

QUÍMICA FÍSICA II



Curso 2018-19
Nieves Menéndez González
Depto. Química Física Aplicada
Módulo 2 – despacho 610

Contenido

1. Fenómenos de Transporte (~20%).
2. Cinética Química (~50%).
3. Cinética Electroquímica (~30%).

Bibliografía

- ✓ I.N. Levine, **Principios de Fisicoquímica** 6ª ed., Mc Graw-Hill, Madrid, 2014.
- ✓ P.W. Atkins, J. de Paula, **Química Física** 8ª ed., Editorial Médica Panamericana, Madrid, 2008.
- ✓ T. Engel, P. Reid, **Química Física**, Pearson Education S.A., Madrid, 2006.



QUÍMICA FÍSICA II

Tema 1- Fenómenos de Transporte

Contenido

- Introducción general a los fenómenos de transporte
- Conducción térmica
- Viscosidad y flujo de fluidos
- Difusión
- Conducción eléctrica

Sistemas que no están en Equilibrio:

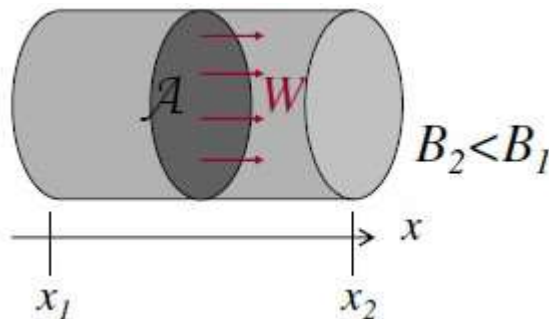
- Ciertas especies químicas reaccionan para producir otras especies:
 - Estudio de las **velocidades y mecanismos de reacción**.

■ **Cinética Química**

- Si no hay reacciones químicas, pero el sistema no está en equilibrio, ya que la **materia**, o la **energía**, o ambas, **están siendo transportadas** entre el sistema y sus alrededores, o bien de una parte a otra del mismo sistema:

■ **Fenómenos de Transporte**

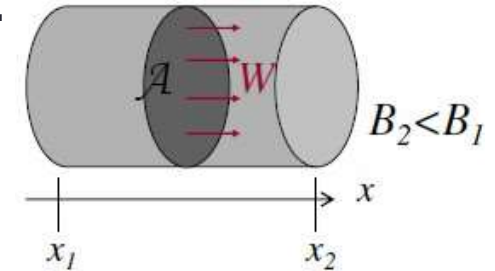
$$\frac{dW}{dt} = -LA \frac{dB}{dx}$$



- **W** es una propiedad física que es transportada de una región a otra del sistema.
- **X** es la dirección en que tiene lugar el transporte.
- **A** es el área de la sección transversal, perpendicular a la dirección x.
- **B** es una variable física que cambia de un punto a otro del sistema, es decir, que tiene un gradiente.
- **L** es una constante característica de la sustancia que expresa su capacidad para el transporte de **W**.
- El sentido en que se transporta **W** es opuesto al del aumento de variable **B** (signo -)

$$\frac{dW}{dt} = -LA \frac{dB}{dx}$$

El gradiente de una variable B a través de un sistema origina el transporte de una cantidad física W a través del mismo.



Fenómeno de Transporte	Variable B	Propiedad W	Constante L	Ley de
Conducción térmica	Temperatura	Energía (calor)	Conductividad térmica	Fourier $\frac{1}{A} \frac{dq}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dx}$
Viscosidad (flujo de fluidos)	Presión (velocidad)	Momento lineal	Viscosidad	Newton $\frac{1}{A} \frac{dp}{dt} = -\eta \frac{dv}{dx}$
Difusión	Concentración	Masa	Coeficiente de difusión	Fick $\frac{1}{A} \frac{dn_j}{dt} = -D \frac{dc_j}{dx}$
Conducción eléctrica	Potencial eléctrico	Carga eléctrica	Conductividad eléctrica	Ohm $\frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{d\phi}{dx}$

Conducción Térmica

Ley de Fourier de la conductividad térmica $\frac{1}{A} \frac{q}{dt} = -\kappa \frac{dT}{dx}$

Transmisión de la energía térmica

Cálculo del calor transferido

Fenómeno de transporte	Propiedad física transportada (W)	Constante característica (L)	Gradiente de la variable física (B)
Conducción Térmica	Energía (calor)	Conductividad térmica κ	Temperatura

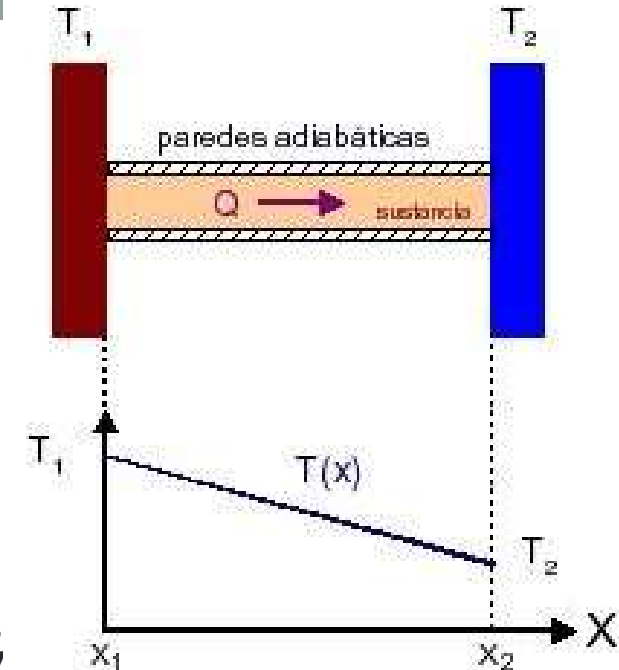
CONDUCCIÓN TÉRMICA

- Sustancia en contacto con dos cuerpos a distinta T , T_1 y T_2 .
- Se establece un gradiente de T a través de la sustancia, que eventualmente alcanza un **estado estacionario** ($q/dt = \text{cte}$) :

$$dT/dx$$



Tiene lugar un **flujo de energía**, en forma de calor, desde el depósito o foco caliente hasta el foco frío



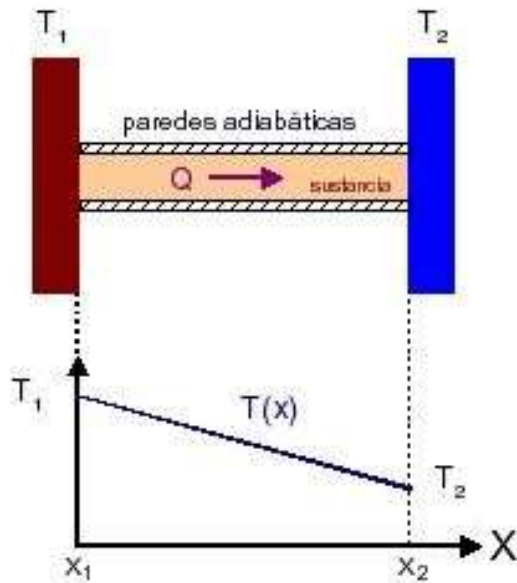
$$\frac{q}{dt} = -kA \frac{dT}{dx}$$

Ley de FOURIER

(aplicable solo si el transporte es por conducción, no por convección o radiación)

$$\frac{q}{A dt} \left\{ \begin{array}{l} \text{"Flujo de calor" (por unidad de área)} \\ \text{Energía calorífica que atraviesa una} \\ \text{unidad de área perpendicular a X en} \\ \text{la unidad de tiempo} \\ \mathbf{J\ m^{-2}\ s^{-1}} \end{array} \right.$$

$$k \left\{ \begin{array}{l} \text{Conductividad térmica} \\ \mathbf{J\ K^{-1}\ m^{-1}\ s^{-1}} \ (\equiv W\ m^{-1}\ K^{-1}) \end{array} \right.$$



El sistema no está en equilibrio termodinámico

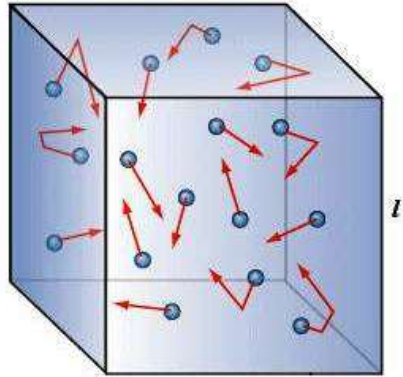
Principio del estado local: El sistema no está en equilibrio termodinámico, pero, en una porción extremadamente pequeña del sistema puede considerarse que hay **equilibrio termodinámico “local”**, quedando definidas las variables termodinámicas ($T, U, S, P, \dots$)

La conductividad térmica k es función del estado termodinámico “local” del sistema, propiedad intensiva y por tanto depende de: T, P , composición

Sólidos y líquidos. Puede aumentar o disminuir con T
Gases: Aumenta al aumentar la T

T (°C) k (W/mK)	25	125	225
Cu	401	400	398
Fe	80	68	60
Al	250	255	250

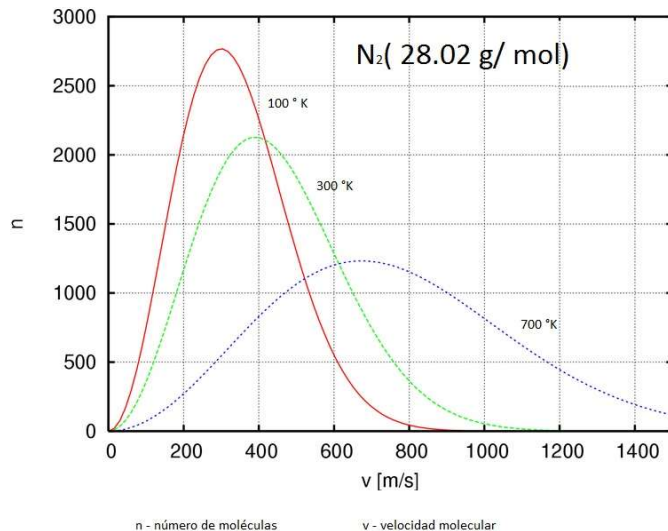
Teoría cinética de los gases



- 1) El número de moléculas de masa m es grande, y su volumen despreciable frente al del recipiente
- 2) Las moléculas no interaccionan entre si
- 3) Las moléculas se mueven aleatoriamente y colisionan elásticamente entre si y con las paredes del recipiente

$$P = \frac{F}{A} = \frac{1}{3} \frac{n N_A}{V} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{3} \frac{n M}{V} \langle v^2 \rangle$$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3 RT}{M} = \text{velocidad cuadrática media de las moléculas}$$



En un gas real no todas las moléculas se mueven a la misma velocidad

Las velocidades individuales cambian constantemente como consecuencia de las colisiones. **Distribución de velocidades de Maxwell**

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \text{velocidad promedio}$$

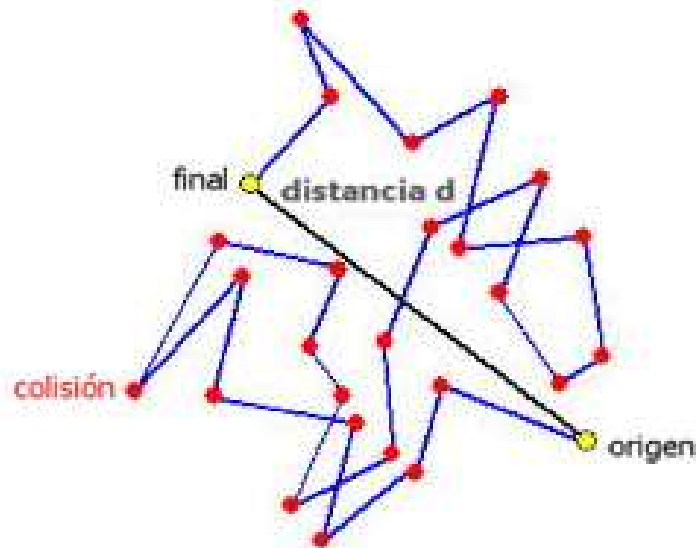
$$v_{mp} = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2} = \text{velocidad más probable}$$

Desplazamiento neto de las moléculas en el gas

Se mueven con bastante libertad a velocidades muy altas, pero la mezcla de gases no es instantánea. Las moléculas chocan continuamente unas con otras. A **P** ordinaria, una molécula recorre solo una distancia muy corta antes de chocar con otra

- El **avance efectivo** de las moléculas de gas **no es muy alto**.

Recorrido libre medio (λ) $\sim 10^{-5}$ cm a 1 atm y 298 K.



movimiento Browniano

$$\lambda = \frac{\text{velocidad promedio de la molecula}}{\text{frecuencia de colisiones}} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma P}$$



✓ Tras un tiempo **t**, la distancia que la molécula se ha alejado de su posición inicial es bastante menor que la recorrida sobre su trayectoria

✓ La misma situación se da con **partículas en disolución**, aunque con recorridos libres medios mucho menores

Mecanismo de conducción térmica

La transferencia puede ser por conducción, convección y/o radiación

- En **gases**, y hasta cierto punto en **líquidos**:
 - La conducción térmica es el resultado de **colisiones entre moléculas rápidas y lentas**:
 - Transferencia de energía (cinética) desde las más rápidas a las más lentas.

Gas ideal A: $\kappa = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle \overline{C_V} [A]$

κ independiente de P
 κ aumenta con T

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma P} \\ [A] \propto P \end{array} \right.$$

- En los **sólidos**, y en gran parte en los **líquidos**:
 - La transmisión de energía se produce entre **moléculas de capas adyacentes y** fundamentalmente **por fonones** (vibraciones de red).

κ puede aumentar o disminuir en función de T

- **k** depende de **T** y **P** para cualquier sustancia pura; en general, depende de **T**, **P**, la **composición** y de la **densidad** (mayor densidad mayor k).

Conductividades térmicas de materiales, en $W\ m^{-1}\ K^{-1}$
(temperatura ambiente o la que se especifique)

Metales	
Plata	420
Cobre	390
Oro	310
Aluminio	209
Acero	45

Líquidos	
Agua	0.602 293K
Acetona	0.176 303K
Etanol	0.182 293K
Glicerina	0.195 293K
CCl ₄	0.11 293K

Gases	
Aire	0.024 273 K
He	0.138 293 K
H ₂	0.172 293 K
N ₂	0.0234 293 K
O ₂	0.0238 293 K

Otros materiales							
Arcilla	1.30	Cemento Portland	0.03	Ladrillo	0.7	Vidrio	0.9-1.4
Arena	0.33	Corcho granulado	0.05	Madera	0.12-0.17	Poliespan	0.03
Piedra caliza	0.93	Hormigón	0.9	Papel	0.13	Lana	0.05

Viscosidad

Ley de Newton de la viscosidad

$$\frac{1}{A} \frac{dp}{dt} = -\eta \frac{dv}{dx}$$

Ley de Poiseuille: Velocidad de flujo de fluidos

Ley de Poiseuille para líquidos y gases

Medida de la viscosidad:

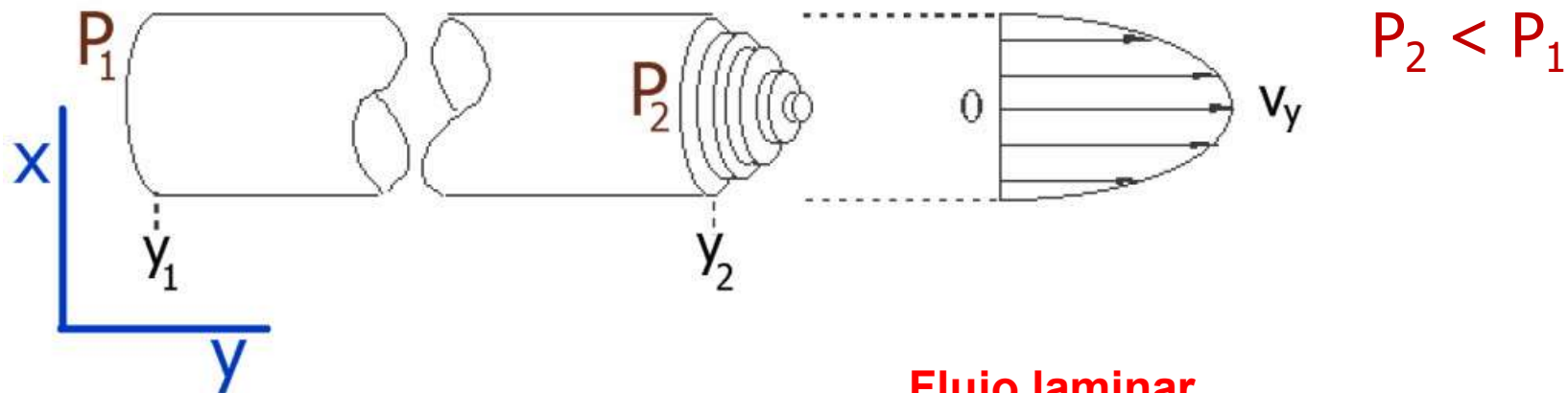
Viscosímetro de Ostwald

Velocidad de caída dentro de un fluido

Fenómeno de transporte	Propiedad física transportada (W)	Constante característica (L)	Gradiente de la variable física (B)
Viscosidad	Momento lineal	Viscosidad η	Presión

VISCOSIDAD

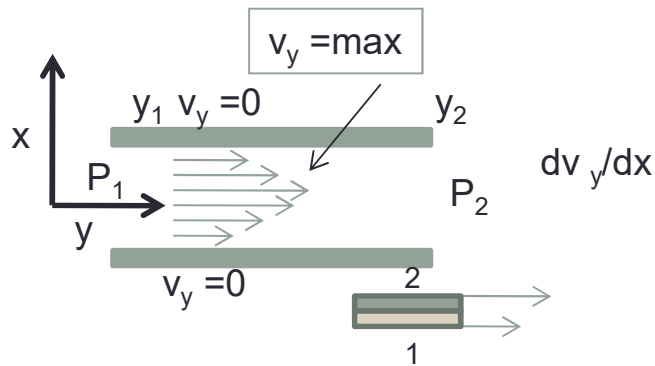
- Cuando un **FLUIDO** (gas o líquido) es sometido a **un gradiente de presión**:
 - **Fluye**, estableciendo una corriente de convección (por la diferente densidad).
 - Con mayor o menor facilidad en función de su viscosidad η .
 - En **capas con distintas velocidades**.



Flujo laminar



- v_y es máxima en el centro.
- v_y es NULA ($v_y = 0$) junto a las paredes (*condición de no deslizamiento*)
- Las capas adyacentes de fluido tienen velocidades diferentes.
 - **Se deslizan unas sobre otras**



- Cuando dos capas adyacentes se deslizan una sobre la otra:

- Cada una ejerce sobre la otra una **FUERZA DE FRICCIÓN F_y** que opone resistencia.

- Es esa fricción interna lo que da origen a la viscosidad.

- La capa 1, más lenta, ralentiza a la capa 2, que es más rápida.

- La capa 2 acelera a la capa 1.

- **F_y** , la fuerza de fricción, tiene lugar en la dirección del movimiento del fluido.

F_y es la fuerza que es necesario aplicar a las diferentes placas para mantener la velocidad constante

$$F_y = -\eta A \frac{dv_y}{dx}$$

Ley de NEWTON de la viscosidad

El signo (-) refleja que la fuerza viscosa se opone al movimiento del fluido más rápido

La constante de proporcionalidad es la **viscosidad η** , que caracteriza la resistencia de un fluido a fluir.

$$F_y = -\eta A \frac{dv_y}{dx}$$

- **Flujo laminar:** Se cumple la ley de Newton
Gases y mayoría de líquidos a velocidades de flujo no excesivamente altas.
- **Flujo turbulento:** No se cumple la ley de Newton

Fluido newtoniano: η es independiente de dv_y/dx (gases, muchos líquidos)

Fluido no newtoniano: η es dependiente de dv_y/dx (líquidos poliméricos, disoluciones coloidales)

Viscosidad η

- SI: **$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$** ($\equiv \text{N m}^{-2} \text{s} \equiv \text{Pa s}$)
 - cgs: **$\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$** ($\equiv \text{dina cm}^{-2} \text{s} \equiv \text{P}$ (poise))
- $1 \text{ P} = 0.1 \text{ kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$**
 $1 \text{ P} = 0.1 \text{ Pa s}$

- Los gases son mucho menos viscosos que los líquidos.

A mayores fuerzas intermoleculares, mayor η .

Dependencia de η con T y P:

- **GASES:** aumenta con T y es bastante independiente de P.

Gas ideal A: $\eta = \frac{1}{3} M \lambda \langle v \rangle [A]$

η independiente de P

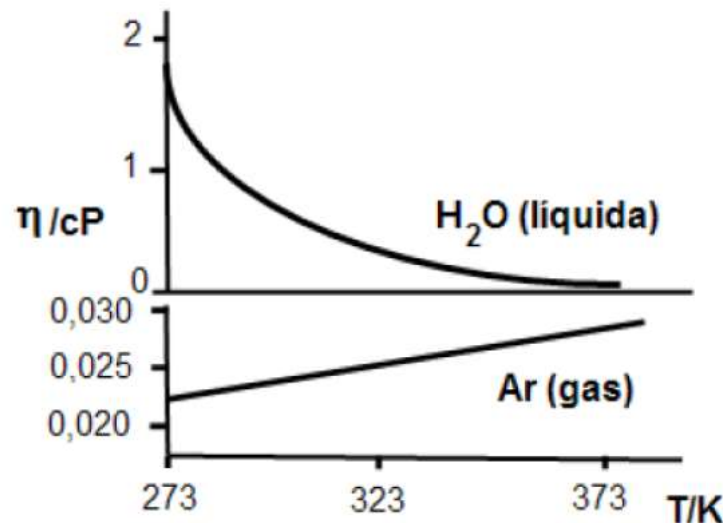
$$\langle v \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma P} \\ [A] \propto P \end{array} \right.$$

- **LÍQUIDOS:** aumenta con P y generalmente disminuye con T.

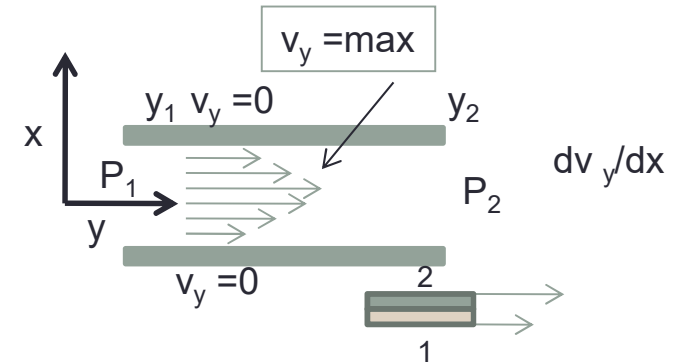
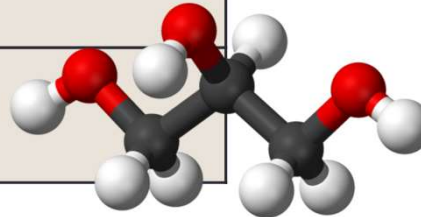
a mayor T, las fuerzas intermoleculares se vencen más fácilmente

Variación de la viscosidad η con la temperatura para Ar(g) y H₂O(l)



Viscosidades a 298 K y 1 atm, en cP

CH ₄	1.1 x 10 ⁻²
Acetona	0.31
Benceno	0.60
Agua	0.89
Etanol	1.08
Mercurio	1.53
Sangre	3-4
Glicerol (1,2,3 pronanotriol)	950



Transporte de momento lineal (en la dirección del movimiento)

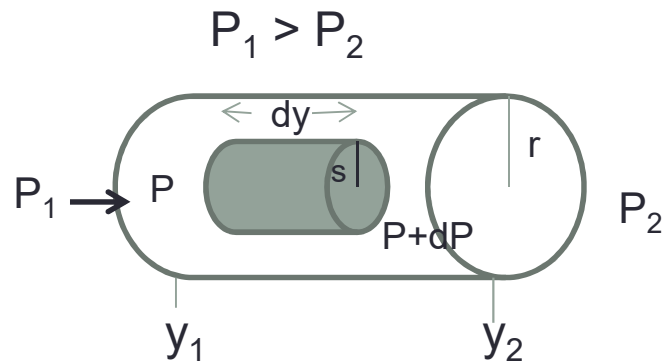
$$F_y = -\eta A \frac{dv_y}{dx}$$

$$F_y = ma_y = m \frac{dv_y}{dt} = \frac{d(mv_y)}{dt} = \frac{dp_y}{dt}$$

$$\frac{dp_y}{dt} = -\eta A \frac{dv_y}{dx}$$

Determinación del flujo laminar estacionario de un fluido newtoniano a través de una conducción cilíndrica

Velocidad de flujo de fluidos en un tubo capilar de radio conocido



Caída de presión constante: $\frac{dP}{dy} = cte = \frac{P_2 - P_1}{y_2 - y_1}$

régimen laminar

$v_y = \max(s, \text{radio del cilindro interior } r=0)$

$v_y = 0$ (condiciones de no deslizamiento) ($s=r$)

Ley de Poiseuille para líquidos

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{P_1 - P_2}{y_1 - y_2}$$

Caudal=volumen fluido/tiempo

Flujo laminar
Aumenta con
 η^{-1}, r^4

Demostración: Problema
15 12c Levine

Ley de Poiseuille para gas

$$\frac{dn}{dt} \approx \frac{\pi r^4}{16\eta RT} \frac{P_1^2 - P_2^2}{y_1 - y_2}$$

$n = n^0$ de moles

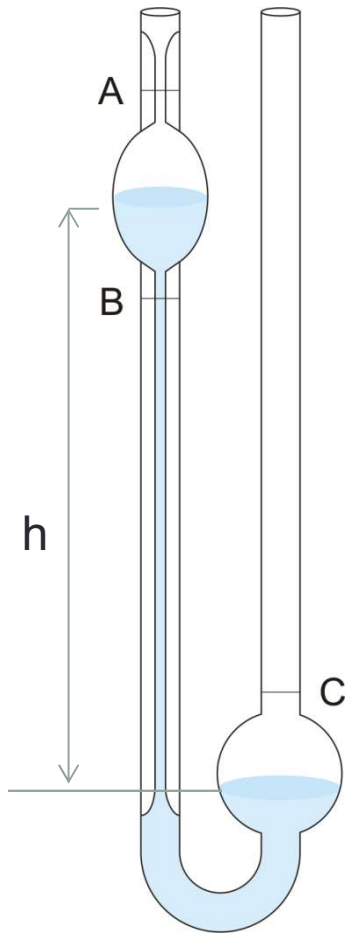
gas ideal

$$\frac{V}{t} \cong \frac{\pi r^4}{16\eta P_0} \frac{P_1^2 - P_2^2}{y_1 - y_2}$$

P_0 = presión a la que se mide el volumen del gas

Medida de la Viscosidad: Viscosímetro de OSTWALD

Se determina la viscosidad de un líquido, conocida la de otro (régimen estacionario)



t: **tiempo** que tarda en fluir un líquido por el capilar

V: **volumen** de líquido que fluye por el capilar fijo: entre **A y B**

gradiente de presiones $P_1 - P_2 = \rho g h$

Ley de Poiseuille

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{P_1 - P_2}{y_2 - y_1} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{\rho g h}{h}$$

$$t = \frac{8 V \eta}{\pi r^4 \rho g} \propto \frac{\eta}{\rho}$$

$$\frac{\eta_b}{\eta_a} = \frac{\rho_b t_b}{\rho_a t_a}$$

Si se conocen η_a y las densidades de a y b se determina η_b

Medida de la Viscosidad:

Velocidad de caída de una esfera en un líquido

- Una bola (r , ρ) cae por un fluido a v constante.

v es constante porque se equilibran las fuerzas:

- Hacia abajo:

- $F_g = m g$

- Hacia arriba:

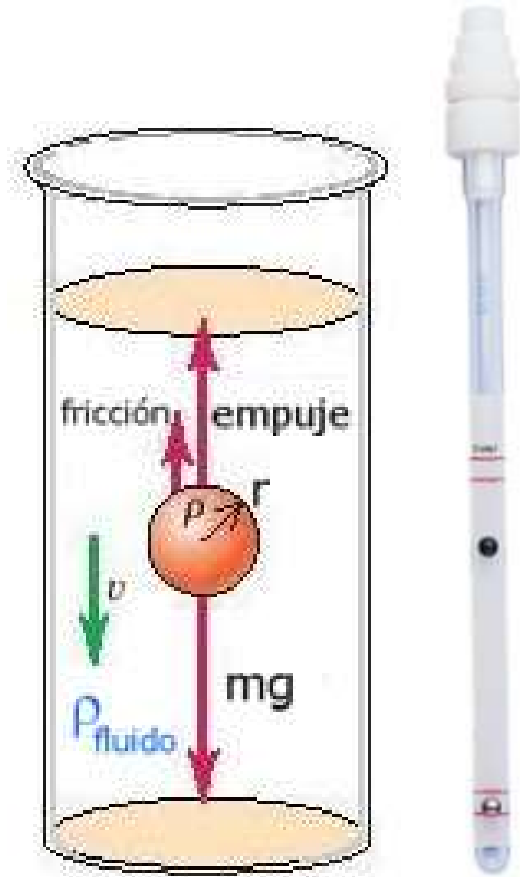
- Fricción, $F_f = f v = 6\pi\eta r v$ (ley de Stokes)

- Empuje, $F_e = m_{\text{fluido}} g$

$$F_f + F_g + F_e = 6\pi\eta r v - mg + m_{\text{fluido}}g = 0$$

$$6\pi\eta r v = (m - m_{\text{fluido}})g = (\rho - \rho_{\text{fluido}})g \frac{4}{3}\pi r^3$$

$$v = \frac{2(\rho - \rho_{\text{fluido}})gr^2}{9\eta}$$



Difusión

Difusión. Primera ley de Fick $\frac{1}{A} \frac{dn_j}{dt} = -D \frac{dc_j}{dx}$

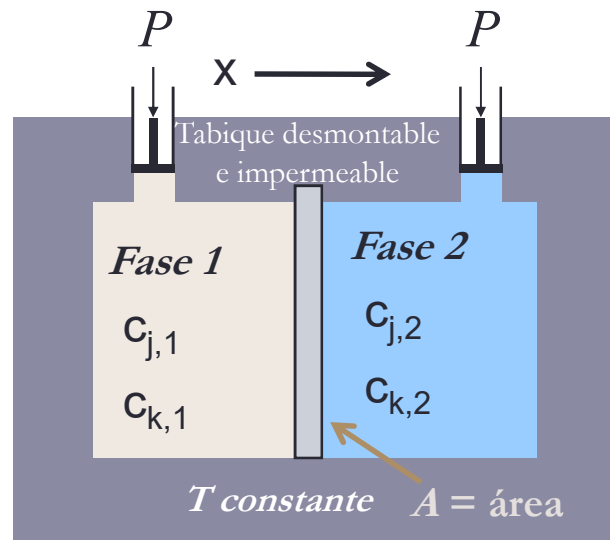
Coeficiente de difusión

Desplazamiento neto de moléculas que difunden

Teoría de la difusión en líquidos

Fenómeno de transporte	Propiedad física transportada (W)	Constante característica (L)	Gradiente de la variable física (B)
Difusión	Masa	Coeficiente de Difusión D	Concentración

Difusión: movimiento macroscópico de componentes de un sistema debido a diferencias de concentración



Difusión de las sustancias j y k contenidas en un tanque :

Al retirar el tabique: El movimiento al azar de todas las moléculas finalmente eliminará la diferencia de concentraciones

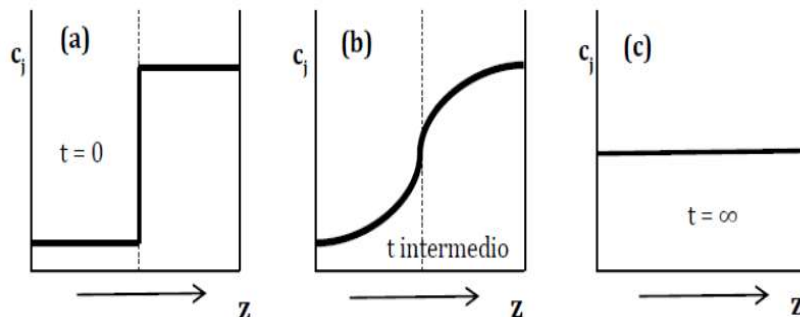
Se cumple

$$\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk} A \frac{dc_j}{dx}$$

$$\frac{dn_k}{dt} = -D_{kj} A \frac{dc_k}{dx}$$

Primera Ley de Fick: Ley fenomenológica

Evolución del perfil de concentración con el tiempo



dn_j/dt = veloc. de flujo de j , en mol/s , a través de un plano P perpendicular a x , superficie A

dc_j/dx = gradiente de concentración que atraviesa el plano

signo – flujo de componente hacia zonas donde la concentración es menor: $dn_j/dt < 0$ cuando $dc_j/dx > 0$

D_{jk} = coeficiente de difusión (mutuo) [área/tiempo: cm^2/s]. Depende del estado local del sistema: P , T , composición

D_{jk} = coeficiente de difusión **mutuo** [unidades área/tiempo: cm^2/s]. Depende del estado local del sistema: P , T , composición

- El orden de los subíndices se refiere a la difusión de j en k por lo que $D_{jk} \neq D_{kj}$
- Si $c_{j,1}$ y $c_{j,2}$ son **muy distintas**, D_{jk} varía mucho con la concentración: varía sustancialmente con x y t
- Si $c_{j,1}$ y $c_{j,2}$ son **similares**, la variación con la concentración puede despreciarse: se toma el valor correspondiente a la concentración promedio
- $D_{jk} = D_{kj}$ si los volúmenes mezclados son aditivos : $V_T \cong V_1 + V_2$ (gases o líquidos de composición muy parecida: concentraciones similares)
- Dada la relación entre el potencial químico y la concentración (cuando $a_j \cong c_j$)

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln c_j$$

$$\frac{d\mu_j}{dx_j} = \frac{RT}{c_j} \frac{dc_j}{dx}$$

$$\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk} A \frac{dc_j}{dx}$$

$$\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk} A \frac{c_j}{RT} \frac{d\mu_j}{dx}$$

• **Disoluciones líquidas diluidas** de un soluto **i** en un disolvente **B**:

- D_{iB}^{∞} es D_{iB} a dilución infinita.
- Muchas veces se simplifica la notación cuando se trabaja en un disolvente concreto (p.e. agua) y se dice D_i ($\equiv D_{iB}^{\infty}$).

D_{jj} Coeficiente de **autodifusión**

Gases y líquidos

valores típicos a 25°C y 1 atm

Gas (0 °C)	H ₂	O ₂	N ₂	HCl	CO ₂	C ₂ H ₆	Xe
$D_{jj}/(\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	1,5	0,19	0,15	0,12	0,10	0,09	0,05
Líquido (25 °C)	H ₂ O	C ₆ H ₆	Hg	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	
$10^5 D_{jj}/(\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	2,4	2,2	1,7	2,3	1,0	0,6	

Sólidos valores muy pequeños

Los coeficientes de difusión son del orden de 10^{-1} en gases, 10^{-5} en líquidos e inferiores a 10^{-15} en sólidos, en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

D_{jk} **Gases** . Varía ligeramente con la composición, aumenta con T, disminuye con P

Mezcla binaria	H ₂ -O ₂	He-Ar	O ₂ -N ₂	O ₂ -CO ₂	CO ₂ -CH ₄	CO-C ₂ H ₄
$D_{jk}/(\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	0,70	0,64	0,18	0,14	0,15	0,12

Gas ideal A: $D = \frac{1}{3} \lambda \langle v \rangle$ D disminuye al aumentar P $\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma P}$

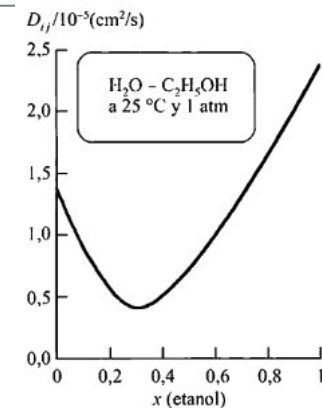
D aumenta al aumentar T $\langle v \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}$

Disoluciones líquidas: Varía fuertemente con la composición, aumenta con T

i	N ₂	LiBr	NaCl	<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	sacarosa	hemoglobina
$10^5 D_{i, \text{H}_2\text{O}}^\infty / (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	1,6	1,4	2,2	0,56	0,52	0,07

Sólidos: Valores muy pequeños. Varía fuertemente con la composición, aumenta con T

i -B	Bi-Pb	Sb-Ag	Al-Cu	Ni-Cu	Ni-Cu	Cu-Ni
Temperatura	20 °C	20 °C	20 °C	630 °C	1025 °C	1025 °C
$D_{iB}^\infty / (\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	10^{-16}	10^{-21}	10^{-30}	10^{-13}	10^{-9}	10^{-11}



Desplazamiento neto de moléculas que se difunden (T. cinética de gases)

- En un recorrido unidimensional: $\langle \mathbf{x}^2 \rangle \sim \mathbf{t}$ $\langle \mathbf{x}^2 \rangle^{1/2} \sim \mathbf{t}^{1/2}$

En 1905, Einstein demostró:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

Ecuación de Einstein-Smoluchowski

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2Dt} = x_{rms}$$

- $\mathbf{x}_{rms}$ es la **raíz del desplazamiento cuadrático medio**

- rms = root mean square

- $\mathbf{x}_{rms}$ nos indica, en **PROMEDIO**, el desplazamiento neto de una molécula en la dirección $\mathbf{x}$ al cabo de un tiempo $\mathbf{t}$.

$$\chi_{rms} = (\Delta x)_{rms} = \left\langle (\Delta x)^2 \right\rangle^{1/2} = (2 D t)^{1/2}$$

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

En 1min, una molécula de gas de 30g/mol recorre un total de 3×10^6 cm, en esas condiciones de T y P en su movimiento aleatorio, pero la raíz del desplazamiento cuadrático medio es de sólo 3 cm.

Aunque la difusión en líquidos es lenta, es rápida a escala celular: Ej:

$D_{proteina} = 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$;

Diametro célula 10^{-3} cm

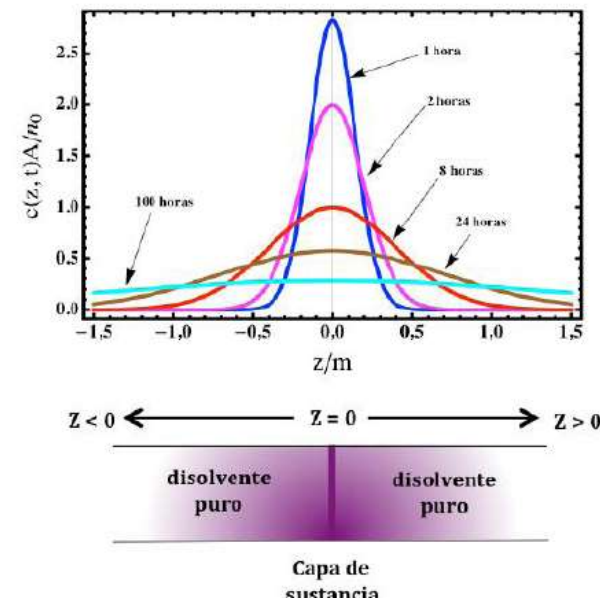
$t = 0.5 \text{ s}$

Ej: $t = 60 \text{ s}$, $T = 298 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$

	Gas	Líquido	Sólido
D /(cm ² s ⁻¹)	10 ⁻¹	10 ⁻⁵	10 ⁻²⁰
(Δx) _{rms} /cm	3	0.03	Menor que 1 Å

Hay distribución de valores

Difusión de sustancia desde una capa entre volúmenes iguales de disolvente



Desplazamiento neto de partículas coloidales en un líquido

Movimiento browniano

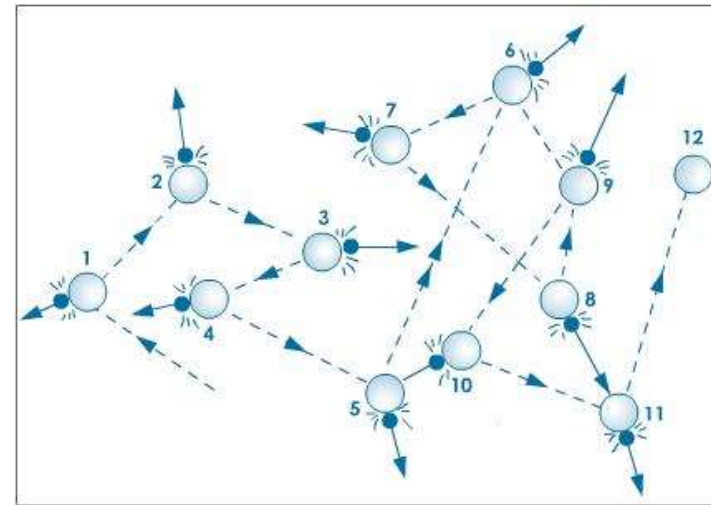
La difusión se origina por el movimiento térmico aleatorio de las moléculas (masa **m**) en un líquido de viscosidad η .

Se puede deducir la siguiente ecuación, válida para la difusión en general:

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

f [• Coeficiente de fricción.
• Cuantifica cómo la fuerza de fricción se opone al movimiento de las partículas:

$$F_{fr} = -f v$$



$$\langle x^2 \rangle = 2Dt$$

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

Aproximamos la macromolécula como una esfera de radio $r_i \gg r_{\text{disolvente}}$

• Es aplicable la ley de Stokes: $F_{fr} = -f v = -6\pi\eta r_i v$

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

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i}$$

Ley de Stokes-Einstein

Difusión en líquidos

$$r_i \gg r_{\text{disolvente}}$$

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i}$$

$$r_i \cong r_{\text{disolvente}}$$

$$D_i = \frac{k_B T}{4\pi\eta r_i}$$

Regla de Walden:

Si se supone que r_i no cambia en dos disolventes distintos, **A** y **B**:

$$\eta_A D_A = \eta_B D_B$$

Conducción Eléctrica

Conductividad eléctrica $\frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{d\phi}{dx}$

Conductividad eléctrica de disoluciones de electrolitos

Conductividad molar de electrolitos fuertes y débiles

Contribución de los iones individuales a la densidad de corriente:

Movilidad y conductividad eléctrica de los iones

Conductividad iónica molar

Fenómeno de transporte	Propiedad física transportada (W)	Constante característica (L)	Gradiente de la variable física (B)
Conducción eléctrica	Carga eléctrica	Conductividad eléctrica κ (σ)	Potencial eléctrico

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Movimiento de cargas eléctricas (electrones o iones) a través de un conductor.

- **Intensidad de la corriente eléctrica, I:**

- Velocidad del flujo de carga eléctrica a través del material conductor.

- Cantidad de carga eléctrica, **Q**, que pasa por **cualquier** sección transversal de conductor por unidad de tiempo.

$$I \equiv \frac{dQ}{dt}$$

$$\frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{d\phi}{dx}$$

$$i = \frac{I}{A} = \frac{dQ}{Adt}$$

i es la **densidad de corriente** (también **j**)
C m⁻² s⁻¹ ≡ A m⁻²

La **carga fluye** porque experimenta una **fuerza eléctrica**



debe haber un **campo eléctrico E** en un conductor que transporta corriente eléctrica
(que representa la fuerza por unidad de carga, **NC⁻¹**)

$$\begin{aligned} V &\equiv \\ \text{JC}^{-1} &\equiv \\ \text{N m C}^{-1} &\equiv \\ \text{Kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{C}^{-1} &\equiv \end{aligned}$$

$$E_x = -\frac{d\phi}{dx}$$

E es el **gradiente** negativo del **potencial eléctrico φ**

$$\text{Vm}^{-1} \equiv \text{NC}^{-1}$$

Ecuación de transporte:

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa A \frac{d\phi}{dx} \quad \Leftrightarrow \quad i = \kappa E_x$$

Conductividad, κ : capacidad de la sustancia para transportar carga eléctrica

Es el inverso de la resistividad, ρ

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

$$\kappa = f(T)$$

Unidades de κ : **$\text{AV}^{-1}\text{m}^{-1} \equiv \Omega^{-1}\text{m}^{-1} \equiv \text{S m}^{-1}$**

κ en muchas sustancias es independiente de la magnitud del campo eléctrico y la densidad de corriente. Se dice que el material obedece la **ley de Ohm**.

Metales y disoluciones de electrolitos si E no es muy alto y se alcanza el estado estacionario

Según se lleve a cabo el transporte de carga el material se clasifica como:

- Conductores metálicos o electrónicos, sin transporte de materia
- Conductores iónicos o electrolíticos, con transporte de materia

Conductividad: Si aplicamos una diferencia de potencial entre los extremos de un hilo metálico, se produce un paso de corriente, debido a la circulación de los electrones

$$V = I.R$$

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

Ley de Ohm

Conductores iónicos

$$R = \frac{1}{k} \frac{l}{A} = \rho \frac{l}{A}$$

l = longitud del conductor
A = sección del conductor

Conductividad específica

k = unidades $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$

Valores a 20°C y 1 atm

Material	κ / Sm^{-1}	
Cobre	6×10^7	Conductores
Sodio	1.92×10^7	
KCl (aq, 1 M)	9.8	
KCl (aq, 0.01 M)	0.12	
Silicio	1.6×10^{-5}	Semiconductor
Vidrio	10^{-10} a 10^{-14}	Aislantes
Cuarzo	1.3×10^{-18}	

Semiconductores y aislantes, en general, no obedecen la ley de Ohm.

Su conductividad aumenta al hacerlo $\Delta\phi$

Conductividad de disoluciones iónicas

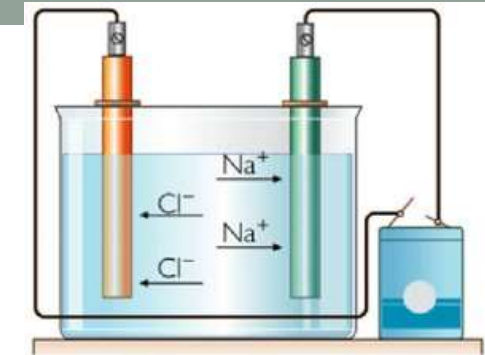
En una disolución iónica se introducen dos electrodos a través de los que se impone una diferencia de potencial:

- Transporte de carga a través de la disolución.
- Las cargas son IONES.
- El paso de corriente va acompañado de **transporte de materia**.

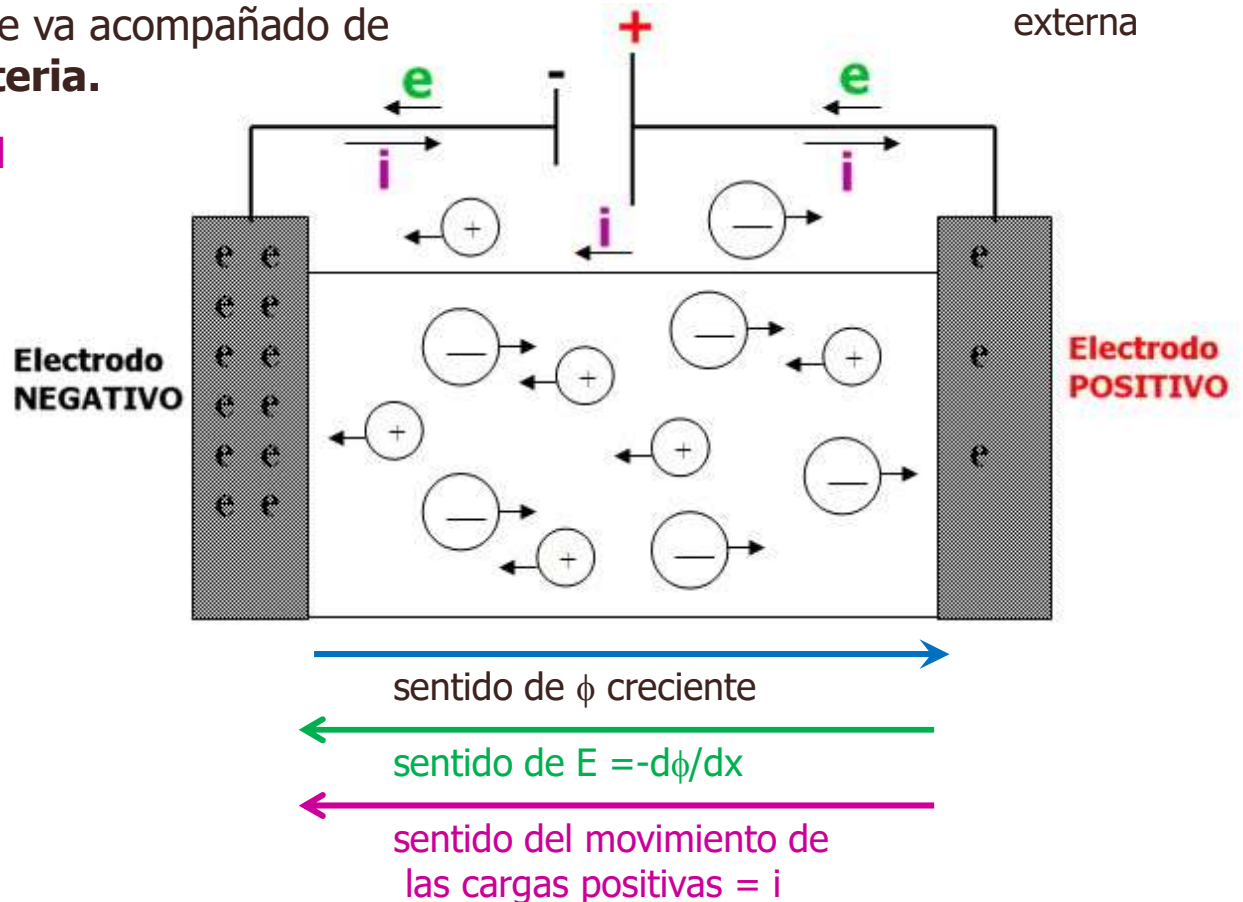
• MIGRACIÓN

i en la disolución se debe al movimiento tanto de **cationes** como de **aniones**.

Se mueven en sentidos opuestos pero, debido a sus respectivas cargas, contribuyen a i en el mismo sentido.



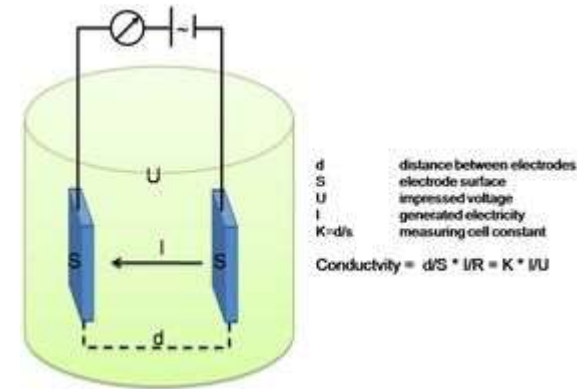
Fuente externa



Medida de la conductividad de disoluciones iónicas

- Células de conductividad.
 - 2 electrodos (Pt) rectangulares de área A y separados una distancia l fija.
- La celda se calibra con una muestra de κ_{ref} conocida (KCl)

$$\kappa = \frac{l}{RA}$$
$$\frac{l}{A} = \kappa_{\text{ref}} R_{\text{ref}} \quad \begin{array}{l} \text{se mide} \\ \text{se determina} \end{array}$$
$$\frac{l}{A} = K_{\text{celda}}$$



- Corriente alterna
- Se mide R

- Se introduce la disolución problema

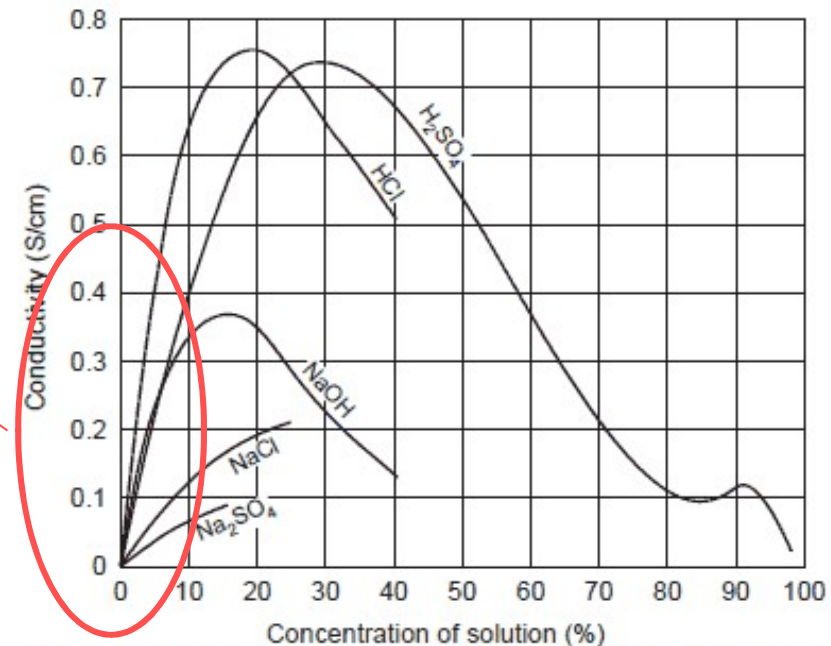
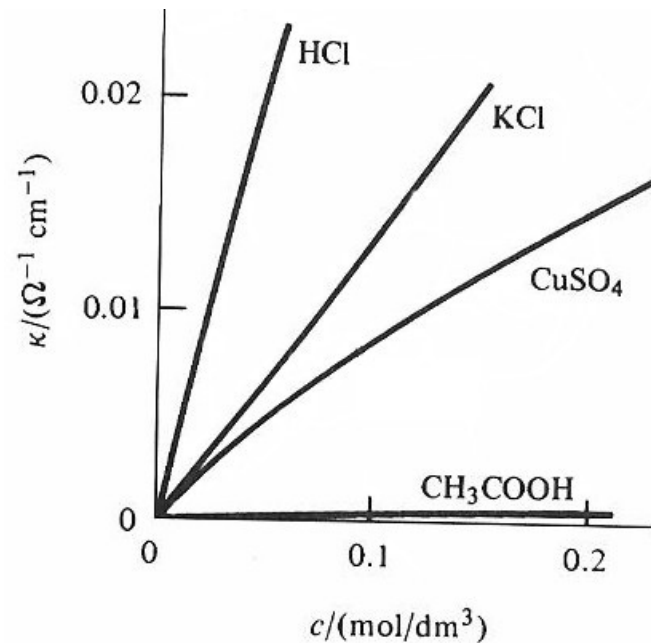
$$\kappa_{\text{problema}} = \frac{K_{\text{celda}}}{R_{\text{problema}}}$$

Habitualmente hay que restar κ del agua (disolvente), a no ser que sea muy pura, para calcular $\kappa_{\text{sustancia}}$

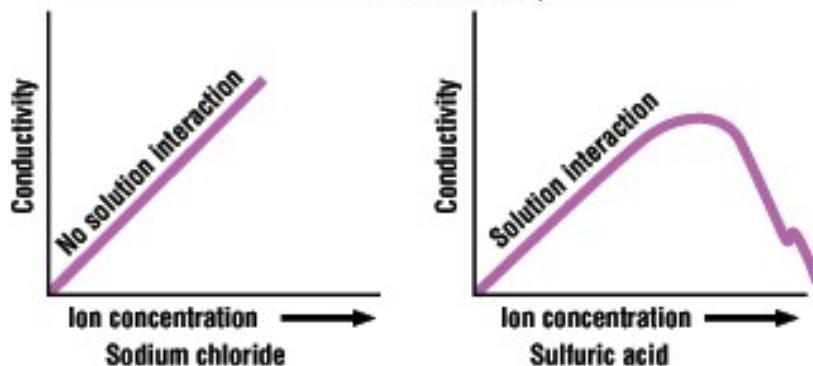


La conductividad κ de una disolución depende de la densidad de portadores de carga:

- Depende del número de iones por unidad de volumen.
- Aumenta con la concentración de electrolito si **C** no es demasiado elevada.



Relationship between Concentration of Solutions and Conductivity (at 18°C)



A **c** muy elevadas, κ puede llegar a disminuir, por formación de pares iónicos.

$$\Lambda_m = \frac{k}{c} = \text{conductividad molar (unidades Sm}^2 \text{ mol}^{-1}\text{)}$$

concentración
de la disolución

La **conductividad molar** expresa la capacidad de una cantidad dada de soluto (por unidad de volumen) para transportar carga eléctrica

La conductividad molar varía con la concentración

- ✓ el grado de disociación del electrolito
- ✓ las interacciones entre iones (pares iónicos a conc. altas)
- ✓ depende del disolvente

Electrolitos fuertes:

Disociación completa en sus iones

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - m\sqrt{c}$$

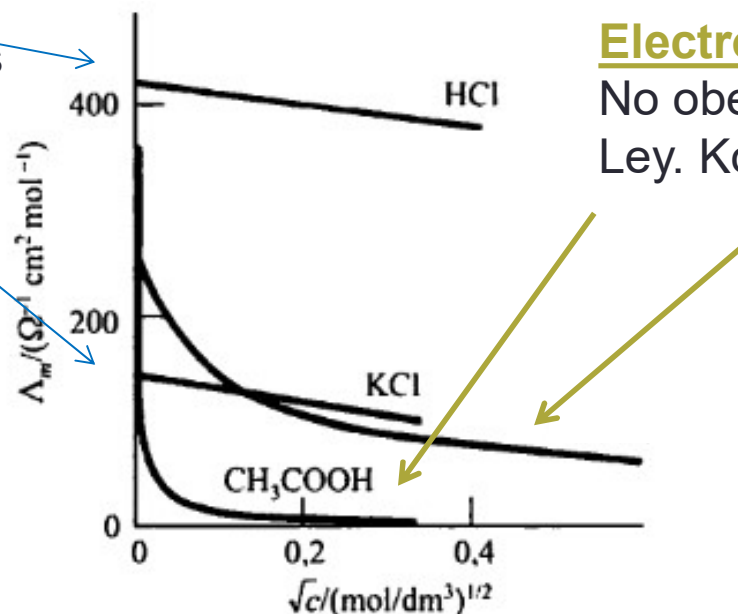
Ley de Kohlrausch

A dilución infinita.

Ley de migración independiente

$$\Lambda^\infty = \nu_+ \lambda_+^\infty + \nu_- \lambda_-^\infty$$

Dilución ∞ : No interacción entre iones



Electrolitos débiles

No obedecen la Ley. Kohlrausch

Λ_m^∞ puede expresarse como la suma de las contribuciones de los iones individuales:

Ley de migración independiente de los iones:

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



λ_+^∞ conductividad molar a dilución infinita de los cationes.

λ_-^∞ conductividad molar a dilución infinita de los aniones.

Los iones se comportan de manera independiente unos de otros en el límite de concentración cero

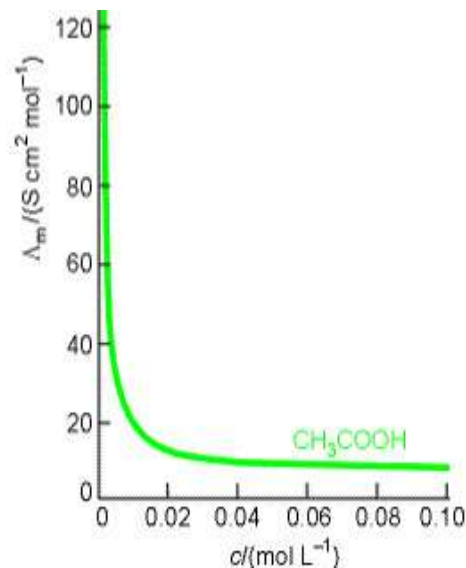
$\lambda_m^\infty / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	
Cu²⁺	107.2
SO₄²⁻	160.2
Ba²⁺	127.2
Cl⁻	76.35

$$\Lambda_m^\infty(\text{CuSO}_4) = 107.2 + 160.2 = 267.4 S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m^\infty(\text{BaCl}_2) = 127.2 + 2 \cdot 76.35 = 279.9 S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Para concentraciones $\neq 0$ la expresión matemática se mantiene, pero λ_+ y λ_- NO son independientes entre sí.

Electrolito débil: La conductividad dependerá del grado de ionización del electrolito (α)



α y Λ_m aumentan al disminuir la concentración.



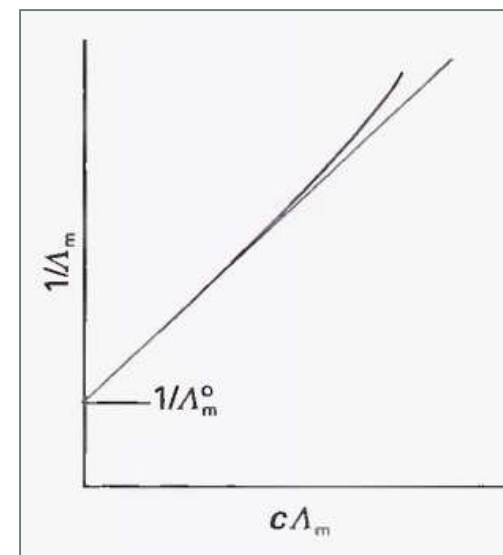
$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \alpha c, \quad c_{\text{A}^-} = \alpha c \quad c_{\text{HA}} = (1 - \alpha)c$$

$$K_a = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1 - \alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

$$(1 - \alpha) = \frac{c\alpha^2}{K_a}; \text{ Divido por } \alpha$$

$\Lambda_m = \alpha \Lambda'_m$
si c es pequeña $\Lambda'_m \cong \Lambda_m^\infty$

$$\frac{1}{\alpha} - 1 = \frac{c\alpha}{K_a} \quad \alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$$



$$\frac{\Lambda_m^\infty}{\Lambda_m} = 1 + \frac{c}{K_a} \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty}$$

Ley de dilución de Ostwald

$$\frac{1}{\Lambda_m} \text{ lineal con } c\Lambda_m, \text{ ordenada en el origen } \frac{1}{\Lambda_m^\infty}$$

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^\infty} + \frac{c}{K_a} \frac{\Lambda_m}{(\Lambda_m^\infty)^2}$$

$$\Lambda_{\text{NaAc}}^\infty + \Lambda_{\text{HCl}}^\infty - \Lambda_{\text{NaCl}}^\infty = (\lambda_{\text{Na}}^\infty + \lambda_{\text{Ac}^-}^\infty) + (\lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty) - (\lambda_{\text{Na}^+}^\infty + \lambda_{\text{Cl}^-}^\infty) = (\lambda_{\text{H}^+}^\infty + \lambda_{\text{Ac}^-}^\infty) = \Lambda_{\text{HAc}}^\infty$$

Contribución de los iones individuales a la corriente eléctrica: Velocidades y movilidades iónicas

Iones que se mueven por efecto de un campo eléctrico E_x :

- **Fuerza eléctrica** sobre los cationes: $F_+ = z_+ e E_x$ (los acelera hacia electrodo -)
- Fuerza eléctrica sobre los aniones: $F_- = z_- e E_x$ (los acelera hacia electrodo +)

Además, sobre los iones actúan:

- Fuerza de **fricción** que se opone a su movimiento. $F_{fr} = -f v = -6\pi\eta r_i v$
- **Interacciones** de tipo eléctrico **entre** los propios **iones**.

$z_+ e$ es la carga de cada catión; $z_- e$ es la carga de cada anión

Pasado un periodo de inducción, cada ion adquiere una **velocidad constante**, llamada de conducción o **de arrastre** (v_j).

u_j es la velocidad que adquiere el ion j por unidad de campo eléctrico

$$v_j = u_j E_x \rightarrow$$

$$u_j = \frac{v_j}{E_x}$$

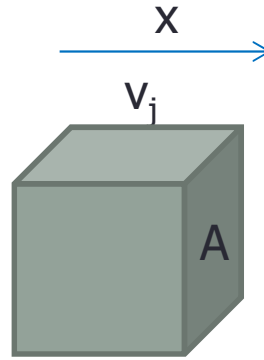
u_j es la **movilidad** del ion j
($m^2 V^{-1} s^{-1}$)

Estas cantidades se suelen considerar siempre en valor absoluto, de manera que **las movilidades son positivas**.

¿i en función de v y u?

$$\frac{dQ}{A dt} \propto \frac{dn_j}{A dt} = c_j v_j$$

Los iones son especies cargadas; cada mol lleva una carga $z_j F$



Si v_j es la distancia que recorre una partícula en la unidad de tiempo

• $v_j A$ es el volumen de disolución que atraviesa el ión en la unidad de tiempo,

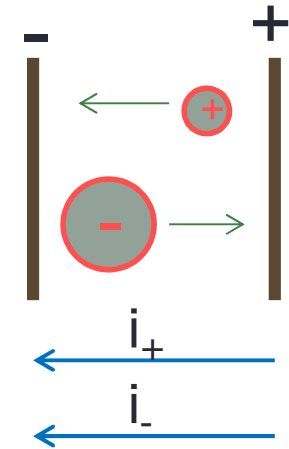
• el nº de partículas en ese volumen $n_j = c_j v_j A t$ partículas j.

$$i_j = z_j F c_j v_j$$

v_j es una cantidad positiva

$$\begin{cases} i_+ = z_+ F c_+ v_+ \\ i_- = |z_-| F c_- v_- \end{cases}$$

$$i = i_+ + i_-$$



En general, para una disolución con varios tipos de iones:

$$i = \sum_j i_j = \sum_j |z_j| F c_j v_j$$

$$v_j = u_j E_x$$

$$i = \sum_j i_j = \sum_j |z_j| F c_j u_j E_x \quad i = \kappa E_x$$

Contribución de cada ion a la conductividad

$$\kappa = \sum_j |z_j| F c_j u_j = \sum_j \kappa_j$$

¿ λ en función de u ?

$$\kappa_j = |z_j| F c_j u_j \xrightarrow{\quad} \lambda_j = |z_j| F u_j$$

$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \rightarrow \lambda_j = \frac{\kappa_j}{c_j}$

Igual que λ_j , u_j depende de la concentración:

- A mayor c , mayores interacciones entre iones, y menor u_j :

c (KCl) (M) 1atm, 298 K	0	0.01	0.10	0.20	1.0
$10^5 u(K^+)$ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	(76.2)	71.8	65.5	62.9	56.6
$10^5 u(Cl^-)$ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	(79.1)	74.6	68.2	65.6	59.3

extrapolaciones

u_j también depende de cuáles sean los otros iones presentes en la disolución:

	$10^5 u(Cl^-)$ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
NaCl (aq) 0.20M	65.1
KCl(aq) 0.20 M	65.6

En el límite de dilución infinita, las interacciones entre iones son nulas:

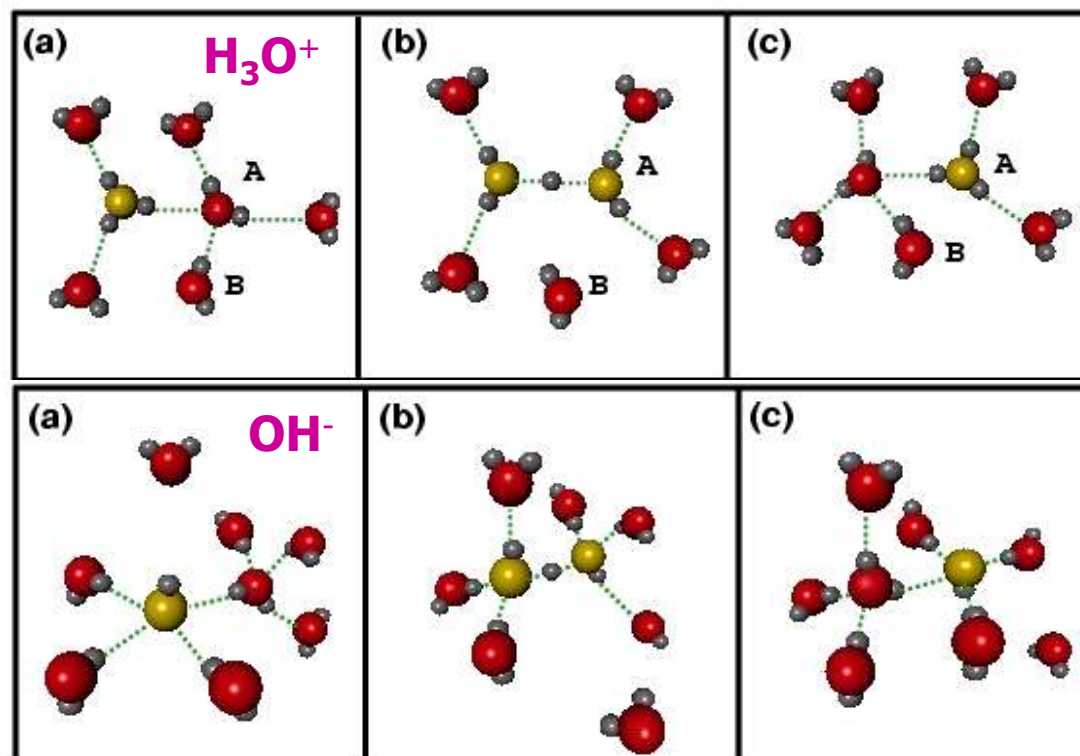
• u_j máxima: u_j^∞

• No depende de cuáles sean los otros iones presentes en la disolución.

Ion 1atm, 298 K	H_3O^+	Li^+	Na^+	Mg^{2+}	OH^-	Cl^-	Br^-	NO_3^-
$10^5 u^\infty (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	363	40.2	51.9	55.0	206	79.1	81.0	74.0

H_3O^+ y OH^- tienen valores anormalmente altos:

Mecanismos especiales de migración, "salto", que actúan junto con el movimiento normal a través del disolvente.



Estimación teórica de u_j^∞

Fuerzas que actúan sobre un ion a **dilución infinita**:

- Fuerza **eléctrica**: $\mathbf{F}_j = z_j e \mathbf{E}_x$
- Fuerza de **fricción**: $\mathbf{F}_{fr,j} = -\mathbf{f}_j \mathbf{v}_j^\infty$
- Interacciones de tipo eléctrico entre los propios iones: no existen, ya que es dilución infinita.

Cuando $\mathbf{v}_j^\infty = \text{cte}$: $z_j e \mathbf{E}_x = \mathbf{f}_j \mathbf{v}_j^\infty$

$$v_j^\infty = \frac{z_j e E_x}{f_j} \xrightarrow[\substack{\mathbf{u}_j^\infty \\ \text{siempre} \\ \text{positiva}}]{\text{Ley de Stokes}} u_j^\infty = \frac{|z_j| e}{f_j} \xrightarrow[f_j \cong 6\pi\eta r_j]{\text{Ley de Stokes}} u_j^\infty \cong \frac{|z_j| e}{6\pi\eta r_j}$$

- r_j Corresponde al radio efectivo del ion en la disolución, o **radio hidrodinámico**.

Tiene en cuenta todas las moléculas de disolvente que lleva consigo cuando se desplaza a través de la disolución.

- La ecuación no es aplicable a H_3O^+ ni a OH^- .
- A mayor $r_j \rightarrow$ menor $u_j^\infty \rightarrow$ menor conductividad.
- En general, u_j^∞ son menores para los cationes, a pesar de que su radio iónico suele ser menor. Están más fuertemente hidratados, por lo que su radio hidrodinámico es mayor que el de los aniones.

Relaciones entre D , u y λ

- El proceso de difusión surge debido al movimiento al azar de las moléculas (o iones).
- La migración resulta por el movimiento de iones sometidos a un campo eléctrico.
 - La migración no anula el proceso difusivo al azar, sino que ambos se superponen.
 - El movimiento de los iones no es en línea recta según el campo eléctrico, sino que es un movimiento al azar con una dirección preferencial.

Ambos procesos están relacionados. Einstein dedujo:

$$D_j = \frac{u_j k_B T}{|z_j| e} = \frac{u_j RT}{|z_j| F}$$

Relación de Einstein

$$\downarrow \lambda_j = |z_j| F u_j$$

$$D_j = \frac{RT}{F^2 z_j^2} \lambda_j$$

Ecuación de Nernst-Einstein