

# QUÍMICA FÍSICA II

---

Curso 2018-19

**Nieves Menéndez González**

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

**Cartagena99**

# 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,

**Cartagena99**

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# QUÍMICA FÍSICA II

---

## Tema 1- Fenómenos de Transporte

**Cartagena99**

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# Contenido

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

**Cartagena99**

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

### **Sistemas que no están en Equilibrio:**

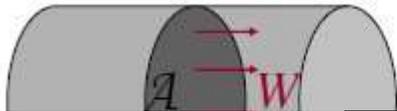
- Ciertas especies químicas reaccionan para producir otras especies:
  - Estudio de las **velocidades y mecanismos de reacción.**

- **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

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

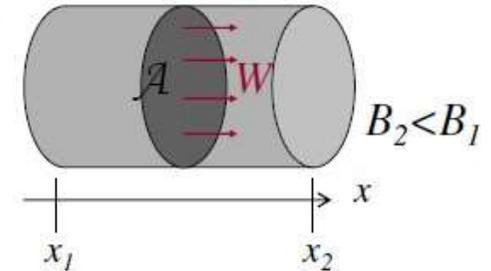
---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

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

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 $\frac{1}{A} \frac{dn_j}{dt} = -D \frac{dc_j}{dx}$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# 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)
------------------------	-----------------------------------	------------------------------	-------------------------------------



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

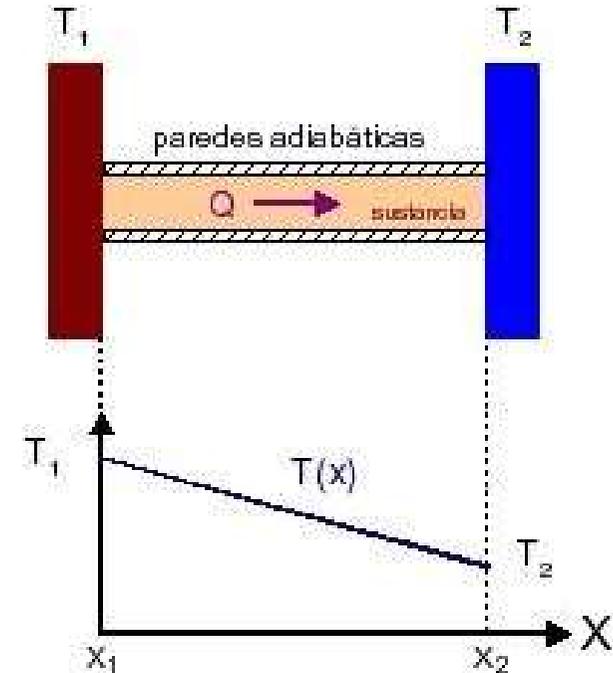
## CONDUCCIÓN TÉRMICA

- 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 ( $q/dt=cte$ ) :

$$dT/dx$$



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



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

$$\frac{q}{Adt}$$

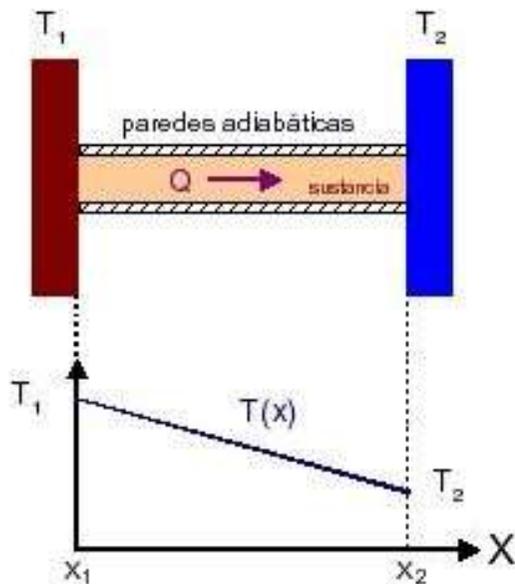
“Flujo de calor” (por unidad de área)  
Energía calorífica que atraviesa una unidad de área perpendicular a X en la unidad de tiempo  
**J m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>**

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



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)	25	125	225
$k$ (W/mK)			

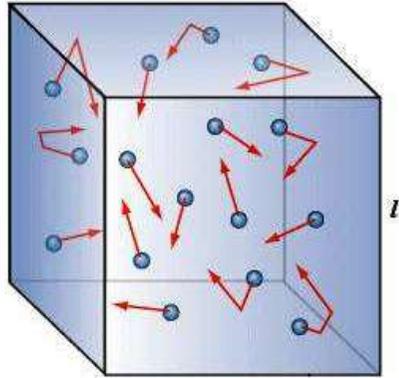
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

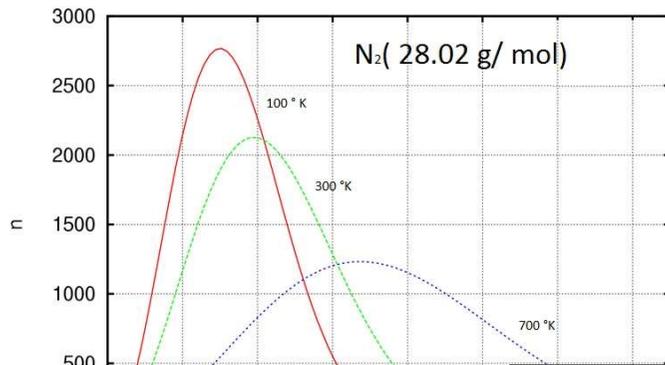
## Teoría cinética de los gases



- 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**

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

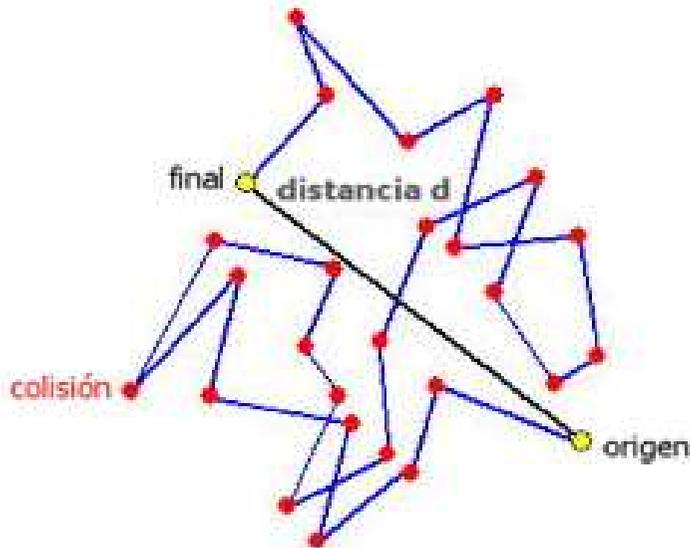
Cartagena99

## Desplazamiento neto de las moléculas en el gas

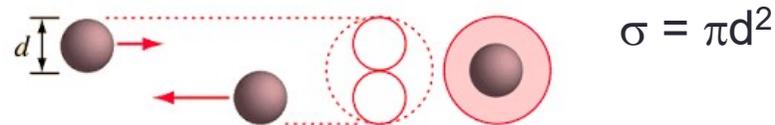
Se mueven con bastante libertad a velocidades muy altas, pero la mezcla de gases no es instantánea. Las moléculas chocan continuamente unas con otras. A **P** ordinaria, una molécula recorre solo una distancia muy corta antes de chocar con otra

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

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



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



movimiento Browniano

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

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

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

$\kappa$  independiente de P

$\kappa$  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).



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

- **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)

<b>Metales</b>	
Plata	420
Cobre	390
Oro	310
Aluminio	209
Acero	45

<b>Líquidos</b>	
Agua	0.602 293K
Acetona	0.176 303K
Etanol	0.182 293K
Glicerina	0.195 293K
CCl <sub>4</sub>	0.11 293K

<b>Gases</b>	
Aire	0.024 273 K
He	0.138 293 K
H <sub>2</sub>	0.172 293 K
N <sub>2</sub>	0.0234 293 K
O <sub>2</sub>	0.0238 293 K

<b>Otros materiales</b>							
Arcilla	1.30	Cemento Portland	0.03	Ladrillo	0.7	Vidrio	0.9-1.4

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

# 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

Propiedad física

Constante

Gradiente de la

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

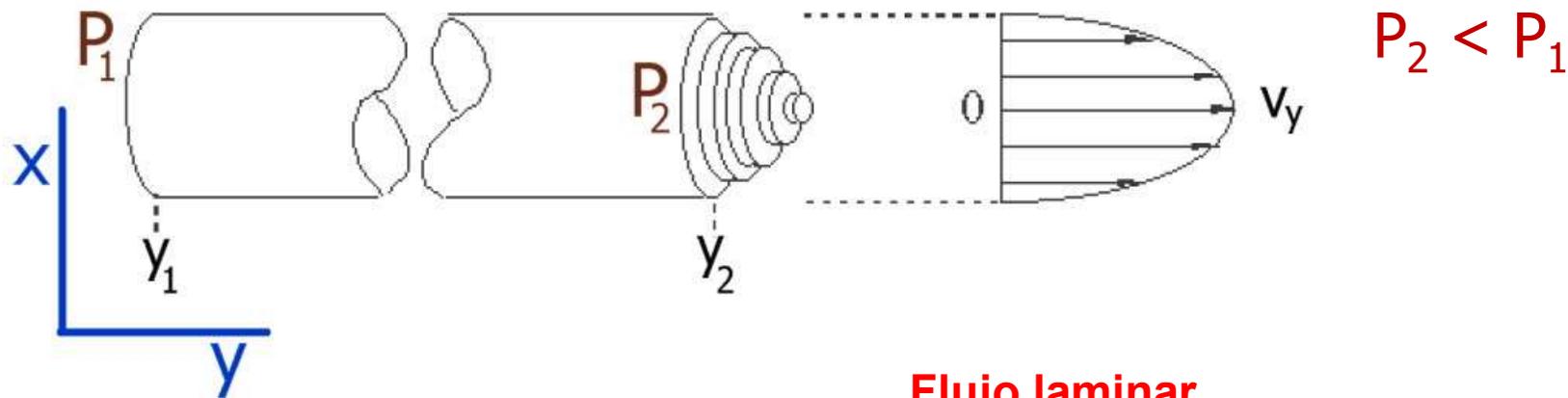
---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

## 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  $\eta$ .
    - En **capas con distintas velocidades**.



superficie de contacto entre capas,  
de área  $A$   **$A$  NO es el área transversal**  
capa 2

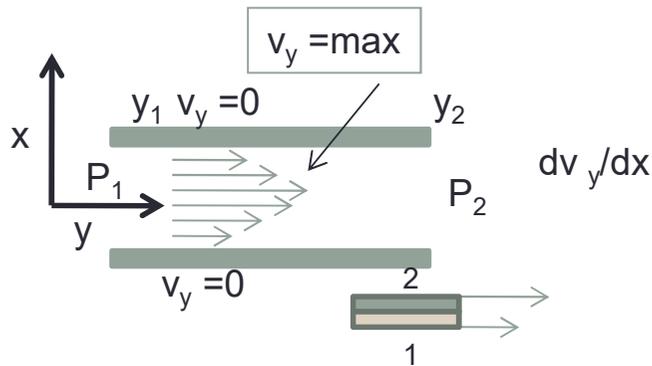
### Flujo laminar

- $v_y$  es máxima en el centro.
- $v_y$  es NULA ( $v_y = 0$ ) junto a las paredes  
(condición de no deslizamiento)

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



• 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

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

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

- **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:**  $\eta$  es independiente de  $dv_y/dx$  (gases, muchos líquidos)

**Fluido no newtoniano:**  $\eta$  es dependiente de  $dv_y/dx$  (líquidos poliméricos, disoluciones coloidales)

### Viscosidad $\eta$

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

**Dependencia de  $\eta$  con T y P:**

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

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

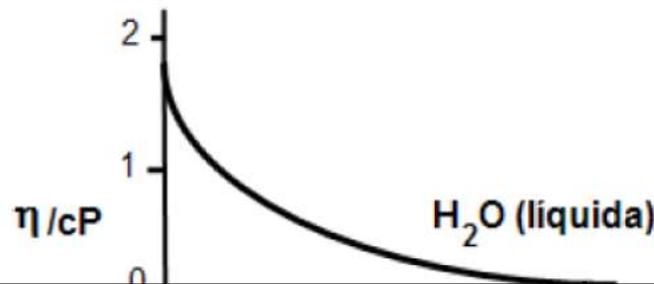
$\eta$  independiente de P

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

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

- **LÍQUIDOS:** aumenta con **P** y generalmente disminuye con **T**.  
a mayor T, las fuerzas intermoleculares se vencen más fácilmente

Variación de la viscosidad  $\eta$  con la temperatura para Ar(g) y H<sub>2</sub>O(l)



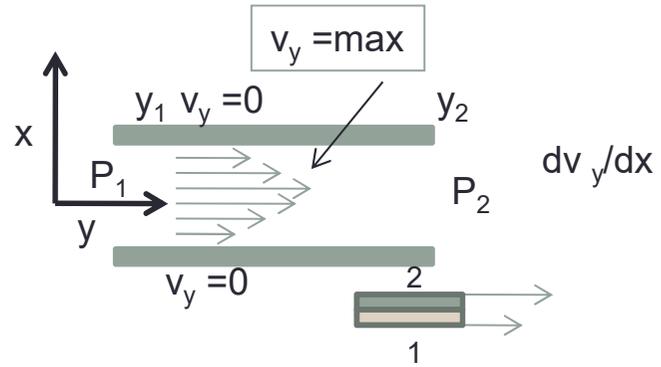
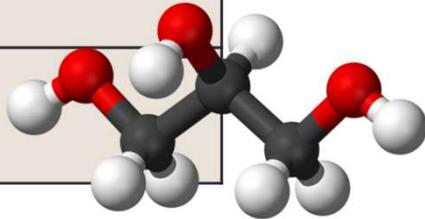
CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

Viscosidades a 298 K y 1 atm, en cP	
CH <sub>4</sub>	1.1 x 10 <sup>-2</sup>
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)

$$F_v = -\eta A \frac{dv_y}{dy}$$

$$dp_y = \eta \frac{dv_y}{dy}$$



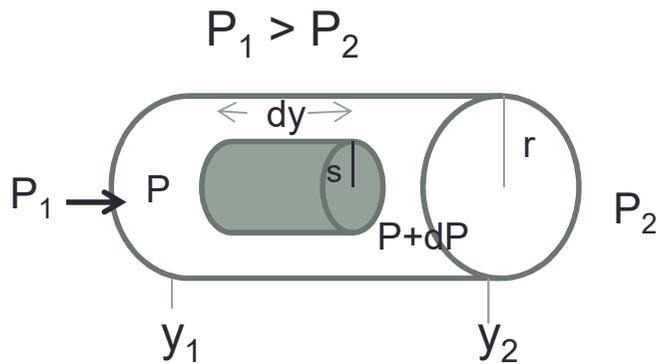
CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

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, radio del cilindro interior  $r=0$ )  
 $v_y = 0$  (condiciones de no deslizamiento) ( $s=r$ )

**Ley de Poiseuille para líquidos**

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

**Ley de Poiseuille para gas**

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

$n = n^\circ$  de moles

gas ideal

Flujo laminar

**CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE**  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

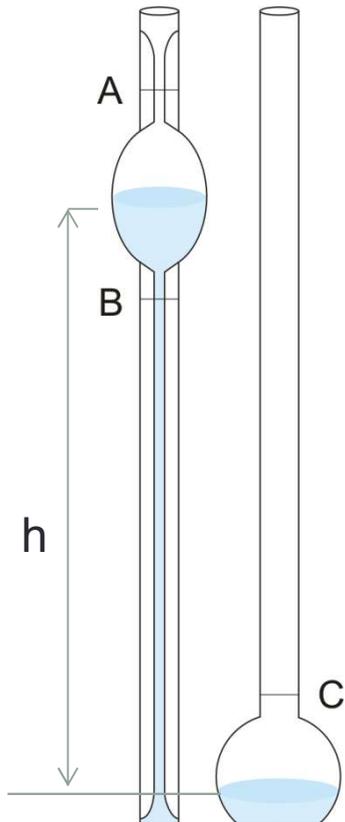
---

**ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS**  
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



## 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

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

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

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

## Medida de la Viscosidad:

### Velocidad de caída de una esfera en un líquido

- Una bola ( $r$ ,  $\rho$ ) cae por un fluido a  $v$  constante.

$v$  es constante porque se equilibran las fuerzas:

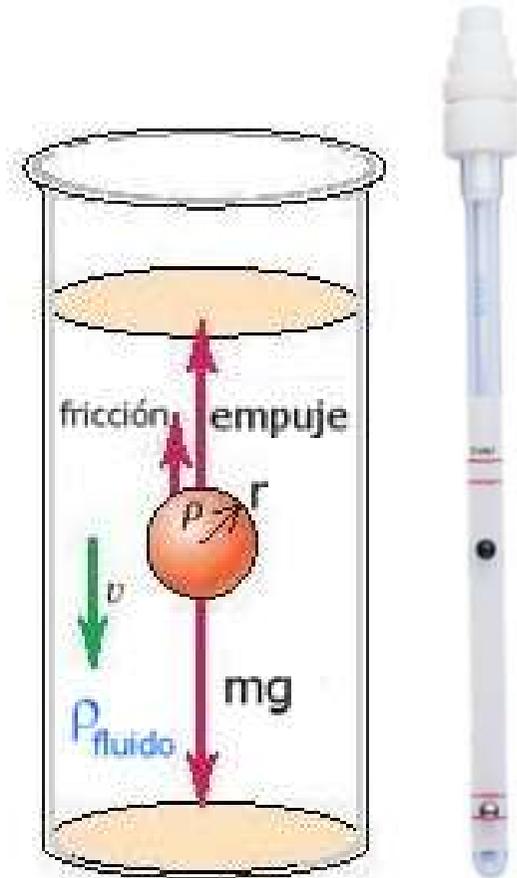
- Hacia abajo:

- $F_g = m g$

- Hacia arriba:

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

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



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

$$2(\rho - \rho_{\text{fluido}})gr^2$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

# 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
------------------------	-----------------------------------	------------------------------	---------------------------------

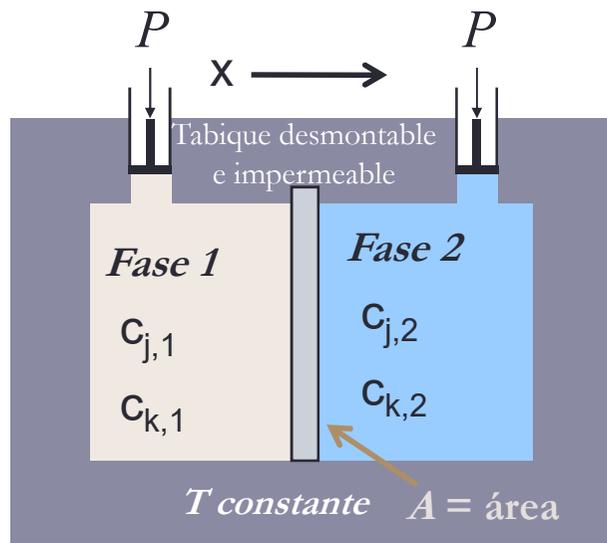
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



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



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

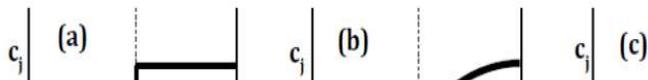
Al retirar el tabique: El movimiento al azar de todas las moléculas finalmente eliminará la diferencia de concentraciones

Se cumple

$$\frac{dn_j}{dt} = -D_{jk} A \frac{dc_j}{dx} \quad \frac{dn_k}{dt} = -D_{kj} A \frac{dc_k}{dx}$$

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

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

$D_{jk}$  = 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  $a_j \cong c_j$ )

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

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

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

$$dn_j = -c_j du_j$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

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

- $D_{iB}^\infty$  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 <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	HCl	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	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 <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Hg	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	
$10^5 D_{jj}/(\text{cm}^2 \text{s}^{-1})$	2,4	2,2	1,7	2,3	1,0	0,6	

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

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

$D_{i,j}/10^{-5}(\text{cm}^2/\text{s})$

2,5

2,0

H<sub>2</sub>O - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH  
a 25 °C y 1 atm

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

x (etanol)

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

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

En 1905, Einstein demostró:

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

### Ecuación de Einstein-Smoluchowski

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

- $x_{rms}$  es la **raíz del desplazamiento cuadrático medio**

- rms = root mean square

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



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

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

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

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

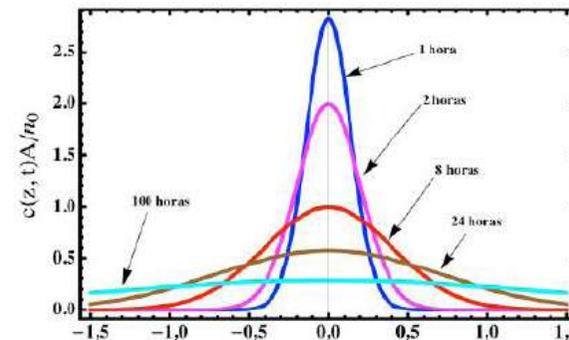
Aunque la difusión en líquidos es lenta, es rápida a escala celular: Ej:

D<sub>proteína</sub> =  $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Ej: t = 60 s , T= 298 K , P = 1atm			
	Gas	Líquido	Sólido
D /(cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-20</sup>
(Δx) <sub>rms</sub> /cm	3	0.03	Menor que 1 Å

## Hay distribución de valores

Difusión de sustancia desde una capa entre volúmenes iguales de disolvente



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

sustancia

Cartagena99

## Desplazamiento neto de partículas coloidales en un líquido

### Movimiento browniano

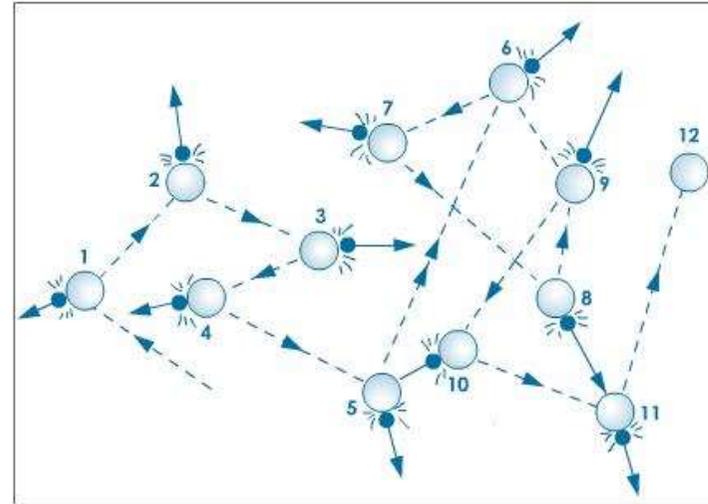
La difusión se origina por el movimiento térmico aleatorio de las moléculas (masa **m**) en un líquido de viscosidad  $\eta$ .

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:

$$F_{fr} = -fv$$



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

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

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

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

## 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**:

$$\eta_A D_A = \eta_B D_B$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

# 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

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

## 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.

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

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

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

$i$  es la **densidad de corriente** (también  $j$ )  
 $C m^{-2} s^{-1} \equiv A m^{-2}$

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,  $NC^{-1}$ )

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

**Ecuación de transporte:**

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

Conductividad,  $\kappa$ : capacidad de la sustancia para transportar carga eléctrica

Es el inverso de la resistividad,  $\rho$

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

$$\kappa = f(T)$$

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

$\kappa$  en muchas sustancias es independiente de la magnitud del campo eléctrico y

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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

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

Valores a 20°C y 1 atm

Material	$\kappa / \text{Sm}^{-1}$	
Cobre	$6 \times 10^7$	Conductores
Sodio	$1.92 \times 10^7$	
KCl (aq, 1 M)	9.8	
KCl (aq, 0.01 M)	0.12	
Silicio	$1.6 \times 10^{-5}$	Semiconductor
Vidrio	$10^{-10}$ a $10^{-14}$	Aislantes

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

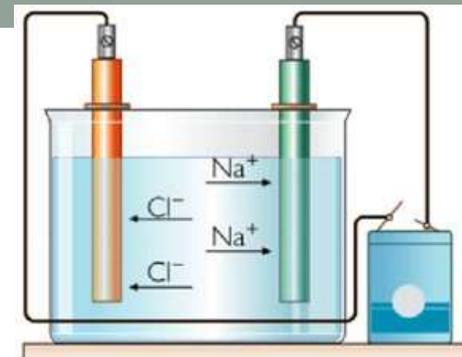
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

## 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**.

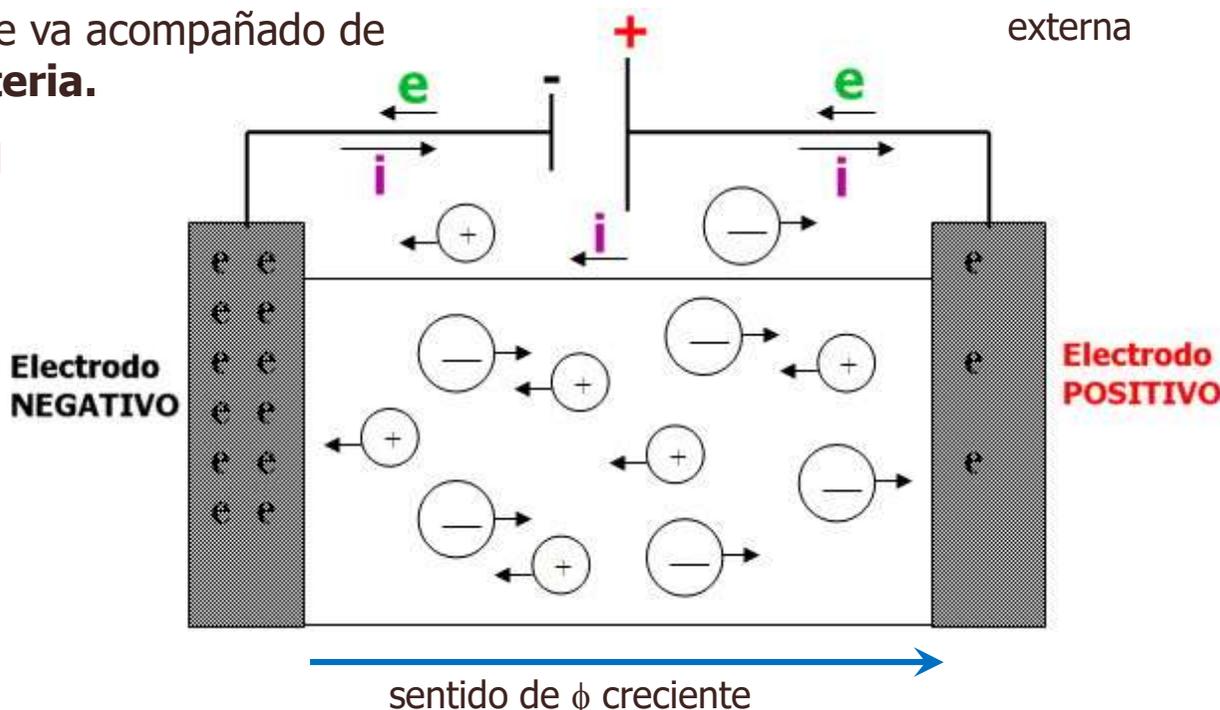


Fuente externa

### • 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



CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

## Medida de la conductividad de disoluciones iónicas

- Células de conductividad.
  - 2 electrodos (Pt) rectangulares de área A y separados una distancia  $l$  fija.

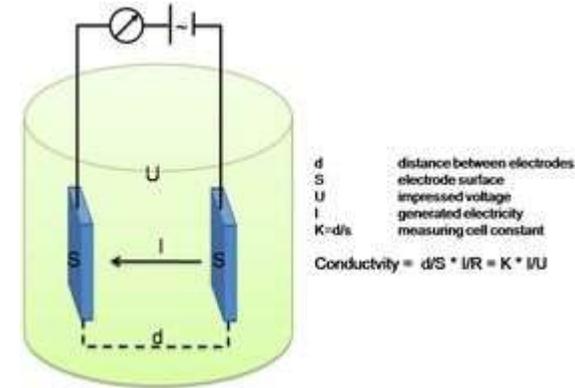
- La celda se calibra con una muestra de  $\kappa_{ref}$  conocida (KCl)

$$\kappa = \frac{l}{RA}$$

$$\frac{l}{A} = \kappa_{ref} R_{ref}$$

se mide
se determina

$$\frac{l}{A} = K_{celda}$$



- Corriente alterna
- Se mide R

- Se introduce la disolución problema

$$\kappa_{problema} = \frac{K_{celda}}{R}$$



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

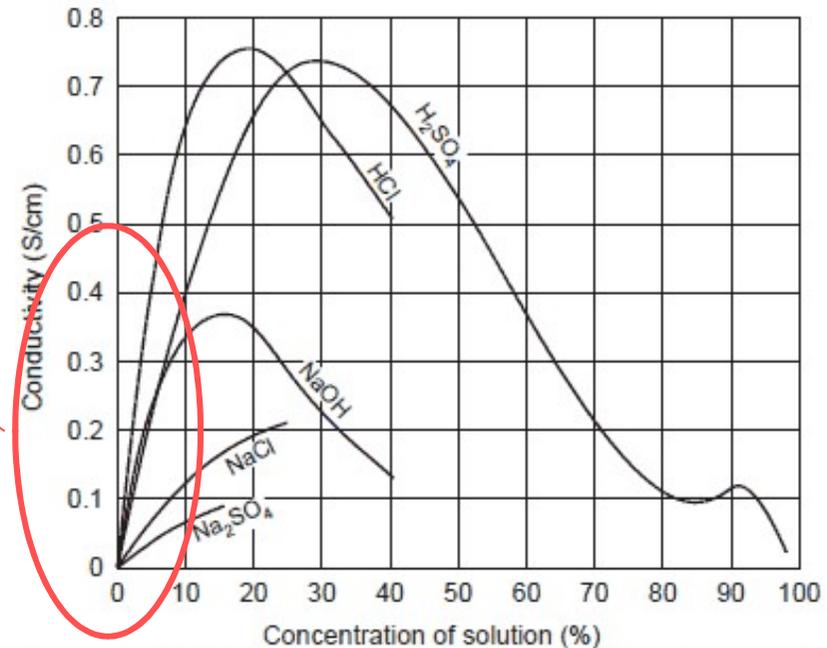
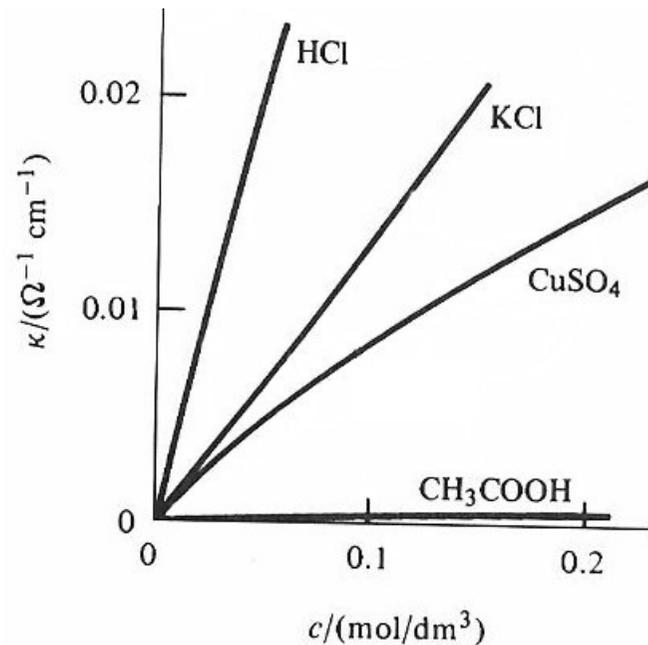
---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

La conductividad  $\kappa$  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)

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

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

concentración de la disolución

La **conductividad molar** expresa la capacidad de un 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:

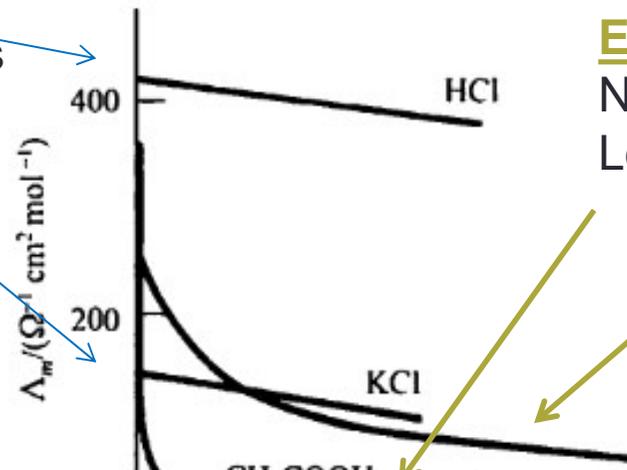
Disociación completa en sus iones

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

**Ley de Kohlrausch**

A dilución infinita.

Ley de migración independiente



### Electrolitos débiles

No obedecen la Ley. Kohlrausch

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

$\Lambda_m^\infty$  puede expresarse como la suma de las contribuciones de los iones individuales:

### Ley de migración independiente de los iones:

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



$\lambda_+^\infty$  conductividad molar a dilución infinita de los cationes.

$\lambda_-^\infty$  conductividad molar a dilución infinita de los aniones.

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

$\lambda_m^\infty / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	107.2
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	160.2
<b>Ba<sup>2+</sup></b>	127.2
<b>Cl<sup>-</sup></b>	76.35

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

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

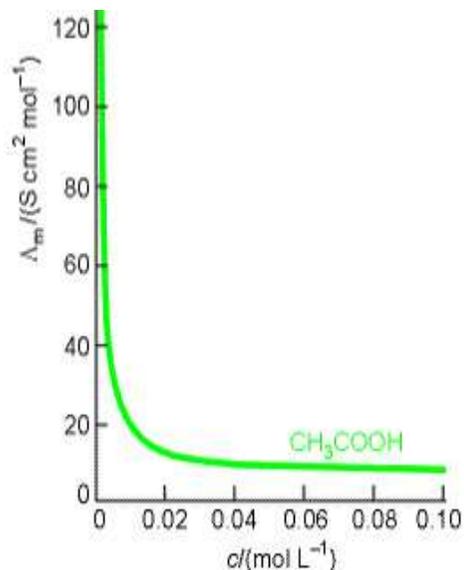
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

**Electrolito débil:** La conductividad dependerá del grado de ionización del electrolito ( $\alpha$ )



$\alpha$  y  $\Lambda_m$  aumentan al disminuir la concentración.

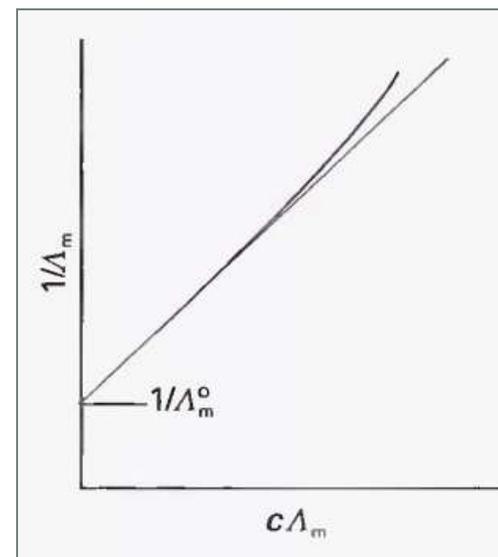


$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \alpha c, \quad c_{\text{A}^-} = \alpha c \quad c_{\text{HA}} = (1 - \alpha)c$$

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

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

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



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

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

$$\Lambda_m = \alpha \Lambda'_m$$

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

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

## 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.  $F_{fr} = -fv = -6\pi\eta r_i v$
- **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

$$v_j = u_j E_x \rightarrow u_j = \frac{v_j}{E_x} \quad u_j \text{ es la } \mathbf{movilidad} \text{ del ion } j \quad (m^2 V^{-1} s^{-1})$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

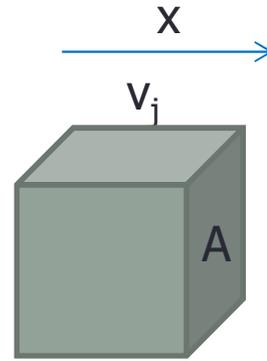
Cartagena99

¿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

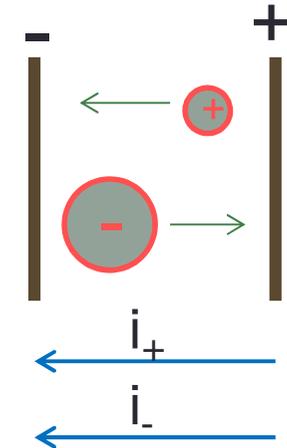
•  $v_j A$  es el volumen de disolución que atraviesa el ión en la unidad de tiempo,

• 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

$$\left\{ \begin{array}{l} i_+ = z_+ F c_+ v_+ \\ i_- = |z_-| F c_- v_- \end{array} \right. \quad i = i_+ + i_-$$



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

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

Contribución de cada ion a la conductividad

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



¿λ en función de u?

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

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

$$\lambda_j = \frac{\kappa_j}{c_j}$$

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

Igual que λ<sub>j</sub>, u<sub>j</sub> depende de la concentración:

- A mayor c, mayores interacciones entre iones, y menor u<sub>j</sub>:

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

extrapolaciones

u<sub>j</sub> también depende de cuáles sean los otros iones presentes en la disolución:

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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

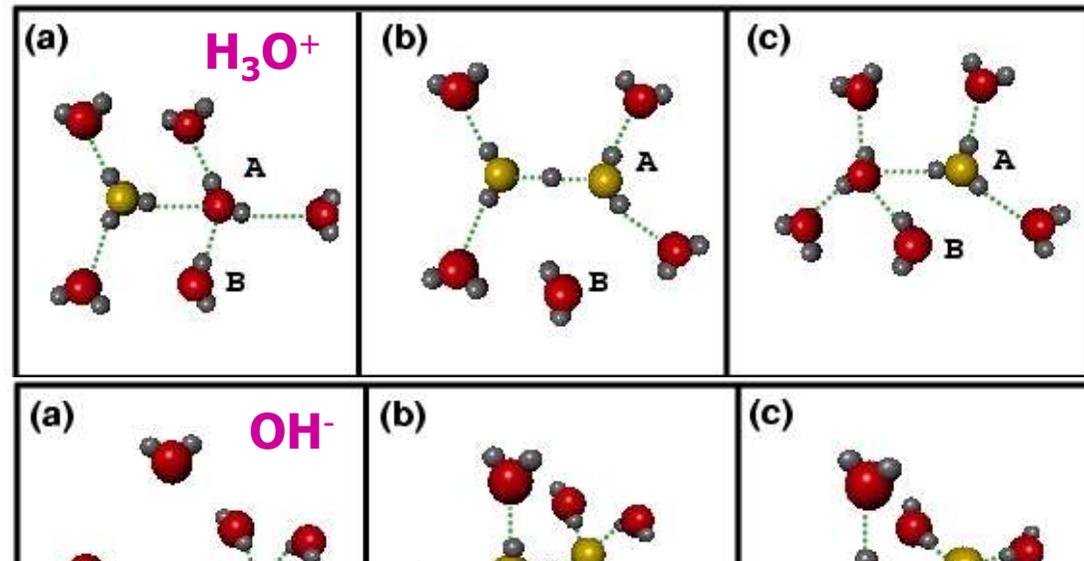
•  $u_j$  máxima:  $u_j^\infty$

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

Ion 1atm, 298 K	$\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{OH}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$
$10^5 u^\infty$ ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	<b>363</b>	40.2	51.9	55.0	<b>206</b>	79.1	81.0	74.0

$\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{OH}^-$  tienen valores anormalmente altos:

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



CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

## Estimación teórica de $u_j^\infty$

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

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

- $r_j$  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  $\text{H}_3\text{O}^+$  ni a  $\text{OH}^-$ .
- A mayor  $r_i \rightarrow$  menor  $u_i^\infty \rightarrow$  menor conductividad.

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

## Relaciones entre $D$ , $u$ y $\lambda$

- 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

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

$RT$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70