases e de líquidos inorgânicos.

Espécies	Fórmula molecular	Massa molecular (g/gmol)	T _b (K)	V _b ^b (cm ³ /gmol)	T _c (K)	P _c (atm)	V _c (cm ³ /gmol)	w	μ _p (debyes)	R ₁ 1 (Å)
água	H ₂ O	18,015	373,2	18,7 ¹	647,3	217,6	56,0	0,344	1,8	0,6150
amônia	NH ₃	17,031	239,7	25,0 ¹	405,6	111,3	72,5	0,25	1,5	0,8533
argônio	Ar	39,948	87,3		150,8	48,1	74,9	-0,004	0,0	—
bromo	Br ₂	159,808	331,9	53,2 ²	584,0	102,0	127,0	0,132	0,2	1,076
dióxido de carbono	CO ₂	44,010	194,7	34,0 ²	304,2	72,8	94,0	0,225	0,0	0,9918
dióxido de enxofre	SO ₂	64,063	263,0	43,8 ¹	430,8	77,8	122,0	0,251	1,6	1,6738
hidrogênio	H ₂	2,016	20,4	14,3 ²	33,2	12,8	65,0	-0,22	0,0	0,3708
Hélio-4	He (4)	4,003	4,21	—	5,19	2,24	57,3	-0,387	0,0	0,8077
monóxido de carbono	CO	28,010	81,7	30,7 ²	132,9	34,5	93,1	0,049	0,1	0,5582
neônio	Ne	20,183	27,0		44,4	27,2	41,7	0,0	0,0	0,8687
nitrogênio	N ₂	28,013	77,4	31,2 ²	126,2	33,5	89,5	0,04	0,0	0,5471
óxido nitroso	N ₂ O	44,013	184,7	36,4 ²	309,6	71,5	97,4	0,16	0,2	1,1907
oxigênio	O ₂	31,999	90,2	25,6 ²	154,6	49,8	73,4	0,021	0,0	0,6037

^a Fonte: Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K. *The Properties of Gases & Liquids*, 3. ed., New York, McGraw-Hill, 1977.

^b Utilizou-se das seguintes fontes: ¹ Reid, Prausnitz and Sherwood (1977); ² Welty, J. R., Wilson, K. E. and Wicks, E. *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, 2. ed., New York, John Wiley, 1976; ³ Equação de Tyn e Callus, eq.(1.76).

^aTabela 1.2b:
Propriedades de gases e de líquidos orgânicos.

Espécies	Fórmula molecular	Massa molecular (g/gmol)	T _b (K)	V _b ^b (cm ³ /gmol)	T _c (K)	P _c (atm)	V _c (cm ³ /gmol)	w	μ _p (debyes)	R ₁ (Å ³)
ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	60,052	391,1	64,1 ¹	594,4	57,1	171,0	0,454	1,3	2,5950
acetona	C ₃ H ₆ O	58,080	329,4	77,5 ¹	508,1	46,4	209,0	0,309	2,9	2,7404
benzeno	C ₆ H ₆	78,114	353,3	96,5 ¹	562,1	48,3	259,0	0,212	0,0	3,0037
clorofórmio	CHCl ₃	119,378	334,3	96,5 ³	536,4	54,0	239,0	0,216	1,1	3,1779
ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84,162	353,9	117,0 ¹	553,4	40,2	308,0	0,213	0,3	3,2605
etano	C ₂ H ₆	30,07	184,5	53,6 ³	305,4	48,2	148,0	0,098	0,0	1,8314
etanol	C ₂ H ₆ O	46,069	351,5	60,8 ³	516,2	63,0	167,0	0,635	1,7	2,2495
glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	92,095	563,0	94,8 ³	726,0	66,0	255,0	—	3,0	—
n-hexano	C ₆ H ₁₄	86,178	341,9	140,06 ³	507,4	29,3	370,0	0,296	0,0	3,8120
metano	CH ₄	16,043	111,7	37,7 ¹	190,6	45,4	99,0	0,008	0,0	1,1234
metanol	CH ₄ O	32,042	337,8	42,5 ¹	512,6	79,9	118,0	0,559	1,7	1,5360
naftaleno	C ₁₀ H ₈	128,174	491,1	156,0 ³	748,4	40,0	410,0	0,302	0,0	—
n-pentano	C ₅ H ₁₂	72,151	309,2	114,0 ³	469,6	33,3	304,0	0,251	0,0	3,3858
tetracloro de carbono	CCl ₄	153,823	349,7	102,0 ¹	556,4	45,0	276,0	0,194	0,0	3,4581
tolueno	C ₇ H ₈	92,141	383,8	118,7 ³	591,7	40,6	316,0	0,257	0,4	3,4432

^a Fonte: Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood, T. K. *The Properties of Gases & Liquids*, 3. ed., New York, McGraw-Hill, 1977.

^b Utilizou-se das seguintes fontes: ¹ Reid, Prausnitz and Sherwood (1977); ² Welty, J. R., Wilson, K. E. and Wicks, E., *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, 2. ed., New York, John Wiley, 1976;

³ Equação de Tyn e Callus,