Problemas Tema 3

Ejercicio 3.1.- Sabiendo que las leyes fenomenológicas son lineales, deducir las unidades en el S.I. de la constante de proporcionalidad L de la ecuación (3.1) para cada uno de los procesos indicados en la Tabla 3.1, es decir, si la variable Y es (i) temperatura, (ii) cantidad de movimiento, (iii) concentración y (iv) potencial eléctrico.

Las unidades de L, vendrán dadas, teniendo en cuenta (3.11) por

$$|L| = \frac{|J|}{|\nabla Y|}$$

Propiedad	|Propiedad|	Variable Y	|Y|	| Y|	L	|Y|
energía	J	temperatura	K	K m^{-1}	k_{ter}	J K^{-1} m^{-1} s^{-1}
impulso	kg m s^{-1}	velocidad	m s^{-1}	s^{-1}	h	kg m^{-1} s^{-1}
materia	moles	concentración	mol m^{-3}	mol m^{-4}	D	$m^2 s^{-1}$
carga	culombio	dif. potencial	voltio	Voltio m^{-1}	k_{cond}	m^{-1} Ω^{-1}

Ejercicio 3.2.- Una celda cúbica de 0,100 m de lado se rellena con benceno. La cara superior se mantiene a 25ºC y la opuesta inferior a 15ºC. Calcular la cantidad de calor que fluye a través del benceno en una hora, una vez se haya alcanzado el régimen estacionario (sin convección).

Para calcular la cantidad de calor necesitaremos conocer la conductividad térmica del benceno y el gradiente de temperaturas en la dirección del flujo que será la vertical dT/dz, pues el calor fluirá de la cara superior caliente a la inferior más fría. En la Tabla 3.2, vemos que la conductividad térmica para el benceno a 1 atm de presión y 22,5ºC es $k=0{,}1582\ J\ K^{-1}\ m^{-1}\ s^{-1}$, valor que a falta de mayor información consideraremos constante en el intervalo del temperaturas del ejercicio. Si la temperatura depende sólo de la vertical z, en régimen estacionario podemos hacer:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\Delta T}{\Delta z} = \frac{10K}{0{,}100\ m} = 100\ K\,m^{-1}$$

Aplicando (3.12), la ley de Fourier monodimensional:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = -A\kappa\frac{\Delta T}{\Delta z}$$

$$\Delta Q = -A\kappa\frac{\Delta T}{\Delta z}\Delta t$$ $= -0{,}01\ m^2 \times 0{,}1582\ J\ K^{-1}\ m^{-1}\ s^{-1} \times 100\ K\ m^{-1} \times 3600\ s = -569{,}5\ J\ m^{-2}\ s^{-1}$

pues $A=0{,}01\ m^2$, $\Delta t=1h=3600s$.

Ejercicio 3.3.- El coeficiente de viscosidad del agua líquida a 20 °C es 0,001002 kg s^{-1}. En una conducción semejante a la mostrada en la figura 3.4 calcular la fuerza por unidad de área requerida para mantener la placa superior moviéndose a 0,250 m s^{-1} si la conducción tiene una profundidad de 0,500 m.

La componente del gradiente de velocidad (en régimen estacionario) tiene un valor medio de

$$\frac{\partial v_x}{\partial z} = \frac{0{,}250\, m s^{-1}}{0{,}500\, m} = 0{,}500\, s^{-1}$$

Por lo tanto, haciendo uso de la ley de Newton monodimensional, (ecuación 3.14),

$$F_z = -\eta A \frac{dv_x}{dz}$$

si nos piden la fuerza por unidad de área (será una presión, P_z), o sea que:

$$(P_z) = \frac{F_z}{A} = -\eta \frac{dv_x}{dz} = \left\{-(0{,}001002\, kg m^{-1} s^{-1})(0{,}500\ s^{-1})\right\} = 5{,}01x10^{-4}\, kg m^{-1} s^{-2} =$$

$$= 5{,}01x10^{-4}\, N m^{-2} = 5{,}01x10^{-4}\, Pa$$

Ejercicio 3.4.- El agua fluye a través de un tubo de 42 cm de longitud y 5,20 mm de radio. Si la diferencia de presión entre dos puntos es de 0,050 atm y la temperatura es de 20 °C, determinar el volumen de agua que fluye cada hora.

La ley de Poiseuille (ecuación 3.22), en su forma diferencial, nos da la relación entre el caudal de un fluido de viscosidad η que circula por una conducción cilíndrica (cuyas dimensiones se especifiquen), y el gradiente de presión que lo impulsa a avanzar. Si el fluido es *no compresible* (el agua líquida en este caso), podemos usar la ecuación (3.23):

$$\Phi = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta}\frac{dP}{(-dz)} \qquad \Rightarrow \ \Phi = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta}\frac{\Delta P}{(-\Delta z)}$$

Δz = 42 cm = 42x10^{-2} m
r = 5,20 mm = 5,20x10^{-3} m
η = 0,01002 kg m^{-1} s^{-1}
ΔP = 0,050 atm (101325 N m^{2} atm^{-1})
Sustituyendo valores en la ecuación obtenemos:

$$\Delta V = \frac{\pi(0{,}00520\,\mathrm{m})^4(0{,}050\,\mathrm{atm}\,\mathrm{x}\,101325\,\mathrm{N\,m^{-2}atm^{-1}})}{8(0{,}001002\,\mathrm{kg\,m^{-1}s^{-1}})(0{,}420\,\mathrm{m})}\Delta t = 12{,}44\,\mathrm{m}^3$$

Ejercicio 3.5.- Cuando se establece el régimen estacionario en un flujo de materia a través de una superficie de 0,45 m^2 se observa que la cantidad de sustancia que fluye por minuto es de 5,65 moles de la misma. Si el gradiente de concentración de dicha sustancia es $7{,}25 \times 10^{-2}$ M m^{-1} , determinar el coeficiente de difusión de la sustancia en dicho medio disolvente.

Para calcular el coeficiente de difusión, D, haremos uso de la Primera Ley de Fick (ecuación 3.28) que nos proporciona el flujo de materia a través de una superficie A, si se establece un gradiente de concentración en régimen estacionario:

$$\frac{dn}{dt} = -D\,A\,\frac{dc}{dz}$$

$$D = \frac{\Delta n}{\Delta t}\,\frac{1}{A(dc/dz)} = \frac{5{,}65\,\mathrm{mol}}{1\,\mathrm{min} \times 60\,\mathrm{s\,min^{-1}}}\,\frac{1}{0{,}45\,\mathrm{m^2} \times 7{,}25 \times 10^{-2}\,\dfrac{\mathrm{mol}}{\mathrm{L} \times 10^{-3}\,\mathrm{m^3 L^{-1}}}\,\mathrm{m^{-1}}} = 2{,}886\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$$

Ejercicio 3.6.- En textos de electricidad y electromagnetismo, aparece la ley de Ohm como la siguiente relación: V=IR. En los fenómenos de transporte hemos visto, Tabla 3.1 y ecuación (3.34), que la ley de Ohm se definía como $J=-\kappa\nabla\phi$.
Definir cada uno de los símbolos que aparecen en ambas leyes de Ohm y encontrar la relación entre los parámetros κ y R.

(a) **Definición** de los símbolos que se explicitan en el enunciado:
- Ley de Ohm de textos de electromagnetismo: $V= IR$
(1) V es el voltaje o diferencia de potencial entre dos puntos de un hilo conductor por el que pasa una corriente eléctrica. La unidad de medida es el voltio.
(2) I es la intensidad de corriente eléctrica que pasa a través de la sección del conductor y se refiere a la cantidad de carga eléctrica que por unidad de tiempo atraviesa la sección del conductor. La unidad de medida es el amperio.
(3) R es la resistencia que ofrece el conductor al paso de dicha intensidad. La unidad de medida es el ohmio.
- Ley de Ohm de fenómenos de transporte: $J=-\kappa\nabla\phi$
(1) J es la densidad de flujo de carga o densidad de corriente eléctrica y determina la cantidad de carga que circula por el conductor por unidad de área y tiempo por lo que se le asimila con una intensidad eléctrica por unidad de área. La unidad de medida es el amperio dividido por metro cuadrado.
(2) κ es un coeficiente de proporcionalidad del transporte de carga. Relaciona el transporte de la carga entre dos puntos en los que se ha establecido un gradiente de potencial. Se le denomina conductividad eléctrica o conductancia específica. La unidad de medida es el siemens dividido por metro.
(3) $\nabla\phi$ es el gradiente de potencial eléctrico y mide la diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos por unidad de separación en el espacio de los mismos. La unidad de medida es el voltio dividido por metro.

(b) **Relación** entre los parámetros κ y R

$$R = \frac{V}{I} = \frac{\text{diferencia de potencial}}{\text{intensidad de corriente}}$$

$$\kappa = \frac{J}{\nabla\phi} = \frac{\text{densidad de corriente eléctrica}}{\text{gradiente de potencial}} = \frac{\dfrac{\text{intensidad}}{\text{sección}}}{\dfrac{\text{diferencia de potencial}}{\text{distancia entre puntos}}} =$$

$$= \frac{\text{intensidad}}{\text{diferencia de potencial}} \frac{\text{distancia entre puntos}}{\text{sección}}$$

Si llamamos ℓ

a la distancia entre puntos (o sea la longitud del conductor) y S a la sección del mismo, es obvio que comparando ambas expresiones anteriores se tiene que:

$$\kappa = \frac{I}{V}\frac{\ell}{S} = \frac{1}{R}\frac{\ell}{S} = \frac{\ell}{RS}$$

Entre la conductividad eléctrica y la resistencia existe una analogía recíproca tal que se suele definir un nuevo parámetro llamado resistividad específica, ρ, que depende de la naturaleza del conductor, la temperatura y la presión, definido como:

$$\rho \equiv R\frac{S}{\ell}$$

con lo que a menudo nos encontramos con la relación recíproca entre κ y ρ, es decir: $\kappa = \dfrac{1}{\rho}$

Ejercicio 3.7.- Despreciando la diferencia de masas, calcular el coeficiente de difusión de moléculas de nitrógeno datado isotópicamente en nitrógeno ordinario a 298K y 1 atm de presión. Dato: diámetro molecular del nitrógeno ordinario, d = $3{,}7 \times 10^{-10}$ m.

El coeficiente de difusión, D_{jj*}, en concreto viene relacionado con los parámetros de la TCG por la ecuación 3.68:

$$D_{jj*} = \frac{3}{8}\sqrt{\frac{RT}{\pi M}}\,\frac{V}{d^2 N} = \frac{3}{8}\sqrt{\frac{R^3 T^3}{\pi M}}\,\frac{1}{N_A d^2 p}$$

Sustituyendo los valores conocidos en la ecuación 3.68 se tiene:

$$D_{jj*} =$$

$$= \frac{3}{8}\sqrt{\frac{(8{,}3145\,\mathrm{J\,K^{-1}mol^{-1}})^3 (298\,\mathrm{K})^3}{\pi(0{,}028\,\mathrm{kg\,mol^{-1}})}}\,\frac{1}{(6{,}02214\mathrm{x}10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}})(3{,}7\mathrm{x}10^{-10}\,\mathrm{m})^2\,101325\,\mathrm{N\,m^{-2}}} =$$

$$= 1{,}87\mathrm{x}10^{-5}\,\mathrm{m^2\,s^{-1}}$$

Ejercicio 3.8.- La conductividad eléctrica, κ del agua pura es $5{,}5\text{x}10^{-6}\ \Omega^{-1}\ \text{m}^{-1}$ a 25°C. ¿Cuál es el valor del producto iónico del agua, $K_w=[H^+][OH^-]$?

La ecuación (3.48) nos relaciona la conductividad eléctrica, κ, con la concentración

$$\kappa = Fc(u_{H^+} + u_{OH^-})$$

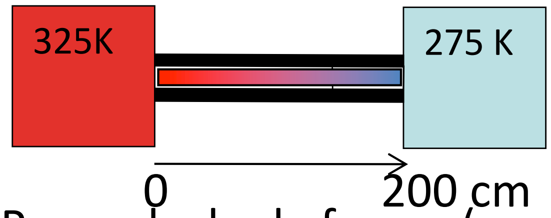
por lo que podemos obtener la concentración, c, de uno de ellos (que será igual a la del otro) a través de:

$$c = \frac{\kappa}{F(u_{H^+} + u_{OH^-})} = \frac{5{,}5\text{x}10^{-6}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}}{96485\,\text{C}\,\text{mol}^{-1}(36{,}25 + 20{,}64)\text{x}10^{-8}\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}} =$$

$$= 1{,}002\text{x}10^{-4}\,\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} = 1{,}002\text{x}10^{-7}\,\text{mol}\,\text{L}^{-1}$$

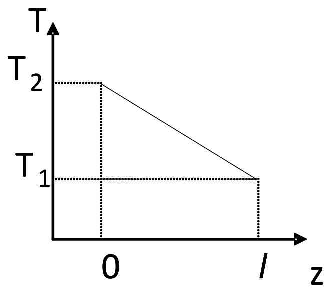
$$K_w = [H^+][OH^-] = c^2 = (1{,}002\text{x}10^{-7})^2 = 1{,}00\text{x}10^{-14}$$

Ejercicio 3.9.-Dos depósitos de calor con temperaturas respectivas de 325 y 275 K se ponen en contacto mediante una varilla de hierro de 200 cm de longitud y 24 cm2 de sección transversal. Calcular el flujo de calor entre los depósitos cuando el sistema alcanza su estado estacionario. La conductividad térmica del hierro a 25 °C es 0.804 J K-1 cm-1 s-1.(Solución: 4.824 J s-1)



$$J = \frac{1}{A}\frac{dQ}{dt} = -\kappa\frac{dT}{dz} \Rightarrow \frac{dQ}{dt} = -\kappa \cdot A \cdot \frac{dT}{dz}$$

Para calcular la fuerza (gradiente de T con z) podemos utilizar el hecho de que al alcanzar el estado estacionario tendremos un perfil lineal:



t=grande

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\Delta T}{\Delta z} = \frac{T_2 - T_1}{z_2 - z_1} = \frac{275 - 325}{200} = -0.25 K \cdot cm^{-1}$$

Sustituyendo en la ley de Fourier

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa \cdot A \cdot \frac{dT}{dz} = -\left(0.804 J \cdot K^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}\right)\left(24 cm^2\right)\left(-0.25 K \cdot cm^{-1}\right) = 4.824 J \cdot s^{-1}$$

Aunque hemos mezclado unidades, nótese que todos los cm se van, quedando unidades del SI.

El resultado del flujo es positivo, lo que indica que el calor va del foco caliente al frío, como debe de ser

Ejercicio 3.10.- Calcular la conductividad térmica del He a 1 atm y 0 °C y a 10 atm y 100 °C. Utilizar el valor del diámetro molecular que se obtiene a partir de medidas de viscosidad a 1 atm y 0 °C, *d* = 2.2 Å. El valor experimental a 0 °C y 1 atm es 1.4·10-3 J K-1 cm-1 s-1.(Solución: 1.421 10-3 y 1.66 10-3 J cm-1 K-1s-1)

$$\boxed{\kappa = \frac{25\pi}{64}\lambda < v > \rho \frac{C_{v,m}}{N_A}}$$

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT}$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_1^2}\frac{kT}{P}$$

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

$$\boxed{\kappa = \frac{25}{32}\left(\frac{RT}{\pi M}\right)^{1/2}\frac{1}{N_A d^2}C_{v,m}}$$

Datos que tenemos: $d=2.2\cdot10^{-10}$ m

$M=4.003\cdot10^{-3}$ kg·mol^{-1}

$C_{V,m}=3/2R$ (gas monoatómico)

a) T=273.15 K y P= 1 atm=101325 Pa

$$\kappa = \frac{25}{32}\left(\frac{RT}{\pi M}\right)^{1/2} \frac{1}{N_A d^2} C_{v,m}$$

$$= \frac{25}{32}\left(\frac{8.31451 J\cdot mol\cdot K^{-1}\cdot 273.15K}{\pi 4.003\cdot 10^{-3} kg\cdot mol^{-1}}\right)^{1/2} \frac{1}{6.02214\cdot 10^{-23} mol^{-1}\left(2.2\cdot 10^{-10} m\right)^2}\left[\frac{3}{2} 8.31451 J\cdot mol\cdot K^{-1}\right]$$

$$= 0.142 J\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}\cdot s^{-1} = 1.42\cdot 10^{-3} J\cdot cm^{-1}\cdot K^{-1}\cdot s^{-1}$$

b) T=373.15 K y P= 10 atm=1013250 Pa

$$\kappa = \frac{25}{32}\left(\frac{RT}{\pi M}\right)^{1/2} \frac{1}{N_A d^2} C_{v,m} = 0.166 J\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}\cdot s^{-1} = 1.66\cdot 10^{-3} J\cdot cm^{-1}\cdot K^{-1}\cdot s^{-1}$$

Ejercicio 3.11.- La viscosidad y la densidad de la sangre humana a la temperatura del cuerpo son 4 cP y 1.0 g cm-3, respectivamente. El flujo de la sangre desde el corazón a través de la aorta es 5 L min-1 en un cuerpo humano en reposo. El diámetro de la aorta es típicamente de 2.5 cm. Calcule: (a) el gradiente de presión a lo largo de la aorta; (b) la velocidad media de la sangre;

Ecuación de Poiseuille para líquidos

$$\boxed{\frac{\Delta V}{\Delta t} = -\frac{\pi r^4}{8\eta}\frac{\Delta P}{\ell}}$$

$\eta = 4$ cp$= 4\cdot 10^{-3}$ N·s·m^{-2}

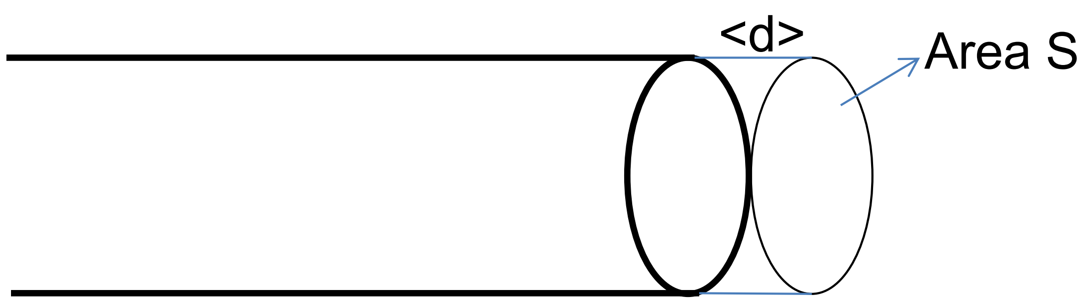
r= $1.25\cdot 10^{-2}$ m

$\Delta V/\Delta t = 5$ l·min^{-1}= $(5/60)\cdot 10^{-3}$ m^3·s^{-1}

$$\frac{\Delta P}{\ell} = -\frac{8\eta}{\pi r^4}\frac{\Delta V}{\Delta t} = -34.77 N{\cdot}m^{-3} = -34.77 Pa{\cdot}m^{-1}$$

b) Velocidad media

En un tiempo t el fluido avanza (en promedio) una distancia <d>, fluyendo un volumen V



V=<d>·S

Entonces, la velocidad de flujo o volumen que circula por unidad de tiempo será

$$\frac{V}{t} = \frac{< d > \cdot S}{t}$$

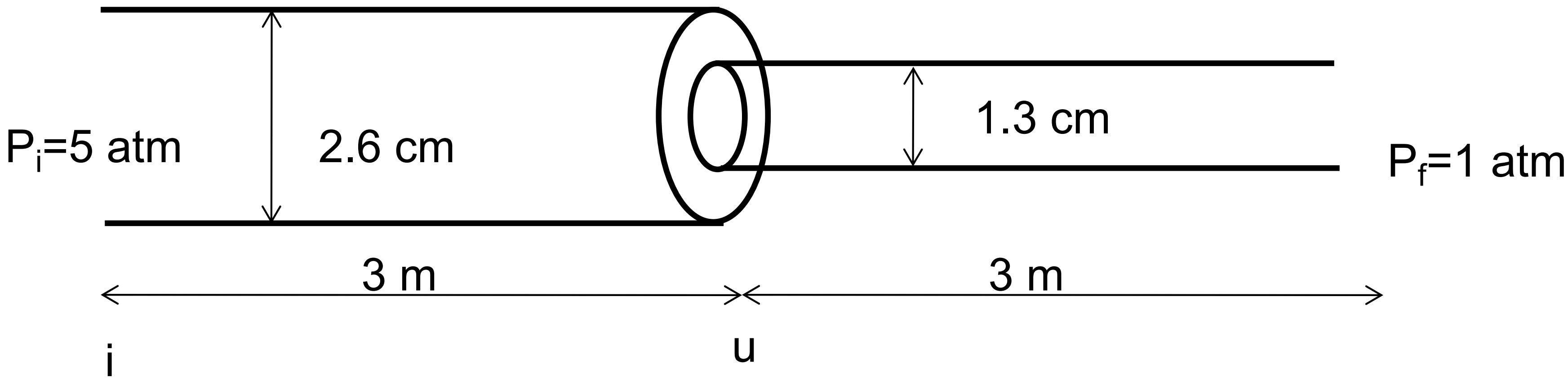
La distancia media recorrida por unidad de tiempo es la velocidad media:

$$\frac{V}{t} = < v > \cdot S$$

Quedando:

$$< v > = \frac{V/t}{S} = \frac{V/t}{\pi r^2} = \frac{(5/60) \cdot 10^{-3} m^3 s^{-1}}{\pi \cdot (1.25 \cdot 10^{-2} m)^2} = 0.17 m \cdot s^{-1}$$

Ejercicio 3.12.-Dos tubos de cobre, cada uno de 3 m de longitud, con un diámetro interno el primero de 2.6 cm y de 1.3 cm el segundo, se conectan en serie. Se establece una presión de 5 atm en el extremo abierto del tubo más ancho, y del extremo más estrecho sale aceite a una presión de 1 atm. Para el aceite, *h* = 0.114 Pa s a 15 °C. a) Calcule la presión en el punto en que se unen los dos tubos. b) ¿Cuántos litros por minuto pueden obtenerse mediante esta combinación?



Cuando se conectan 2 tuberías se cumple que el volumen que circula por unidad de tiempo es igual en ambas

Para el tramo 1 podemos escribir: $$\frac{\Delta V}{\Delta t} = -\frac{\pi r_1^4}{8\eta}\frac{P_u - P_i}{z_u - z_i}$$

Para el tramo 2 podemos escribir: $$\frac{\Delta V}{\Delta t} = -\frac{\pi r_2^4}{8\eta}\frac{P_f - P_u}{z_f - z_u}$$

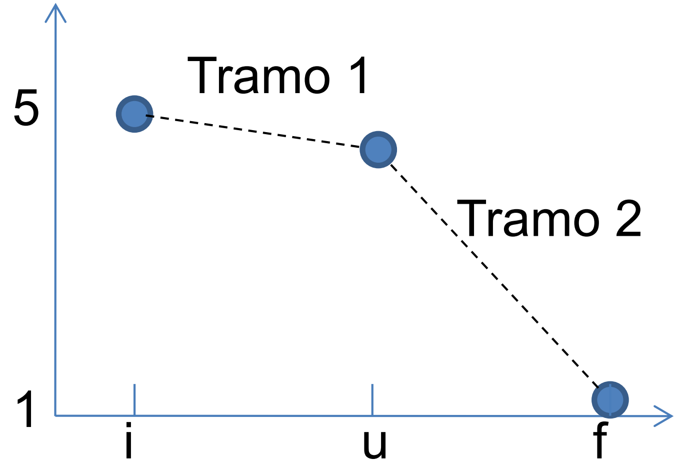
Igualando y teniendo en cuenta que los dos tramos miden igual:

$$-\frac{\pi r_2^4}{8\eta}\frac{P_f - P_u}{z_f - z_u} = -\frac{\pi r_1^4}{8\eta}\frac{P_u - P_i}{z_u - z_i} \Rightarrow \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^4 = \frac{P_u - P_i}{P_f - P_u}$$

La única incógnita que queda es la presión en el punto de unión P_u

$$\left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{P_u - 5}{1 - P_u} \quad \Rightarrow \quad P_u = 4.765 \text{ atm}$$

El perfil de presiones que tenemos es por tanto:



El flujo se iguala porque la caída de presión se reparte de manera desigual entre los 2 tramos. El flujo lo podemos calcular usando cualquiera de los tramos:

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = -\frac{\pi r_2^4}{8\eta}\frac{P_f - P_u}{z_f - z_u} = -\frac{\pi r_1^4}{8\eta}\frac{P_u - P_i}{z_u - z_i} = 7.82 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{m^3 s^{-1}} = 46.92\,\mathrm{l \cdot min^{-1}}$$

Ejercicio 3.13.- La viscosidad del O2 a 0 °C y presiones del orden de magnitud de 1 atm es 1.92·10-4 P. Calcular el flujo, en g s-1, del O2 a 0 °C a través de un tubo de 0.420 mm de diámetro interior y 220 cm de longitud, cuando las presiones a la entrada y salida son de 2.00 y 1.00 atm, respectivamente.

La ecuación de Poiseuille en forma diferencial es: $\frac{dV}{dt} = -\frac{\pi r^4}{8\eta}\frac{dP}{dz}$

Para gases no se puede integrar directamente, puesto que el volumen es función de la presión. Para integrarla podemos expresar el flujo en masa que circula por unidad de tiempo:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{RT}{PM}\frac{dm}{dt}$$

Sustituyendo en la ec. de Poiseuille nos queda:

$$\frac{RT}{PM}\frac{dm}{dt} = -\frac{\pi r^4}{8\eta}\frac{dP}{dz}$$

En el régimen estacionario, la masa de gas que circula por unidad de tiempo es una constante por lo que podemos integrar la ecuación anterior:

$$\frac{\Delta m}{\Delta t}dz = -\frac{\pi r^4 M}{8\eta RT}PdP \Rightarrow \frac{\Delta m}{\Delta t}\int_{z_i}^{z_f} dz = -\frac{\pi r^4 M}{8\eta RT}\int_{P_i}^{P_f} PdP$$

$$\boxed{\frac{\Delta m}{\Delta t} = -\frac{\pi r^4 M}{16\eta RT}\frac{P_f^2 - P_i^2}{z_f - z_i}}$$

Ecuación de Poiseuille para gases

Sustituyendo los datos que nos da el problema:

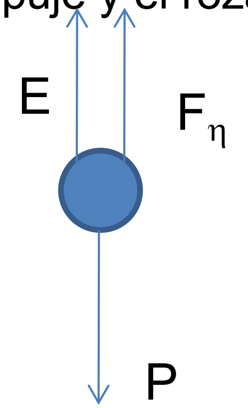
$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = -\frac{\pi r^4 M}{16\eta RT}\frac{P_f^2 - P_i^2}{z_f - z_i}$$

$$= -\frac{\pi(2.1\cdot 10^{-4}\,m)^4(32\cdot 10^{-3}\,Kg\cdot mol^{-1})}{16(1.94\cdot 10^{-5}\,Pa\cdot s)(8.3145\,J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1})273.15\,K}\frac{(1^2 - 2^2)\cdot(101325\,Pa)^2}{2.20\,m}$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = 3.88\cdot 10^{-6}\,Kg\cdot s^{-1} = 3.88\cdot 10^{-3}\,g\cdot s^{-1}$$

Ejercicio 3.14.- Calcule la velocidad final de caída de una bola de acero de 1.00 mm de diámetro y 4 mg de masa, en agua a 25 °C. Repita el cálculo para glicerina (densidad 1.25 g cm-3). Las viscosidades del agua y de la glicerina a 25 °C y 1 atm son 0.89 y 954 cP. respectivamente.

Cuando la bola cae en el interior de un fluido hay tres fuerzas actuando sobre ella: el peso, el empuje y el rozamiento (relacionado con la viscosidad del medio y la velocidad de la bola)



Si el cuerpo es más denso que el fluido, el peso es mayor que el empuje y la bola cae en su interior. Al haber una fuerza resultante, la bola se irá acelerando poco a poco. Sin embargo, a medida que aumenta su velocidad, aumenta también el rozamiento, con lo que llega un momento en el que la suma de todas las fuerzas se anula. Es la condición de estado estacionario, momento en el que la bola pasa a moverse con velocidad constante

El peso, m·g, se puede escribir teniendo en cuenta el volumen y densidad de la bola:

$$P = m\cdot g = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_b g$$

Siendo ρ_b la densidad de la bola

El empuje es el peso del volumen de fluido desplazado:

$$E = m_f \cdot g = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_f g$$

Por último, la fuerza de rozamiento de un cuerpo esférico de radio r en el interior de un fluido de viscosidad η viene dado por la ley de Stokes, y es función de la velocidad v con la que se mueve el cuerpo en el fluido

$$F_\eta = 6\pi\eta r v$$

En el estado estacionario se cumplirá:

$$\sum \vec{F} = 0, \quad P - E - F_\eta = 0$$

Sustituyendo las expresiones anteriores:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_b g - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_f g - 6\pi r \eta v = 0$$

Simplificando y despejando la incógnita (v):

$$v = \frac{2gr^2(\rho_b - \rho_f)}{9\eta}$$

Esta relación puede emplearse también para, una vez medida experimentalmente la velocidad de caída, calcular la viscosidad del fluido.

a) agua

ρ_b=m/V=7.64 g·cm^{-3}
ρ_f=1.0 g·cm^{-3}
η=0.89·10^{-2} Posies
g=980.665 cm·s^2

$$v = \frac{2gr^2(\rho_b - \rho_f)}{9\eta} = 406 cm\cdot s^{-1}$$

b) glicerina

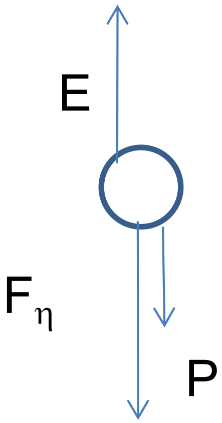
ρ_b=m/V=7.64 g·cm^{-3}
ρ_f=1.25 g·cm^{-3}
η=9.54 Posies
g=980.665 cm·s^2

$$\mathrm{v} = \frac{2\mathrm{gr}^2(\rho_\mathrm{b} - \rho_\mathrm{f})}{9\eta} = 0.36\mathrm{cm\cdot s}^{-1}$$

Ejercicio 3.15.- ¿Con qué velocidad, pueden ascender las burbujas de aire (cavidades) en agua a 25 °C si sus diámetros son de 1 mm? Datos adicionales del agua a 25ºC: densidad, 10^3 $kg \cdot m^{-3}$, viscosidad $8.91 \cdot 10^{-4}$ $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$

.

En este caso las fuerzas actúan de acuerdo con el siguiente esquema:



$$\sum \vec{F} = 0, \quad E - P - F_\eta = 0$$

Sustituyendo :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_f g - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{aire} g - 6\pi r \eta v = 0$$

Simplificando y despejando la incógnita (v):

$$v = \frac{2gr^2(\rho_f - \rho_{aire})}{9\eta} \approx \frac{2gr^2\rho_f}{9\eta}$$

$$v = \frac{2r^2\rho_f g}{9\eta} = \frac{2(5x10^{-4}\,m)^2(1x10^3\,kgm^{-3})(9{,}806\,ms^{-2})}{9(8{,}91x10^{-4}\,kgm^{-1}s^{-1})} = 0{,}611\,ms^{-1} = 61{,}1\,cms^{-1}$$

Ejercicio 3.16.- Las viscosidades del CO2(g) a 1 atm y 0, 490 y 850 °C son 139, 330 y 436 μP, respectivamente. Calcule el diámetro de esfera rígida aparente del CO2 a cada una de estas temperaturas.

$$\boxed{\eta = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \frac{(MRT)^{1/2}}{N_A d^2}}$$

Despejando el diámetro: $d^2 = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \frac{(MRT)^{1/2}}{N_A \eta}$

Los datos son:

$$\left.\begin{array}{l} M=44\cdot 10^{-3}\ kg\cdot mol^{-1} \\ R=8.3145\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1} \\ N_A=6.022\cdot 10^{23}\ mol^{-1} \end{array}\right\}$$

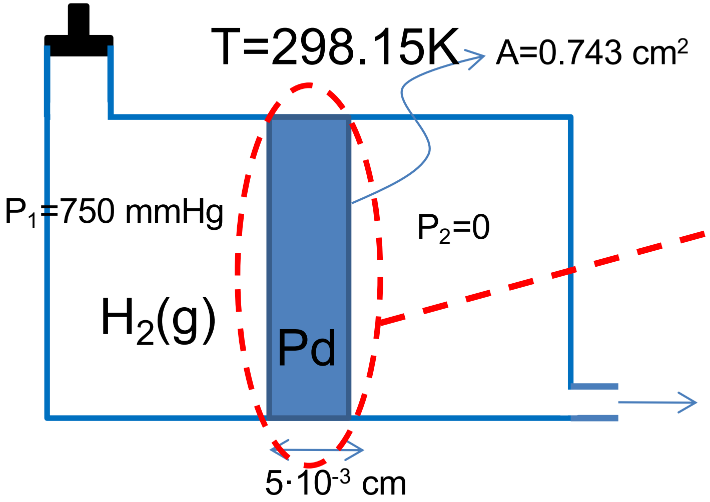
a) T=273.15 K y $\eta=139\cdot 10^{-7}$ Pa·s ⇒ $d^2=2.106\cdot 10^{-19}$ m^2,, d= $4.59\cdot 10^{-10}$ m = 4.59 Å

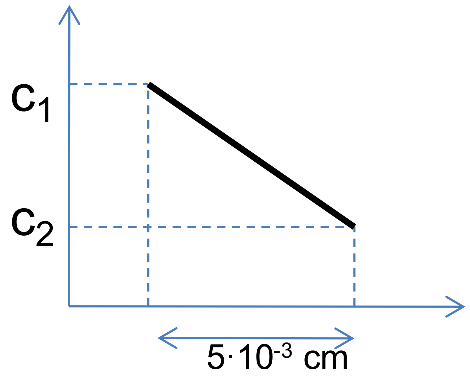
b) T=763.15 K y $\eta=330\cdot 10^{-7}$ Pa·s ⇒ d= $3.85\cdot 10^{-10}$ m = 3.85 Å

c) T=1123.15 K y $\eta=436\cdot 10^{-7}$ Pa·s ⇒ d= $3.69\cdot 10^{-10}$ m = 3.69 Å

En principio, el diámetro de esfera rígida debería ser constante, con lo que estos resultados nos muestran las limitaciones de esta aproximación.
El diámetro disminuye porque al aumentar la temperatura aumenta la velocidad de las moléculas, pudiendo producirse un mayor acercamiento de las mismas durante la colisión.

Ejercicio 3.17.- El hidrógeno gaseoso se difunde a través de una lámina de paladio de 0.0050 cm de espesor. Del lado izquierdo de la lámina, el hidrógeno se mantiene a 25.0 °C y una presión de 750 mm, mientras que del lado derecho se mantiene un buen vacío. Después de 24 h, el volumen de hidrógeno en el compartimento de la izquierda disminuye en 14.1 cm3. Si el área de la lámina a través de la cual ocurre la difusión es 0.743 cm2. ¿Cuál es el coeficiente de difusión del hidrógeno en el paladio?





Si mantenemos las presiones de hidrógeno constantes a cada lado de la lámina entonces se alcanzará un estado estacionario con un perfil lineal de concentraciones en la lámina de Paladio

$$c_1 = \frac{P_1}{RT} = 40.34\,\mathrm{mol\cdot m^{-3}}$$

$$c_2 = \frac{P_2}{RT} = 0$$

Con lo que el gradiente de concentraciones será

$$\frac{dc}{dz} = \frac{\Delta c}{\Delta z} = \frac{0 - 40.34}{5\cdot 10^{-5}} = -8.067\cdot 10^{5}\,\mathrm{mol\cdot m^{-4}}$$

El coeficiente de difusión lo podremos obtener de la primera ley de Fick:

$$\boxed{\frac{dn}{dt} = -D\,A\,\frac{dc}{dz}}$$

Para despejar el coeficiente de difusión necesitamos saber lo que vale el flujo, que al alcanzarse el estado estacionario lo podemos obtener simplemente como el número de moles que han pasado de una lado al otro dividido por el tiempo. El número de moles que han pasado de la izquierda a la derecha lo podemos obtener por la disminución de volumen que se ha producido, ya que la presión en ese lado permanece constante:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{\dfrac{P\Delta V}{RT}}{\Delta t} = \frac{\dfrac{(750/760)\cdot 101325\cdot 14.1\cdot 10^{-6}}{8.3145\cdot 298.15}}{24\cdot 3600} = 6.583\cdot 10^{-9}\,mol\cdot s^{-1}$$

Quedando para el coeficiente de difusión

$$D = \frac{\dfrac{dn}{dt}}{A\,\dfrac{dc}{dz}} = \frac{-6.583\cdot 10^{-9}\,mol\cdot s^{-1}}{0.743\cdot 10^{-4}\,m^2\cdot(-8.067\cdot 10^{5}\,mol\cdot m^{-4})} = 1.098\cdot 10^{-10}\,m^2\cdot s^{-1}$$

Ejercicio 3.18.- El diámetro molecular que se obtienen para el O2 a partir de medidas de viscosidad a 0 °C y 1 atm es 3.6 Å. Calcular el coeficiente de autodifusión del O_2 a 0 °C y presiones de 1.00 atm y 10.0 atm. El valor experimental a 0 °C y 1 atm es 0.19 $cm^2\ s^{-1}$

Para calcular el coeficiente de autodifusión usamos la expresión proporcionada por la teoría cinética de gases (versión rigurosa)

$$\boxed{D = \frac{3\pi}{16}\lambda\langle v\rangle} \Rightarrow \boxed{D = \frac{3}{8d^2}\left(\frac{kT}{\pi m}\right)^{1/2}\frac{kT}{P}}$$

a) Datos: T=273.15
$m=32\cdot 10^{-3}/N_A$ kg
P= 1 atm= 101325 Pa
$d=3.6\cdot 10^{-10}$ m

$D=1.62\cdot 10^{-5} m^2 s^{-1}=0.162\ cm^2 s^{-1}$

El error es del 15% aprox.

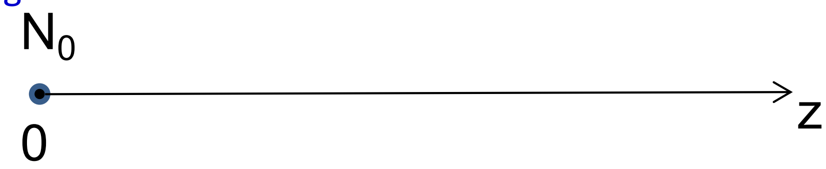
a) Datos: T=273.15
$m=32\cdot 10^{-3}/N_A$ kg
P= 10 atm= 1013250 Pa
$d=3.6\cdot 10^{-10}$ m

$D=1.62\cdot 10^{-6} m^2 s^{-1}=0.0162\ cm^2 s^{-1}$

Ejercicio 3.19.-Suponga un sistema unidimensional que se extiende desde $z = 0$ a $z = \infty$. En el instante $t = 0$ hay N_o partículas en el punto $z = 0$. Supuesta válida la segunda ley de Fick se ha deducido que:

$$c(z,t) = \frac{N_0}{(\pi D t)^{1/2}}\, e^{-\frac{z^2}{4Dt}}$$

Calcule cuál es la probabilidad de encontrar una partícula en una posición comprendida entre z y $z+dz$. Por último, calcule los valores de $\langle z \rangle$ y $\langle z^2 \rangle$. NOTA:La concentración en un sistema unidimensional viene dada en "partículas por unidad de longitud".



Probabilidad de encontrar una molécula entre z y z+dz en instante t será:

$$dp(z,t) = \frac{dN(z,t)}{N_0}$$

El número de moléculas dN(z,t) se puede calcular como concentración por longitud. Teniendo en cuenta que es un sistema unidimensional:

$$dN(z,t) = C(z,t)\cdot dz = \frac{N_0}{(\pi Dt)^{1/2}}\, e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz$$

Con lo que la probabilidad de encontrar una molécula entre z y z+dz en el instante t será:

$$dp(z,t) = \frac{dN(z,t)}{N_0} = \frac{C(z,t)\cdot dz}{N_0} = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}}\, e^{-\frac{z^2}{4Dt}}\cdot dz$$

Para calcular cualquier propiedad promedio hacemos uso de la probabilidad. Así, para <z>:

$$< z >= \int_0^\infty z \cdot dp(z,t) = \int_0^\infty z \cdot \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} \cdot dz = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \int_0^\infty z \cdot e^{-\frac{z^2}{4Dt}} \cdot dz$$

Los límites (0,∞) vienen dados por el sistema que estamos estudiando. La integral se resuelve con ayuda de las tablas:

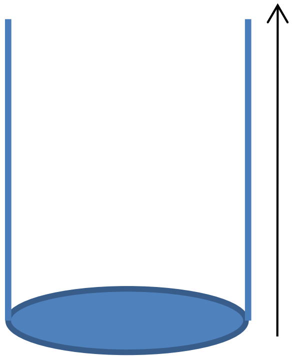
$$< z >= \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \int_0^\infty z \cdot e^{-\frac{z^2}{4Dt}} \cdot dz = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \cdot \frac{1}{2\left(\frac{1}{4Dt}\right)} = 2\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2}$$

De igual modo podemos operar para calcular <z²>:

$$< z^2 >= \int_0^\infty z^2 \cdot dp(z,t) = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \int_0^\infty z^2 \cdot e^{-\frac{z^2}{4Dt}} \cdot dz = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \cdot \frac{2\pi^{1/2}}{2^3\left(\frac{1}{4Dt}\right)^{3/2}} = 2Dt$$

Ejercicio 3.20.-Una disolución concentrada de 10 g de sacarosa en 5 mL de agua se introdujo en un cilindro de 5 cm de diámetro. Posteriormente, se añadió un litro de agua con sumo cuidado para no perturbar la superficie de la capa de disolución. Calcule la concentración a 5 cm por encima de la capa transcurrido un tiempo de (a) 10 s y (b) 1 año. Ignore los efectos gravitacionales y considere únicamente el proceso de difusión. El coeficiente de difusión de la sacarosa a 25 °C es $5.2 \cdot 10^{-6}$ cm^2 s^{-1}. La solución de la 2a ley de Fick para este caso es:

$$c(z,t) = \frac{n_0}{A(\pi D t)^{1/2}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}}$$



La concentración de sacarosa en función de z y t viene dada por:

$$c(z,t) = \frac{n_0}{A(\pi D t)^{1/2}} e^{-z^2/4Dt} \quad (1)$$

n_0 es el número de moles, que podemos calcular sabiendo la masa molar de la sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Si expresamos todos los datos en el sistema CGS:

N_0= 10 / 342.3 = $2.92 \cdot 10^{-2}$ moles

$A = \pi \cdot r^2$= 19.64 cm^2

D= $5.2 \cdot 10^{-6}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$

La concentración (en moles/cm^3) en z=5cm vendrá dada en función del tiempo sustituyendo los datos en (1):

$$c(5,t)=\frac{n_0}{A(\pi Dt)^{1/2}}e^{-z^2/4Dt}=\frac{2.92\cdot10^{-2}}{19.64\cdot(\pi\cdot5.2\cdot10^{-6}\cdot t)^{1/2}}e^{-\frac{25}{4\cdot5.2\cdot10^{-6}t}}=$$

$$=\frac{0.368}{t^{1/2}}e^{-\frac{1.202\cdot10^{6}}{t}}(mol/cm^3)$$

(a) t = 10s

$$c(5,10)=\frac{0.368}{t^{1/2}}e^{-\frac{1.202\cdot10^{6}}{t}}=0.1164\cdot e^{-1.202\cdot10^{5}}\approx0$$

(b) t = 1año=3.1536·10^7 s

$$c(5,3.1536\cdot10^{7})=\frac{0.368}{t^{1/2}}e^{-\frac{1.202\cdot10^{6}}{t}}=6.554\cdot10^{-5}\cdot e^{-0.038}=$$

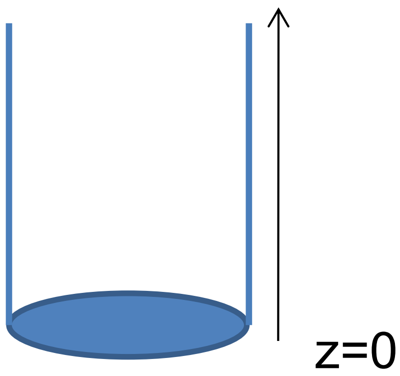
$$=6.3\cdot10^{-5}\frac{mol}{cm^3}=0.063M$$

Ejercicio 3.21.- Calcular la distancia cuadrática media recorrida por una molécula de glucosa en agua a 25 °C en 30 minutos. Suponer que las moléculas de glucosa se difunden a partir de (a) una capa depositada en el fondo del vaso y (b) un pequeño terrón suspendido en el seno del agua. ¿Cuánto tiempo tardarán las moléculas de glucosa en recorrer una distancia de 1 mm y 1 cm desde su punto de partida en el caso a? El coeficiente de difusión de la glucosa en agua a 25 °C es 0.673·10-9 m2 s-1. Las soluciones de la 2a ley de Fick son:

a) $$c(z,t) = \frac{n_0}{A(\pi D t)^{1/2}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}}$$

b) $$c(z,t) = \frac{n_0}{8(\pi D t)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}}$$

a)



$$< z^2 > = \int_0^\infty z^2 \cdot dp(z,t) = \int_0^\infty z^2 \cdot f(z,t) \cdot dz$$ Siendo f(z,t) la función de distribución

La probabilidad de encontrar un mol de azúcar entre z y z+dz en el instante t será:

$$dp(z,t) = \frac{dn(z,t)}{n_0} = \frac{C(z,t) \cdot A \cdot dz}{n_0} = \frac{1}{(\pi D t)^{1/2}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} \cdot dz$$

Por otro lado la probabilidad se puede escribir como:

$$dp(z,t) = f(z,t) \cdot dz \Rightarrow \boxed{f(z,t) = \frac{1}{(\pi D t)^{1/2}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}}}$$

Así, el valor medio de z^2 será:

$$< z^2 >= \int_0^{\infty} z^2 \cdot f(z,t) \cdot dz = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \int_0^{\infty} z^2 \cdot e^{-\frac{z^2}{4Dt}} \cdot dz = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \cdot \frac{2\pi^{1/2}}{2^3 \left(\frac{1}{4Dt}\right)^{3/2}} = 2Dt$$

Y por tanto

$$< z^2 >= 2Dt = 2 \cdot 0.673 \cdot 10^{-9} m^2 \cdot s^{-1} \cdot 1.8 \cdot 10^3 s = 2.423 \cdot 10^{-6} m^2$$

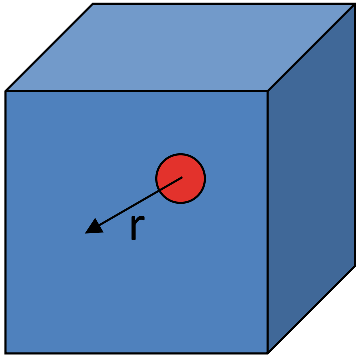
Y la raíz de la distancia cuadrática media:

$$z_{rms} = \left(< z^2 >\right)^{1/2} = 1.56 \cdot 10^{-3} m$$

¿Cuánto tiempo tardarán las moléculas de glucosa en recorrer una distancia de 1 mm y 1 cm desde su punto de partida en el caso a?

$$t = \frac{< z^2 >}{2D} = \frac{z_{rms}^2}{2D} \quad \begin{cases} z_{rms} = 10^{-3} m \Rightarrow t = 743 s \\ z_{rms} = 10^{-2} m \Rightarrow t = 74294 s = 20.6 h \end{cases}$$

b)



$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty r^2 f(r,t)\,dr$$

Probabilidad de encontrar un mol entre r y r+dr en instante t:

$$dp(r,t) = \frac{dn(r,t)}{n_0}$$

$$dp(r,t) = \frac{dn(r,t)}{n_0} = \frac{c(r,t)dV}{n_0} = \frac{c(r,t)4\pi r^2 dr}{n_0} = \frac{4\pi r^2}{8(\pi Dt)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt} dr$$

$$dp(r,t) = f(r,t)dr$$

Quedando la función de distribución como:

$$\boxed{f(r,t) = \frac{4r^2}{2\pi^{1/2}(Dt)^{3/2}} e^{-r^2/4Dt}}$$

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty r^2 f(r)dr = \int_0^\infty r^2 \frac{r^2 e^{-r^2/4Dt}}{2\pi^{1/2}(Dt)^{3/2}} dr = \frac{1}{2\pi^{1/2}(Dt)^{3/2}} \int_0^\infty r^4 e^{-r^2/4Dt} dr = 6Dt$$

Y por tanto

$$\langle r^2 \rangle = 7.268 \cdot 10^{-6}\ m^2$$

Y la raíz de la distancia cuadrática media:

$$r_{rms} = \left(\langle r^2 \rangle\right)^{1/2} = 2.70 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{m}$$

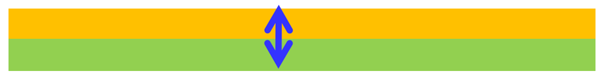
Ejercicio 3.22.- El coeficiente de difusión del níquel en cobre es 10^{-9} cm2 s-1 a 1025 °C. Calcular el tiempo necesario para que los átomos de níquel se difundan una distancia de 1 cm en el cobre. Repita el cálculo para la difusión del aluminio en cobre a 20 °

Si consideramos la difusión en 1-D

$$< z^2 >= 2Dt \quad \Rightarrow \quad t = \frac{z_{rms}^2}{2D}$$

Al/Ni

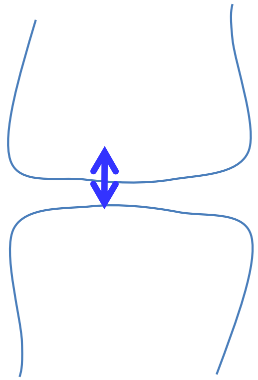
Cu



Ni en Cu $$t = \frac{z_{rms}^2}{2D} = \frac{1^2}{2 \cdot 10^{-9}} = 5 \cdot 10^{8}\,\text{s} = 15.85\,\text{años}$$

AL en Cu $$t = \frac{z_{rms}^2}{2D} = \frac{1^2}{2 \cdot 10^{-30}} = 5 \cdot 10^{29}\,\text{s} = 1.6 \cdot 10^{22}\,\text{años}$$

Ejercicio 3.23.-Estimar el tiempo requerido por las moléculas de un neurotransmisor para difundirse a través de una sinapsis (separación entre dos células nerviosas) de 50 nm, si su coeficiente de difusión a la temperatura del cuerpo humano es 5 x 10-10 m^2 s^{-1}.



Si consideramos la difusión en 1-D

$$< z^2 >= 2Dt \Rightarrow t = \frac{z_{rms}^2}{2D}$$

$$t = \frac{z_{rms}^2}{2D} = \frac{\left(5 \cdot 10^{-8}\right)^2}{2 \cdot 5 \cdot 10^{-10}} = 2.5 \cdot 10^{-6}\,s$$

Ejercicio 3.24.- La gutagamba es una resina gomosa que se extrae de árboles originarios de la selva de Camboya. Las observaciones de Perrin sobre partículas esféricas de esta resina, de un radio medio de 2,1 ·10^{-5} cm en suspensión acuosa, a 17 ºC (η = 0,011 P), condujeron a los siguientes resultados para los valores de z_{rms} : 7,1 ·10^{-4}, 10,6 ·10^{-4} y 11,3·10^{-4} cm, para intervalos de tiempo de 30, 60 y 90 s , respectivamente. A partir de estos datos, calcular el número de Avogadro.

Cuando se estudia la difusión de partículas esféricas en medios viscosos, el desplazamiento cuadrático medio, para un tiempo, *t*, puede expresarse por la fórmula de Einstein (ecuación 4.102):

$$\langle z^2 \rangle = \frac{k_B T}{3\pi\eta r} t$$

En dicha expresión, todas las magnitudes son medibles, excepto k_B, que puede deducirse de la misma haciendo:

$$k_B = \frac{3\pi\eta r \langle z^2 \rangle}{Tt} = \frac{3\pi\eta r z_{rms}^2}{Tt}$$

Finalmente y como en la época de Perrin ya se conocía el valor de *R*, (la constante de los gases),

$$N_A = \frac{R}{k_B} = \frac{RTt}{3\pi\eta r z_{rms}^2} = \Phi \frac{t}{z_{rms}^2}$$

El producto de constantes, será:

$$\Phi = \frac{RT}{3\pi\eta r} = \frac{8{,}31451 JK^{-1} mol^{-1} \, x \, 290{,}15K}{3\pi \, x \, 1{,}1x10^{-3} Pas \, x \, 2{,}1x10^{-7} \, m} = 1{,}108x10^{12} m^2 s^{-1} mol^{-1}$$

a) z_{rms} = 7,1·10-4 cm = 7,1·10-6 m ; t = 30 s

El valor del número de Avogadro, será:

$$N_A(a) = 1{,}108 \times 10^{12} m^2 s^{-1} mol^{-1} \frac{30s}{\left(7{,}1 \times 10^{-6} m\right)^2} = 6{,}59 \times 10^{23} \; mol^{-1}$$

b) z_{rms} = 10,6·10-4 cm = 10,6·10-6 m ; t = 60 s

El valor del número de Avogadro, será:

$$N_A(b) = 1{,}108 \times 10^{12} m^2 s^{-1} mol^{-1} \frac{60s}{\left(10{,}6 \times 10^{-6} m\right)^2} = 5{,}91 \times 10^{23} \; mol^{-1}$$

c) z_{rms} = 11,3·10-4 cm = 11,3·10-6 m ; t = 90 s

El valor del número de Avogadro, será:

$$N_A(c) = 1{,}108 \times 10^{12} m^2 s^{-1} mol^{-1} \frac{90s}{\left(11{,}3 \times 10^{-6} m\right)^2} = 7{,}81 \times 10^{23} \; mol^{-1}$$

Como se observa, la dispersión es muy grande. Las incertidumbres en la determinación de un radio medio pueden ser cruciales. No obstante el valor medio entre los tres resultados obtenidos es de 6,77´1023 que tiene un error del orden del 12 % respecto del valor aceptado actualmente (N_A = 6,02214 10^{23} mol^{-1}).

Ejercicio 3.25.- Calcular el coeficiente de difusión para una molécula de hemoglobina (masa molecular 63000, *d* = 50 Å) en disolución acuosa a 20 ºC. Comparar su resultado con el valor experimental de 6,9x10^{-11} m^{2} s^{-1} a 20 ºC y con el valor que se obtendría si fuera válida para los líquidos, la aproximación de colisiones binarias de los gases (d=3.2 Å)

Cuando se estudia la difusión de partículas esféricas en medios viscosos, el coeficiente de difusión se expresa mediante la ecuación de Stokes-Einstein:

$$D^{\infty}_{He,H_2O} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{H_2O} r_{He}}$$

k_B = 1,38066´1023 J K^{-1}
T =20 ºC = 293,15 K
η = 0,01 P = 10-3 Pa·s
r_{He} = 2,5 Å = 2,5·10^{-10} m

$$D^{\infty}_{He,H_2O} = \frac{1{,}38066\times 10^{-23}\times 293{,}15}{6\times\pi\times 10^{-3}\times 25\times 10^{-10}} = 8{,}59\times 10^{-11} m^2 s^{-1}$$

El error relativo respecto del valor experimental es:

$$\varepsilon_r = \frac{8{,}59-6{,}9}{6{,}9} = 0{,}245 = 24{,}5\%$$

(b) Supongamos que queremos calcular la viscosidad del agua a través de la fórmula derivada de la teoría cinética de los gases (ecuación 3.63):

$$\eta_{H_2O} = \frac{5\pi\rho\lambda\langle v\rangle}{32} = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \frac{(MRT)^{1/2}}{N_A d_{H_2O}^2}$$

Sustituyendo los datos, tenemos:

$$\eta_{H_2O} = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \frac{(18x10^{-3} x 8{,}31451x 293{,}16)^{1/2}}{6{,}02205x10^{23} x(3{,}2x10^{-10})^2} = 1{,}89x10^{-5}\,Pa\,s$$

Si calculamos ahora el coeficiente de difusión de la Hemoglobina usando esta viscosidad para el agua:

$$D' = D^o \frac{\eta^o}{\eta'} = 8{,}59\times10^{-11} \times \frac{10^{-3}}{1{,}89\times10^{-5}} = 4{,}54\times10^{-9} m^2 s^{-1}$$

Como puede verse este resultado es irreal y es consecuencia de la no validez de las hipótesis de la teoría cinética de los gases para los líquidos.

Ejercicio 3.26.- La constante de difusión de la hemoglobina en agua a 20 ºC, es $6,9\cdot10^{-11}$ m^{2}s^{-1} y la viscosidad del agua a esa temperatura es $1,002\cdot10^{-3}$ kg·m^{-1}s^{-1}. Suponiendo que las moléculas son esféricas, calcular el volumen molar de la hemoglobina y compararlo con el valor experimental (la densidad de la hemoglobina a 20 ºC es 1,335 g·mL^{-1}).

$$r_{He} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{H_2O} D^{\infty}_{He,H_2O}}$$

Datos : k_B = $1,38066\cdot10^{-23}$ J K^{-1}
NA = $6,022\cdot10^{23}$ mol^{-1}
T =20 ºC = 293,15 K
η = 0,01 P = $1\text{x}10^{-3}$ Pa s
D = $6,9\cdot10^{-11}$ m^2 s^{-1}
M = 63000 g mol^{-1}
r = 1,335 g mL^{-1} = $1,335\cdot10^{3}$ g L^{-1}

$$r_{He} = \frac{1{,}38066\text{x}10^{-23}\text{x}293{,}15}{6\pi\,\text{x}\,1\text{x}10^{-3}\text{x}6{,}9\text{x}10^{-11}} = 3{,}11\text{x}10^{-9}\,\text{m} = 31{,}1\,\text{Å}$$

El volumen molar experimental es fácil de obtener a partir de la densidad:

$$V = \frac{M}{\rho}\frac{gmol^{-1}}{gL} = \frac{63000}{1{,}335x10^{-3}} = 47{,}19\,L\,mol^{-1}$$

Si consideramos las moléculas de hemoglobina como esferas, tendremos:

$$V_{molar} = v\,N_A = \frac{4}{3}\pi r^3 N_A$$

con lo que ahora:

$$V_{molar} = \frac{4}{3}\times\pi\times\left(3{,}11\times10^{-9}\right)^3\times6{,}022\times10^{23} = 0{,}0758 m^3 mol^{-1} = 75{,}8 L mol^{-1}$$

En este caso, el volumen teórico es muy superior al que se deduce de la densidad de la hemoglobina. Esto es una prueba de que la hemoglobina ocupa un volumen inferior al que correspondería como esfera para su radio aparente. La molécula de hemoglobina no es esférica.