

QUÍMICA FÍSICA III

Tema 3

FENÓMENOS DE TRANSPORTE Y CONDUCTIVIDAD ELECTROLÍTICA

Índice:

3.1.- Introducción

3.1.1.- Descripción macroscópica de estados de no equilibrio.

3.1.2.- Definición de conceptos básicos.

3.1.3.- Leyes fenomenológicas. $\vec{J} = -L \cdot \vec{\nabla}X$.

3.2.- Tipos de procesos de transporte y propiedades transportadas.

3.2.1.- Conducción térmica . Ley de Fourier.

3.2.2.- Viscosidad. Ley de Newton. Ley de Poiseuille.

3.2.3.- Difusión. Primera ley de Fick.

3.2.4.- Conducción iónica: Conductividad eléctrica. Ley de Ohm. Migración.

3.3.- Punto de vista microscópico. Fenómenos de transporte en gas de esferas rígidas.

3.3.1.- Coeficiente de conductividad térmico, κ .

3.3.2.- Coeficiente de viscosidad, η .

3.3.3.- Coeficiente de difusión, D .

3.4.- Ecuación general de la difusión.

3.4.1.- Segunda ley de Fick.

3.4.2.- Soluciones de la ecuación de difusión.

3.4.3.- Descripción microscópica de la difusión en líquidos.

3.4.3.1. Ecuación de Langevin.

3.4.3.2. Movilidad iónica. Relación de Einstein. Relación de Nernst-Einstein.

3.5.- Apéndices

3.6.- Bibliografía

3.7.- Material Adicional.

3.7.1.- Ejercicios

3.7.2.- Cuestiones

3.1.- Introducción

La mayoría de sistemas estudiados en química son sistemas en equilibrio, por ejemplo, la termodinámica estudiada en cursos anteriores, es de equilibrio. Los procesos que tienen lugar en esos sistemas son *reversibles* y fáciles de tratar matemáticamente. En este tema, vamos a estudiar sistemas que no se encuentran en equilibrio, que evolucionan *irreversiblemente* a velocidades distintas de cero.

La parte de la ciencia que se ocupa del estudio de los procesos que dependen de la velocidad se denomina *Cinética o Dinámica*.

Un sistema puede estar fuera del equilibrio porque su materia o su energía, o ambas están siendo transportadas entre el sistema y los alrededores o también entre una zona del sistema y otra. Por ejemplo: cuando añadimos un cristal de KMnO_4 a un vaso con agua (Figura 3.1), el permanganato empieza a disolverse y cerca del cristal aparece un color violeta que se va transmitiendo a todo el vaso (difusión del KMnO_4). Estos procesos reciben el nombre de *fenómenos de transporte* y su estudio lo aborda la *Cinética Física*.

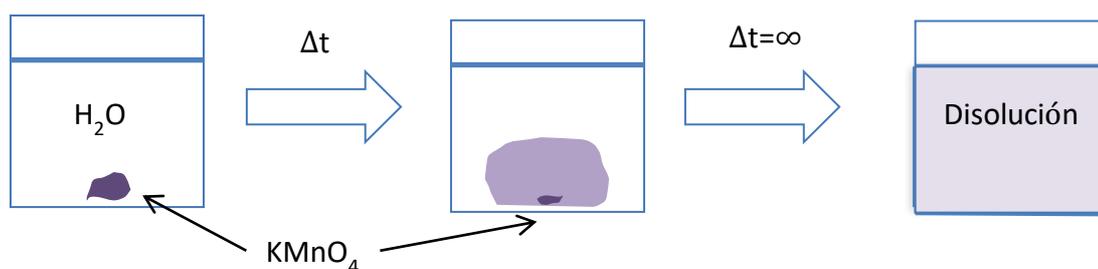


Figura 3.1.- Difusión de KMnO_4 en el seno de agua

Hay sistemas (las reacciones químicas), que sin que se produzca un *transporte* de materia (o energía), decimos que están en *no equilibrio*, pues en su seno unas especies están cambiando por otras, es decir que reaccionan. El estudio de estos sistemas es objeto de la *Cinética Química*.

Los procesos metabólicos del cuerpo humano, la combustión de la gasolina en un motor de un automóvil, o los procesos que tienen lugar cuando en un sistema hay diferencias de presión, temperatura o concentración, son ejemplos de procesos irreversibles cuyo tratamiento escapa a la termodinámica de equilibrio. No obstante, al menos en las proximidades del equilibrio, la aproximación de los métodos termodinámicos puede darnos una amplia información. Así surgió la termodinámica lineal fuera del equilibrio.

Puntos de partida para abordar el estudio de los procesos de *no equilibrio*:

- a) Si observamos cierta tendencia a que ocurra un proceso, podemos pensar que el sistema *no está en equilibrio*.
- b) Para estudiar los procesos de *no equilibrio*, necesitaremos variables que expresen:
 - i) La *velocidad* del proceso.
 - ii) La *extensión* de la desviación del equilibrio.

- c) Cada uno de los procesos de transporte viene descrito por una *ley empírica lineal*.
 d) Las teorías que explican los procesos de transporte son *Teorías Moleculares*.

El objeto de este tema será el estudio de los distintos tipos de *procesos de transporte* que tienen lugar en *sistemas simples, monofásicos y multicomponentes* desde el punto de vista molecular y que no experimenten reacciones químicas. Ejemplos de estos procesos son los fenómenos de transporte: conducción térmica, conducción eléctrica y transporte de masa por difusión.

3.1.1.- Descripción macroscópica de estados de no equilibrio

En sistemas macroscópicos las fluctuaciones son pequeñas y todas las colectividades de equilibrio dan lugar a la misma descripción termodinámica, es decir, a la misma ecuación de estado. Las diferencias aparecen sólo cuando se incluyen las fluctuaciones en la descripción.

La *regla de las fases* nos da el número de variables intensivas independientes que se necesitan conocer para que un sistema en equilibrio quede completamente especificado:

$$Fases + Libertades = Componentes + 2 \quad (3.1)$$

En nuestro caso, (*fases = 1*), el número de *variables intensivas* independientes, (*libertades*), serán igual a *componentes + 1*. Estas variables podrían ser: la temperatura, *T*, la presión, *P*, *c_i-1* concentraciones, etc...

Las variables macroscópicas de un sistema en *no equilibrio* pueden cambiar su valor de un punto a otro del sistema y según transcurra el tiempo (variación espacio-temporal):

$$\begin{aligned} T &= T(x, y, z, t) = T(\mathbf{r}, t) \\ P &= P(x, y, z, t) = P(\mathbf{r}, t) \\ c_i &= c_i(x, y, z, t) = c_i(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (3.2)$$

La especificación del estado macroscópico de un sistema en reposo, requiere *s+1 variables intensivas* para cada *punto* y en cada *instante*. Si el sistema se hallara en movimiento, (un líquido que fluye por una tubería), se deberá especificar además la *velocidad de flujo* como función de la posición y el tiempo:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}(x, y, z, t) = \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \quad (3.3)$$

El estado del sistema monofásico en un punto es adecuadamente descrito por el valor de las $s+1$ variables intensivas independientes más los gradientes de dichas variables. Y si se mueve se han de conocer la velocidad del flujo y su gradiente.

Dado que para definir el valor de las variables intensivas necesarias, se requiere la medida de las mismas en *estado de equilibrio*, ¿cómo se asignan valores a las variables si el sistema está en un estado de *no equilibrio*?. Para ello se siguen los siguientes pasos:

1) Del sistema se extrae una pequeña porción (subsistema) y se deja relajar hasta alcanzar adiabáticamente el equilibrio a volumen fijo.

2) Del subsistema en equilibrio se miden las variables T, P, concentraciones, densidades, etc..., y estos valores se asignan a la *posición* (x, y, z) dentro del volumen que originalmente ocupaba el subsistema y el *instante* (t) en el que fue extraído.

3) Cada subsistema deberá contener suficientes moléculas para que pueda ser aplicado el concepto de variables macroscópicas en ellos.

4) Así, las variables $s+1$ en cada punto cumplen las mismas relaciones entre ellas que en un sistema en equilibrio y además son independientes.

3.1.2.- Definición de conceptos básicos

El *gradiente* de una función escalar es un *vector*, con la dirección y sentido hacia el aumento más rápido de la función, y cuya magnitud es la *derivada* respecto de la distancia en esa dirección. Por ejemplo, para la temperatura:

$$\vec{\nabla}T = \mathbf{i} \frac{\partial T}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial T}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3.4)$$

donde \mathbf{i} , \mathbf{j} y \mathbf{k} son los vectores unitarios en las direcciones cartesianas x, y, z .

El gradiente de la concentración de la sustancia i es:

$$\vec{\nabla}c_i = \mathbf{i} \frac{\partial c_i}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial c_i}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (3.5)$$

Siempre que se pueda tratarnos sistemas con variables que dependan de una única coordenada, por lo tanto su gradiente sólo contendrá un solo término.

La velocidad del flujo del sistema también es una función de la posición y del tiempo:

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}(x, y, z, t) = \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = v_x(\mathbf{r}, t)\mathbf{i} + v_y(\mathbf{r}, t)\mathbf{j} + v_z(\mathbf{r}, t)\mathbf{k} \quad (3.6)$$

pero además es un *vector* y cada una de sus componentes depende a su vez de la posición y del tiempo. Cuando calculemos su *gradiente*, el *gradiente de un vector* tridimensional es un *tensor*, y aparecen 9 componentes:

$$\vec{\nabla}v_x = i \frac{\partial v_x}{\partial x} + j \frac{\partial v_x}{\partial y} + k \frac{\partial v_x}{\partial z} \quad (3.7)$$

e igualmente para $\vec{\nabla}v_y, \vec{\nabla}v_z$.

En general durante la evolución de un sistema en *no equilibrio* se produce el transporte de alguna propiedad física. Este transporte se suele cuantificar mediante la magnitud física llamada *flujo*, j , o cantidad de propiedad por unidad de tiempo:

$$j = \frac{dX}{dt} \quad (3.8)$$

que es una magnitud *extensiva* que depende del área de contacto a través de la que se produce el transporte. La magnitud *intensiva* relacionada con el *flujo* se denomina *densidad de flujo*, \vec{J} , o flujo por unidad de superficie. Esta magnitud es vectorial, pues la superficie es un *vector*, de módulo igual al área y orientación *normal* a la superficie:

$$j = \mathbf{J} \mathbf{A} = J A \mathbf{n} \quad (3.9)$$

Para procesos de transporte en una única dimensión (transmisión de calor a lo largo de una varilla metálica, etc...), podremos prescindir de la naturaleza vectorial de la *densidad de flujo*, y expresarlo en una dimensión, J_z , como:

$$J_z = \frac{j}{A} = \frac{1}{A} \frac{dX}{dt} \quad (3.10)$$

3.1.3- Leyes fenomenológicas lineales

Al estudiar los procesos de transporte, *experimentalmente* se observa que la *densidad de flujo*, o cantidad de propiedad transportada por unidad de área y unidad de tiempo, es directamente proporcional al *gradiente* espacial de la variable intensiva asociada (Y). Es por lo que decimos que, dichas relaciones siguen una ley *empírica lineal*:

$$\mathbf{J} = -L \vec{\nabla}Y \quad (3.11)$$

donde L es el coeficiente de proporcionalidad de transporte y es independiente del *gradiente* de la variable asociada, $\vec{\nabla}Y$. Dicho *gradiente* se le conoce como *fuerza impulsora* (analogía mecánica) y el signo menos (-) indica que la propiedad física, fluye desde puntos de mayor variable Y a puntos de menor Y (en física indica pérdida).

Existen dos situaciones límite de la ley fenomenológica de transporte a comentar:

a) Si la variable intensiva vale lo mismo en todos los puntos del sistema, es decir la fuerza impulsora se anula, ($dY/dz = 0$), no habrá transporte de propiedad ($dX/dt = 0$) y el sistema estará en *equilibrio*.

b) Si el flujo de la propiedad se mantiene constante a lo largo de todo el sistema, la misma cantidad de propiedad que entra por un lado en una sección dada del sistema por unidad de tiempo, también lo hará por el lado opuesto y se dice entonces que el sistema ha alcanzado el *régimen estacionario*. En este estado, las variables intensivas no dependen del tiempo pero sí de la posición.

3.2.- Tipos de procesos de transporte y propiedades transportadas

En ausencia de reacciones químicas, los principales tipos de procesos irreversibles que tienen lugar en sistemas en *no equilibrio* son los siguientes:

- (1) La conducción térmica
- (2) La viscosidad
- (3) La difusión
- (4) La conducción eléctrica

Estos procesos se denominan *fenómenos de transporte* porque implican el transporte de alguna magnitud física y responden al tipo de leyes *empíricas lineales* como la que acabamos de ver. A modo de resumen los recogemos en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1
Resumen de los distintos tipos de fenómenos de transporte

Proceso de transporte	Propiedad transportada	Fuerza impulsora	Ley de	Expresión	Coefficiente de transporte
Conducción eléctrica	Carga	Gradiente de potencial eléctrico, $\nabla\phi$	Ohm	$\frac{1}{A} \frac{dq}{dt} = -\sigma \frac{d\phi}{dz}$	Conductividad eléctrica, σ
Conducción térmica	Energía	Gradiente de temperatura, ∇T	Fourier	$\frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dz}$	Conductividad térmica, κ
Difusión	Masa	Gradiente de concentración, ∇c_j	Fick	$\frac{1}{A} \frac{dn_j}{dt} = -D \frac{dc_j}{dz}$	Coefficiente de difusión, D
Viscosidad	Cantidad de movimiento	Gradiente de velocidad, ∇v	Newton	$\frac{1}{A} \frac{dp}{dt} = -\eta \frac{dv}{dz}$	Viscosidad, η

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.

Solución.- En la Tabla adjunta se muestra la definición de las propiedades y las unidades de las mismas y de sus variables correspondientes:

Propiedad	Propiedad	Variable Y	Y
energía	J	temperatura	K
impulso	kg m s ⁻¹	velocidad	m s ⁻¹
materia	moles	concentración	mol m ⁻³
carga	culombio	dif. potencial	voltio

Las unidades de L, vendrán dadas, teniendo en cuenta (3.11) por $|L| = \frac{|J|}{|\nabla Y|}$, añadiéndose seguidamente junto con el correspondiente nombre a la tabla anterior:

Propiedad	Propiedad	Variable Y	Y	\nabla Y	L	L
energía	J	temperatura	K	K m ⁻¹	κ_{ter}	J K ⁻¹ m ⁻¹ s ⁻¹
impulso	kg m s ⁻¹	velocidad	m s ⁻¹	s ⁻¹	η	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	σ	m ⁻¹ Ω^{-1}

A la hora de continuar estos estudios, sólo se van a estudiar sistemas monofásicos de no equilibrio, aunque “cercaos al equilibrio”, teniendo en cuenta, asimismo, las siguientes *simplificaciones*:

- Todos los gradientes de las variables intensivas serán “pequeños”
- No se abordará el estudio de sistemas en *régimen turbulento*
- Sólo serán objeto de estudio aquellos sistemas en los que cada *fuerza impulsora* contribuya únicamente a su correspondiente *densidad de flujo*, excluyéndose los casos con efectos “*acoplados o cruzados*”, como, por ejemplo, el *Flujo electrocinético* (en el que un gradiente de potencial produce flujo de carga y de materia), el *Efecto Peltier* (un gradiente de temperatura produce flujo de calor y de carga), el *Efecto Soret* (el gradiente de temperatura produce flujo de materia) y el *Efecto Dufour* (el gradiente de concentración produce flujo de calor).

3.2.1.- Conducción térmica. Ley de Fourier

La Figura 3.2 muestra una sustancia entre paredes adiabáticas en contacto con dos focos de calor a diferente temperatura ($T_1 > T_2$). Si la temperatura de cada foco se mantiene

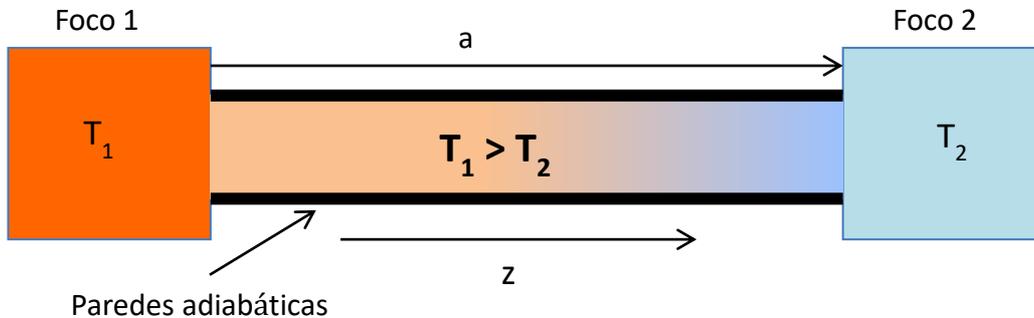


Figura 3.2.- Sustancia en contacto con dos focos a diferente temperatura

constante e inicialmente ($t=0$) la sustancia se encontraba a la temperatura del foco frío, el calor fluirá de izquierda a derecha siguiendo un perfil de temperaturas como el que se recoge en la Figura 3 (a varios tiempos).

Si pasa bastante tiempo y los focos mantienen su temperatura constante llegará un momento ($t=\infty$), en el que el sistema alcanzará el *régimen estacionario*. Se observa experimentalmente, que la velocidad de flujo de calor, dQ/dt , o *flujo*, a través de cualquier plano perpendicular al eje z es proporcional al *área* de la sección transversal, A , y al *gradiente* de temperatura, dT/dz :

$$\frac{dQ}{dt} = -A \kappa \frac{dT}{dz} \quad (3.12)$$

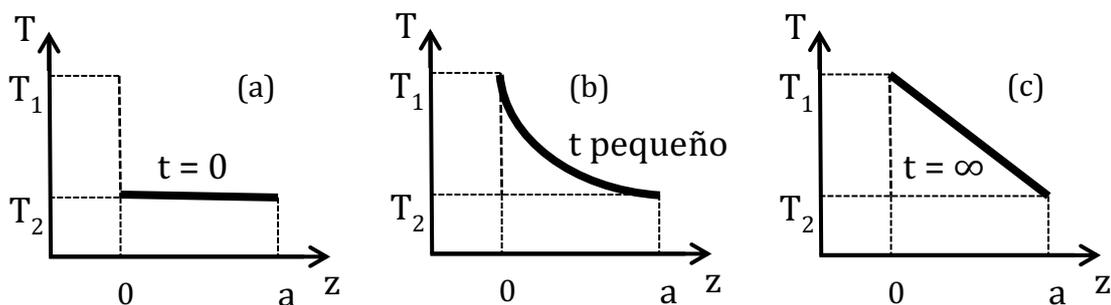


Figura 3.3.- Perfil de la transmisión de energía entre dos focos con $T_1 > T_2$ a distintos tiempos

expresión que se conoce como *ley de Fourier* en la que κ es la *conductividad térmica* cuyas unidades son $J K^{-1}m^{-1}s^{-1}$. El signo menos (-) aparece para indicar que el *gradiente*, dT/dz , disminuye al aumentar z . La generalización de la *ley de Fourier* a más dimensiones es:

$$J = -\kappa \vec{\nabla} T \quad (3.13)$$

Al alcanzar el *régimen estacionario* (figura 3.3(c)), se cumple que el *gradiente* de temperatura, es constante y así pues: $\frac{dT}{dz} = \frac{\Delta T}{\Delta z} = \frac{T_2 - T_1}{a}$, por lo que el *flujo es el mismo* para cualquier valor de z.

La *ley de Fourier* se aplica a gases, líquidos y sólidos (a pesar de su distinta naturaleza molecular), siempre que el transporte de calor se realice únicamente por *conducción* no por convección o radiación.

El coeficiente de conductividad, κ , varía con la densidad de la sustancia y así, cuanto más denso sea el sistema más efectivo será el transporte por *conducción* y por tanto mayor κ . En la Tabla 3.2 puede observarse tal efecto. En general κ depende de la presión y la temperatura, aunque para los gases no cambia en un amplio intervalo de presiones (ni muy altas ni muy bajas). Para los gases aumenta con T mientras que en los líquidos y sólidos puede aumentar o disminuir.

Tabla 3.2
Conductividades térmicas, κ

Sustancia	Temperatura, T/K	Conductividad, $\kappa / (J K^{-1} m^{-1} s^{-1})$
Gases a 1 atm		
Aire	273	0,0241
Ar	273	0,0163
CO ₂	273	0,0145
He	273	0,1442
Líquidos		
Benceno	295,5	0,1582
CCl ₄	293	0,1033
Octano	303	0,1451
Agua	300	0,6092
Sólidos		
Aluminio	298	237
Hierro	298	80,4

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

Solución.- 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 22,5°C es $\kappa=0,1582 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$, valor que a falta de mayor información consideraremos constante en el intervalo de temperaturas del ejercicio. Si la temperatura depende sólo de la vertical z , en régimen estacionario podemos hacer:

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

Aplicando (3.12), la ley de Fourier monodimensional:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = -A\kappa \frac{\Delta T}{\Delta z}, \text{ de donde:}$$

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

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

3.2.2.- Viscosidad. Ley de Newton. Ley de Poiseuille

Cuando se observa el movimiento de placas en un fluido, como el que esquemáticamente se representa en la Figura 3.4, la placa móvil arrastra una capa de fluido, transfiriéndole cierta *cantidad de movimiento*. Esto sucede para cada una de las capas sucesivas, ejerciendo sobre la adyacente una fuerza de fricción que opone resistencia a su desplazamiento, estableciéndose una graduación de la velocidad de desplazamiento, (*gradiente*), que se anula en la capa de contacto con la placa fija (o superficie interior de la conducción).

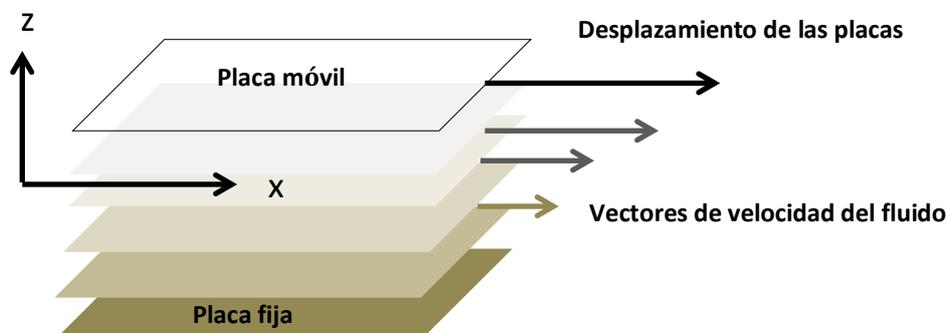


Figura 3.4.- Desplazamiento de placas de fluido a lo largo de una conducción

La fricción interna en el fluido origina la *viscosidad*. Entre dos placas se establece un gradiente de velocidades de desplazamiento que al alcanzar el *régimen estacionario* mostrará el aspecto mostrado en la Figura 3.5, de forma que la velocidad es máxima en el centro y cero sobre las placas fijas (parte (b) de la figura).

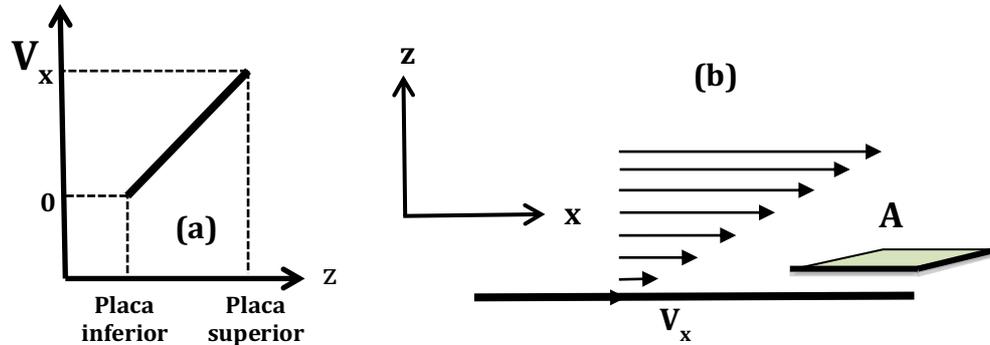


Figura 3.5.- Perfil de velocidades en una conducción

Experimentalmente se observa que la *fuerza de fricción* $(F_z)_x$ que una capa de fluido ejerce sobre otra es proporcional al área, A , de la superficie de contacto y al *gradiente de la velocidad*, dv_x/dz , respecto de la coordenada x . Así pues:

$$(F_z)_x = -\eta A \frac{dv_x}{dz} \quad (3.14)$$

donde η es el coeficiente de viscosidad o *viscosidad*, y viene dado en $N s m^{-2}$ (la unidad de viscosidad en el sistema CGS es el *Poise* equivalente a $0,1 N s m^{-2}$, de ahí que a la unidad de viscosidad en el S.I. se le llame *DecaPoise = 10 Poise*). El signo (-) indica que la fuerza de fricción se opone al movimiento de la capa más rápida. La expresión (3.14) es la *ley de Newton* de la viscosidad, que también se puede expresar como:

$$J_z = -\eta \frac{dv_x}{dz} \quad (3.15)$$

Ya que la fuerza se puede escribir como el flujo de cantidad de movimiento ($F=m \cdot dv/dt = dp/dt$) y el flujo por unidad de área es la densidad de flujo ($J=(1/A) \cdot dp/dt$). La *viscosidad* es debida al transporte del momento lineal p_x , en la dirección z que produce un efecto retardador de las capas lentas sobre las rápidas. Algunos valores característicos de la misma se recogen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3
Viscosidades η de gases y líquidos

Sustancia	Temperatura, T/K	Viscosidad, $\eta \cdot 10^3 / (\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1})$
Gases		
N ₂	300	0,0178
Ar	273	0,0221
O ₂	273	0,0189
He	293	0,0194
H ₂ O	373	0,0126
Líquidos		
Benceno	293	0,652
CCl ₄	293	0,969
Hexano	273	0,401
Agua	273	1,787
Agua	293	1,002
Agua	373	0,282

Aspectos a destacar:

- i. Los gases son menos viscosos que los líquidos.
- ii. La viscosidad de los líquidos disminuye rápidamente al aumentar la temperatura pero aumenta mucho al aumentar la presión. Se relaciona con la disminución o en su caso aumento de las fuerzas de atracción intermoleculares.
- iii. En los gases la viscosidad aumenta con la temperatura y es independiente de la presión para presiones sin muy altas ni muy bajas. La figura 3.6 muestra la evolución de la viscosidad con la temperatura para el Ar(gas) y el H₂O(líquida).

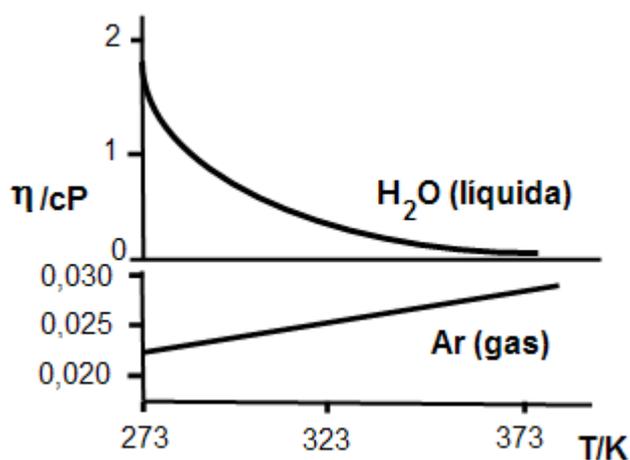


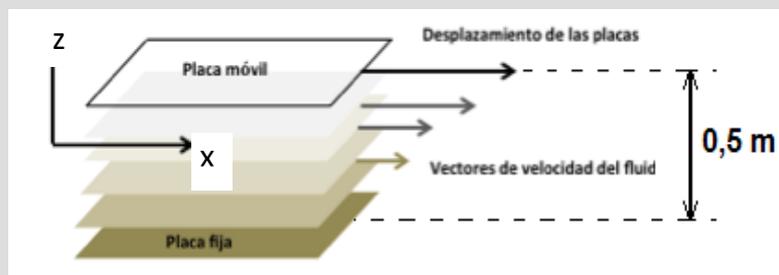
Figura 3.6.- Variación de la viscosidad, η , con la temperatura para Ar(g) y H₂O(l)

- iv) En los gases, el movimiento molecular caótico lleva a algunas moléculas de momento lineal mayor a mezclarse con otras de momento lineal menor comunicándoles

un momento lineal *extra* que tiende a aumentar la velocidad de las lentas. En los líquidos la transferencia de momentos lineales entre capas tiene lugar mediante colisiones entre moléculas de capas adyacentes sin transferencia real de moléculas entre capas (como ocurre en los gases).

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.

Solución.- En la Figura 3.4 se supone que la placa móvil superior se encuentra a una distancia de 0,5 m de la placa fija o fondo del canal, (en una conducción paralelepípedica o canal rectangular cuya profundidad o altura máxima, *x*, es de 0,5 m):



La componente del gradiente de velocidad (en régimen estacionario) tiene un valor medio de $\frac{\partial v_x}{\partial z} = \frac{0,250 \text{ ms}^{-1}}{0,500 \text{ m}} = 0,500 \text{ s}^{-1}$. Por lo tanto, haciendo uso de la ley de Newton

monodimensional, (ecuación 3.14), $F_{z,x} = -\eta A \frac{dv_x}{dz}$, si nos piden la fuerza por unidad de área (será una presión, P_z), o sea que:

$$(P_z)_x = \frac{F_{z,x}}{A} = -\eta \frac{dv_x}{dz} = \left\{ -(0,001002 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})(0,500 \text{ s}^{-1}) \right\} =$$

$$5,01 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} = 5,01 \times 10^{-4} \text{ N m}^{-2} = 5,01 \times 10^{-4} \text{ Pa}$$

Existen varios métodos para determinar la *viscosidad* de un fluido. Uno de los más sencillos se basa en la *ley de Poiseuille* que permite determinar el flujo laminar estacionario de un fluido newtoniano, (cuya *viscosidad* no varía con la velocidad del flujo), a través de una conducción cilíndrica de sección circular constante. Supongamos pues un tubo cilíndrico de radio *r*, por el que fluye un fluido *incompresible* en régimen laminar, sobre el que actúa una presión P_1 en el extremo izquierdo y otra P_2 en el extremo derecho del tubo, como se muestra en la Figura 3.7. Tomemos una porción cilíndrica infinitesimal, *C*, de longitud *dz*, a lo largo de la cual se produce una caída de presión, *dP*, (como $P_1 > P_2$ el fluido fluye de izquierda a derecha).

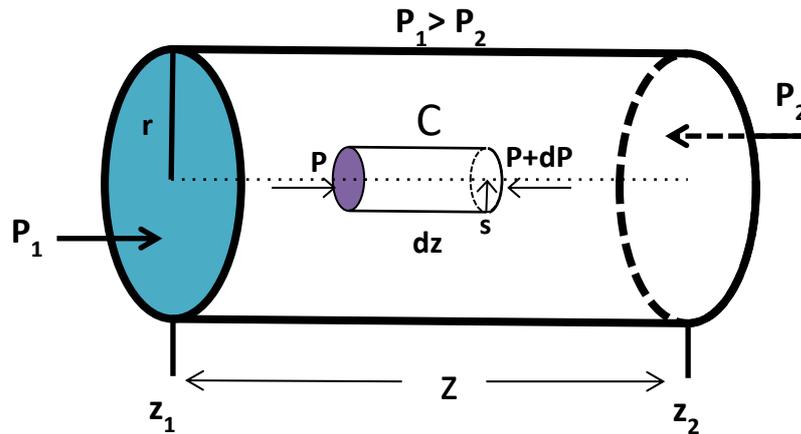


Figura 3.7.- Fluido moviéndose en un tubo cilíndrico

La distancia en C al centro de la conducción viene dada por la coordenada, s . La velocidad de flujo, v_z es nula en las paredes y aumenta hacia el centro del tubo, dependiendo de la distancia, s , al centro del tubo, es decir que $v_z = v_z(s)$, con lo que el fluido fluye en capas infinitesimales tales que una capa de radio s fluiría a la velocidad $v_z(s)$. Si cada capa cilíndrica infinitesimal de fluido fluye a velocidad constante, la fuerza total sobre el cilindro C, será cero (aceleración nula).

El balance de fuerzas sobre el cilindro ha de ser:

$$Fuerza\ total = F_{Hidrostática} + F_{Fricción\ viscosidad} \quad (3.16)$$

Teniendo en cuenta las distintas fuerzas:

$$F_{Hidrostática} = \pi s^2 (P + dP - P) = \pi s^2 dP \quad (3.17)$$

$$F_{Fricción\ viscosidad} = -\eta 2\pi s dz \frac{dv_z}{ds} \quad (3.18)$$

siendo el área del cilindro $A_{cilindro} = 2\pi s dz$, con lo que

$$F_{Total} = \pi s^2 dP - \eta 2\pi s dz \frac{dv_z}{ds} = 0 \text{ (aceleración nula)} \quad (3.19)$$

que es una ecuación diferencial que relaciona la v_z del avance del fluido con parámetros del fluido y geométricos. Integrando entre los límites: $s = r$ para $v_z=0$ y $s = s$ para $v_z = v_z(s)$ se obtiene:

$$v_z(s) = \frac{1}{2\eta} \frac{dP}{dz} \int_r^s s ds = \frac{1}{4\eta} \frac{dP}{dz} (s^2 - r^2) \quad (3.20)$$

el perfil parabólico de velocidades $v_z(s)$ de flujo (Figura 3.8), que se alcanza en el seno de un fluido que circula en régimen laminar por una conducción cilíndrica de radio r , donde dP/dz es el *gradiente de presión*. Obsérvese que no es lineal pues el área a través de la cual se produce el transporte (área lateral de un cilindro), no es constante sino que aumenta a medida que nos alejamos del centro de la conducción.

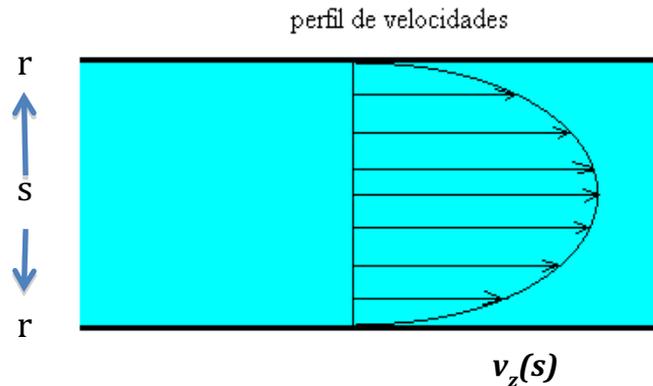


Figura 3.8.- Perfil de velocidades para el flujo laminar de un fluido en una conducción cilíndrica

Para poder obtener el volumen de fluido que por unidad de tiempo fluye en régimen laminar por una conducción cilíndrica de radio r , a través de una sección de la misma, habremos de integrar para todas las capas infinitesimales del perfil parabólico de velocidades de flujo. Así pues el volumen entre capas de radio s , $V_{Cilindro}(s)$ y $s + ds$, $V_{Cilindro}(s+ds)$, es:

$$dV_{Cilindro} = \pi(s+ds)^2 v_z dt - \pi s^2 v_z dt \approx 2\pi s v_z ds dt \quad (3.21)$$

siendo $v_z = v_z(s)$.

Si integramos entre los límites $s=0$ y $s=r$, obtendremos el caudal que circula por la conducción (dV/dt):

$$\frac{dV}{dt} = 2\pi \int_0^r s v_z(s) ds = \frac{\pi}{2\eta} \left(-\frac{dP}{dz} \right) \int_0^r (r^2 s - s^3) ds = \frac{\pi r^4}{8\eta} \left(-\frac{dP}{dz} \right) \quad (3.22)$$

que es la ley de Poiseuille en su forma diferencial y que puede integrarse si consideramos gradientes de presión finitos y caudales constantes independientes de la posición en que midamos. Así pues:

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \frac{8\eta}{\pi r^4} \frac{dV}{dt} \int_{z_1}^{z_2} dz \Rightarrow P_1 - P_2 = \frac{8\eta}{\pi r^4} \frac{dV}{dt} (z_2 - z_1) \quad (3.23)$$

Reorganizando esta última ecuación y teniendo en cuenta que el flujo (Φ o caudal) del fluido se mantiene constante con el tiempo en régimen laminar obtenemos finalmente:

$$\Phi = \frac{V}{t} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{(P_1 - P_2)}{(z_2 - z_1)} \quad (3.24)$$

que es la *ley de Poiseuille* para un fluido *incompresible* circulando por una conducción cilíndrica en *régimen laminar*. Observaciones:

- a) Fuerte dependencia del caudal con el radio de la conducción ($\propto r^4$).
- b) El caudal es inversamente proporcional a la viscosidad del fluido.
- c) En fluidos *compresibles* (los gases), la expresión (3.24) ha de ser modificada.

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.

Solución.- 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):

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

El signo menos nos indica que el fluido avanza desde donde la presión es mayor hacia donde la presión es menor.

Conocemos todas las magnitudes necesarias para el cálculo excepto la viscosidad del agua que se toma de la Tabla 3.3:

$$\begin{aligned} \Delta z &= 42 \text{ cm} = 42 \times 10^{-2} \text{ m} \\ r &= 5,20 \text{ mm} = 5,20 \times 10^{-3} \text{ m} \\ \eta &= 0,01002 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ \Delta P &= 0,050 \text{ atm} \quad (101325 \text{ N m}^{-2} \text{ atm}^{-1}) \end{aligned}$$

Sustituyendo valores en la ecuación obtenemos:

$$\Delta V = \frac{\pi(0,00520 \text{ m})^4(0,050 \text{ atm} \times 101325 \text{ N m}^{-2} \text{ atm}^{-1})}{8(0,01002 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})(0,420 \text{ m})} \Delta t = 12,44 \text{ m}^3$$

pues $\Delta t = 1 \text{ hora} = 3600 \text{ s}$

Al considerar fluidos *compresibles* como los gases el volumen depende de la presión (ecuación de gases), y el flujo o caudal del gas puede experimentar compresiones o expansiones a lo largo de la conducción. La ecuación (3.24) no se cumple y debemos partir de la *ley de Poiseuille* en su forma diferencial (expresión 3.22), teniendo al aplicarla a un gas perfecto ($PV = nRT$):

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dm/\rho}{dt} = \frac{RTdm/PM_r}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \left(-\frac{dP}{dz} \right) ; \quad \frac{dm}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{PM_r}{RT} \left(-\frac{dP}{dz} \right) \quad (3.25)$$

Separando variables entre distancias y presiones e integrando se obtiene:

$$\frac{dm}{dt} \int_{z_1}^{z_2} dz = -\frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{M_r}{RT} \int_{P_1}^{P_2} P dP \quad (3.26)$$

Si sustituimos dm/M_r por su valor dn para expresar el flujo o caudal (Φ) en moles por unidad de tiempo, en lugar de expresarlo en masa por unidad de tiempo, e integramos obtendremos la ley de Poiseuille para gases o fluidos *compresibles*:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\pi r^4}{16\eta RT} \frac{(P_1^2 - P_2^2)}{(z_2 - z_1)} \quad (3.27)$$

en que, como se observa, el flujo depende de la diferencia de cuadrados de las presiones.

3.2.3.- Difusión. Primera ley de Fick

Supongamos dos recipientes que contienen una mezcla de dos sustancias (j y k) a distinta concentración separados por un tabique impermeable como el mostrado en la Figura 3.9 (a). Cada fase contiene concentraciones tales como: $c_{j,1} < c_{j,2}$ y $c_{k,1} > c_{k,2}$. Cuando el tabique impermeable se retire, ambas fases entran en contacto y el movimiento molecular igualará las concentraciones tal y como observamos en la parte(b) de la figura. Se ha establecido un flujo de sustancia j hacia la izquierda y de sustancia k hacia la derecha y se denomina *difusión* al movimiento *macroscópico* de los componentes de un sistema causado por las diferencias (o *gradientes*) de concentración.

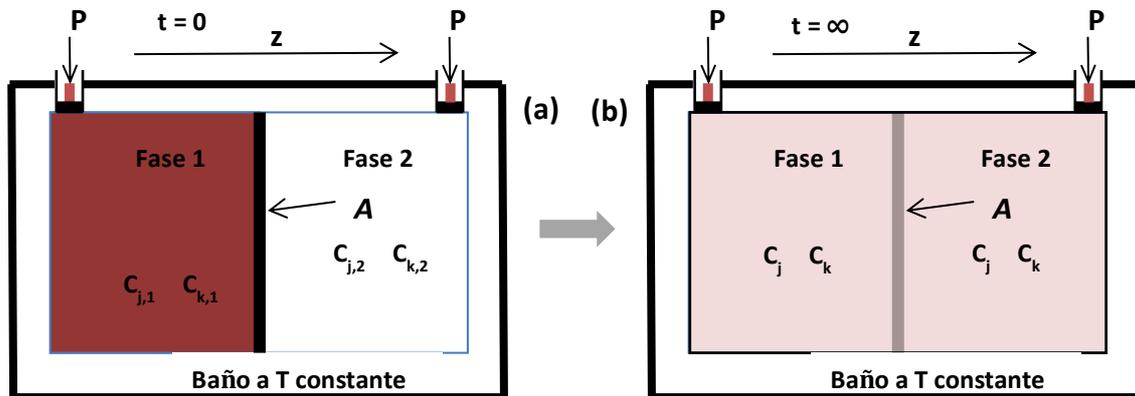


Figura 3.9.- Inicio y final de la difusión de una sustancia coloreada a través de un tabique

El perfil de la concentración de cualquiera de las sustancias que se difunde de un lado al otro viene representado en la Figura 3.10 a tres tiempos diferentes (inicial, intermedio e infinito).

Experimentalmente se observa que la velocidad de flujo (dn_j/dt) a través de un plano es proporcional al área del mismo y al gradiente de concentración respecto de la distancia perpendicular al plano:

$$\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk} A \frac{dc_j}{dz} \quad ; \quad \frac{dn_k}{dt} = -D_{kj} A \frac{dc_k}{dz} \quad (3.28)$$

conocida como primera ley de Fick, válida cuando el gradiente de concentración no es muy grande. D_{jk} , el coeficiente de *difusión*, viene expresado en m^2s^{-1} y depende de la presión, temperatura y la composición por lo que puede variar a medida que se produce la difusión. El orden de los subíndices se refiere a la difusión de j en k por lo que $D_{jk} \neq D_{kj}$.

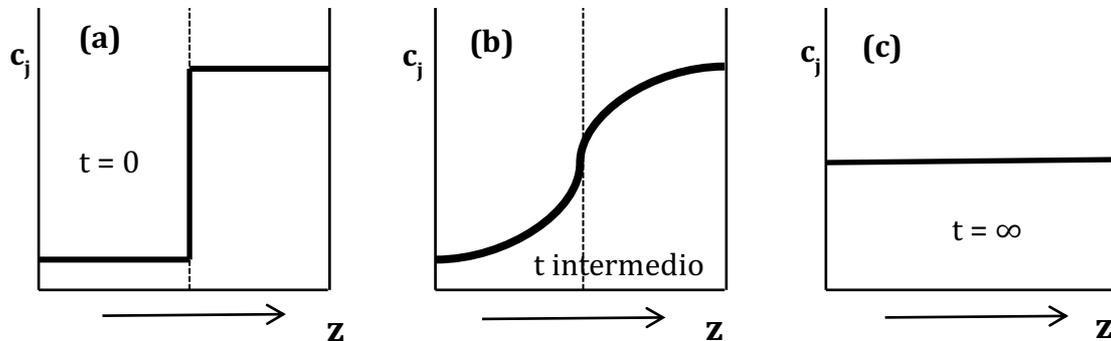


Figura 3.10.- Perfiles de la evolución con el tiempo de difusión de la concentración de una sustancia

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.

Solución.- 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:

$$\frac{dn}{dt} = -DA \frac{dc}{dz}$$

El signo (-) es para indicar que el sentido del flujo es desde donde el gradiente de concentración es mayor a donde es menor, por lo que respecto al cálculo de D resulta irrelevante:

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

Dada la relación termodinámica existente entre el potencial químico de una sustancia, μ_j , y su concentración, c_j (estrictamente, cuando $a_j \cong c_j$):

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln a_j \cong \mu_j^0 + RT \ln c_j \quad (3.29)$$

y que el *gradiente de concentración*, $\partial c_j / \partial z$ se puede expresar en función del *gradiente del potencial químico*, $\partial \mu_j / \partial z$, la ecuación (3.28) como:

$$\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk} A \frac{dc_j}{dz} = -D_{jk} A \frac{c_j}{RT} \frac{d\mu_j}{dz} \quad (3.30)$$

pues
$$\frac{d\mu_j}{dz} \cong \frac{RT \ln c_j}{dz} = \frac{RT}{c_j} \frac{dc_j}{dz} .$$

Si la difusión se realiza en más de una dimensión, la *ley de Fick* se expresará como:

$$J_j = -D_{jk} \vec{\nabla} c_j$$

o, en forma más general como:

$$J_j = -\left(\frac{c_j D_{jk}}{RT}\right) \vec{\nabla} \mu_j \quad (3.31)$$

quedando expresada la *densidad de flujo de materia* transferida por unidad de área y tiempo en función del *gradiente de concentración* o en función del *gradiente del potencial químico*.

El coeficiente de difusión de los gases varía ligeramente con la composición, aumenta al aumentar la temperatura y disminuye al aumentar la presión. En los líquidos, D_{jk} , varía fuertemente con la composición (a causa de las interacciones intermoleculares), aumenta al aumentar la temperatura y es independiente de la presión. Los coeficientes de difusión mutua para sólidos dependen de la concentración y aumentan rápidamente con la temperatura. En la Tabla 3.4 se recogen algunos valores típicos del coeficiente D_{jk} , en unidades del sistema CGS, que manifiestan órdenes de magnitud muy diversos al pasar de gas a líquido o sólido. En general se observan valores del coeficiente de difusión de 10^{-1} en gases, 10^{-5} en líquidos e inferiores a 10^{-15} para sólidos. El coeficiente de autodifusión es el coeficiente de difusión de una sustancia en sí misma. Un buen ejemplo sería difundir *orto*-H₂ en *para*-H₂. Se simboliza mediante D o D_{jj} .

Tabla 3.4

Valores del coeficiente de difusión y de autodifusión en cm^2s^{-1} . D_{j,H_2O}^∞ y $D_{j,B}^\infty$ son valores a dilución infinita

Sustancia	Temperatura	Coeficiente difusión	Sustancia	Autodifusión
Gases 1 atm	T/K	$D_{jk} / (\text{cm}^2\text{s}^{-1})$	Gases (1 atm, 0°C)	$D_{jj} / (\text{cm}^2\text{s}^{-1})$
H ₂ - O ₂	273	0,7	H ₂	1,5
He - Ar	273	0,64	O ₂	0,19
O ₂ - N ₂	273	0,18	N ₂	0,15
O ₂ - CO ₂	273	0,14	HCl	0,12
CO ₂ - CH ₄	273	0,15	CO ₂	0,10
CO - C ₂ H ₄	273	0,12	C ₂ H ₆	0,09
Líquidos j (1atm)		$10^5 D_{j,H_2O}^\infty / (\text{cm}^2\text{s}^{-1})$	Líquidos (25°C)	$10^5 D_{jj} / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$
N ₂	298	1,6	H ₂ O	2,4
LiBr	298	1,4	C ₆ H ₆	2,2
NaCl	298	2,2	Hg	1,7
n-C ₄ H ₉ OH	298	0,56	CH ₃ OH	2,3
Sacarosa	298	0,52	C ₂ H ₅ OH	1,0
Hemoglobina	298	0,07	n-C ₃ H ₇ OH	0,6
Sólidos j-B		$D_{j,B}^\infty / (\text{cm}^2\text{s}^{-1})$		
Bi - Pb	293	10 ⁻¹⁶		
Sb - Ag	293	10 ⁻²¹		
Al - Cu	293	10 ⁻³⁰		
Ni - Cu	903	10 ⁻¹³		
Ni - Cu	1298	10 ⁻⁹		
Cu - Ni	1298	10 ⁻¹¹		

3.2.4.- Conducción iónica: Conductividad eléctrica, σ . Ley de Ohm. Migración.

3.2.4.1.- Conducción iónica. Conductividad eléctrica, σ . Ley de Ohm

La conducción eléctrica es un *fenómeno de transporte* en el cual la carga eléctrica (en forma de electrones o iones), se mueve a través del sistema. Según se lleve a cabo dicho transporte podemos clasificar el material de nuestro sistema en:

- 1) Conductores metálicos o electrónicos *sin transporte* de materia.

2) Conductores iónicos o electrolíticos *con transporte* de materia.

Definiciones básicas:

La *intensidad de corriente eléctrica*, I , es la velocidad de flujo de carga eléctrica, dq/dt , que circula a través del conductor, donde dq es la carga eléctrica que pasa a través de una sección transversal, de área A , en el tiempo dt .

La carga fluye porque experimenta una fuerza eléctrica, $\mathbf{F} = -\vec{\nabla}V$, por lo que ha de haber un *campo eléctrico*, $\mathbf{E} = \mathbf{F}/q$, (que es la fuerza por unidad de carga), en un conductor que transporte corriente eléctrica. Teniendo en cuenta que la definición de *potencial eléctrico*, ϕ , es la energía potencial, V , por unidad de carga, ($\phi = V/q$), se infiere que el campo eléctrico es el gradiente del potencial eléctrico cambiado de signo: $\mathbf{E} = -\vec{\nabla}\phi$.

Si elegimos como dirección x , la del campo eléctrico, E_x , en el conductor, se observa experimentalmente que la velocidad de flujo de carga, dq/dt , es proporcional al área, A , de la sección transversal por la que circula la misma y al *gradiente de potencial eléctrico*, $d\phi/dx$, establecido en el conductor:

$$\frac{dq}{dt} = -\sigma A \frac{d\phi}{dx} \quad (3.32)$$

Se denomina *densidad de flujo de carga* o *densidad de corriente eléctrica*, \mathbf{J} , a la cantidad de carga que circula por un conductor por unidad de área y tiempo. En una dimensión sería:

$$J_x = \frac{I}{A} = \frac{1}{A} \frac{dq}{dt} = -\sigma \frac{d\phi}{dx} = \sigma E_x \quad (3.33)$$

La corriente eléctrica fluye en un conductor cuando se establece un *gradiente de potencial eléctrico*. El coeficiente de proporcionalidad, σ , recibe el nombre de *conductividad eléctrica* (o conductancia específica), e indica que cuanto mayor sea la conductividad eléctrica de una sustancia mayor será la densidad de corriente, J_x , que fluye, para un campo E_x , aplicado. El inverso de σ recibe el nombre de *resistividad*, ρ , $\sigma = (1/\rho)$.

La expresión anterior ampliada a más dimensiones se puede formular como:

$$\mathbf{J} = -\sigma \vec{\nabla}\phi \quad (3.34)$$

Obsérvese la semejanza de la expresión (3.34) con las ecuaciones de transporte (3.13), (3.15) y (3.31), (leyes de *Fourier*, *Newton* y *Fick*, respectivamente).

Si consideramos un conductor que transporta corriente de composición homogénea y sección transversal de área constante, A , la densidad de corriente, J_x , será constante en cada punto del conductor (*régimen estacionario*). Si J_x es constante, E_x también lo será (ver ecuación(3.33)), y como $E_x = -\Delta\phi/\Delta x$, (3.33) se transformaría en $\frac{I}{A} = \sigma \left(-\frac{\Delta\phi}{\Delta x} \right)$. Si llamamos ℓ a la longitud Δx del conductor, entonces $|\Delta\phi|$ será la magnitud de la *diferencia de potencial eléctrico* entre los extremos del conductor y:

$$|\Delta\phi| = \frac{\ell}{\sigma} \frac{I}{A} = \rho \frac{\ell}{A} I = RI \quad (3.35)$$

Expresión conocida como ley de Ohm en la que $R = \rho \frac{\ell}{A}$ es la *resistencia* del conductor.

En la Tabla 3.5 se incluye un resumen de las unidades (S.I.) de las principales magnitudes eléctricas descritas en este capítulo.

Tabla 3.5
Magnitudes y unidades eléctricas usuales

Magnitud	Símbolo	Unidad SI	Símbolo Unidad
Voltaje (ddp)	$ \Delta\phi $	voltio	V
Intensidad	I	amperio	A
Densidad de flujo	J	amperio/m ²	A/m ²
Resistencia	R	ohmio	Ω
Carga	Q	culombio	C
Capacidad	C	faradio	F
Resistividad	ρ	siemens	$S = \Omega^{-1}$

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 $J=-\sigma \nabla\phi$. Definir cada uno de los símbolos que aparecen en ambas leyes de Ohm y encontrar la relación entre los parámetros σ y R.

Solución.-

(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: $J = -\sigma \nabla \phi$

(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) σ 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 σ y R

Comencemos por aislar ambos parámetros de entre las dos versiones dadas de la ley de Ohm:

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

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{J}{\nabla \phi} = \frac{\text{densidad de corriente eléctrica}}{\text{gradiente de potencial}} = \frac{\frac{\text{intensidad}}{\text{sección}}}{\frac{\text{diferencia de potencial}}{\text{distancia entre puntos}}} = \\ &= \frac{\text{intensidad}}{\text{diferencia de potencial}} \frac{\text{distancia entre puntos}}{\text{sección}} \end{aligned}$$

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

$$\sigma = \frac{I \ell}{V A} = \frac{1}{R} \frac{\ell}{A} = \frac{\ell}{R A}$$

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:

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

con lo que a menudo nos encontramos con la relación recíproca entre σ y ρ , es decir:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

3.2.4.2.- Migración

Cuando se estudia la transferencia de carga eléctrica con transporte de materia (conductores iónicos o electrolíticos, como ocurre en disolución), cabe destacar que se producen simultáneamente varios *fenómenos de transporte*:

- 1) Uno es la propia *difusión* (de partículas sin carga eléctrica),
- 2) Otro es la *migración* (de los iones o partículas con carga eléctrica) y por último
- 3) La *convección* (debido a la velocidad de transferencia, (ver 3.4.3)).

Si focalizamos el estudio de la transferencia de materia sin convección, interesa definir el llamado *potencial electroquímico*, $\bar{\mu}_j$, de carácter más general que el *potencial químico*, μ_j , pues aquél contiene a éste y además tiene en cuenta la presencia las cargas de los iones.

Si la carga, q , es causada por la presencia de n_j moles de especies diferentes de carga $z_j F$ (siendo $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$), su valor será $q = \sum_j z_j F n_j$. La parte contributiva a la energía interna de un sistema a causa de la presencia de cargas, es ϕdq . De la definición de potencial químico se infiere que el *potencial electroquímico*, $\bar{\mu}_j$, será:

$$\bar{\mu}_j = \mu_j + z_j F \phi \quad (3.36)$$

Esta generalización a potencial electroquímico permite expresar la transferencia de materia de una manera más general en ausencia de flujo convectivo. Así pues:

$$J_j = - \left(\frac{c_j D_{jk}}{RT} \right) \nabla \bar{\mu}_j \quad (3.37)$$

que indica que la *densidad de flujo* de materia transportada sin *convección* entre dos puntos del sistema es proporcional al *gradiente de potencial electroquímico* (difusión y migración).

Sea una sección de disolución donde, para ciertas especies j en los puntos r y s (separados una distancia infinitesimal), se cumple que $\bar{\mu}_j(r) \neq \bar{\mu}_j(s)$, tal como se muestra en la Figura 3.11:

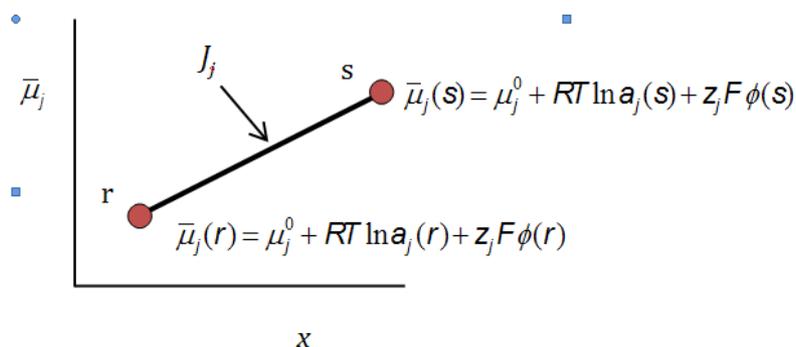


Figura 3.11.- Transferencia de materia entre dos puntos del sistema con diferentes potenciales electroquímicos

La diferencia del *gradiente de potencial electroquímico* entre los puntos r y s puede ser debido a:

- 1) La diferencia de concentración (o actividades) de las especies j , en esos puntos (*gradiente de concentración* y por lo tanto *difusión*),
- 2) la diferencia de potencial eléctrico, $\Delta\phi$, en dichos puntos (*campo eléctrico* distinto o diferente *gradiente de potencial eléctrico*, que implicaría *migración*)
- 3) ambas a la vez, debido a *difusión* más *migración* simultáneas.

Cuando $a_j = c_j$ se obtiene la ecuación de *Nernst-Planck* para el *flujo no convectivo*:

$$J_j(x) = -D_{jk} \frac{\partial c_j}{\partial x} - \frac{z_j F}{RT} D_{jk} c_j \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \quad (3.38)$$

en que los términos del segundo miembro corresponderán a las densidades de los flujos *difusivo* y *migratorio* de la transferencia de materia. Si las especies j son especies cargadas, J_j (expresada en $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$) equivale a una *densidad de corriente eléctrica*, que puede expresarse como $-\frac{I_j}{z_j F A}$, donde I_j es la intensidad de corriente (C s^{-1}) debida a las especies j :

$$-J_j = \frac{I_j}{z_j F A} = \frac{I_{d,j}}{z_j F A} + \frac{I_{m,j}}{z_j F A} \quad (3.39)$$

siendo obviamente:

$$\frac{I_{d,j}}{z_j F A} = D_{jk} \frac{\partial c_j}{\partial x} \quad (3.40)$$

y

$$\frac{I_{m,j}}{z_j F A} = \frac{z_j F D_{jk}}{RT} c_j \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} = u_j c_j \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \quad (3.41)$$

donde $I_{d,j}$ y $I_{m,j}$ son los respectivos valores de las intensidades de corriente *difusiva* y *migratoria* de las especies j . El factor $u_j = z_j F D_j / R T$ es la *movilidad* eléctrica de los iones j que no es más que la velocidad de los iones en presencia del campo eléctrico, ($u_j = v_j/E$).

Por lo tanto, la intensidad total de corriente, I , en cualquier punto de una disolución electrolítica será la suma de las contribuciones debidas a todas las especies,

$$I = \sum_j I_j \quad (3.42)$$

y la corriente de cada especie j contendrá una componente *difusiva* causada por el *gradiente de concentración* de la misma y otra componente *migratoria* causada por el *gradiente de potencial eléctrico*.

Las contribuciones relativas de difusión y migración, al flujo de una sustancia (y a su vez el flujo de ella a la corriente total), difieren en un momento dado según la posición en una disolución. Cerca de los electrodos, la sustancia electroactiva es transportada por ambos procesos. El flujo de esa sustancia hacia el electrodo controla la velocidad de la reacción y por lo tanto la corriente eléctrica que fluye por el circuito externo. Dicha corriente es separable en sus componentes de flujo hacia la superficie:

$$I = I_d + I_m \quad (3.43)$$

y dichas intensidades irán en el mismo sentido o en opuesto, dependiendo del sentido del campo eléctrico y de la carga sobre la especie electroactiva. Ejemplo de las anteriores, así como de la dirección y sentido de sustancia no cargada se muestra en la Figura 3.12:

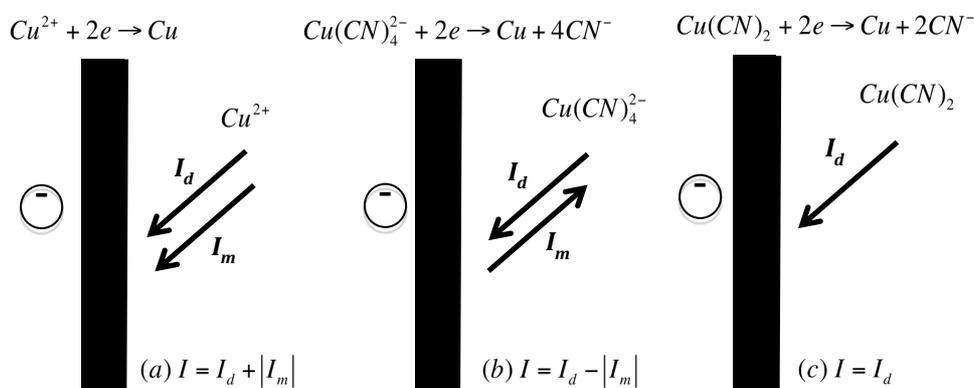


Figura 3.12.- Ejemplos de reacción sobre electrodos con diferentes contribuciones de corrientes migratorias. Reducción de electrodo negativo. (a) Reactivo positivo (b) Reactivo negativo (c) Neutro

En el seno de la disolución iónica (lejos de los electrodos), los *gradientes de concentración*, suelen ser pequeños, por lo que la corriente total se toma como de *migración*, I_m . Todas las especies cargadas contribuyen, con lo que en dicha región de área A , donde $I_j \approx I_m$:

$$I_j = |z_j| F A u_j c_j \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.44)$$

Para un campo eléctrico lineal, en el que $\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\Delta \phi}{\ell}$, se tiene que:

$$I_j = |z_j| F A u_j c_j \frac{\Delta \phi}{\ell} \quad (3.45)$$

y la corriente total en dicha región según (3.42) vendrá dada por:

$$I = \sum_j I_j = F A \frac{\Delta \phi}{\ell} \sum_j |z_j| u_j c_j \quad (3.46)$$

La *conductancia*, L (Ω^{-1}), de una disolución que es la inversa de su *resistencia*, R (Ω), viene dada según la ley de Ohm por:

$$L = \frac{1}{R} = \frac{I}{\Delta\phi} = \frac{FA}{\ell} \sum_j |z_j| u_j c_j = \frac{A}{\ell} \sigma \quad (3.47)$$

donde σ , es la *conductividad eléctrica* ($\Omega^{-1}m^{-1}$), o conductancia específica (ver (3.32)), que viene definida por:

$$\sigma = F \sum_j |z_j| u_j c_j \quad (3.48)$$

y teniendo en cuenta que $\sigma=1/\rho$, se obtienen para los conductores iónicos (*con transporte*), relaciones análogas a las establecidas en (3.35) para los conductores metálicos (*sin transporte*). En los primeros el transporte de carga se debe al movimiento de los **iones** en la disolución; en los últimos el transporte de la carga se debe a los **electrones** del conductor. La relación con la conductividad molar y la ley de Kohlrausch se recuerda en el apéndice 3.1.

Se suele definir el *número de transporte* de un ión j , t_j , (también llamado número de transferencia), como la fracción de corriente transportada por los iones j , respecto al total de la corriente transportada en la disolución:

$$t_j = \frac{|z_j| u_j c_j}{\sum_k |z_k| u_k c_k} \quad (3.49)$$

Para estudiar el movimiento de los iones en una disolución se emplean habitualmente medidas de *resistencia*, R , eléctrica y/o su inversa la *conductancia*, L , que tras aplicar la ley de Ohm (ver (3.35) y (3.47)), permiten conocer valores de *intensidades de corriente*, I . En (3.47) se observa que la *conductancia* de una disolución debe decrecer al aumentar la longitud ℓ y aumenta con el área transversal, A , de la misma.

3.3.- Punto de vista microscópico. Fenómenos de transporte en gas de esferas rígidas

La teoría cinética de gases (TCG) permite interpretar los fenómenos de transporte desde el punto de vista molecular, conduciendo a expresiones que permiten calcular los coeficientes, (k , η , κ , etc...) a partir de propiedades moleculares. El siguiente tratamiento no será válido para presiones elevadas donde se hacen presente las interacciones intermoleculares, ni tampoco a presiones muy bajas donde las colisiones con las paredes son más frecuentes que las intermoleculares. Así pues nos fundamentaremos en:

- 1) La teoría de las colisiones intermoleculares
- 2) Fuerzas intermoleculares despreciables
- 3) La validez del tratamiento se va a expresar en términos del *recorrido libre medio*, λ , mayor que el diámetro molecular, d , pero menor que las dimensiones del recipiente, L , ($d \ll \lambda \ll L$).

4) Dado que el tratamiento riguroso es excesivamente complejo, se va a desarrollar un tratamiento simple que, sin embargo, lleva a resultados cualitativos suficientemente correctos.

Suposiciones de partida:

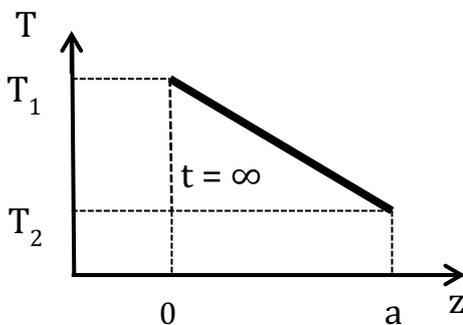
- a) Las moléculas son esferas rígidas de diámetro, d .
- b) Toda molécula se mueve con una velocidad igual a la velocidad media, $\langle v \rangle$, y recorre una distancia, λ , entre colisiones igual al *recorrido libre medio*.
- c) La dirección del movimiento molecular es al azar.
- d) En cada colisión la molécula toma las propiedades características propias del lugar donde se realiza la colisión.

Observaciones:

Las suposiciones (a) y (b) son falsas. La (c) es inexacta ya que la dirección más probable después de una colisión suele ser similar a la original, y la (d) sólo es aceptable para la energía traslacional, ϵ_{tr} , pero no para las energías rotacional y vibracional.

3.3.1.- Coeficiente de conductividad térmico, κ

Consideremos una sustancia en contacto con dos focos caloríficos ($T_1 > T_2$) aislada del resto del sistema por paredes adiabáticas (Figura 3.2), en la que al alcanzar el régimen estacionario se establece un gradiente de temperaturas *constante* a lo largo del eje z (ver Figura 3.13), como el expresado en la ecuación:



$$\frac{\Delta T}{\Delta z} = \frac{T_2 - T_1}{z_2 - z_1} = \frac{T_2 - T_1}{a} = cte \quad (3.50)$$

Calcularemos la densidad de flujo de calor neto a través de la sección de área A , transversal, situada en la posición z_0 .

Figura 4.13.- Sistema estacionario

En el caso del transporte de energía por conducción aplicado a un gas de esferas rígidas, el flujo neto de la misma resulta de la diferencia de energía cinética de las moléculas que llegan desde valores de z de mayor temperatura y las que lo hacen desde valores de z de menor temperatura, (Figura 3.2.: las que llegan por la izquierda y las que lo hacen por la derecha).

La *densidad de flujo*, J_z , de energía podrá escribirse como:

$$J_z = J_{izquierda} - J_{derecha} = \epsilon_{izquierda} dN_{izquierda} - \epsilon_{derecha} dN_{derecha} \quad (3.51)$$

en la que ε representa la energía cinética media de las moléculas, y dN , el número de moléculas que por unidad de área y tiempo atraviesan el plano situado en la posición z_0 . Podemos hacer uso del número de colisiones con dicho plano por unidad de área y tiempo. En régimen estacionario, el número de moléculas que entran por la izquierda debe ser igual al que llegan por la derecha, pues si no fuese así habría cambios en la densidad del sistema. (El gas es uniforme y la densidad molecular es constante). O sea que:

$$dN_I = dN_D = Z_p = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} \quad (3.52)$$

Como se intenta ilustrar en la Figura 3.14, las moléculas que atraviesan z_0 han viajado una distancia media λ desde la última colisión en que tomaron las propiedades características del lugar, lo hacen en promedio con valores de $z_0 \pm \frac{2}{3}\lambda$ debido a las distintas orientaciones de llegada.

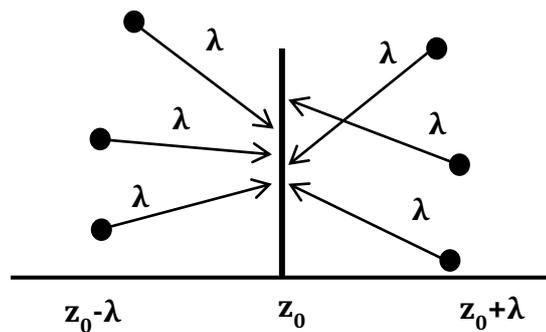


Figura 3.14.- Orientaciones de llegada a z_0

Según la suposición (d) las moléculas habrán tomado una energía en la última colisión que corresponderá a:

- 1) Por la izquierda: $\varepsilon_I = \varepsilon(z_0 - \frac{2}{3}\lambda)$ característica de las moléculas en $z_0 - \frac{2}{3}\lambda$.
- 2) Por la derecha: $\varepsilon_D = \varepsilon(z_0 + \frac{2}{3}\lambda)$ característica de las moléculas en $z_0 + \frac{2}{3}\lambda$.

La densidad de flujo expresada por (3.51), teniendo en cuenta (3.52) y las energías anteriores se transforma en:

$$J_z = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle \left[\varepsilon(z_0 - \frac{2}{3}\lambda) - \varepsilon(z_0 + \frac{2}{3}\lambda) \right] \quad (3.53)$$

Si suponemos que $\lambda \ll L$ se puede hacer una expansión en serie de Taylor de la energía alrededor de z_0 . Trucando en el primer término, la energía a ambos lados vendrá dada por:

$$1) \text{ Izquierda: } \varepsilon(z_0 - \frac{2}{3}\lambda) = \varepsilon_0 - \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial z}\right)\frac{2}{3}\lambda$$

$$2) \text{ Derecha: } \varepsilon(z_0 + \frac{2}{3}\lambda) = \varepsilon_0 + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial z}\right)\frac{2}{3}\lambda$$

y quedará para la densidad de flujo:

$$J_z = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle \left[-\frac{4}{3} \lambda \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial z} \right)_0 \right] = -\frac{1}{3} \frac{N}{V} \langle v \rangle \lambda \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial z} \right)_0 \quad (3.54)$$

que puede compararse con la *ley de Fourier* si se relaciona el gradiente de energías cinéticas con el de temperaturas. Teniendo en cuenta que en un gas de esferas rígidas toda la energía interna, U , es energía cinética, podemos expresar ésta en función de la energía interna molar como: $\varepsilon = U_m/N_A$ por lo que:

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial z} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{N_A} \frac{\partial U_m}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{C_{v,m}}{N_A} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (3.55)$$

Sustituyendo la relación entre gradientes anterior, la *densidad de flujo*, J_z , de calor quedará:

$$J_z = -\frac{1}{3} \frac{N}{V} \langle v \rangle \lambda \frac{C_{v,m}}{N_A} \frac{dT}{dz} = -\frac{1}{3} \frac{\rho}{N_A} \langle v \rangle \lambda C_{v,m} \frac{dT}{dz} \quad (3.56)$$

donde ρ es la densidad expresada como número de moléculas por unidad de volumen y el régimen estacionario hace innecesario el uso del subíndice donde se obtiene el gradiente.

Si comparamos (3.56) con la de la *ley de Fourier* (3.12) tendremos para el *coeficiente de conductividad térmico*, κ ,

$$\kappa = \frac{1}{3} \langle v \rangle \lambda \rho \frac{C_{v,m}}{N_A} \quad (3.57)$$

Recordando que las suposiciones (b) y (d) no son exactas, y si realizamos un cálculo más riguroso, que cuente con la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann, se obtiene una expresión similar, excepto el factor numérico:

$$\kappa = \frac{25\pi}{64} \langle v \rangle \lambda \rho \frac{C_{v,m}}{N_A} = \frac{25\pi}{64} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 \left(\frac{N}{V}\right)} \frac{N}{V} \frac{C_{v,m}}{N_A} = \frac{25}{32} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \frac{1}{N_A d^2} C_{v,m} \quad (3.58)$$

que permite calcular conductividades de gases, si se conocen el diámetro molecular y el calor molar a volumen constante. Como puede observarse en la Tabla 3.6, la concordancia con los valores de k_{exp} obtenidos experimentalmente es más que

satisfactoria.

Tabla 3.6

Valores comparativos de conductividades térmicas teóricas y experimentales de gases a 0°C

Gas (0°)	He	Ne	Ar	N ₂	O ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	n-C ₄ H ₁₀
k/k_{exp}	1,05	0,99	0,99	1,01	0,96	0,93	0,97	0,94

La expresión (3.58) predice correctamente la relación de dependencia con la temperatura y la presión pues para un gas confinado en un recipiente a volumen constante, $\kappa = \kappa(T^{1/2}P^0)$. El hecho de que la *conductividad térmica* sea independiente de la presión se debe a un doble efecto: (i) si la presión aumenta también lo hace el número de moléculas que colisionan pero (ii) también se reduce el recorrido libre medio, λ , por lo que los choques se hacen menos eficientes compensándose ambos efectos. Esto sólo se cumple para $d \ll \lambda \ll L$, pues cuando $\lambda \approx L$ (P \downarrow), la transferencia se produce por paso directo de las moléculas entre recipientes y si $\lambda \approx d$ (P \uparrow) la transferencia está condicionada por las fuerzas intermoleculares.

3.3.2.- Coeficiente de viscosidad, η .

Consideremos el *transporte de la cantidad de movimiento, p*, entre placas ordenadas en dirección z pero que avanzan en una conducción a lo largo del eje x (tal y como viene mostrado en las Figuras 3.4 y 3.5(b)). El flujo neto de cantidad de movimiento a través de un plano situado en la posición z_0 se deberá a la diferencia de la cantidad de movimiento de las moléculas que llegan desde capas de fluido más rápidas y las que llegan desde capas de fluido más lentas.

En régimen estacionario admitimos el perfil presentado en la Figura 3.5(a), y también que la densidad del fluido se mantiene constante, por lo que como en el ejemplo anterior:

$$J_z = p_{z,1}dN_1 - p_{z,2}dN_2 \quad (3.59)$$

y

$$dN_1 = dN_2 = Z_p = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} \quad (3.60)$$

Los valores de la cantidad de movimiento por cada lado (1 y 2) del plano x_0 al que llegan son:

1) Por el lado 1: $p_{x,1} = mv_{x,1} = mv_x \left(z_0 - \frac{2}{3} \lambda \right) = m \left[v_x(z_0) - \frac{2}{3} \lambda \frac{dv_x}{dz} \right]$ característica propia de las moléculas en $z_0 - \frac{2}{3} \lambda$.

2) Por el lado 2: $p_{x,2} = mv_{x,2} = mv_x \left(z_0 + \frac{2}{3} \lambda \right) = m \left[v_x(z_0) + \frac{2}{3} \lambda \frac{dv_x}{dz} \right]$ característica

propia de las moléculas en $z_0 + \frac{2}{3}\lambda$.

Sustituyendo estas expresiones en la *densidad de flujo* neto, J_z , (3.59) tendremos:

$$\begin{aligned}
 J_z = p_{x,1}dN_1 - p_{x,2}dN_2 &= \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle m \left[\left(v_x(z_0) - \frac{2}{3} \lambda \frac{dv_x}{dz} \right) - \left(v_x(z_0) + \frac{2}{3} \lambda \frac{dv_x}{dz} \right) \right] = \\
 &= \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle m \left[-\frac{4}{3} \lambda \frac{dv_x}{dz} \right] = -\frac{1}{3} \frac{N}{V} \langle v \rangle m \lambda \frac{dv_x}{dz} = -\frac{1}{3} \frac{M}{N_A} \rho \langle v \rangle \lambda \frac{dv_x}{dz}
 \end{aligned} \quad (3.61)$$

donde, de nuevo, ρ es la densidad expresada como número de moléculas por unidad de volumen y en régimen estacionario desaparece el subíndice que indica dónde se evalúa el gradiente de velocidad, pues se supone constante. Al comparar (3.61) con la *ley de Newton*, obtenemos el valor del *coeficiente de viscosidad*, η , en función de propiedades moleculares:

$$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \rho \lambda \frac{M}{N_A} \quad (3.62)$$

Igual que en la conductividad térmica, un tratamiento riguroso basado en la ley de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzman, conduce a una expresión similar excepto por el factor numérico que resulta ser:

$$\eta = \frac{5\pi}{32} \langle v \rangle \rho \lambda \frac{M}{N_A} = \frac{5\pi}{32} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \left(\frac{N}{V} \right) \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2} \left(\frac{N}{V} \right) \frac{M}{N_A} = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{MRT}}{N_A d^2} \quad (3.63)$$

La TCG predice un aumento de la viscosidad con la temperatura e independiente de la presión, $\eta = \eta(T^{1/2}P^0)$. Respecto de la presión, argumentaremos igual que en el caso anterior, pues si bien un aumento de presión provoca un aumento de la densidad de transportadores de la *cantidad de movimiento*, se compensará con un menor *recorrido libre medio*, λ , que han de recorrer. Estas predicciones son válidas mientras se cumpla que $d \ll \lambda \ll L$.

3.3.3.- Coeficiente de difusión, D

En este caso sólo se diferencia de los anteriores en el hecho de que el *transporte* es de *materia*. La *densidad de flujo* neto de sustancia j que atraviesa un plano de área A , situado en la posición z_0 en un tiempo dt viene dado por el balance entre las que llegan por la parte de mayor *gradiente de concentración* y las que lo hacen por el lado de menor *gradiente*:

$$J_z = \frac{1}{N_A} (dN_{izquierda} - dN_{derecha}) \quad (3.64)$$

Suponiendo establecido el régimen estacionario, (*gradiente de concentración*)

constante) y que la densidad de la sustancia es uniforme, un tratamiento similar a los anteriores:

$$dN_{izq} = dN_{der} = Z_p = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} \quad (3.65)$$

Los valores de la densidad de materia por cada lado del plano z_0 al que llegan es:

1) Por la izquierda:

$$dN_{izq} = Z_p \left(z_0 - \frac{2}{3} \lambda \right) = \frac{1}{4} \langle v \rangle \frac{N_j \left(z_0 - \frac{2}{3} \lambda \right)}{V} = \frac{1}{4} \langle v \rangle N_A c_j \left(z_0 - \frac{2}{3} \lambda \right) = \frac{1}{4} \langle v \rangle N_A \left[c_{j0} - \frac{2}{3} \lambda \left(\frac{\partial c_j}{\partial z} \right) \right]$$

2) Por la derecha:

$$dN_{der} = Z_p \left(z_0 + \frac{2}{3} \lambda \right) = \frac{1}{4} \langle v \rangle \frac{N_j \left(z_0 + \frac{2}{3} \lambda \right)}{V} = \frac{1}{4} \langle v \rangle N_A c_j \left(z_0 + \frac{2}{3} \lambda \right) = \frac{1}{4} \langle v \rangle N_A \left[c_{j0} + \frac{2}{3} \lambda \left(\frac{\partial c_j}{\partial z} \right) \right]$$

características propias de las moléculas en las posiciones $\left(z_0 - \frac{2}{3} \lambda \right)$ y $\left(z_0 + \frac{2}{3} \lambda \right)$ de 1) y 2), respectivamente.

Sustituidas en la expresión de la densidad de flujo (3.64):

$$\begin{aligned} J_z &= \frac{1}{N_A} \frac{1}{4} \langle v \rangle N_A \left[\left(c_{j0} - \frac{2}{3} \lambda \left(\frac{\partial c_j}{\partial z} \right) \right) - \left(c_{j0} + \frac{2}{3} \lambda \left(\frac{\partial c_j}{\partial z} \right) \right) \right] = \\ &= \frac{1}{4} \langle v \rangle \left(-\frac{4}{3} \lambda \frac{dc_j}{dz} \right) = -\frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \frac{dc_j}{dz} \end{aligned} \quad (3.66)$$

Comparando con la *ley de Fick*, $J_{j,z} = -D_{jj} \frac{dc_j}{dz}$, obtenemos para el coeficiente de autodifusión:

$$D_{jj} = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \quad (3.67)$$

Un tratamiento más riguroso, suponiendo que las moléculas se mueven a una velocidad media, conduce a:

$$D_{jj} = \frac{3\pi}{16} \lambda \langle v \rangle = \frac{3\pi}{16} \frac{1}{\sqrt{2\pi d^2} \left(\frac{N}{V} \right)} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \frac{V}{d^2 N} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{R^3 T^3}{\pi M}} \frac{1}{N_A d^2 p} \quad (3.68)$$

A diferencia de los casos anteriores, el coeficiente de autodifusión, D_{jj} , no depende de la densidad sino sólo del recorrido libre medio, λ , y de la velocidad media, $\langle v \rangle$. Al

sustituir estos valores medios en la expresión y teniendo en cuenta que $(V/N)=(RT/(N_A P))$, observamos que la TCG predice una dependencia del coeficiente de difusión con la presión y temperatura del tipo: $D=D(T^{3/2}P^{-1})$, que está de acuerdo con la observación experimental. Al aumentar la temperatura aumenta $\langle v \rangle$ y λ , con lo que la difusión es más rápida, mientras un aumento de la presión hace que λ sea más corta ralentizando la difusión.

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.

Solución.- Para calcular el coeficiente de difusión, D_{jj^*} , de moléculas de nitrógeno datado isotópicamente j^* en nitrógeno ordinario j , a partir de los datos que se suministran, hemos de utilizar la Teoría Cinética de los Gases, (TCG), junto con la primera ley de Fick (ecuación 3.28), pues ,como se ha expuesto ampliamente en el capítulo 3.3.3, aquella es capaz de relacionar cuantitativamente dicho coeficiente con parámetros moleculares, como los que se dan en el enunciado: el diámetro molecular, la presión moderada y la temperatura para determinar la densidad media de las moléculas de gas.

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

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

en la que se ha tomado la relación de densidad molecular N/V como la de un gas con comportamiento ideal (TCG) que resulta ser:

$$\frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} = \frac{p}{k_B T} \frac{N_A}{N_A} = \frac{N_A p}{RT} \quad \Rightarrow \quad \frac{V}{N} = \frac{RT}{N_A p}$$

Sustituyendo los valores conocidos en la ecuación 3.68 se tiene:

$$\begin{aligned} D_{jj^*} &= \\ &= \frac{3}{8} \sqrt{\frac{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})^3 (298 \text{ K})^3}{\pi (0,028 \text{ kg mol}^{-1})}} \frac{1}{(6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(3,7 \times 10^{-10} \text{ m})^2 101325 \text{ N m}^{-2}} = \\ &= 1,87 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

3.4.- Ecuación general de la difusión.

3.4.1.- Segunda ley de Fick.

En el caso de la difusión en régimen no estacionario, observamos que la concentración de sustancias cambia con el tiempo y la posición en el sistema. De hecho, cuando se disuelve una sustancia coloreada (ver Figura 3.1), se observa que paulatinamente va extendiéndose el color desde su posición original hasta alcanzar la

homogeneidad de la disolución tardando un determinado tiempo ($\Delta t = \infty$). Si queremos predecir cuánto tiempo va a tardar en extenderse dicha sustancia hasta formar disolución homogénea, necesitaremos encontrar una expresión que nos indique la variación de la concentración (el color) de la sustancia con la posición y el tiempo, es decir la función $c(r, t)$.

Consideremos la difusión de cierta sustancia a través de un tabique de espesor Δz , y área A , perpendicular a la dirección de difusión z , tal y como se presenta en la figura 3.15. A la vista de la misma, podemos consignar la siguiente información:

- 1) El volumen del tabique elemental es $A\Delta z$.
- 2) El número de moles de sustancia que entran por la cara z_0 del tabique, por unidad de tiempo, se puede expresar como $J_z(z_0)A$, (densidad de flujo por el área).
- 3) El número de moles de sustancia que abandonan el tabique por unidad de tiempo, por la cara $z_0 + \Delta z$ se puede expresar como $J_z(z_0 + \Delta z)A$, (densidad de flujo por el área).

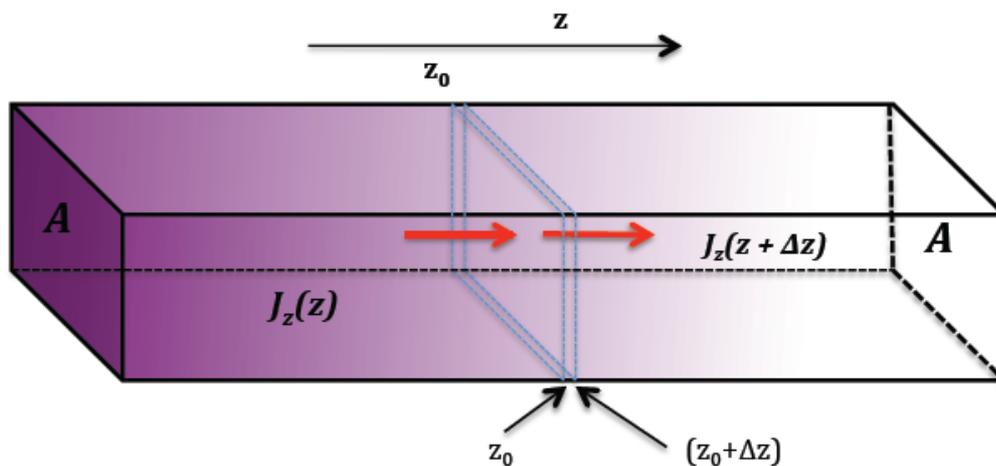


Figura 3.15.- Difusión en régimen no estacionario de una sustancia coloreada a través de un tabique

La variación pues del número de moles de una sustancia j , que se difunde por unidad de tiempo a través de la capa infinitesimal considerada vendrá dada por:

$$\frac{\partial n_j}{\partial t} = A J_{j,z}(z_0) - A J_{j,z}(z_0 + \Delta z) = A [J_{j,z}(z_0) - J_{j,z}(z_0 + \Delta z)] \quad (3.69)$$

Dividiendo ambos miembros de la ecuación anterior por el volumen elemental del tabique:

$$\frac{\partial n_j}{A \Delta z \partial t} = \frac{\partial c_j}{\partial t} = \frac{A [J_{j,z}(z_0) - J_{j,z}(z_0 + \Delta z)]}{A \Delta z} = \frac{[J_{j,z}(z_0) - J_{j,z}(z_0 + \Delta z)]}{\Delta z} \quad (3.70)$$

En el límite cuando el espesor tiende a cero ($\Delta z \rightarrow 0$), la parte derecha de la ecuación se convierte en la definición matemática de derivada de la magnitud $J_{j,z}$ (con signo cambiado):

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = \frac{[J_{j,z}(z_0) - J_{j,z}(z_0 + \Delta z)]}{\Delta z} = -\frac{\partial J_{j,z}}{\partial z} \quad (3.71)$$

que es la *ecuación de continuidad* ya que equivale a decir que “la velocidad de cambio en la concentración de una sustancia es la diferencia entre lo que entra y lo que sale”. En Física encontramos ecuaciones de continuidad para propiedades conservativas (masa, carga, ...). Sustituyendo la densidad de flujo $J_{j,z}$, por el valor dado en la primera ley de Fick, tendremos (siempre que $D_j = \text{cte}$):

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(D_j \frac{\partial c_j}{\partial z} \right) = D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial z^2} \quad (3.72)$$

que recibe el nombre de segunda ley de Fick e indica que la velocidad de variación en la concentración de una sustancia es proporcional a la segunda derivada espacial de la misma. Indica, asimismo, esta segunda ley que:

1) Cualquier cambio brusco de la concentración de una sustancia en un sistema respecto del espacio, implica también un cambio brusco respecto del tiempo.

2) Si el gradiente de concentración es constante (con *área constante*), la segunda derivada de la concentración será nula por lo que la concentración no cambiará con el tiempo habiéndose alcanzado el régimen estacionario.

3) En más de una dimensión, la velocidad del cambio de la concentración proporcional al *laplaciano* de la concentración, $\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c$.

3.4.2.- Soluciones de la ecuación de difusión.

La ecuación de difusión es de segundo orden respecto del espacio y de primer orden respecto del tiempo. Para su resolución se deben especificar dos condiciones de contorno para la dependencia espacial y una para la dependencia temporal. La solución es compleja por lo que sólo presentaremos la función concentración en determinados casos. La obtención de algunas de estas soluciones se ilustra en el apéndice 3.2.

3.4.2.1.- Difusión de sustancia desde una capa entre volúmenes iguales de disolvente.

Contemplemos ahora el caso de la difusión de una capa delgada de soluto intercalada en un recipiente cilíndrico, lleno de disolvente, como se esquematiza en la parte inferior de la Figura 3.16.

Si el número de moles de sustancia que se difunde es $n_0 = N_0/N_A$ y el área a través de la cual tiene lugar la difusión es A , la resolución de la *segunda ley de Fick* da la siguiente expresión para la concentración en función de la coordenada ($-\infty < z < \infty$) y el tiempo:

$$c(z,t) = \frac{n_0}{A(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} \quad (3.73)$$

La representación de la concentración en función de z , para un determinado valor del coeficiente de difusión característico del estado líquido, para distintos tiempos transcurridos desde el momento inicial, ($t=0$) se muestra en la parte superior de la Figura 3.16. La concentración tiene forma de *gaussiana* centrada en $z=0$ (lugar desde donde se inicia la difusión) y se ensancha a medida que el tiempo crece. A $t=\infty$ se alcanzaría una concentración uniforme.

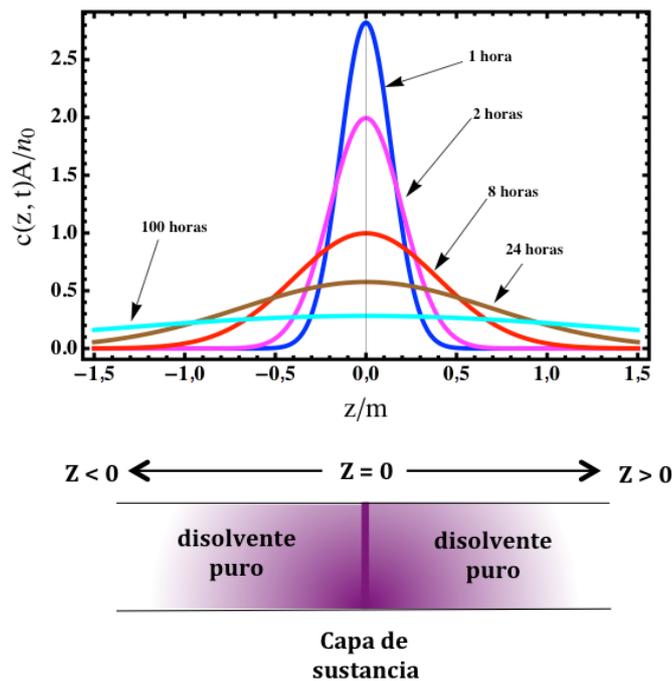


Figura 3.16.- Difusión desde capa en ambos sentidos.

A partir de dicha solución podemos calcular la probabilidad de encontrar un mol de soluto entre un valor de z y $z+dz$ en un instante dado, t . Si tratamos esta magnitud como una variable continua tendremos para la diferencial de la probabilidad:

$$dp(z,t) = \frac{dn(z,t)}{n_0} = \frac{c(z,t)dV}{n_0} = \frac{c(z,t)Adz}{n_0} \quad (3.74)$$

Por definición de concentración, el número de moles se relaciona con la concentración por volumen, y éste coincide con el producto del área por el espesor ($dV=A dz$).

Si sustituimos la solución encontrada para la concentración en la probabilidad, la reacción de moles que se encontrará entre z y $z+dz$ vendrá dada por:

$$dp(z,t) = \frac{n_0}{A(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} \frac{c(z,t)Adz}{n_0} = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz \quad (3.75)$$

Como la probabilidad se puede expresar como el producto de una función de distribución, $f(z, t)$, por la longitud del intervalo definido, dz , al comparar con la ecuación (3.74) se tiene que la *función de distribución de probabilidad o densidad de probabilidad* será:

$$f(z, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} \quad (3.76)$$

que nos permite calcular propiedades promedio relacionadas con la difusión de las moléculas consideradas, como la posición promedio de las moléculas que se difunden, $\langle z \rangle$, la distancia cuadrática media, $\langle z^2 \rangle$, o la distancia z_{rms} , con los resultados:

$$1) \langle z(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} z f(z, t) dz = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{z}{(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} z e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz = 0$$

2)

$$\begin{aligned} \langle z^2(t) \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 f(z, t) dz = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{z^2}{(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 e^{-\frac{z^2}{4Dt}} dz = \\ &= \frac{2}{(4\pi Dt)^{1/2}} \frac{2\sqrt{\pi}}{2^3 \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}}} = 2Dt \end{aligned}$$

$$3) z_{rms} = \langle z^2(t) \rangle^{1/2} = \sqrt{2Dt}$$

Como cabe esperar de la función de concentración, (forma *gaussiana* centrada en cero), el valor medio $\langle z \rangle = 0$, así pues el mismo número de moléculas se difunden en el sentido positivo de z que en el negativo, lo que no significa que las moléculas no se desplacen, pues vemos en 3) que $z_{rms} = \sqrt{2Dt}$. Esta expresión no es propia sólo de este sistema particular sino que es un resultado general de la ecuación de difusión y se conoce como *ley de Einstein* de la difusión, mostrándose seguidamente los valores de la distancia media en la dirección z que en 60 s viajan las moléculas en los diferentes estados:

$t=60 \text{ s}$	GAS	LÍQUIDO	SÓLIDO
$D/(m^2 \text{ s})$	10^{-5}	10^{-9}	10^{-24}
z_{rms}	3 cm	0,03 cm	1 Å

La difusión es en general un proceso muy lento para conseguir homogeneizar mezclas.

3.4.2.2.- Difusión de sustancia desde el fondo de un vaso

Si la difusión se produce desde un volumen de disolución ($z < 0$, de concentración

inicial C_0) al que se añade otro volumen igual de disolvente ($z > 0$) en un vaso cilíndrico de área constante, como se ilustra en la Figura 3.17. La solución en este caso de la ecuación de difusión es:

$$c(z,t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \operatorname{Erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (3.77)$$

cuya evolución con la posición z y el tiempo t , se muestra también gráficamente en la Figura 3.17. Obsérvese que a $t=\infty$, la concentración homogénea será $C_0/2$

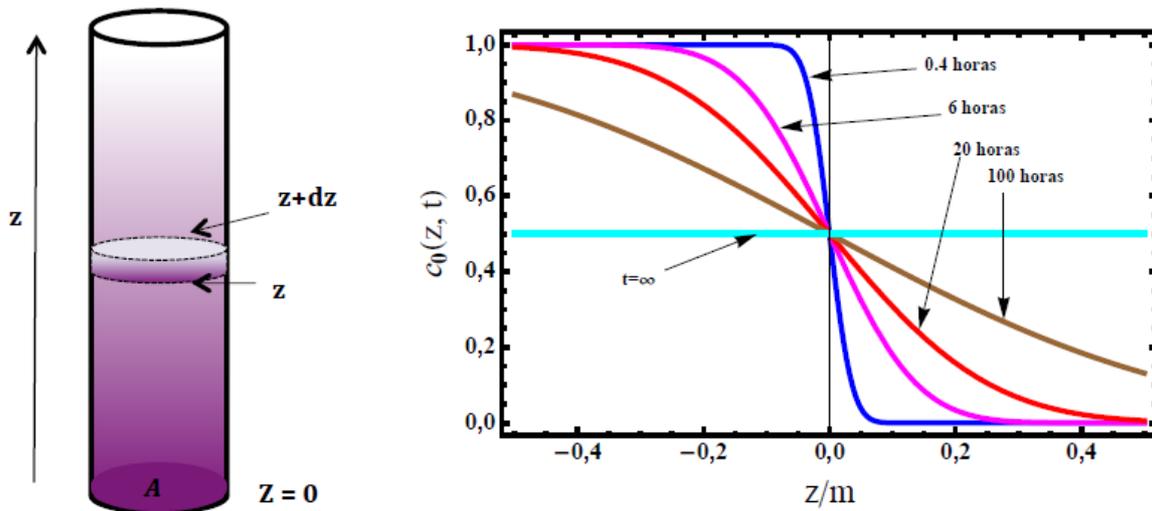


Figura 3.17.- Difusión desde un volumen de disolución a otro idéntico de disolvente y la variación de $c(z,t)$ con el tiempo para la ecuación (3.77)

3.4.2.2.- Difusión homogénea de una sustancia desde un punto.

En este caso la concentración dependerá del tiempo y la distancia radial, r , al punto donde se produce la difusión, dada la geometría esférica de este problema.

La expresión que se obtiene de aplicar las condiciones de contorno y del tiempo es:

$$c(r,t) = \frac{n_0}{8(\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \quad (3.78)$$

La Figura 3.18 simboliza la difusión de una sustancia desde un punto con simetría esférica. De nuevo, la evolución de la concentración con el espacio y tiempo se representa en la misma figura por medio de una *semigaussiana* con la parte positiva de la distancia (los valores de $r < 0$ carecen de sentido físico).

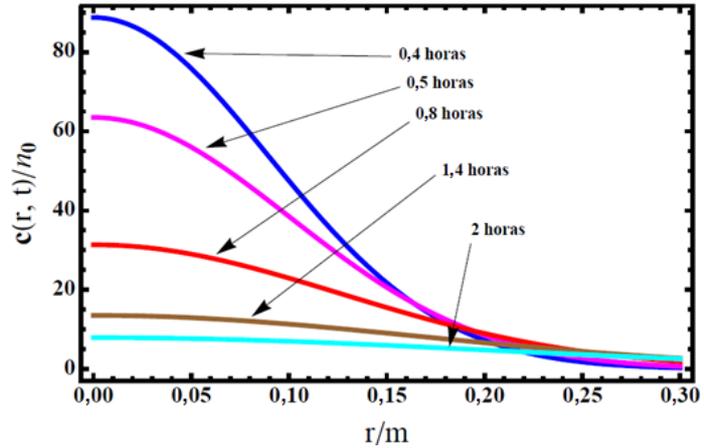
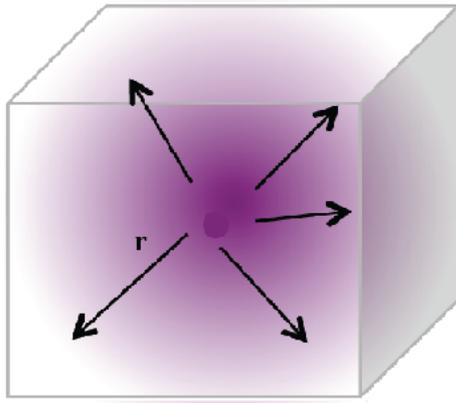


Figura 3.18.- Difusión tridimensional.

Podemos calcular la probabilidad de encontrar un mol de soluto a una distancia comprendida entre r y $r+dr$ del punto de origen de la difusión. La simetría esférica nos permite determinar el volumen elemental de dicha capa esférica como $dV=4\pi r^2 dr$.

La fracción de moles que se encontrará en la capa esférica de dicho volumen será:

$$\frac{dn(r,t)}{n_0} = \frac{c(r,t)dV}{n_0} = \frac{c(r,t)4\pi r^2 dr}{n_0} \quad (3.79)$$

y de la definición de densidad de probabilidad $f(r, t) = dp(r, t)/dr$ tendremos:

$$f(r,t) = \frac{4\pi r^2 c(r,t)}{n_0} = \frac{4\pi r^2}{n_0} \frac{n_0}{8(\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} = \frac{r^2}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \quad (3.80)$$

con la que podemos calcular la distancia promedio recorrida por las moléculas de soluto en función del tiempo:

$$\begin{aligned} \langle r^2 \rangle &= \int_0^\infty r^2 f(r,t) dr = \int_0^\infty r^2 \frac{r^2}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} dr = \\ &= \frac{1}{2\sqrt{\pi}(Dt)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{r^2}{4Dt}} dr = 6Dt \end{aligned}$$

con lo que el valor de $r_{rms} = \langle 6Dt \rangle^{1/2}$, que es la ley de Einstein tridimensional, que también, puede obtenerse: $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 2Dt + 2Dt + 2Dt = 6Dt$.

3.4.3.- Descripción microscópica de la difusión en líquidos

3.4.3.1.- Ecuación de Langevin

Hasta ahora hemos descrito la difusión desde un punto de vista macroscópico. El tratamiento microscópico ha estado reservado al caso de gases de esferas rígidas. Para los líquidos el tratamiento es algo más complejo, pero puede efectuarse siguiendo dos perspectivas: un tratamiento probabilístico (considerando que las moléculas se mueven al azar resultado de las colisiones) o un tratamiento dinámico basado en las ecuaciones del movimiento.

Desde el punto de vista microscópico, la difusión se origina por el movimiento térmico desordenado de las moléculas por las sucesivas colisiones con las demás que provocan cambios en la dirección produciendo "zig-zag". Este movimiento al azar recibe el nombre de *movimiento Browniano*, en honor a Robert Brown, quien lo observó al microscopio en el polen de flores. Sin embargo la explicación teórica fue dada de forma independiente por Albert Einstein, (1905), M. Von Smoluchowski, (1906) (tratamiento probabilístico) y P. Langevin (1908) (tratamiento dinámico). Este último hizo uso del *Análisis Estadístico*, de valores medios para su justificación.

Desde una perspectiva mecanicista, el movimiento de una partícula de masa m , no cargada, responde a dos fuerzas que actúan sobre ella. Una fuerza de fricción, proporcional a la velocidad (con coeficiente de fricción f) y una fuerza fluctuante resultado de las colisiones que las moléculas de disolvente ejercen sobre la partícula. Así la ecuación del movimiento de dicha partícula será:

$$m \frac{dv}{dt} = -fv + F(t) \quad (3.81)$$

llamada *ecuación de Langevin*. La solución de esta ecuación (descrita para el caso unidimensional en el apéndice 3.4) permite obtener la distancia cuadrática media descrita por la partícula, que resulta igual a:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{2k_B T}{f} t \quad (3.82)$$

que nos proporciona la distancia cuadrática media de una partícula browniana moviéndose al azar, que dependerá del tiempo, de la temperatura y de la fuerza de fricción del fluido (viscosidad, etc...). Dicha ecuación la comparamos con la *ley de Einstein* de la difusión, $\langle r^2 \rangle = 2Dt$ y podemos relacionar el coeficiente de difusión con el parámetro de fricción f :

$$D = \frac{k_B T}{f} \quad (3.83)$$

que recibe el nombre de *relación de Einstein*. La fuerza de fricción que actúa sobre una partícula esférica de radio r_p la obtuvo Stokes (*ley de Stokes*) mediante la resolución de la ecuación de Newton (de forma similar a la realizada en la ecuación de Poiseuille pero adaptada a la geometría esférica):

$$\mathbf{F}_\eta = -f \cdot \mathbf{v} = -6\pi\eta r_p \mathbf{v} \quad (3.84)$$

Donde r_p es el radio de la partícula y η la viscosidad del medio. Combinando esta ley de Stokes con la relación de Einstein se obtiene la ley de Stokes-Einstein que permite relacionar coeficiente de difusión y de viscosidad:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_p} \quad (3.85)$$

3.4.3.2.- Movilidad iónica. Relación de Einstein. Relación de Nernst-Einstein

Una partícula cargada de masa m , que se mueve al azar (movimiento Browniano) en el seno de un fluido recibiendo todo tipo de colisiones, experimenta cambios en su movimiento debido a las siguientes fuerzas:

1) La *fuerza de fricción* por la viscosidad del fluido (colisiones con las moléculas vecinas) y que en buena aproximación suele ser proporcional a la velocidad ($\mathbf{F}_{fricción} = -f\mathbf{v}$).

2) Si además la partícula está cargada con una *carga*, q , (un ión solvatado, etc...) y se somete a la acción de un *campo eléctrico*, \mathbf{E} , experimentará una fuerza $q\cdot\mathbf{E}$

3) Una *fuerza de fluctuación*, $\mathbf{F}(t)$ que varía con el tiempo y que siempre está presente, hasta incluso si la partícula está parada ($v=0$).

Con estas consideraciones podemos expresar la ecuación general del movimiento de una partícula cargada en el seno de un fluido sometido a la acción de un campo eléctrico como:

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = q\mathbf{E} - f\mathbf{v} + \mathbf{F}(t) \quad (3.86)$$

de la que podemos conocer la trayectoria de partículas (por tanto posiciones, etc) siempre que conozcamos la fuerza de fluctuación, que es de origen estadístico. La solución a la partícula no cargada con movimiento unidimensional aparece en el apéndice 3.3.

Como en las disoluciones en general, el número de partículas de fluido que colisionan con la partícula a las que podemos aplicar la ecuación anterior es muy grande podemos considerar que el valor medio de la fuerza de fluctuación se anula $\langle \mathbf{F}(t) \rangle = 0$. Si además consideramos alcanzado la condición de movimiento en estado estacionario (aceleración nula, $dv/dt=0$), obtendremos que:

$$q\mathbf{E} = f\mathbf{v} \quad (3.87)$$

Teniendo en cuenta la definición de *movilidad iónica*, u_j , de una partícula j , cargada que es la relación entre su velocidad, v_j , y el campo eléctrico, \mathbf{E} , ($u_j = v_j/E$, o bien, $\langle u_j \rangle = \langle v_j \rangle / E$), y la *ley de Einstein* de la difusión que relaciona el *coeficiente de difusión*, D_j y el parámetro de fricción, f , ($D = k_B T / f$, apéndice 3.3), obtenemos la relación de Einstein entre la *movilidad*, u_j y el *coeficiente de difusión* D :

$$\langle u_j \rangle = \frac{\langle v_j \rangle}{|E|} = \frac{q}{f} = \frac{qD}{k_B T} \quad (3.88)$$

Esta ecuación sólo es aplicable a la difusión de iones en disoluciones muy diluidas que permiten despreciar las fuerzas de interacción iónicas y por tanto, igualar (una vez establecido el régimen estacionario) la *fuerza eléctrica* que actúa sobre un ion de carga $|z_j|e$ con la fuerza de *fricción ejercida* por el disolvente. Esta expresión a dilución infinita queda como:

$$u_{j,disolvente}^\infty = \frac{|z_j|e}{f} = \frac{|z_j|eD_{j,disolvente}^\infty}{k_B T} \quad (3.89)$$

Las movilidades de algunos iones en disolución acuosa a 25°C a dilución infinita se presentan en la Tabla 3.7 observándose que, en general, los iones pequeños tienen movilidades mayores que los iones más voluminosos.

Tabla 3.7
Movilidades eléctricas a 25°C en agua a dilución infinita

Ión, j	$u_{j,H_2O}^\infty / (10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$	Ión, j	$u_{j,H_2O}^\infty / (10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1})$
H ⁺	36,25	OH ⁻	20,64
Li ⁺	4,01	F ⁻	5,74
Na ⁺	5,192	Cl ⁻	7,913
K ⁺	7,617	NO ₃ ⁻	7,406
NH ₄ ⁺	7,62	ClO ₃ ⁻	6,70
Mg ²⁺	5,50	CH ₃ COO ⁻	4,24
Ca ²⁺	6,17	SO ₄ ²⁻	8,29
Pb ²⁺	7,20	CO ₃ ²⁻	7,18
N(CH ₃) ₄ ⁺	4,66	C ₆ H ₅ COO ⁻	3,36

Por otra parte, como la *movilidad*, u_j , y la *conductividad*, λ_j , iónicas están relacionadas mediante la expresión, $\lambda_j = u_j |z_j| F$, donde el Faraday se define como $F = eN_A$, tendremos:

$$u_{j,disolvente}^\infty = \frac{\lambda_{j,disolvente}^\infty}{|z_j|F} = \frac{|z_j|eD_{j,disolvente}^\infty N_A}{k_B T N_A} = \frac{|z_j|FD_{j,disolvente}^\infty}{RT} \quad (3.90)$$

$$\lambda_{j,disolvente}^\infty = \frac{z_j^2 F^2}{RT} D_{j,disolvente}^\infty \quad (3.91)$$

que es la *relación de Nernst-Einstein* entre el coeficiente de difusión y la conductividad iónica.

Si suponemos que los iones solvatados tienen geometría esférica, de radio mayor que las moléculas de disolvente para que se pueda aplicar la *ley de Stokes* (la fuerza de fricción, $\mathbf{F}_\eta = -f\mathbf{v}$, sea tal que el factor de fricción sea $f=6\pi\eta r_j$), podemos estimar el radio del ión solvatado a partir de medidas de movilidad iónica $u_{j,\text{disolvente}}^\infty$ a través de:

$$u_{j,\text{disolvente}}^\infty = \frac{|z_j|e}{f} = \frac{|z_j|e}{6\pi\eta_{\text{disolvente}} r_j} \quad (3.92)$$

3.5.- Apéndices

Apéndice 3.1.- Conductividad molar, ley de Kohlrausch.-

Dado que la conductividad, σ , de una disolución depende del número de iones presentes, como se observa en (3.48), es conveniente introducir el concepto de *conductividad molar*, Λ_m , como:

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c}$$

en la que σ es la *conductividad eléctrica*, y $c(M)$ es la concentración molar del electrolito. En el sistema internacional la conductividad molar viene expresada en $S\ m^2\ mol^{-1}$.

La *conductividad molar*, Λ_m , varía con la concentración de los iones de la disolución:

i) Si el soluto es un electrolito *débil* el número de iones depende del equilibrio iónico que se establece (valor de K_a , etc...) y no siempre al duplicar c se duplican.

ii) A causa de la fuerte interacción iónica de los mismos, (pares, etc.), la conductividad no es exactamente proporcional al número de iones presentes.

Medidas experimentales (llevadas a cabo por Friedrich Kohlrausch) de disoluciones diluidas de electrolitos *fuertes* (completamente disociados en sus iones), muestran que la conductividad molar varía con la concentración mediante la expresión:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - \mathfrak{R}\sqrt{c}$$

Esta variación recibe el nombre de *ley de Kohlrausch*, en la que la constante Λ_m^0 se denomina conductividad molar a dilución infinita (a concentración $c = 0\ M$ para el soluto, en que se supone que los iones están tan separados que no interaccionan). La constante \mathfrak{R} depende de la estequiometría del soluto.

Kohlrausch observó también que Λ_m^0 puede expresarse como suma de las contribuciones individuales de los iones, de forma que si llamamos λ_+^0 y λ_-^0 a las conductividades iónicas molares a dilución infinita de los iones (+) y de los iones (-), respectivamente, se tiene que:

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+^0 + \nu_- \lambda_-^0$$

llamada *ley de migración independiente* de los iones. Los valores de ν_+ y ν_- corresponden al número de participantes (+) y (-) en cada fórmula del soluto (en el $MgCl_2$, $\nu_+=1$, $\nu_-=2$).

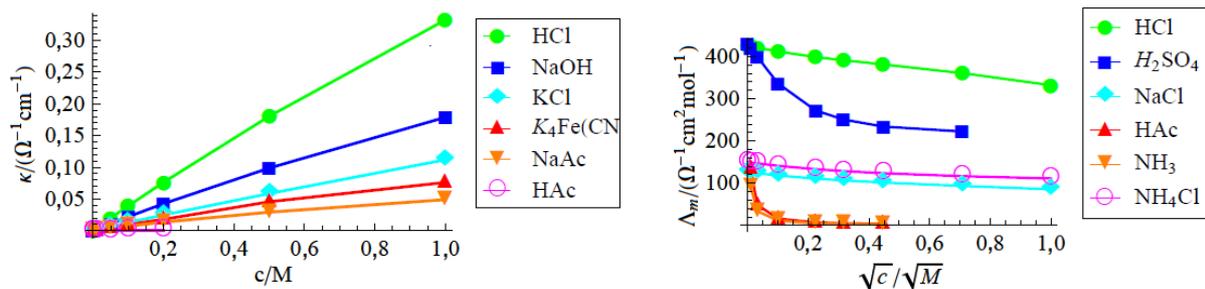


Figura 3.19.- Conductividades específicas y molares para electrolitos fuertes y débiles.

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

Solución.- La concentración de ambos iones en agua pura debe ser la misma y puede ser calculada a partir de la ecuación (3.48) que relaciona la conductividad eléctrica de un electrolito con la concentración de sus iones y la movilidad de los mismos a dilución infinita que se obtienen de la Tabla 3.7.

La ecuación (3.48) nos relaciona la conductividad eléctrica, σ ,

$$\sigma = F \sum_j |z_j| u_j c_j$$

con el número de Faraday, F , la carga del ión, z_j , la movilidad iónica, u_j , y la concentración, c_j . Así pues:

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

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

$$c = \frac{\sigma}{F(u_{H^+} + u_{OH^-})} = \frac{5,5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} m^{-1}}{96485 C mol^{-1} (36,25 + 20,64) \times 10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}} = 1,002 \times 10^{-4} \frac{mol}{m^3} = 1,002 \times 10^{-7} mol L^{-1}$$

ya que:

$$\frac{\Omega^{-1} m^{-1}}{C mol^{-1} m^2 V^{-1} s^{-1}} = \frac{V mol}{\frac{C}{s} \Omega m^3} = \frac{V mol}{I \Omega m^3} = 10^{-3} mol L^{-1}$$

pues la ley de Ohm nos dice que $V=IR$ y el Ω es unidad de resistencia.

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

La constante es adimensional porque en realidad sería el producto de las actividades de los iones, referidas éstas a la concentración $c^0 = 1M$, es decir $a_{H^+} = \frac{c_{H^+}}{c^0}$

Apéndice 3.2.- Soluciones de la ecuación de difusión

3.2.1. Considere un sistema de una única dimensión que se extiende desde $z = 0$ a $z = \infty$. En el instante $t = 0$ hay n_0 partículas en el punto $z = 0$. Suponiendo válida la segunda ley de Fick, deducir una expresión que relacione la concentración de partículas con la posición y el tiempo. Para integrar la ecuación de la ley de Fick utilice como función de prueba la siguiente, donde α es una constante:

$$c(z, t) = g(t)e^{-\alpha z^2 / t}$$

Solución.- Este es un ejercicio para integrar la segunda ley de Fick, conociendo las condiciones iniciales del sistema, con la peculiaridad de que nos ofrecen ya una función de prueba, de la que tenemos que determinar la función $g(t)$ y el exponente, α constante.

(1) Expresión que relaciona la concentración de partículas con la posición y el tiempo.

Recordemos la segunda ley de Fick :

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_z = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right)_t$$

Derivemos, en primer lugar, la función de prueba, respecto del tiempo:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_z = \frac{dg(t)}{dt} e^{-\alpha z^2 / t} + g(t) \frac{\alpha z^2}{t^2} e^{-\alpha z^2 / t}$$

Ahora, derivemos respecto de la coordenada z dos veces:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_t = -\frac{2\alpha z}{t} g(t) e^{-\alpha z^2 / t} \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right)_t = g(t) \left[-\frac{2\alpha z}{t} e^{-\alpha z^2 / t} + \frac{4\alpha^2 z^2}{t^2} e^{-\alpha z^2 / t} \right]$$

Substituyendo las dos derivadas en la ley de Fick, tendremos:

$$e^{-\alpha z^2 / t} \left[\frac{dg(t)}{dt} + g(t) \frac{\alpha z^2}{t^2} \right] = e^{-\alpha z^2 / t} D g(t) \left[-\frac{2\alpha}{t} + \frac{4\alpha^2 z^2}{t^2} \right]$$

Simplificando la expresión y dividiendo ambos términos por el producto $g(t)e^{-\alpha z^2 / t}$, tendremos:

$$\frac{1}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} + \frac{\alpha z^2}{t^2} = D \left[-\frac{2\alpha}{t} + \frac{4\alpha^2 z^2}{t^2} \right]$$

y multiplicando los dos miembros por t^2 para eliminar denominadores en general,

$$\frac{t^2}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} + \alpha z^2 = D \left[-2\alpha t + 4\alpha^2 z^2 \right]$$

Finalmente, separando variables, (obviamente, t, z), tenemos:

$$\frac{t^2}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} + 2\alpha Dt = 4\alpha^2 Dz^2 - \alpha z^2 = z^2 \left[4\alpha^2 D - \alpha \right]$$

Observamos que el miembro de la izquierda depende de la variable t , y el de la derecha de la variable z , y también que ambos miembros serán idénticos para cualquier valor de las variables, por lo que los dos deberán ser iguales a una constante C , en principio desconocida y que será una de las constantes de integración:

$$\frac{t^2}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} + 2\alpha Dt = C \quad ; \quad z^2 \left[4\alpha^2 D - \alpha \right] = C$$

El valor de la constante de integración C se deduce inmediatamente de la segunda de las ecuaciones. Como z es variable, la única posibilidad de que C sea constante es que valga cero, y por lo tanto:

$$C = 0 = z^2 \left[4\alpha^2 D - \alpha \right] \quad ; \quad \left[4\alpha^2 D - \alpha \right] = 0$$

Descartando la solución trivial, $\alpha = 0$, tendremos finalmente que:

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{4D}}$$

Así hemos encontrado la primera de las incógnitas de la función de prueba; la expresión correspondiente a α . Conociendo ahora los valores de C y α , podemos resolver la ecuación diferencial referida al tiempo, sustituyendo α y C en la ecuación diferencial primera:

$$\frac{t^2}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} + \frac{2Dt}{4D} = 0$$

y dividiendo por t , tenemos finalmente:

$$\frac{t}{g(t)} \frac{dg(t)}{dt} + \frac{1}{2} = 0$$

que separando variables queda como:

$$\frac{dg(t)}{g(t)} = -\frac{1}{2} \frac{dt}{t}$$

cuya integración es inmediata:

$$\ln g(t) = -\frac{1}{2} \ln t + \ln \beta$$

donde β es también una constante. Por lo tanto:

$$g(t) = \beta t^{-1/2}$$

La función pues que expresa la concentración quedará en la forma:

$$c(z,t) = \beta t^{-1/2} \cdot \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right]$$

Para encontrar el valor de la constante β , haremos uso de la definición de concentración lineal, como el número de moléculas por unidad de longitud, es decir que :

$$c(z,t) = \left(\frac{\partial n}{\partial z}\right)_t$$

De ahí que, para un tiempo determinado, tendremos que:

$$dn = c(z,t)dz$$

e integrando para todo el espacio, tendremos el número total de moléculas , n_0

$$n_0 = \int dn = \int_0^\infty c(z,t)dz = \int_0^\infty \beta t^{-1/2} \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right] dz = \beta t^{-1/2} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right] dz$$

Recordando el resultado de la integral: $\int_0^\infty \exp(-ax^2)dx = \frac{\pi^{1/2}}{2a^{1/2}}$ y como en nuestro caso

$a = \frac{1}{4Dt}$, la expresión anterior se reducirá a:

$$n_0 = \beta t^{-1/2} \frac{\pi^{1/2}(4Dt)^{1/2}}{2}$$

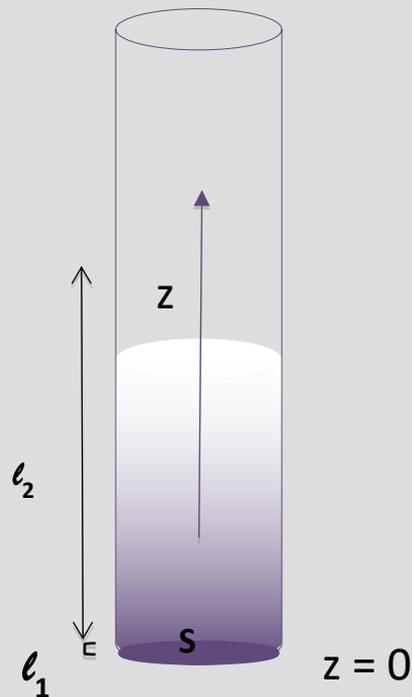
que, si aislamos β , finalmente llegaremos a:

$$\beta = \frac{n_0}{(\pi D)^{1/2}}$$

Substituyendo el valor de β en la expresión de la concentración obtenemos (1):

$$c(z,t) = \frac{n_0}{(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right]$$

3.2.2. Difusión desde el fondo de un recipiente de forma cilíndrica (véase el ejercicio 3.20).



Para afrontar el problema, es necesario que nos demos cuenta de su dimensionalidad. Concretamente tenemos que saber los valores de l_1 y l_2 , y más que sus valores, la relación que hay entre ellas. Nos dicen que inicialmente el volumen de la disolución de sacarosa es de 5 mL, mientras que el del agua es de 1 L. Como el volumen de un cilindro es $V = \pi r^2 \ell$, conociendo el volumen y el radio del cilindro tenemos su altura ℓ .

Datos: $r = 5/2 \text{ cm} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ m}$; $V_1 = 5 \text{ mL} = 5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$; $V_2 = 1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$

$$l_1 = \frac{V_1}{\pi r^2} = \frac{5 \times 10^{-6}}{\pi (2,5 \times 10^{-2})^2} = 2,546 \times 10^{-3} \text{ m} = 0,2546 \text{ cm}$$

$$l_2 = \frac{V_2}{\pi r^2} = \frac{1 \times 10^{-3}}{\pi (2,5 \times 10^{-2})^2} = 0,50929 \text{ m} = 50,929 \text{ cm}$$

Como podemos ver, la longitud l_2 , es unas 200 veces mayor que la l_1 , esto nos da pie a utilizar el mismo esquema de razonamiento que en el ejercicio anterior: Podemos considerar la dimensión l_1 como despreciable frente a l_2 , para lo cual consideraremos que en el tiempo $t=0$, toda la sacarosa está en un disco de altura infinitesimal, situado en el fondo ($z = 0$), y la difusión se va produciendo a lo largo del eje z , pues si el disco es homogéneo, la concentración a lo largo del tiempo no dependerá más que de la dirección z y no de las direcciones transversales (*). Estas consideraciones permiten utilizar la misma función de prueba que en el ejercicio anterior y además integrar la ecuación diferencial monodimensional, de la misma manera, por lo que tendremos la expresión:

$$c(z,t) = \beta t^{-1/2} \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right]$$

El parámetro β , sin embargo, debemos calcularlo ahora, teniendo en cuenta que las condiciones de contorno del sistema han sido modificadas respecto de las del ejercicio 3.19. Conocemos el número total de moles de sacarosa, que será:

$$n_0 = \frac{m}{M}$$

donde m es la masa de sacarosa y M es su masa molecular. Si consideramos ahora un cilindro de espesor dz , y de sección S (la superficie de la base del recipiente cilíndrico), situado a una altura z desde la base del cilindro, el número de moles contenidos en ese cilindro en un tiempo t , será (concentración por volumen):

$$dn = c(z,t)Sdz$$

y por lo tanto el número total de moles, será:

$$n_0 = \int dn = S \int_0^{l_2} c(z,t) dz = S \beta t^{-1/2} \int_0^{l_2} \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right] dz$$

Teniendo en cuenta que el coeficiente de difusión tiene un valor muy pequeño, sin grave error, podemos suponer que el integrando para más allá de l_2 es despreciable y por tanto, podemos aproximar la integración en la forma siguiente (**):

$$n_0 = S \beta t^{-1/2} \int_0^{l_2} \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right] dz \approx S \beta t^{-1/2} \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right] dz$$

Recordando que el resultado de la integral $\int_0^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \frac{\pi^{1/2}}{2a^{1/2}}$ y puesto que en nuestro caso $a = \frac{1}{4Dt}$, la expresión anterior se reducirá a

$$n_0 = S\beta t^{-1/2} \frac{\pi^{1/2}(4Dt)^{1/2}}{2}$$

que aislando β , finalmente, llegamos a:

$$\beta = \frac{n_0}{S(\pi D)^{1/2}}$$

Substituyendo β en la expresión de la concentración tenemos resuelto el problema:

$$c(z,t) = \frac{n_0}{S(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right] = \frac{n_0}{\pi r^2 (\pi Dt)^{1/2}} \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right]$$

(**) Esta integral $n_0 = S\beta t^{-1/2} \int_0^{l_2} \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right] dz$, podría resolverse de forma exacta, mediante el cambio de variable:

$$u = \frac{z}{(4Dt)^{1/2}} ; dz = (4Dt)^{1/2} du ; u_2 = \frac{l_2}{(4Dt)^{1/2}}$$

que se reduce a la expresión:

$$n_0 = S\beta t^{-1/2} \frac{(4Dt)^{1/2} \sqrt{\pi}}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{u_2} \exp[-u^2] du = S\beta t^{-1/2} \frac{(4Dt)^{1/2} \sqrt{\pi}}{2} \text{fer}(u_2)$$

y por lo tanto

$$\beta = \frac{n_0}{S(\pi D)^{1/2} \text{fer}(u_2)}$$

En nuestro caso

$$u_2(a) = \frac{50,929}{(4 \times 5,2 \times 10^{-6} \times 10)^{1/2}} = 3466,87 ; \text{fer}(u_2) = 1$$

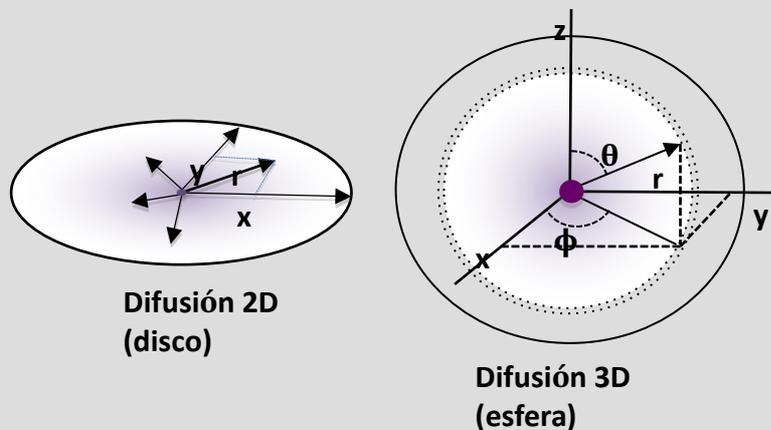
y el resultado no cambiaría numéricamente.

$$u_2(b) = \frac{50,929}{(4 \times 5,2 \times 10^{-6} \times 365 \times 24 \times 3600)^{1/2}} = 1,95 ; \text{fer}(u_2) = 0,9942$$

En este caso el resultado obtenido habría que dividirlo por 0,9942, lo que no representaría una modificación significativa del resultado anterior.

(*) Si no consideramos despreciable l_1 frente a l_2 , la integración analítica de la ecuación diferencial de Fick sería imposible y habría que efectuar la integración numérica. Los valores de los resultados se modificarían muy poco en todo caso.

3.2.3. Integrar la segunda ley de Fick para dos casos concretos: (a) Difusión en un disco circular (difusión bidimensional ó 2D), (b) Difusión radial en un tanque de fluido (difusión con simetría esférica ó 3D).



En ambos casos la difusión se realiza en cualquier dirección del espacio 2D (primer caso) o 3D (segundo caso) desde un punto hacia fuera. Si suponemos disolución isotrópica, la concentración será la misma para cualquier dirección x, y, z por lo que es conveniente referirla a la distancia r al origen en cualquier dirección espacial independiente de la orientación. Hemos de encontrar la función de la concentración $c(r, t)$ de un disco (2D) o de una capa esférica (3D) de radio interior r y de espesor dr .

(a) Caso 2D

Para integrar la segunda ley de Fick, que es una ecuación diferencial de segundo orden,

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right), \text{ utilizaremos una función de prueba del tipo:}$$

$$c(r,t) = g(t)\exp(-\alpha r^2 / t) = g(t)\exp(-\alpha[x^2 + y^2] / t)$$

donde α es constante, y $g(t)$ sólo depende del tiempo. Realizaremos las sucesivas derivadas de la función de prueba y las sustituciones en la expresión de la ley de Fick.

Derivamos respecto a la variable tiempo:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{dg}{dt} \exp(-\alpha r^2 / t) + g(t) \frac{\alpha r^2}{t^2} \exp(-\alpha r^2 / t) = \exp(-\alpha r^2 / t) \left[\frac{dg}{dt} + g(t) \frac{\alpha r^2}{t^2} \right]$$

Teniendo en cuenta las siguientes relaciones:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}$$

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{2x}{2\sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{x}{r}; \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r}$$

podemos hacer:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = \left(\frac{\partial c}{\partial r} \right) \left(\frac{\partial r}{\partial x} \right) = g(t) \left(-\frac{2\alpha r}{t} \right) \exp(-\alpha r^2 / t) \frac{x}{r} = x g(t) \left(-\frac{2\alpha}{t} \right) \exp(-\alpha r^2 / t)$$

y expresando la derivada segunda:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right) &= g(t) \left(-\frac{2\alpha}{t} \right) \exp(-\alpha r^2 / t) + x g(t) \left(-\frac{2\alpha}{t} \right) \left(-\frac{2\alpha r}{t} \right) \frac{x}{r} \exp(-\alpha r^2 / t) = \\ &= g(t) \left(-\frac{2\alpha}{t} \right) \exp(-\alpha r^2 / t) \left[1 - \frac{2\alpha}{t} x^2 \right] \end{aligned}$$

Igualmente para la variable y:

$$\left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) = g(t) \left(-\frac{2\alpha}{t} \right) \exp(-\alpha r^2 / t) \left[1 - \frac{2\alpha}{t} y^2 \right]$$

Sustituyendo las expresiones de las derivadas en la fórmula de la ley de Fick, tendremos:

$$\begin{aligned} \exp(-\alpha r^2 / t) \left[\frac{dg}{dt} + g(t) \frac{\alpha r^2}{t^2} \right] &= Dg(t) \left(-\frac{2\alpha}{t} \right) \exp(-\alpha r^2 / t) \left[2 - \frac{2\alpha}{t} (x^2 + y^2) \right] = \\ Dg(t) \left(-\frac{2\alpha}{t} \right) \exp(-\alpha r^2 / t) &\left[2 - \frac{2\alpha}{t} r^2 \right] \end{aligned}$$

y simplificando esta igualdad:

$$\frac{dg}{dt} + g(t) \frac{\alpha r^2}{t^2} = Dg(t) \left(-\frac{2\alpha}{t} \right) \left[2 - \frac{2\alpha}{t} r^2 \right]$$

multiplicando ambos miembros por t^2 y dividiendo por $g(t)$, llegamos a:

$$\frac{t^2}{g} \frac{dg}{dt} + \alpha r^2 = -4D\alpha t \left[1 - \frac{\alpha}{t} r^2 \right]$$

que, finalmente, separando variables, queda como:

$$\frac{t^2}{g} \frac{dg}{dt} + 4D\alpha t = 4\alpha^2 D r^2 - \alpha r^2 = C$$

En esta expresión hemos separado a la izquierda funciones que sólo dependen de t y a la derecha funciones que sólo dependen de r , y como ambas expresiones tienen el mismo valor para cualquier valor de las variables, tendrán que ser iguales a una constante que llamaremos C , pudiendo, por tanto, integrarlas separadamente:

$$\begin{aligned} \frac{t^2}{g} C \frac{dg}{dt} + 4D\alpha t &= C \\ 4\alpha^2 D r^2 - \alpha r^2 &= C \end{aligned}$$

Consideremos en primer lugar, la segunda de las ecuaciones:

$$4\alpha^2 D r^2 - \alpha r^2 = r^2 [4\alpha^2 D - \alpha] = C$$

Como r es variable, la única posibilidad de que la expresión sea constante es que el término entre [...] sea cero, y por lo tanto $C = 0$, consecuentemente:

$$4\alpha^2 D - \alpha = 0 \quad ; \quad \alpha = \frac{1}{4D}$$

Debemos ignorar la solución trivial, $\alpha = 0$. Para obtener la función $g(t)$, integraremos la ecuación diferencial dependiente del tiempo, sabiendo que $C = 0$:

$$\frac{t^2}{g} \frac{dg}{dt} + 4D\alpha t = 0$$

Dividiendo por t , separando variables y sustituyendo el valor de α :

$$\frac{dg}{g} = -4D\alpha \frac{dt}{t} = -\frac{4D}{4D} \frac{dt}{t} = -\frac{dt}{t}$$

tenemos una ecuación diferencial de integración inmediata, con solución:

$$\ln g(t) = -\ln t + \ln \beta \quad ; \quad g(t) = \beta t^{-1}$$

Tenemos pues resuelto el problema a falta de conocer el valor de β que es la constante de integración:

$$c(r,t) = \beta t^{-1} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right]$$

Para encontrar dicho valor, supondremos que en el instante inicial hay n_0 moles de sustancia en el origen de la difusión. El disco circular de radio r y corona dr tiene una superficie $dS = 2\pi r dr$. La cantidad de moles, dn , que se encuentran dentro de esa superficie elemental es:

$$dn = c(r,t) dS = \beta t^{-1} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right] 2\pi r dr$$

y, por lo tanto, el número total de moles, lo obtenemos integrando:

$$n_0 = \int_0^\infty dn = 2\pi\beta t^{-1} \int_0^\infty r \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right] dr$$

La integral es estándar y está resuelta como:

$$\int_0^\infty x \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2a}; \quad a = \frac{1}{4Dt}$$

con lo que

$$n_0 = 2\pi\beta t^{-1} \frac{1}{2\left(\frac{1}{4Dt}\right)} = 4\pi D\beta$$

obteniendo finalmente para β el valor:

$$\beta = \frac{n_0}{(4\pi D)}$$

La expresión completa para la concentración será pues:

$$c(r,t) = \frac{n_0}{(4\pi Dt)} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right]$$

Para determinar la función de densidad de probabilidad de encontrar una molécula de soluto en la corona circular de espesor dr haremos:

$$\frac{dn}{n_0} = \frac{c(r,t)dS}{n_0} = \frac{2\pi r}{(4\pi Dt)} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right] dr = \frac{r}{(2Dt)} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right] dr$$

que es la fracción de moles que se encuentran en una corona circular de radio r y espesor dr .

(b) Caso 3D

Los pasos secuenciales a seguir son los mismos que en el **caso (a) 2D** pero haciendo la salvedad que al tratarse de tres dimensiones, algunas expresiones anteriores deberán ser actualizadas a tres dimensiones. En el mismo orden que antes tendremos:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$

$$c(r,t) = g(t) \exp(-\alpha r^2 / t) = g(t) \exp(-\alpha [x^2 + y^2 + z^2] / t)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{dg}{dt} \exp(-\alpha r^2 / t) + g(t) \frac{\alpha r^2}{t^2} \exp(-\alpha r^2 / t) = \exp(-\alpha r^2 / t) \left[\frac{dg}{dt} + g(t) \frac{\alpha r^2}{t^2} \right]$$

Ahora contamos con las relaciones:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{2x}{2\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} = \frac{x}{r} \quad ; \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} \quad ; \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r}$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right) = \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right) \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right) = g(t) \left(-\frac{2\alpha r}{t}\right) \exp(-\alpha r^2 / t) \frac{x}{r} = x g(t) \left(-\frac{2\alpha}{t}\right) \exp(-\alpha r^2 / t)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) &= g(t) \left(-\frac{2\alpha}{t}\right) \exp(-\alpha r^2 / t) + x g(t) \left(-\frac{2\alpha}{t}\right) \left(-\frac{2\alpha r}{t}\right) \frac{x}{r} \exp(-\alpha r^2 / t) \\ &= g(t) \left(-\frac{2\alpha}{t}\right) \exp(-\alpha r^2 / t) \left[1 - \frac{2\alpha}{t} x^2 \right] \end{aligned}$$

y habremos de añadir las derivadas segundas respecto de las variables y , z :

$$\left(\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}\right) = g(t) \left(-\frac{2\alpha}{t}\right) \exp(-\alpha r^2 / t) \left[1 - \frac{2\alpha}{t} y^2 \right]$$

$$\left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right) = g(t) \left(-\frac{2\alpha}{t}\right) \exp(-\alpha r^2 / t) \left[1 - \frac{2\alpha}{t} z^2 \right]$$

Sustituimos en la segunda ley de Fick adecuadamente:

$$\begin{aligned} \exp(-\alpha r^2 / t) \left[\frac{dg}{dt} + g(t) \frac{\alpha r^2}{t^2} y^2 \right] &= Dg(t) \left(-\frac{2\alpha}{t} \right) \exp(-\alpha r^2 / t) \left[3 - \frac{2\alpha}{t} (x^2 + y^2 + z^2) \right] = \\ &= Dg(t) \left(-\frac{2\alpha}{t} \right) \exp(-\alpha r^2 / t) \left[3 - \frac{2\alpha}{t} r^2 \right] \end{aligned}$$

que, podemos simplificar, quedando en la forma:

$$\begin{aligned} \frac{dg}{dt} + g(t) \frac{\alpha r^2}{t^2} &= Dg(t) \left(-\frac{2\alpha}{t} \right) \left[3 - \frac{2\alpha}{t} r^2 \right] \\ \frac{t^2}{g} \frac{dg}{dt} + \alpha r^2 &= -2D\alpha t \left[3 - \frac{2\alpha}{t} r^2 \right] \end{aligned}$$

Separando variables:

$$\frac{t^2}{g} \frac{dg}{dt} + 6D\alpha t = 4\alpha^2 D r^2 - \alpha r^2 = C$$

Razonando de igual manera respecto de la constante C, obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{t^2}{g} \frac{dg}{dt} + 6D\alpha t &= C \\ 4\alpha^2 D r^2 - \alpha r^2 &= C \\ 4\alpha^2 D r^2 - \alpha r^2 &= r^2 [4\alpha^2 D - \alpha] = C \end{aligned}$$

Para un valor de $C = 0$, se obtiene:

$$4\alpha^2 D - \alpha = 0 \quad ; \quad \alpha = \frac{1}{4D}$$

y para la función $g(t)$:

$$\frac{t^2}{g} \frac{dg}{dt} + 6D\alpha t = 0$$

Dividimos por t , separamos las variables y sustituimos el valor de α :

$$\frac{dg}{g} = -6D\alpha \frac{dt}{t} = -\frac{6}{4} \frac{D}{D} \frac{dt}{t} = -\frac{3}{2} \frac{dt}{t}$$

ecuación diferencial de integración inmediata, con solución:

$$\ln g(t) = -\frac{3}{2} \ln t + \ln \beta \quad ; \quad g(t) = \beta t^{-3/2}$$

Ahora la función de concentración dependiente de r y t será:

$$c(r, t) = \beta t^{-3/2} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right]$$

Para encontrar el valor de β procedemos de forma análoga, pero ahora la concentración es moles de soluto en un volumen determinado. Supondremos que en el instante inicial hay n_0 moles de sustancia en el origen de la difusión. La capa esférica de radio r y espesor dr tiene un volumen $dV=4\pi r^2 dr$. La cantidad de moles, dn, que hay dentro de este volumen es:

$$dn = c(r, t)dV = \beta t^{-3/2} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right] 4\pi r^2 dr$$

y, por lo tanto, el número total de moles, será:

$$n_0 = \int_0^\infty dn = 4\pi\beta t^{-3/2} \int_0^\infty r^2 \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right] dr$$

integral que es estándar y que está resuelta como:

$$\int_0^\infty x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{\pi^{1/2}}{4a^{3/2}} \quad ; \quad a = \frac{1}{4Dt}$$

Así pues para obtener el valor del parámetro β :

$$n_0 = 4\pi\beta t^{-3/2} \frac{\pi^{1/2}}{4\left(\frac{1}{4Dt}\right)^{3/2}} = \beta(4\pi D)^{3/2}$$

y finalmente:

$$\beta = \frac{n_0}{(4\pi D)^{3/2}}$$

con lo que, la expresión completa para la concentración, será:

$$c(r, t) = \frac{n_0}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right]$$

Si lo que deseamos es obtener la función de densidad de probabilidad (encontrar una molécula de soluto en la capa esférica de radio r y espesor dr), entonces actuaremos así:

$$\frac{dn}{n_0} = \frac{c(r,t)dV}{n_0} = \frac{4\pi r^2}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right] dr$$

que es la fracción de moles que se encuentran en una capa esférica de radio r y espesor dr y que para un tiempo dado t tenemos la función de distribución:

$$f(r,t) = \frac{4\pi r^2}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right]$$

con la que se puede calcular el desplazamiento cuadrático medio.

Apéndice 3.3. Difusión con convección. Ecuación general de la difusión.

A causa de la gran lentitud del fenómeno de la difusión, es necesario favorecer el movimiento de las moléculas de un sistema con la agitación física. El transporte de materia originado por el movimiento de una corriente de fluido se denomina *convección*. Si suponemos que la disolución de la figura 3.15 se desplaza con velocidad v , en un tiempo Δt se desplazará una longitud $v \cdot \Delta t$. Si la concentración de soluto es igual a c , el número de moles de soluto que atraviesa la superficie de área A situada en z_0 será igual al producto de la concentración por el volumen de disolución que se desplaza en ese tiempo ($c \cdot \text{Volumen} = c \cdot A \cdot (v \cdot \Delta t)$). El flujo de moles transportado por unidad de área y de tiempo se denomina *densidad de flujo convectivo*, J ,

$$J = \frac{c \cdot A \cdot (v \Delta t)}{A \cdot \Delta t} = c \cdot v$$

Análogamente a la ecuación (3.71), este flujo convectivo contribuye a la concentración de partículas en una región y la velocidad de variación de la concentración en una lámina de área A y espesor dz será, siempre que v sea constante, igual a:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial z} = -v \frac{\partial c}{\partial z}$$

En general el transporte de materia por *convección* suele ser más importante que el de la *difusión* por lo que ésta es dominada por aquella. Cuando ambas tienen semejante importancia los dos fenómenos de transporte contribuirán a la variación de la concentración sumando sus efectos:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) - v \frac{\partial c}{\partial z}$$

Esta expresión se denomina ecuación generalizada de la difusión y nos proporciona la velocidad de cambio de concentración en un sistema a causa de ambos efectos, difusivo y convectivo.

Tal y como se ha expresado anteriormente, habida cuenta de la relación entre los gradientes de la concentración y del potencial químico, podemos expresar la *densidad de flujo de materia general*, J_j , (tanto la cargada como la no cargada) para un sistema multidimensional como:

$$J_j = - \left(\frac{c_j D_{jk}}{RT} \right) \vec{\nabla} \bar{\mu}_j + c_j \mathbf{v}$$

donde c_j es la concentración de especie j que se difunde, D_{jk} el coeficiente de difusión de la sustancia j en otra k , la T es la temperatura absoluta del sistema, $\vec{\nabla}$ es el operador gradiente, $\bar{\mu}_j$ es el *potencial electroquímico* de la especie que se difunde y \mathbf{v} es el vector velocidad con que se lleva a cabo la convección de materia. En el caso en el que las actividades sean muy semejantes a las concentraciones, la ecuación (3.84) se puede expresar de forma desarrollada como:

$$J_j = -D_{jk} \vec{\nabla} c_j - \frac{z_j F}{RT} D_{jk} c_j \vec{\nabla} \phi + c_j \mathbf{v}$$

Esta ecuación se conoce como ecuación de Nernst-Planck y para una transferencia lineal se expresa:

$$J_j(z) = -D_{jk} \frac{\partial c_j(z)}{\partial z} - \frac{z_j F}{RT} D_{jk} c_j \frac{\partial \phi(z)}{\partial z} + c_j v(z)$$

Apéndice 3.4. Solución de la ecuación de Langevin monodimensional. Relación de Einstein.

De acuerdo con lo expuesto en el tema, el movimiento de una partícula de masa m , no cargada responde a la ecuación

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -f\mathbf{v} + \mathbf{F}(t)$$

llamada *ecuación de Langevin*, donde todos los parámetros de la misma ya han sido descritos anteriormente. Si queremos obtener la solución monodimensional de dicha ecuación, en concreto en la dirección z , podemos transformarla algebraicamente multiplicando por z cada uno de los términos de la misma obteniendo:

$$mz \frac{d^2z}{dt^2} = -fz \frac{dz}{dt} + zF_z(t)$$

en la que se ha tomado la velocidad $v_z = dz/dt$.

Un análisis algebraico cuidadoso nos permite expresar el primer miembro como:

$$mz \frac{d^2z}{dt^2} = m \left[\frac{d}{dt} \left(z \frac{dz}{dt} \right) - \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \right]$$

Como en la disolución el número de partículas es muy grande, conviene manejar valores medios para comportamiento browniano idéntico, así será correcto reescribir la ecuación (3.98) en la forma:

$$m \left\langle \frac{d}{dt} \left(z \frac{dz}{dt} \right) \right\rangle - m \left\langle \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \right\rangle = -f \left\langle z \frac{dz}{dt} \right\rangle + \langle zF_z(t) \rangle$$

y suponiendo que las fuerzas sobre la partícula son independientes de su posición en el fluido, o sea que el valor $\langle zF_z(t) \rangle = \langle z \rangle \langle F_z(t) \rangle = \langle z \rangle 0 = 0$, pues se ha dicho que $F_z(t)$ es de origen estadístico y su valor medio es nulo. Fijándonos en que el segundo término del primer miembro se puede expresar como: $m \left\langle \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \right\rangle = m \langle v_z^2 \rangle = k_B T$, al substituirlo en

la expresión anterior, obtendremos:

$$m \left\langle \frac{d}{dt} \left(z \frac{dz}{dt} \right) \right\rangle - k_B T = -f \left\langle z \frac{dz}{dt} \right\rangle$$

que es una ecuación diferencial que se resuelve mediante los métodos matemáticos de cambio de variable. Se llega a una forma diferencial integrable tal como:

$$\left\langle z \frac{dz}{dt} \right\rangle = \frac{k_B T}{f} \left(1 - e^{-\frac{ft}{m}} \right) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle z^2 \rangle$$

que integrada nos proporciona el valor de $\langle z^2 \rangle$ para una partícula browniana, siendo:

$$\langle z^2 \rangle = \frac{2k_B T}{f} \left[t - \frac{m}{f} \left(1 - e^{-\frac{ft}{m}} \right) \right]$$

y como el factor $(1 - e^{-ft/m})$ tiende a cero para tiempos finitos resulta finalmente que:

$$\langle z^2 \rangle = \frac{2k_B T}{f} t$$

que nos proporciona la distancia cuadrática media de una partícula browniana moviéndose al azar en la dirección z , que dependerá del tiempo, de la temperatura y de la fuerza de fricción del fluido (viscosidad, etc...). Dicha ecuación la comparamos con la ley de Einstein de la difusión, $\langle z^2 \rangle = 2Dt$ y podemos relacionar el coeficiente de difusión con el parámetro de fricción f :

$$D = \frac{k_B T}{f}$$

que recibe el nombre de relación de Einstein, y que en partículas cargadas con movimiento al azar permite relacionar dicho coeficiente de difusión con la movilidad.

3.6.- Bibliografía

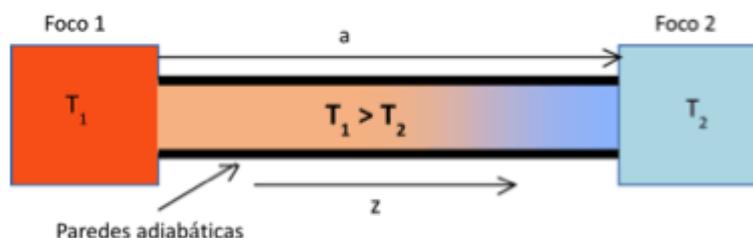
- Ira N. Levine, *Fisicoquímica*, Capítulo 16. Volumen 2. Mc Graw Hill, 4ª Ed (1996)
- P. Atkins y J. De Paula, *Physical Chemistry*, Capítulo 20. Oxford U.P., 9ª Ed (2010)
- R.J. Silbery y R.A. Alberty, *Physical Chemistry*, Capítulo 20. Wiley & Sons, 4ª Ed (2005)
- J. Bertrán y J. Núñez, *Química Física*, Capítulos 44 y 46. Volumen II : Ariel, 1ª Ed (2002)
- W.J. Moore, *Química Física*, Capítulo 10. Tomo 1. Urmo (1977)

3.7.- Material adicional

3.7.1.- Ejercicios adicionales

Ejercicio 3.9.- Dos depósitos de calor con temperaturas 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 la velocidad de flujo del calor entre los dos depósitos cuando se llega al estado estacionario. La conductividad térmica del hierro a 25 °C es 0,804 J K⁻¹cm⁻¹s⁻¹.

Solución.- Para resolver el problema supondremos que la varilla que los une es homogénea, que κ es constante a lo largo de la misma con valor igual al que está referido a 25 °C que es 0,804 J K⁻¹cm⁻¹s⁻¹.



$$\frac{dQ}{dt}$$

La velocidad de flujo del calor, $\frac{dQ}{dt}$, es la cantidad de calor transmitida por unidad de tiempo y según la ley de Fourier, se relaciona con la densidad de flujo de energía calorífica, \mathbf{J} ,

como $\frac{dQ}{dt} = \mathbf{J} \cdot \mathbf{S}$ donde \mathbf{S} es el vector superficie que representa la sección a través de la cual se propaga dicho flujo.

Tal y como la figura indica, la transmisión de calor se realiza en una dimensión z , la ley de Fourier monodimensional (ecuaciones 3.12 y 3.13), nos dice que:

$$J_z = \frac{dQ}{Sdt} = -\kappa \frac{dT}{dz} \quad (1)$$

Esta expresión se simplifica al considerar homogénea la varilla, pues en régimen estacionario, se tendrá:

$$\frac{dQ}{Sdt} = -\kappa \frac{dT}{dz} = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta z} = -\kappa \frac{(T_2 - T_1)}{(z_2 - z_1)} = -\kappa \frac{(T_2 - T_1)}{L} \quad (2)$$

$$\frac{dQ}{dt}$$

Finalmente la velocidad de flujo, $\frac{dQ}{dt}$, puede calcularse pues se conocen todos los parámetros de la ecuación (2):

$$\frac{dQ}{dt} = -S\kappa \frac{(T_2 - T_1)}{L} = -24 \text{ cm}^2 \frac{0,804 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}}{200 \text{ cm}} (275 \text{ K} - 325 \text{ K}) = 4,824 \text{ J s}^{-1}$$

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, $d = 2,2 \text{ \AA}$. El valor experimental de la conductividad térmica a 0 °C y 1 atm es $1,4 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Solución.- La expresión para la conductividad térmica de un gas monoatómico (suponiendo el modelo de esferas, ecuación 3.58) es:

$$\kappa = \frac{25\pi}{64} \langle v \rangle \lambda \rho \frac{C_{v,m}}{N_A} = \frac{25}{32} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \frac{C_{v,m}}{N_A d^2} \quad (1)$$

donde λ es el recorrido libre medio entre dos colisiones consecutivas, $\langle v \rangle$ la velocidad media, ρ la densidad molecular y $C_{v,m}$ la capacidad molar a volumen constante. Teniendo en cuenta las expresiones usuales de estos parámetros:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 \frac{N}{V}} ; \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} ; \quad \rho = \frac{N}{V} ; \quad C_{v,m} = \frac{3}{2}R$$

sustituidos convenientemente en la ecuación (1), obtenemos para la conductividad térmica κ la relación:

$$\kappa = \frac{25}{32} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \frac{\frac{3}{2}R}{N_A d^2} = \frac{75}{64} \frac{k_B}{d^2} \sqrt{\frac{RT}{\pi M}} \quad (2)$$

Observemos que en este modelo de esferas rígidas la conductividad térmica no depende de la presión.

Sustituyendo los siguientes valores conocidos en la ecuación (2):

$$M_{\text{He}} = 4,003 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

$$d = 2,2 \text{ \AA} = 2,2 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$k_B = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T_a = 273,15 \text{ K}$$

$$T_b = 373,15 \text{ K}$$

obtendremos:

$$\begin{aligned} \kappa(0^\circ\text{C}) &= \frac{75}{64} \frac{1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}}{(2,2 \times 10^{-10} \text{ m})^2} \sqrt{\frac{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 273,15 \text{ K}}{\pi \cdot 4,003 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}} = 0,142 \text{ JK}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} = \\ &= 1,42 \times 10^{-3} \text{ JK}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \kappa(100^\circ\text{C}) &= \frac{75}{64} \frac{1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}}{(2,2 \times 10^{-10} \text{ m})^2} \sqrt{\frac{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 373,15 \text{ K}}{\pi \cdot 4,003 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}} = 0,166 \text{ JK}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} = \\ &= 1,66 \times 10^{-3} \text{ JK}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Puede apreciarse que aún siendo la diferencia de temperatura de 100 °C importante, la variación en la conductividad térmica es sólo del orden del 10%. Además si comparamos la calculada a 0°C con la experimental podemos concluir que el modelo de esferas rígidas es aceptable para aplicarlo al He en las condiciones del problema.

Ejercicio 3.11.- A la temperatura del cuerpo, la viscosidad y la densidad de la sangre humana son 4 cP y 1,0 g cm⁻³, respectivamente. En un cuerpo humano en reposo, la velocidad del flujo sanguíneo desde el corazón a través de la aorta es de 5 L min⁻¹. El diámetro de la aorta es de 2,5 cm. Con esta velocidad de flujo, calcular: (a) el gradiente de presión a lo largo de la aorta; (b) la velocidad media del flujo; (c) el número de Reynolds de la sangre, decidiendo si el flujo es laminar o turbulento. Repetir (c) para una velocidad de flujo de 30

$L \text{ min}^{-1}$, que corresponde a la máxima velocidad de flujo cuando hay actividad física.

Solución.- Podemos considerar el problema como el del movimiento de un fluido dentro de un tubo cilíndrico, por lo que podremos aplicar la ecuación de Poiseuille (ecuación 3.24):

$$\Phi = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi R^4 (P_1 - P_2)}{8\eta L} \quad (1)$$

donde R es el radio del tubo, L su longitud, η es la viscosidad y $(P_1 - P_2)$ la diferencia de presión que origina el flujo. Φ es la velocidad de flujo expresada como el volumen de fluido no compresible por unidad de tiempo. Considerando una longitud infinitesimal, y suponiendo que el comportamiento es uniforme en la aorta, la ley de Poiseuille en forma diferencial puede expresarse como:

$$\frac{dV}{dt} = - \frac{\pi R^4}{8\eta} \frac{dP}{dz} \quad (2)$$

donde dP/dz representa el gradiente de presiones que origina el flujo y que al alcanzar el régimen estacionario se hace constante a lo largo de la conducción. El signo menos, aparece puesto que el fluido avanza desde donde la presión es mayor a donde es menor.

Haciendo uso de los datos del problema:

$$\eta = 4 \text{ cP} = 4 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-2} \text{ s} \text{ (kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$$

$$\rho = 1 \text{ g cm}^{-3} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\Phi = 5 \text{ L min}^{-1} = 5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 / 60 \text{ s} = 8,333 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$R = \frac{d}{2} = \frac{2,5}{2} \text{ cm} = 1,25 \text{ cm} = 1,25 \times 10^{-2} \text{ m}$$

Cálculo del gradiente de presión a lo largo de la arteria aorta

Haremos uso de la forma diferencial de la ley de Poiseuille (ecuación 2 de arriba):

$$\frac{dP}{dz} = - \frac{8\eta}{\pi R^4} \frac{dV}{dt} = - \frac{8\eta}{\pi R^4} \Phi = - \frac{8(4 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-2} \text{ s})}{\pi(1,25 \times 10^{-2} \text{ m})^4} 8,333 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} = 34,767 \text{ Nm}^{-3} =$$

$$34,767 \text{ Pa m}^{-1} = 3,431 \times 10^{-4} \text{ atm m}^{-1}$$

(b) Cálculo de la velocidad media del flujo

La expresión correspondiente a la velocidad media del flujo será:

$$\langle v \rangle = \frac{dz}{dt} = \frac{Sdz}{Sdt} = \frac{1}{S} \frac{dV}{dt} = \frac{\Phi}{S} = \frac{\Phi}{\pi R^2} = \frac{8,333 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}}{\pi (1,25 \times 10^{-2} \text{ m})^2} = 0,170 \text{ ms}^{-1}$$

(c1) Cálculo del número de Reynolds para un flujo de 5 (L/min)

El número de Reynolds, Re , es un parámetro usado en la física de fluidos y en Reología para marcar por convenio la diferencia entre el régimen laminar y el turbulento. La expresión del mismo es:

$$Re = \frac{2R \langle v \rangle \rho}{\eta} \quad (3)$$

Aplicando los valores dados para el primer caso se tiene:

$$Re = \frac{2R \langle v \rangle \rho}{\eta} = \frac{2(1,25 \times 10^{-2} \text{ m})(0,170 \text{ ms}^{-1})(1000 \text{ kg m}^{-3})}{4 \times 10^{-3} \text{ Nm}^{-2} \text{ s}} = 1062,5$$

que es adimensional, como puede comprobarse a partir de las unidades en que se expresan las magnitudes de que depende. Por convenio se toma en Reología que si un fluido en su circulación tiene un $Re < 2400$, el régimen del mismo es **laminar** y para uno con $Re > 2400$ el régimen establecido es **turbulento**. Según este criterio, un flujo sanguíneo de 5 L min^{-1} se considera **régimen laminar**.

(c2) Cálculo del número de Reynolds para un flujo de 30 (L/min)

Podemos obtener dicho número de Reynold fácilmente a partir de la relación (3), sin más que comparar:

$$(Re_{30}/Re_5) = \frac{\frac{2R \langle v_{30} \rangle \rho}{\eta}}{\frac{2R \langle v_5 \rangle \rho}{\eta}} = \frac{\langle v_{30} \rangle}{\langle v_5 \rangle} = \frac{\Phi_{30}}{\Phi_5}$$

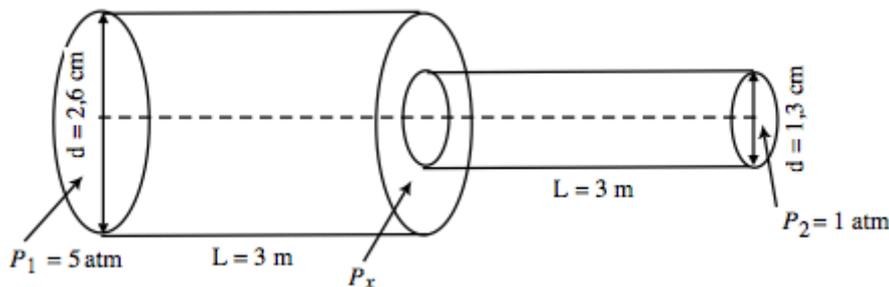
de donde:

$$Re_{30} = Re_5 \frac{\Phi_{30}}{\Phi_5} = 1062,5 \frac{30}{5} = 6375$$

que excede los 2400 del valor límite que diferencia por convenio los dos regímenes. Por lo que un flujo sanguíneo de 30 L min^{-1} se considera **régimen turbulento**.

Ejercicio 3.12.- Dos tubos de cobre, cada uno de ellos de 3 m de longitud y un diámetro interno de 2,6 cm el primero y 1,3 cm el segundo, se empalman en serie. Se establece una

presión de 5 atm en el extremo abierto del tubo más ancho, y por el extremo del tubo más estrecho sale aceite a una presión de 1 atm. Para el aceite, $\eta = 0,114 \text{ Pa s}$, a $15 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) Calcular la presión en el punto en que se conectan los dos tubos. (b) ¿Cual sería el caudal en litros por minuto que puede obtenerse mediante esta composición?



Solución.- Como se trata del avance de un fluido no compresible (aceite) por una conducción cilíndrica que cambia de diámetro interior, usaremos la expresión de la ley de Poiseuille, ecuación (3.24), para determinar la presión en la posición que nos piden. Supondremos se ha alcanzado el régimen estacionario por lo que los flujos en la entrada y la salida deben ser idénticos ya que de no serlo tendríamos sumideros o el fluido no sería compresible.

Los datos de partida para el problema son:

$$P_1 = 5 \text{ atm}$$

$$P_2 = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$d_1 = 2,6 \text{ cm} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ m}$$

$$d_2 = 1,3 \text{ cm}$$

$$\eta = 0,114 \text{ Nm}^{-2}\text{s} = 0,114 \text{ Pa s}$$

$$L = 3 \text{ m}$$

(a) Cálculo de la presión P_x en el punto de contacto de ambos tubos

Establezcamos la ecuación de Poiseuille para ambos tubos:

$$\text{Tubo ancho: } \Phi_1 = \frac{dV}{dt} = \frac{(P_1 - P_x)\pi R_1^4}{8\eta L} \quad (1)$$

$$\text{Tubo estrecho: } \Phi_2 = \frac{dV}{dt} = \frac{(P_x - P_2)\pi R_2^4}{8\eta L} \quad (2)$$

Igualando ambos flujos en régimen estacionario:

$$\frac{(P_1 - P_x)\pi R_1^4}{8\eta L} = \frac{(P_x - P_2)\pi R_2^4}{8\eta L} \quad (3)$$

Simplificando, queda:

$$\frac{(P_1 - P_x)}{(P_x - P_2)} = \frac{R_2^4}{R_1^4} = \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^4 = \left(\frac{1,3}{2,6}\right)^4 = \frac{1}{2^4} = \frac{1}{16}$$

de donde:

$$P_x = \frac{16P_1 + P_2}{17} = \frac{16 \times 5 \text{ atm} + 1 \text{ atm}}{17} = 4,765 \text{ atm}$$

Aunque el problema no lo pide, podemos considerar cuales serían las velocidades medias relativas del fluido en cada tubo (ancho y estrecho), así pues, partiendo de que el flujo a través del tubo debe mantenerse constante, $\Phi_1 = S_1 \langle v_1 \rangle = S_2 \langle v_2 \rangle = \Phi_2 = \text{cte}$:

$$\frac{\langle v_2 \rangle}{\langle v_1 \rangle} = \frac{S_1}{S_2} = \frac{\pi R_1^2}{\pi R_2^2} = 4 \quad (4)$$

La velocidad media del aceite en el tubo estrecho sería 4 veces mayor que la del tubo ancho.

(b) Cálculo del caudal en L min^{-1} con dicha composición

Como el caudal, o flujo debe ser el mismo en ambos tubos, consideraremos uno de ellos para calcularlo. Sea el ancho ecuación (1):

$$\Phi_1 = \frac{dV}{dt} = \frac{(P_1 - P_x) \pi R_1^4}{8 \eta L} = \frac{(5 \text{ atm} - 4,765 \text{ atm}) 101325 \text{ Pa atm}^{-1} \pi (1,3 \times 10^{-2} \text{ m})^4}{8 \times 3 \text{ m} (0,114 \text{ Pa s})} = 7,809 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

que transformado en las unidades solicitadas:

$$\Phi_1 = 7,809 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} = 7,809 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} 1000 \frac{\text{L}}{\text{m}^3} 60 \frac{\text{s}}{\text{min}} = 46,854 \text{ L min}^{-1}$$

Ejercicio 3.13.- La viscosidad del O_2 a 0°C y presiones del orden de magnitud de 1 atm es $1,92 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$. Calcular la velocidad de flujo en g s^{-1} del O_2 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 a la salida son de 2,00 y 1,00 atm, respectivamente.

Solución .- Como no tenemos otros datos, supondremos que la viscosidad se mantiene constante en el intervalo de presiones considerado y a las temperaturas del problema. Por otra parte, hemos de considerar al O_2 como fluido compresible, (su volumen depende de la presión), por lo tanto tendremos que aplicar la ecuación de Poiseuille partiendo de su expresión diferencial (ecuación 3.22):

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4}{8 \eta} \left(- \frac{dP}{dz} \right) \quad (1)$$

Como el fluido es compresible el flujo volumétrico, dV/dt , es variable a lo largo del tubo, pero no así el flujo másico que ha de ser constante, por lo que usaremos este flujo para el cálculo que se pide. Suponiendo comportamiento de gas ideal:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{mRT}{MP} \quad (2)$$

donde m es la masa de gas y M su masa molecular, con lo que el flujo volumétrico:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{RT}{MP} \frac{dm}{dt} \quad (3)$$

se relaciona con el flujo másico:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{MP}{RT} \frac{dV}{dt} = \text{Cte} \quad (4)$$

Si sustituimos el flujo volumétrico de la ecuación de Poiseuille (ecuación (1)) en su forma diferencial, tendremos:

$$\frac{dm}{dt} = \text{Cte} = \frac{MP}{RT} \frac{\pi r^4}{8\eta} \left(-\frac{dP}{dz} \right) = -\frac{M\pi r^4}{RT8\eta} \frac{PdP}{dz} \quad (5)$$

ecuación diferencial de variables separables, que hemos de integrar para obtener el flujo másico:

$$\text{Cte} \int_0^L dz = -\frac{M\pi r^4}{RT8\eta} \int_{P_0}^{P_L} PdP \quad (6)$$

$$\text{Cte}L = -\frac{M\pi r^4}{RT8\eta} \left(\frac{P_0^2}{2} - \frac{P_L^2}{2} \right) \quad (7)$$

Observemos que en **fluidos compresibles** el flujo másico depende de la diferencia de cuadrados de las presiones de entrada y de salida, no del incremento ΔP de presiones como ocurre en **fluidos no compresibles**. Para calcular el flujo másico, despejamos el parámetro Cte, una vez se conocen los datos:

$$\begin{aligned} \eta &= 1,92 \times 10^{-4} \text{ Poises} = 1,92 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ r &= (d/2) = (0,42/2) = 0,21 \text{ mm} = 2,1 \times 10^{-4} \text{ m} \\ L &= 220 \text{ cm} = 2,20 \text{ m} \\ P_L &= 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} \\ P_0 &= 2 \text{ atm} = 202650 \text{ Pa} \\ R &= 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ T &= 273,15 \text{ K} \\ M &= 32 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \end{aligned}$$

pues las unidades de esta operación son:

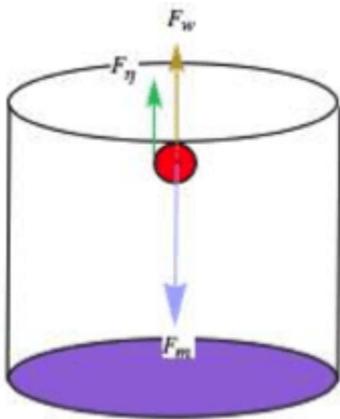
$$\frac{m^4 \text{Pa}^2 \text{s}}{\text{J}} = \frac{m^4 \left(\frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right)^2 \text{s}}{\text{Nm}} = \frac{\text{N}^2 \text{s}}{\text{Nm}} = \frac{\text{Ns}}{\text{m}} = \frac{\text{kgms}^{-2} \text{s}}{\text{m}} = \text{kg s}^{-1}$$

En las unidades que nos pide el problema será $1 \text{ kg} = 1000\text{g}$, por lo tanto:

$$\frac{dm}{dt} = 3,9233 \times 10^{-3} \text{ g s}^{-1}$$

Ejercicio 3.14.- Calcular la velocidad final de caída de una bola de acero de 1,00 mm de diámetro y 4 mg de masa, en agua a la temperatura de 25 °C. Repetir el cálculo en glicerina (densidad 1,25 g cm⁻³. Las viscosidades del agua y la glicerina a 25 °C y 1 atm son 0,89 y 954 cP, respectivamente.

Solución.- Cuando una esfera cae en un fluido, sobre ella actúan tres fuerzas: La fuerza de flotación o empuje (Principio de Arquímedes) F_w , dirigida de abajo a arriba, el propio peso F_m que va en el sentido de la gravedad (de arriba a abajo), y la fuerza de fricción, F_η debida a la viscosidad del líquido, que está dirigida en el sentido opuesto al del desplazamiento de la esfera, es decir, aquí de abajo a arriba. La velocidad final de caída será la que resulte del equilibrio entre las tres fuerzas.



La ley de la hidrostática exige que si se cumple $\sum_{i=1}^n F = 0$, el móvil permanecerá en reposo o en movimiento uniforme (velocidad constante, sin aceleración). Tendremos pues que:

$$F_{\text{gravitatoria}} - F_{\text{fricción}} - F_{\text{P.Arquímedes}} = 0$$

donde:

$F_{\text{gravitatoria}} = m g$ (peso de la bola de acero de masa m en un campo gravitatorio de aceleración g)

$F_{\text{fricción}} = F_\eta = 6\pi\eta r v$ (según la ley de Stokes de caída de esfera en fluidos)

$F_{\text{P.Arquímedes}} = m_w g$ (es el peso de fluido desalojado al sumergirse en él la esfera)

El resultado pues del equilibrio vendrá expresado por:

$$mg - 6\pi\eta r v - m_w g = 0 \tag{1}$$

Cuando se cumpla (1) podemos despejar la velocidad de caída de la bola como:

$$v = \frac{mg - m_w g}{6\pi\eta r} = \frac{(m - V_{\text{esfera}}\rho)g}{6\pi\eta r} = \frac{(m - \frac{4}{3}\pi r^3\rho)g}{6\pi\eta r} \quad (2)$$

Todas las magnitudes incluidas en (2) son conocidas para los dos casos que nos piden:

Datos generales: $m = 4 \text{ mg} = 4 \times 10^{-6} \text{ kg}$
 $g = 9,806 \text{ m s}^{-2}$
 $r = \frac{d}{2} = \frac{1 \text{ mm}}{2} = 0,5 \text{ mm} = 5 \times 10^{-4} \text{ m}$

(a) Cálculo de la velocidad final de caída de la bola en el agua:

Datos particulares para fluido agua:

$$\rho_w = 1 \text{ g cm}^{-3} = 1 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\eta_w = 0,89 \text{ cP} = 8,9 \times 10^{-4} \text{ Pa s} = 8,9 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$v = \frac{(m - \frac{4}{3}\pi r^3\rho)g}{6\pi\eta_w r} = \frac{\left(4 \times 10^{-6} \text{ kg} - \frac{4}{3}\pi(5 \times 10^{-4} \text{ m})^3(1 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3})\right)(9,806 \text{ m s}^{-2})}{6\pi(8,9 \times 10^{-4} \text{ Pa s})(5 \times 10^{-4} \text{ m})} =$$

$$= 4,064 \text{ m s}^{-1}$$

con unidades tales como:

$$\frac{\text{kg}}{\text{Pa s}^3} = \frac{\text{kg}}{\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \text{s}^3} = \frac{\text{kg m}^2}{\text{N s}^3} = \frac{\text{kg m}^2}{\text{kg m s}^{-2} \text{s}^3} = \frac{\text{m}}{\text{s}} = \text{m s}^{-1}$$

(b) Cálculo de la velocidad final de caída de la bola en glicerina:

Datos particulares para el fluido glicerina:

$$\rho_{\text{glic}} = 1,25 \text{ g cm}^{-3} = 1,25 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\eta_{\text{glic}} = 954 \text{ cP} = 0,954 \text{ Pa s} = 0,954 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$v = \frac{(m - \frac{4}{3}\pi r^3\rho_{\text{glic}})g}{6\pi\eta_{\text{glic}}r} = \frac{\left(4 \times 10^{-6} \text{ kg} - \frac{4}{3}\pi(5 \times 10^{-4} \text{ m})^3(1,25 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3})\right)(9,806 \text{ m s}^{-2})}{6\pi(0,954 \text{ Pa s})(5 \times 10^{-4} \text{ m})} =$$

$$= 0,00365 \text{ m s}^{-1}$$

Ejercicio 3.15.- ¿Con qué rapidez (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 25°C: densidad, $\rho = 1 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, viscosidad, $\eta = 8,91 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Solución.- Ahora las burbujas deben ascender pues la densidad de las mismas es mucho menor que la densidad de agua. Como en el anterior ejercicio se ha de cumplir que $\sum_{i=1}^n F = 0$.

Las burbujas se mueven en ausencia de aceleración a velocidad constante debido al equilibrio entre las tres fuerzas: Peso de la cavidad, peso del líquido que desaloja dicha cavidad y fuerza de fricción dirigida en sentido contrario al ascenso de la cavidad. Así:

$$F_{\text{gravitatoria}} + F_{\text{fricción}} - F_{\text{P.Arquímedes}} = 0$$

$$mg + 6\pi\eta rv = m_{\text{cavidad}}g \quad (1)$$

de donde:

$$v = \frac{(m_{\text{cavidad}} - m)g}{6\pi\eta} = \frac{(V_{\text{cavidad}} \rho_{\text{cavidad}} - V_w \rho_w)g}{6\pi\eta} = \frac{\frac{4\pi}{3} r^3 (\rho_{\text{cavidad}} - \rho_w)g}{6\pi\eta} =$$

$$= -\frac{\frac{4\pi}{3} r^3 \rho_w g}{6\pi\eta} = -\frac{2r^2 \rho_w g}{9\eta}$$

suponiendo que la densidad del aire (la cavidad) es despreciable frente a la del agua desalojada por el mismo volumen de la cavidad. El signo menos indica un sentido de avance contrario al criterio de signos gravitacional.

Con los datos aportados por el problema:

$$r = \frac{d}{2} = \frac{1 \times 10^{-3} \text{ m}}{2} = 5 \times 10^{-4} \text{ m}$$

$$\rho_w = 1 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

$$g = 9,806 \text{ m s}^{-2}$$

$$\eta = 8,91 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

se tiene:

$$v = -\frac{2r^2 \rho_w g}{9\eta} = -\frac{2(5 \times 10^{-4} \text{ m})^2 (1 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}) (9,806 \text{ m s}^{-2})}{9(8,91 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})} = -0,611 \text{ m s}^{-1} = 61,1 \text{ cm s}^{-1}$$

Ejercicio 3.16.- Las viscosidades del $\text{CO}_2(\text{g})$ a 1 atm, y temperaturas de 0 °C, 490 °C y 850 °C son 139, 330 y 436 μPoises , respectivamente. Calcular el diámetro de esfera rígida aparente del CO_2 a cada una de estas temperaturas.

Solución.- Utilizando los conceptos de la teoría cinética de los gases dentro del modelo de esferas rígidas, la viscosidad o el coeficiente de viscosidad, η , de un gas se expresa mediante (3.62):

$$\eta = \frac{5\pi}{32} \langle v \rangle \rho \lambda \frac{M}{N_A} \quad (1)$$

donde $\langle v \rangle$ es la velocidad media, ρ la densidad del gas, λ el recorrido libre medio y M la masa molecular del gas.

Teniendo en cuenta las expresiones correspondientes para $\langle v \rangle$, λ , ρ :

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad ; \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 \rho} \quad ; \quad \rho = \frac{N}{V}$$

y sustituyéndolas en la ecuación (1) se tiene:

$$\eta = \frac{5\pi}{32} \langle v \rangle \rho \lambda \frac{M}{N_A} = \frac{5\pi}{32} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{N}{V} \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 \rho} \frac{M}{N_A} = \frac{5}{16 N_A d^2} \sqrt{\frac{MRT}{\pi}} \quad (2)$$

La relación entre el diámetro y las distintas magnitudes que se especifican será:

$$d = \sqrt{\frac{5}{16} \frac{1}{\eta N_A} \sqrt{\frac{MRT}{\pi}}} = \sqrt{\frac{5}{16} \frac{1}{\eta} \sqrt{\frac{M k_B T}{N_A \pi}}} = 4,20833 \times 10^{-13} \sqrt{\frac{\sqrt{\text{kg J K}^{-1} \text{T}}}{\eta}} \quad (3)$$

Siendo los datos requeridos los siguientes:

$$M = 44,01 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

$$N_A = 6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$k_B = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Caso (a): Cálculo del diámetro a $T = 0 \text{ }^\circ\text{C}$

$$T = (0 \text{ }^\circ\text{C} + 273,15 \text{ }^\circ\text{C}) \text{ K}/^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K} \quad ;$$

$$\eta = 139 \text{ } \mu\text{Poise} = 139 \times 10^{-6} \text{ Poise} = 1,39 \times 10^{-5} \text{ Pa s} = 1,39 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\begin{aligned} d_{0^\circ\text{C}} &= 4,20833 \times 10^{-13} \sqrt{\frac{\sqrt{\text{kg J K}^{-1} 273,15 \text{ K}}}{1,39 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}}} = \\ &= 4,58884 \times 10^{-10} \sqrt{\frac{\sqrt{\text{J kg ms}}}{\text{kg}}} = 4,59 \times 10^{-10} \text{ m} = 4,59 \text{ \AA} \end{aligned}$$

En la que las unidades vienen dadas como:

$$\begin{aligned} \sqrt{\frac{\sqrt{\text{J kg ms}}}{\text{kg}}} &= \sqrt{\frac{\sqrt{\text{N m kg ms}}}{\text{kg}}} = \sqrt{\frac{\sqrt{\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{ kg ms}}}{\text{kg}}} = \sqrt{\frac{\text{kg ms}^{-1} \text{ ms}}{\text{kg}}} = \sqrt{\text{m}^2} = \text{m} = \\ &= 10^{-10} \text{ \AA} \end{aligned}$$

Caso (b): Cálculo del diámetro a T= 490 °C

$$T = (490 \text{ °C} + 273,15 \text{ °C}) \text{ K/°C} = 763,15 \text{ K}$$

$$\eta = 330 \text{ } \mu\text{Poise} = 330 \times 10^{-6} \text{ Poise} = 3,3 \times 10^{-5} \text{ Pa s} = 3,3 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$d_{490^\circ\text{C}} = 4,20833 \times 10^{-13} \sqrt{\frac{\sqrt{\text{kg JK}^{-1} 763,15 \text{ K}}}{3,3 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}}} =$$
$$= 3,85039 \times 10^{-10} \sqrt{\frac{\sqrt{\text{J kg ms}}}{\text{kg}}} = 3,85 \times 10^{-10} \text{ m} = 3,85 \text{ \AA}$$

Caso (c): Cálculo del diámetro a T = 850 °C

$$T = (850 \text{ °C} + 273,15 \text{ °C}) \text{ K/°C} = 1123,15 \text{ K}$$

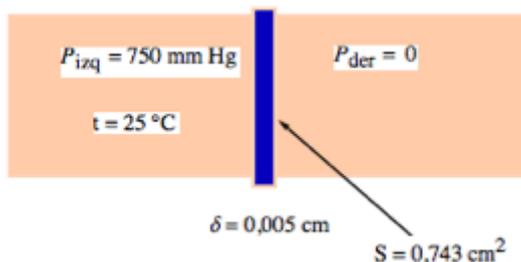
$$\eta = 436 \text{ } \mu\text{Poise} = 436 \times 10^{-6} \text{ Poise} = 4,36 \times 10^{-5} \text{ Pa s} = 4,36 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$d_{850^\circ\text{C}} = 4,20833 \times 10^{-13} \sqrt{\frac{\sqrt{\text{kg JK}^{-1} 1123,15 \text{ K}}}{4,36 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}}} =$$
$$= 3,68957 \times 10^{-10} \sqrt{\frac{\sqrt{\text{J kg ms}}}{\text{kg}}} = 3,69 \times 10^{-10} \text{ m} = 3,69 \text{ \AA}$$

Como podemos ver, la hipótesis de esferas rígidas no es muy afortunada pues a medida que aumenta la temperatura apreciamos que el diámetro resulta ser cada vez menor, y no constante como cabría esperar.

Ejercicio 3.17.- El hidrógeno gaseoso se difunde a través de una lámina de paladio de 0,0050 cm de espesor. Al lado izquierdo de la lámina, el hidrógeno se mantiene a 25,0 °C y a una presión de 750 mm de Hg, mientras que al lado derecho se mantiene un buen vacío. Pasadas 24 horas el volumen de hidrógeno en el compartimiento de la izquierda disminuye en 14,1 cm³. Si el área de la lámina a través de la cual ocurre la difusión es de 0,743 cm², ¿cual es el valor del coeficiente de difusión del hidrógeno en el paladio?.

Solución.-



La cantidad de hidrógeno difundido en 24 horas, expresada volumétricamente, es ΔV . Como lo es en 24 horas, podremos expresar la densidad de flujo como:

$$J_i = \frac{\Delta n}{S \Delta t} \quad (1)$$

Para conocer la variación en el número de moles, aplicaremos la ley de los gases ideales al recipiente de la izquierda antes y después de la difusión. Si la presión es constante la pérdida de materia, Δn , a través de la lámina de paladio tendrá como consecuencia una disminución en el volumen, ΔV :

$$J_i = \frac{P_i \Delta V}{RT S \Delta t} = \frac{P_i \Delta V}{RT S \Delta t} \quad (2)$$

La expresión de la densidad de flujo nos la da la primera ley de Fick (ecuación 3.28):

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \quad (3)$$

donde D_i es el coeficiente de difusión de la especie i , siendo $\left(\frac{\partial c_i}{\partial z} \right)$ el gradiente de concentración de la sustancia que se difunde a través de la lámina de Pd. Igualando las expresiones (2) y (3) tendremos:

$$D_i = - \frac{P_i \Delta V}{RT S \Delta t} \frac{1}{\left(\frac{\partial c_i}{\partial z} \right)} \quad (4)$$

Para obtener la expresión correspondiente al gradiente de concentración hemos de tener en cuenta la diferencia de presiones entre ambos lados de la lámina de paladio, haciendo el supuesto de que puede aplicarse la ecuación de estado de gas ideal en ambos compartimientos y que se ha alcanzado el régimen estacionario. Así pues tendremos:

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial z} \right) = \left(\frac{\Delta c_i}{\Delta z} \right) = \frac{c_{\text{der}} - c_{\text{izq}}}{\delta} = \frac{\frac{P_{\text{der}}}{RT} - \frac{P_{\text{izq}}}{RT}}{\delta} = - \frac{P_{\text{izq}}}{RT \delta} \quad (5)$$

Cabe recordar que si en el compartimiento de la derecha existe un buen vacío, es que la presión en él debe ser nula, $P_{\text{der}} = 0$, y que el valor de $P_{\text{izq}} \equiv P_i$, pues es la presión del compartimiento de la izquierda. Sustituyendo el gradiente obtenido en (5) por el expresado en la ecuación (4) se obtiene para el coeficiente de difusión del gas hidrógeno en el paladio:

$$D_i = - \frac{P_i \Delta V}{RT S \Delta t} \frac{1}{\left(- \frac{P_{\text{izq}}}{RT \delta} \right)} = \frac{\Delta V \delta}{S \Delta t} \quad (6)$$

Sólo basta sustituir los valores conocidos de los parámetros expresados en (6):

Datos:

$$\Delta V = 14,1 \text{ cm}^3$$

$$\delta = 0,005 \text{ cm}$$

$$S = 0,743 \text{ cm}^2$$

$$\Delta t = 24 \text{ horas} \equiv 24 \text{ h} \times 3600 \text{ (s/h)} = 86400 \text{ s}$$

$$D_{H_2 Pd} = \frac{14,1 \text{ cm}^3 \times 0,005 \text{ cm}}{0,743 \text{ cm}^2 \times 86400 \text{ s}} = 1,098 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Es un coeficiente de difusión muy alto para que el metal Pd pueda usarse como contenedor de H₂.

Ejercicio 3.18.- A partir de medidas de viscosidad, se obtienen los siguientes valores: 3,6 y 2,7 Å para los diámetros moleculares del O₂ y del H₂, respectivamente, a 0 °C y 1 atm de presión. Haciendo uso de estos datos, calcular el coeficiente de autodifusión del O₂ a 0 °C tanto a 1 atm, como a 10 atm. El valor experimental a 0 °C y 1 atm, es de 0,19 cm² s⁻¹.

Solución.- La expresión correspondiente al coeficiente de autodifusión de un gas, D_{jj}, de esferas rígidas viene dada por la ecuación (3.68):

$$D_{jj} = \frac{3\pi}{16} \langle v \rangle \lambda = \frac{3\pi}{16} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 \left(\frac{N}{V} \right)} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{R^3 T^3}{\pi M}} \frac{1}{N_A d^2 P} \quad (1)$$

Una vez simplificada teniendo en cuenta la ecuación de estado del gas ideal, $\frac{N}{V} = \frac{PN_A}{RT}$, observamos que dicho coeficiente depende inversamente de la presión del gas, P, la temperatura en la forma T^{3/2} y de las características del gas (M^{1/2} y el diámetro). Si sustituimos los datos que nos dan en el problema tendremos:

Datos:

$$R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$N_A = 6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 273,15 \text{ K}$$

$$M_{O_2} = 32 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

$$d_{O_2} = 3,6 \text{ Å} = 3,6 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$D_{jj} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{R^3 T^3}{\pi M}} \frac{1}{N_A d^2 P} = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{(8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})^3 (273,15 \text{ K})^3}{\pi (32 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})}}$$

$$\frac{1}{(6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(3,6 \times 10^{-10} \text{ m})^2 P} = \frac{1,64014 \sqrt{\frac{\text{J}^3}{\text{kg mol}^2}} \text{ mol}}{\text{m}^2 P}$$

Esta ecuación nos proporciona el coeficiente D_{O₂} en función de la presión. En cuanto a las unidades tendremos:

$$\frac{\sqrt{\frac{\text{J}^3}{\text{kg mol}^2}} \text{mol}}{\text{m}^2 \text{P}} = \frac{\text{J} \sqrt{\frac{\text{J}}{\text{kg}}}}{\text{m}^2 \text{P}} = \frac{\text{J} \sqrt{\frac{\text{Nm}}{\text{kg}}}}{\text{m}^2 \text{P}} = \frac{\text{J} \sqrt{\frac{\text{kg ms}^{-2} \text{m}}{\text{kg}}}}{\text{m}^2 \text{P}} = \frac{\text{J ms}^{-1}}{\text{m}^2 \text{P}} = \frac{\text{Nm ms}^{-1}}{\text{m}^2 \text{P}} = \frac{\text{m}^2 \text{s}^{-1}}{\left(\text{P} \frac{\text{m}^2}{\text{N}}\right)}$$

que nos indica que si la presión la expresamos en Pascales, $\left(\frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right)$, el coeficiente D_{O_2} vendrá expresado en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. Así pues:

Caso (a.1): Cálculo de D_{jj} a $P = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} \equiv 101325 \text{ N m}^{-2}$.

$$D_{\text{O}_2} = \frac{1,64014 \sqrt{\frac{\text{J}^3}{\text{kg mol}^2}} \text{mol}}{\text{m}^2 101325 \text{ Pa}} = 1,619 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{s}^{-1} = 0,1619 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$$

Al comparar el resultado con el valor experimental, que era de $0,19 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$, podemos observar que el proporcionado por la teoría de esferas rígidas es alrededor de un 15% inferior al experimental aunque del mismo orden de magnitud. Este modelo es un poco deficiente.

Caso (a.2): Cálculo de D_{jj} a $P = 10 \text{ atm} = 1013250 \text{ Pa} \equiv 1013250 \text{ N m}^{-2}$.

$$D_{\text{O}_2} = \frac{1,64014 \sqrt{\frac{\text{J}^3}{\text{kg mol}^2}} \text{mol}}{\text{m}^2 1013250 \text{ Pa}} = 1,619 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{s}^{-1} = 0,01619 \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$$

que como vemos es sensible a la presión.

Ejercicio 3.19.- Considere un sistema de una única dimensión que se extiende desde $z = 0$ a $z = \infty$. En el instante $t = 0$ hay N_0 partículas en el punto $z = 0$ (Obviamente se trata de un sistema ideal). Suponiendo válida la segunda ley de Fick se ha deducido que:

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

A partir de la ecuación deducida, calcular la probabilidad de encontrar una partícula en una posición que esté entre z y $(z+dz)$. Finalmente, calcular los valores de $\langle z \rangle$ y $\langle z^2 \rangle$.

NOTAS: (A) La concentración en un sistema unidimensional como el del problema vendrá dada en "partículas por unidad de longitud".

Solución.-

Para un tiempo determinado, t , y con el fin de obtener valores medios, debemos encontrar una función de distribución para las partículas a lo largo de la dirección z . Esta

función de distribución ha de expresar la probabilidad de encontrar una molécula en el intervalo comprendido entre z y $z+dz$, que es :

$$f(z)dz = \frac{dn(z' < z < z'+dz)}{n_0} = \frac{1}{n_0}c(z',t)dz$$

La función de distribución $f(z)$ o también llamada de densidad de probabilidad será:

$$f(z) = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right]$$

Si conocemos la función de distribución, podemos calcular los valores medios pedidos.

$$\langle z \rangle = \int_0^{\infty} z f(z) dz = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \int_0^{\infty} z \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right] dz$$

Recordemos que el resultado de la integral: $\int_0^{\infty} x \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2a}$ y ya que en nuestro caso $a = \frac{1}{4Dt}$, la expresión anterior se reducirá a:

$$\langle z \rangle = \int_0^{\infty} z f(z) dz = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \frac{1}{2\left(\frac{1}{4Dt}\right)} = 2\left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2}$$

Cálculo del valor medio $\langle z^2 \rangle$:

$$\langle z^2 \rangle = \int_0^{\infty} z^2 f(z) dz = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \int_0^{\infty} z^2 \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right] dz$$

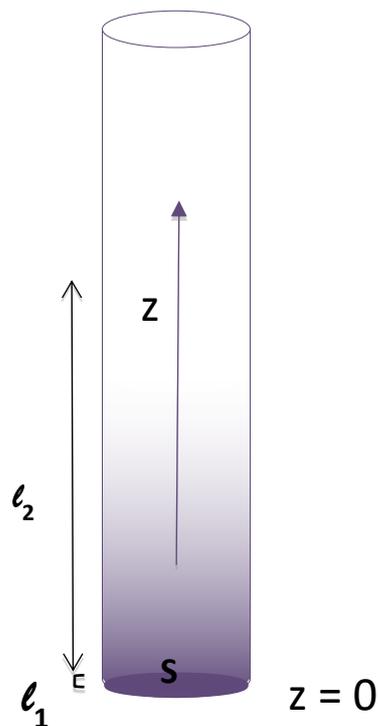
Recordando que la integral $\int_0^{\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{\pi^{1/2}}{4a^{3/2}}$ y en nuestro caso $a = \frac{1}{4Dt}$, la expresión anterior se reduce a:

$$\langle z^2 \rangle = \int_0^{\infty} z^2 f(z) dz = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \frac{\pi^{1/2}}{4\left(\frac{1}{4Dt}\right)^{3/2}} = 2Dt$$

Este es pues un ejemplo de integración de la segunda ley de Fick monodimensional, y de cómo la concentración lineal puede relacionarse con una determinada función de distribución. Obviamente la geometría del problema, así como los límites de contorno condicionan la forma analítica de dicha función (en este caso z se extiende entre un valor de 0 e ∞ , en otros casos puede extenderse de $-\infty$ a $+\infty$, etc...).

Ejercicio 3.20.- En un cilindro de 5 cm de diámetro se introdujo una disolución concentrada de 10 g de sacarosa en 5 mL de agua. Luego se añadió con mucho cuidado un litro de agua para no perturbar la superficie de la capa de disolución. Calcular la concentración de sacarosa 5 cm por encima de la capa de disolución, al cabo de: (a) 10 s, y (b) 1 año. Ignore los efectos gravitacionales y tenga sólo en cuenta el proceso de difusión. El coeficiente de difusión de la sacarosa en agua es $D = 5,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La solución a la ecuación de Fick es:

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



$$c(z,t) = \frac{n_0}{S(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right] = \frac{n_0}{\pi r^2 (\pi Dt)^{1/2}} \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right]$$

Ahora quedan por sustituir los datos que nos han dado para obtener los resultados:

Datos:

$$m = 10 \text{ g}$$

$$M (\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342,30 \text{ g mol}^{-1}.$$

$$n_0 = \frac{m}{M} = \frac{10}{342,30} = 2,9214 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$S = \pi r^2 \quad ; \quad r = 2,5 \text{ cm.}$$

$$z = 5 \text{ cm}$$

(a) $t = 10 \text{ s}$

$$c(5,10) = \frac{2,9214 \times 10^{-2}}{\pi \times (2,5)^2 (\pi \times 5,2 \times 10^{-6} \times 10)^{1/2}} \exp\left[-\frac{5^2}{4 \times 5,2 \times 10^{-6} \times 10}\right]$$

$$\boxed{c(5,10) \approx 0 \text{ mol cm}^{-3}}$$

El resultado es despreciable, lo que debe ser así pues si recordamos el valor del recorrido medio :

$$\langle z^2 \rangle^{1/2} = (2Dt)^{1/2} = (2 \times 5,2 \times 10^{-6} \times 10)^{1/2} = 0,01 \text{ cm}$$

la distancia donde medimos es más de 1000 veces la distancia media recorrida.

(b) $t = 1 \text{ año} = 365 \times 24 \times 3600 \text{ s}$

$$c(5,1 \text{ año}) = \frac{2,9214 \times 10^{-2}}{\pi \times (2,5)^2 (\pi \times 5,2 \times 10^{-6} \times 365 \times 24 \times 3600)^{1/2}} \exp\left[-\frac{5^2}{4 \times 5,2 \times 10^{-6} \times 365 \times 24 \times 3600}\right]$$

$$\boxed{c(5, 1 \text{ año}) \approx 6,31 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}}$$

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 $0,673 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Las soluciones de la 2ª ley de Fick son:

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

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

Dato: El coeficiente de difusión de la glucosa en agua, a 25 °C, es $0,673 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

a)

Para determinar la función de densidad de probabilidad de encontrar una molécula de soluto en la corona circular de espesor dr haremos:

$$\frac{dn}{n_0} = \frac{c(z,t)dV}{n_0} = \frac{n_0}{A(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right] \frac{Adz}{n_0} = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right] dz$$

que es la fracción de moles que se encuentran en una corona circular de radio r y espesor dr , por lo que para un tiempo dado, t , tendremos esta función de distribución:

$$f(z,t) = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right]$$

$$\langle z^2 \rangle = \int_0^\infty z^2 f(z,t) dz = \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \int_0^\infty z^2 \exp\left[-\frac{z^2}{4Dt}\right] dz$$

La integral es estándar y está resuelta como :

$$\int_0^\infty x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{2! \pi^{1/2}}{2^3 a^{3/2}}; \quad a = \frac{1}{4Dt}$$

sustituyendo se obtiene:

$$\langle z^2 \rangle = 2Dt$$

o lo que significa:

$$z_{rms} = \langle z^2 \rangle^{1/2} = (2Dt)^{1/2}$$

y sustituyendo el valor de $D = 0,673 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para $t = 30 \text{ minutos} = 1800\text{s}$

$$r_{rms} = \sqrt{2 \times 0,673 \times 10^{-9} \times 1,8 \times 10^3} = 1,57 \times 10^{-3} \text{ m}$$

¿Cuánto tiempo tardarán las moléculas de agua en recorrer una distancia de 1 mm y 1 cm, desde su punto de partida?

Para calcular el tiempo necesario para recorrer la distancia cuadrática media utilizaremos la expresión: $t_r = \frac{\langle z^2 \rangle}{2D} = \frac{d^2}{2D}$

$$t_r = \frac{(10^{-3} \text{ m})^2}{2 \times 0,673 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} = 743 \text{ s}$$

$$t_r = \frac{(10^{-2} \text{ m})^2}{2 \times 0,673 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} = 7,42 \times 10^4 \text{ s} \equiv 20,6 \text{ horas}$$

(b)

Función de densidad de probabilidad (de encontrar una molécula de soluto en la capa esférica de radio r y espesor dr), será:

$$\frac{dn}{n_0} = \frac{c(r,t)dV}{n_0} = \frac{4\pi r^2}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right] dr$$

que es la fracción de moles que se encuentran en una capa esférica de radio r y espesor dr , y que para un tiempo dado, t , tenemos esta función de distribución:

$$f(r, t) = \frac{4\pi r^2}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right]$$

con la que podemos calcular el valor del desplazamiento cuadrático medio.

La distancia media recorrida per una molécula de glucosa en agua, a 25 °C, en 30 minutos. Dato: usar para la glucosa en agua el valor de $D = 0,673 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty r^2 f(r, t) dr = \frac{4\pi r^2}{(4\pi Dt)^{3/2}} \int_0^\infty r^4 \exp\left[-\frac{r^2}{4Dt}\right] dr$$

con la integral con el valor conocido:

$$\int_0^\infty x^4 \exp[-ax^2] dx = \frac{12\pi^{1/2}}{32a^{5/2}} \quad ; \quad a = \frac{1}{4Dt}$$

Finalmente obtenemos:

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt \quad ; \quad r_{\text{rms}} = \langle r^2 \rangle^{1/2} = (6Dt)^{1/2}$$

y sustituyendo el valor de $D = 0,673 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ para $t = 30 \text{ minutos} = 1800\text{s}$

$$r_{\text{rms}} = \sqrt{6 \times 0,673 \times 10^{-9} \times 1,8 \times 10^3} = 2,696 \times 10^{-3} \text{ m} = 0,2696 \text{ cm}$$

La expresión anterior hubiera podido ser deducida de una manera más sencilla, teniendo en cuenta la isotropía de la difusión y la independencia de las tres coordenadas cartesianas:

$$\langle r^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3\langle x^2 \rangle = 3(2Dt) = 6Dt$$

¿Cuánto tiempo tardarán las moléculas de agua en recorrer una distancia de: 1 mm y 1 cm, desde su punto de partida?

Para calcular el tiempo necesario para recorrer la distancia cuadrática media

utilizaremos la expresión: $t_r = \frac{\langle r^2 \rangle}{6D} = \frac{d^2}{6D}$

$$t_r = \frac{(10^{-3} \text{ m})^2}{6 \times 0,673 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}} = 247,5\text{s}$$

$$t_r = \frac{(10^{-2} \text{ m})^2}{6 \times 0,673 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} = 2,475 \times 10^4 \text{ s} \equiv 6,88 \text{ horas}$$

Observamos que el tiempo transcurrido en recorrer una misma distancia media es más corto a medida que aumenta la dimensionalidad del sistema. Lo que está en consonancia con la ecuación dada para $t = d^2/(nD)$ siendo $n = \{2, 4, 6\}$ según que el factor de dimensionalidad del sistema sea $\{1D, 2D, 3D\}$.

Ejercicio 3.22.- El coeficiente de difusión del níquel en cobre es $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $1025 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) Calcular el tiempo necesario para que los átomos de níquel se difundan una distancia de 1 cm en el cobre. (b) Repetir el cálculo para la difusión del aluminio en cobre a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ($D = 10^{-30} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

$$t = \frac{z_{rms}^2}{2D}$$

Solución.- (a) $t_{z,a} = 5 \times 10^8 \text{ s} = 15,85 \text{ años}$. (b) $t_{z,b} = 5 \times 10^{29} \text{ s} = 15,85 \cdot 10^{22} \text{ años}$

Ejercicio 3.23.- Dar una estimación del tiempo necesario para que las moléculas de un neurotransmisor puedan difundirse a través de una sinapsis (separación entre dos células nerviosas) de 50 nm. El coeficiente de difusión a la temperatura del cuerpo humano es $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Considerar que la difusión se produce en una única dirección.

$$t = \frac{z_{rms}^2}{2D}$$

Solución.- $t_z = 2,5 \times 10^{-6} \text{ s}$.

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 $2,1 \times 10^{-5} \text{ cm}$ en suspensión acuosa, a $17 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\eta = 0,011 \text{ P}$), condujeron a los siguientes resultados para los valores de z_{rms} : $7,1 \times 10^{-4}$, $10,6 \times 10^{-4}$ y $11,3 \times 10^{-4} \text{ cm}$, para intervalos de tiempo de 30, 60 y 90 s, respectivamente. A partir de estos datos, calcular el número de Avogadro.

Solución.- 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 3.102):

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

donde T es la temperatura, η la viscosidad del fluido y k_B la constante de Boltzmann. 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),

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

Datos : $R = 8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
 $T = 17^\circ\text{C} = 290,15 \text{ K}$
 $\eta = 0,011 \text{ P} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$
 $r = 2,1 \times 10^{-5} \text{ cm} = 2,1 \times 10^{-7} \text{ m}$

El producto de constantes, será:

$$\Phi = \frac{RT}{3\pi\eta r} = \frac{8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 290,15 \text{ K}}{3\pi \times 1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa s} \times 2,1 \times 10^{-7} \text{ m}} = 1,108 \times 10^{12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Datos de los experimentos:

a) $z_{rms} = 7,1 \times 10^{-4} \text{ cm} = 7,1 \times 10^{-6} \text{ m}$; $t = 30 \text{ s}$

El valor del número de Avogadro, será:

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

b) $z_{rms} = 10,6 \times 10^{-4} \text{ cm} = 10,6 \times 10^{-6} \text{ m}$; $t = 60 \text{ s}$

El valor del número de Avogadro, será:

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

c) $z_{rms} = 11,3 \times 10^{-4} \text{ cm} = 11,3 \times 10^{-6} \text{ m}$; $t = 90 \text{ s}$

El valor del número de Avogadro, será:

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

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 $6,77 \times 10^{23}$ que tiene un error del orden del 12 % respecto del valor aceptado actualmente ($N_A = 6,02214 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

Ejercicio 3.25.- Calcular el coeficiente de difusión para una molécula de hemoglobina (masa molecular 63000, $d = 50 \text{ \AA}$) en disolución acuosa a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Comparar su resultado con el valor experimental de $6,9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y con el valor que se obtendría si fuera válida para los líquidos, la aproximación de colisiones binarias de los gases ($d_{\text{H}_2\text{O}} = 3,2 \text{ \AA}$).

Solución.- (a) Cuando se estudia la difusión de partículas esféricas en medios viscosos, el coeficiente de difusión se expresa mediante la ecuación de Stokes-Einstein (ecuación 3.103):

$$D_{\text{He,H}_2\text{O}}^\infty = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{\text{H}_2\text{O}} r_{\text{He}}}$$

donde T es la temperatura, $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ la viscosidad del disolvente, k_B la constante de Boltzmann y r_{He} el radio de la hemoglobina, considerada como esférica. Esta fórmula es aplicable porque el radio de la hemoglobina es unas 50 veces mayor que el del agua.

$$\begin{aligned} \text{Datos : } k_B &= 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \\ T &= 20 \text{ }^\circ\text{C} = 293,15 \text{ K} \\ \eta &= 0,01 \text{ P} = 10^{-3} \text{ Pa s} \\ r_{\text{He}} &= 2,5 \text{ \AA} = 2,5 \times 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

Sustituyendo los datos, tendremos

$$D_{\text{He,H}_2\text{O}}^\infty = \frac{1,38066 \times 10^{-23} \times 293,15}{6 \times \pi \times 10^{-3} \times 2,5 \times 10^{-10}} = 8,59 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

El error relativo respecto del valor experimental es:

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

La discrepancia, alrededor de un 25 %, debe ser causada porque la hemoglobina no es esférica, y, por lo tanto, la aplicación de la ley de Stokes no será válida.

(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):

$$\eta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{5\pi\rho\lambda\langle v \rangle}{32} = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \frac{(\text{MRT})^{1/2}}{N_A d_{\text{H}_2\text{O}}^2}$$

$$\begin{aligned} \text{Datos: } R &= 8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ T &= 293,15 \text{ K} \\ d &= 3,2 \times 10^{-8} \text{ cm} = 3,2 \times 10^{-10} \text{ m} \end{aligned}$$

$$N_A = 6,02205 \times 10^{23} \text{ mol}$$

$$M = 18 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$$

Sustituyendo los datos, tenemos:

$$\eta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{5}{16\sqrt{\pi}} \frac{(18 \times 10^{-3} \times 8,31451 \times 293,16)^{1/2}}{6,02205 \times 10^{23} \times (3,2 \times 10^{-10})^2} = 1,89 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$$

Este valor es casi de dos órdenes de magnitud inferior al experimental. Queda claro que para un líquido son inaplicables las condiciones de gas de esferas rígidas. El valor que se calcularía para el coeficiente de difusión sería:

$$D' = D^0 \frac{\eta^0}{\eta'} = 8,59 \times 10^{-11} \times \frac{10^{-3}}{1,89 \times 10^{-5}} = 4,54 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

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 °C, es $6,9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y la viscosidad del agua a esa temperatura es $1,002 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$. 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 °C es $1,335 \text{ g mL}^{-1}$).

Solución.-

(a) En los estudios de la difusión en líquidos, el coeficiente de difusión de partículas esféricas en medios viscosos, viene dado por:

$$D_{\text{He,H}_2\text{O}}^\infty = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{\text{H}_2\text{O}} r_{\text{He}}}$$

donde T es la temperatura, $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$ es la viscosidad del líquido, k_B es la constante de Boltzmann y r_{He} es el radio de la hemoglobina, considerada como una esfera. Esta fórmula es aplicable ya que el radio del soluto es unas 50 veces mayor que el del agua. Despejando el valor del radio de la hemoglobina tendremos:

$$r_{\text{He}} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{\text{H}_2\text{O}} D_{\text{He,H}_2\text{O}}^\infty}$$

Datos : $k_B = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$T = 20 \text{ °C} = 293,15 \text{ K}$

$\eta = 0,01 \text{ P} = 1 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$

$D = 6,9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

$M = 63000 \text{ g mol}^{-1}$

$\rho = 1,335 \text{ g mL}^{-1} = 1,335 \times 10^3 \text{ g L}^{-1}$

Sustituyendo los datos, tendremos:

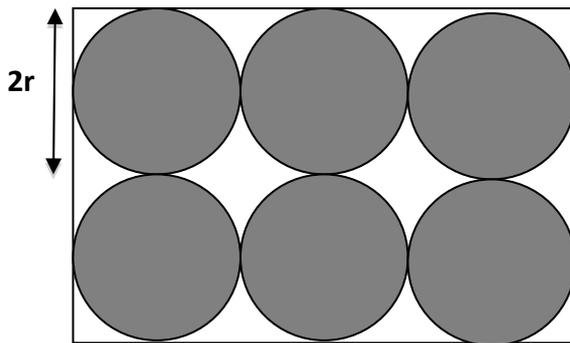
$$r_{\text{He}} = \frac{1,38066 \times 10^{-23} \times 293,15}{6\pi \times 1 \times 10^{-3} \times 6,9 \times 10^{-11}} = 3,11 \times 10^{-9} \text{ m} = 31,1 \text{ \AA}$$

Como podemos observar, tenemos un valor para el radio superior al comentado en el problema anterior. Esto significa que utilizando el coeficiente de difusión experimental tenemos un radio sobredimensionado, lo que demuestra la inviabilidad de presentar la hemoglobina como una esfera.

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

$$V = \frac{M \text{ g mol}^{-1}}{\rho \text{ g L}^{-1}} = \frac{63000}{1,335 \times 10^{-3}} = 47,19 \text{ L mol}^{-1}$$

Con el fin de calcular el volumen molar teórico podemos hacer diversas hipótesis. Según sea el empaquetamiento cristalográfico, habrá una distribución del volumen diferente. Supongamos un empaquetamiento cúbico, por ejemplo:



De todo el volumen del espacio cada molécula dispone del cubo de arista $2r$, aunque el volumen que ocupan las esferas sea inferior, pues los espacios vacíos no son accesibles. El volumen molar será el ocupado por N_A moléculas. Así pues tenemos:

$$V_{\text{molar}} = v N_A = (2r)^3 N_A$$

sustituyendo los datos tendremos:

$$V_{\text{molar}} = v N_A = (2 \times 3,11 \times 10^{-9})^3 \times 6,022 \times 10^{23} = 0,1449 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 144,9 \text{ L mol}^{-1}$$

Si consideramos sólo el volumen ocupado físicamente por las esferas, tendremos:

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

con lo que ahora:

$$V_{\text{molar}} = \frac{4}{3} \times \pi \times (3,11 \times 10^{-9})^3 \times 6,022 \times 10^{23} = 0,0758 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 75,8 \text{ L mol}^{-1}$$

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.