

Capítulo

11

**Fenómenos de
transporte**

11.1 TRANSPORTE DE MASA: DIFUSIÓN

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

11.4 Solución: El coeficiente de difusión es

$$D_{\text{He}} = \frac{1}{3} v_{\text{med}} \lambda_{\text{He}}$$

siendo la velocidad media

$$v_{\text{med}}^{\text{He}} = \left(\frac{8RT}{\pi M_{\text{He}}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8 \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{\pi \cdot 0.004 \text{ kg mol}^{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} = 1255.93 \text{ m s}^{-1}$$

y el recorrido libre medio

$$\lambda_{\text{He}} = \left(\frac{RT}{P N_A \sqrt{2} \sigma_{\text{He}}} \right) = \frac{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{101325 \text{ Pa} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \sqrt{2} \cdot 2.1 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2} = 7.97 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

obtenemos

$$D = \frac{1}{3} \cdot 1255.93 \text{ m s}^{-1} \cdot 7.97 \cdot 10^{-8} \text{ m} = 3.33 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

11.5 Solución: De la definición de flujo deducimos que $\frac{dn}{dt} = J_x A$, siendo A la sección considerada. Como $J_x = -D \frac{dn}{dx}$, tenemos $\frac{dn}{dt} = -DA \frac{dn}{dx}$.

11.6 Solución: En el caso de un gas podemos considerar la sección eficaz aproximadamente igual a

$$\pi d^2 = \pi (3.2 \cdot 10^{-10})^2 \text{ m} = 3.216 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$$

El coeficiente de difusión es

$$D_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{3} v_{\text{med}} \lambda_{\text{H}_2\text{O}}$$

siendo la velocidad media

$$v_{\text{med}}^{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{8RT}{\pi M_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8 \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 398 \text{ K}}{\pi \cdot 0.018 \text{ kg mol}^{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} = 684.21 \text{ m s}^{-1}$$

y el recorrido libre medio

$$\lambda_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{RT}{P N_A \sqrt{2} \sigma_{\text{H}_2\text{O}}} \right) = \frac{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 398 \text{ K}}{101325 \text{ Pa} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \sqrt{2} \cdot 3.216 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2} = 1.192 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

Por tanto, coeficiente de difusión:

$$D = \frac{1}{3} \cdot 684.21 \text{ m s}^{-1} \cdot 1.192 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 2.71 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

11.7 Solución: A partir de la definición de coeficiente de difusión tenemos

$$\frac{D_{c1}}{D_{c2}} = \frac{\frac{1}{3} v_{\text{med},c1} \lambda_{c1}}{\frac{1}{3} v_{\text{med},c2} \lambda_{c2}} = \frac{\left(\frac{8RT}{\pi M_{c1}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{RT}{P N_A \sqrt{2} \sigma_{c1}} \right)}{\left(\frac{8RT}{\pi M_{c2}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{RT}{P N_A \sqrt{2} \sigma_{c2}} \right)} = \left(\frac{M_{c2}}{M_{c1}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\sigma_{c2}}{\sigma_{c1}}$$

y, por tanto,

$$\frac{\sigma_{c1}}{\sigma_{c2}} = \frac{D_{c2}}{D_{c1}} \left(\frac{M_{c2}}{M_{c1}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

11.8 Solución: En la Figura 11.3 se representan gráficamente las curvas correspondientes a la variación espacial de la densidad en número de partículas para los tiempos $t = 500, 1000$ y 5000 s, con máximos de partida en orden decreciente, respectivamente, observándose que al aumentar el tiempo, aumenta la probabilidad de encontrar partículas a distancias cada vez mayores con respecto a la posición inicial.

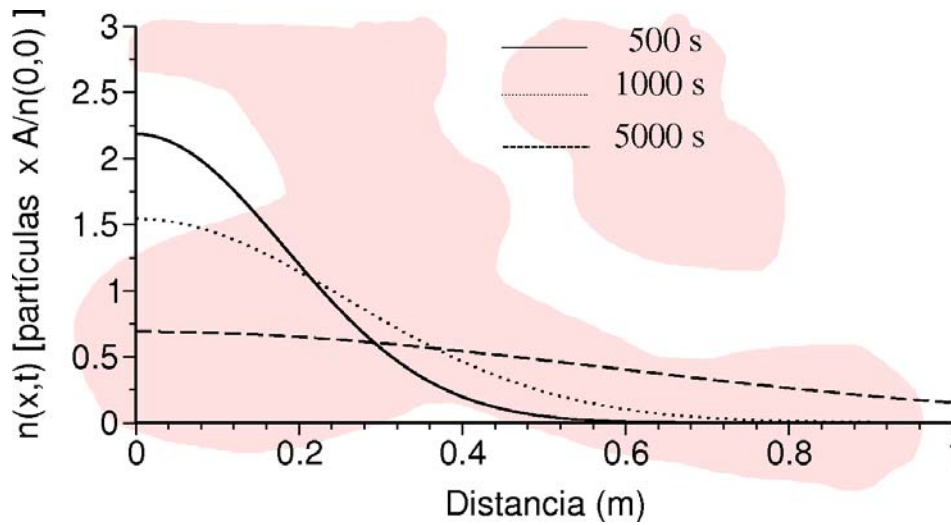


Figura 11.3 Variación espacial de la densidad en número de partículas.

11.9 Solución: La definición de raíz cuadrática media

$$\begin{aligned} x_{\text{rms}} &= \langle x^2 \rangle^{1/2} = \left\{ \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 n(x, t) dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} n(x, t) dx} \right\}^{1/2} \\ &= \left\{ \frac{A}{n(0, 0)} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 n(x, t) dx \right\}^{1/2} \\ &= \left\{ \frac{A}{n(0, 0)} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \frac{n(0, 0)}{2A(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx \right\}^{1/2} \\ &= \left\{ \frac{1}{2(\pi Dt)^{\frac{1}{2}}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{4Dt}} dx \right\}^{1/2} \\ &= \sqrt{2Dt} \end{aligned}$$

Para el He con $D = 3.3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $t = 500, 1000$ y 5000 s tenemos:

$$x_{\text{rms}}(500) = \sqrt{2 \cdot 3.3 \cdot 10^{-5} \cdot 500} = 0.182 \text{ m},$$

$$x_{\text{rms}}(1000) = 0.256 \text{ m}$$

$$x_{\text{rms}}(5000) = 0.577 \text{ m}$$

Suponiendo que x_{rms} es igual en las tres direcciones:

$$r_{\text{rms}} = \sqrt{x_{\text{rms}}^2 + y_{\text{rms}}^2 + z_{\text{rms}}^2} = \sqrt{3x_{\text{rms}}^2} = \sqrt{6Dt}$$

11.10 Solución: Si las descripciones son equivalentes, podemos igualar las ecuaciones, de forma que

$$-\frac{x'^2}{2\Delta} = \frac{x^2}{4Dt}$$

El número de pasos totales viene dado por el cociente entre el tiempo total empleado y el tiempo que corresponde a cada paso, $\Delta = \frac{t}{\tau}$. Las dos variables de posición (x y x') están relacionadas por el factor que representa la distancia media que recorre una partícula entre dos colisiones $\bar{x} = \frac{x}{x'}$, que se puede aproximar por el diámetro molecular para partículas en disolución. Por tanto,

$$D = \frac{\bar{x}^2}{2\tau}$$

11.11 Solución: A partir de la ecuación deducida en el problema anterior, tenemos

$$D = \frac{\bar{x}^2}{2\tau} = \frac{\lambda^2}{2 \left(\frac{\lambda}{v_{\text{med}}} \right)} = \frac{1}{2} \lambda v_{\text{med}}$$

11.12 Solución: Como

$$D = \frac{\bar{x}^2}{2\tau}$$

tenemos

$$\tau_{\text{benceno}} = \frac{\bar{x}_{\text{benceno}}^2}{2D_{\text{benceno}}} = \frac{(0.3 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2}{2 \cdot (2.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})} = 2.0 \cdot 10^{-11} \text{ s}$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} \bar{x}_{\text{metanol}} &= \sqrt{2 \cdot \tau_{\text{benceno}} D_{\text{metanol}}} = \sqrt{2 \cdot 2.0 \cdot 10^{-11} \text{ s} \cdot 2.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} = 3.0 \cdot 10^{-10} \\ &= 0.3 \text{ nm} \end{aligned}$$

11.13 Solución: Identificando la distancia recorrida con la raíz del desplazamiento cuadrático medio, tenemos

$$t = \frac{\bar{x}^2}{2D} = \frac{(40 \cdot 10^{-2})^2 \text{ m}}{2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} = 8 \cdot 10^7 \text{ s} = 2 \text{ años } 6 \text{ meses } 11 \text{ días } 3 \text{ horas } 50 \text{ min y } 24 \text{ s}$$

La experiencia personal es que el tiempo que requiere este proceso es muy pequeño, de unos segundos como mucho. La difusión no es el proceso que controla la mezcla de gases y son los procesos de convección, mucho más eficaces, los que pueden justificar la discrepancia.

11.14 Solución: Tomemos como tiempo de referencia 1 minuto. La velocidad media de una partícula gaseosa,

regida por la ley de distribución de Maxwell, es

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8 \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{\pi \cdot 0.0320 \text{ kg}} \right)^{\frac{1}{2}} = 444 \text{ m s}^{-1}$$

Por tanto, en 1 min recorre una distancia

$$d = 444 \text{ m s}^{-1} \cdot 60 \text{ s} = 2.6 \cdot 10^4 \text{ m}$$

En cambio, la raíz del desplazamiento cuadrático medio viene dada por

$$\bar{x} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \cdot 60 \text{ s}} = 3.46 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

el desplazamiento es incomparablemente menor.

11.15 Solución: $t = \frac{\bar{x}^2}{2D} = \frac{(1 \cdot 10^{-2})^2 \text{ m}}{2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} = 5 \cdot 10^4 \text{ s} = \frac{5 \cdot 10^4 \text{ s}}{60 \frac{\text{s}}{\text{min}}} = 833.33 \text{ min} \equiv 13.88 \text{ h}.$

11.16 Solución: La distancia recorrida tomada como la raíz del desplazamiento cuadrático medio permite determinar el tiempo a partir de: $t = \frac{\bar{x}^2}{2D} = \frac{(1 \cdot 10^{-5})^2 \text{ m}}{2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} = 0.5 \text{ s}.$ El tiempo invertido en un paso del paseo al azar viene dado por: $\tau = \frac{\bar{x}^2}{2D}$ donde ahora consideramos \bar{x} como el diámetro molecular. Por tanto, $\tau = \frac{(10^{-9} \text{ m})^2}{2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} = 0.5 \cdot 10^{-9} \text{ s},$ por tanto es del orden del ns.

11.2 TRANSPORTE DE ENERGÍA: CONDUCCIÓN TÉRMICA

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

11.18 Solución: La conductividad térmica es

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{C_V}{N_A} v_{\text{med}} n \lambda$$

$$\frac{C_V}{N_A} = \frac{3}{2} k = 1.07 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

donde la velocidad media viene dada por

$$v_{\text{med}} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8 \cdot 8.3145 \cdot 298}{\pi \cdot 4 \cdot 10^{-3}} \right) = 1255.93 \text{ m s}^{-1}$$

la densidad de partículas por

$$n = \frac{\text{número de moléculas}}{V} = \frac{N_A P}{RT} = \frac{6.023 \cdot 10^{23} \cdot 101325 \text{ J m}^{-3}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 2.4630 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

y el recorrido libre medio por

$$\lambda = \frac{RT}{PN_A} \frac{1}{\sqrt{2}\sigma}$$

Tomamos como sección eficaz la sección circular para el diámetro de esferas rígidas

$$\sigma = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 = \pi \left(\frac{2.2 \cdot 10^{-10}}{2} \right)^2 = 3.80 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

De forma que el recorrido libre medio viene dado por

$$\lambda = \frac{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{101325 \text{ J m}^{-3} \cdot 6.023 \cdot 10^{23}} \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3.80 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2} = 7.55 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

Por último, la conductividad térmica es

$$\begin{aligned}\kappa &= \frac{1}{3} 2.07 \cdot 1255.93 \cdot 2.4630 \cdot 7.55 \cdot (10^{-23} 10^{25} 10^{-7}) \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ &= 0.1611 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

11.19 Solución: Partimos de

$$\begin{aligned}\kappa &= \frac{1}{3} \frac{C_V}{N_A} v_{\text{med}} n \lambda \\ \lambda &= \frac{3\kappa}{\left(\frac{C_V}{N_A}\right) v_{\text{med}} n} \\ \frac{C_V}{N_A} &= \frac{3}{2} k = 2.07 \cdot 10^{-23} \text{ J m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

La velocidad media viene dada por

$$v_{\text{med}} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8 \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273.15 \text{ K}}{\pi \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}\right) = 1202.42 \text{ m s}^{-1}$$

La densidad en número de partículas es

$$\begin{aligned}n &= \frac{\text{número de moléculas}}{V} = \frac{N_A P}{RT} = \frac{6.023 \text{ mol}^{-1} 10^{23} \cdot 101325 \text{ J m}^{-3}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273.15 \text{ K}} \\ &= 2.6871 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}\end{aligned}$$

Por tanto, podemos calcular el recorrido libre medio a partir de la conductividad térmica,

$$\lambda = \frac{3 \cdot 0.14 \text{ J m}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}}{2.07 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} 1202.42 \text{ m s}^{-1} 2.6871 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}} = 6.27 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

A partir del recorrido libre medio podemos determinar la sección eficaz de colisión,

$$\lambda = \left(\frac{RT}{PN_A}\right) \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} = \frac{V}{N} \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} = \frac{1}{n\sqrt{2}\sigma}$$

obteniendo

$$\sigma = \frac{1}{n\sqrt{2}\lambda} = \frac{1}{2.6871 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3} \sqrt{2} 6.27 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 4.19 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

11.20 Solución: Como

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{C_V}{N_A} v_{\text{med}} n \lambda$$

tenemos

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{C_V}{N_A} \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{N_A P}{RT} \left(\frac{RT}{PN_A}\right) \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} = \text{constante} \cdot \frac{T^{\frac{1}{2}} \cdot T}{T} = \text{constante} \cdot T^{\frac{1}{2}}$$

Por tanto se cumple que

$$\frac{\kappa_{T_1}}{\kappa_{T_2}} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{2}}$$

es decir,

$$\kappa_{300 \text{ K}} = \kappa_{273.15 \text{ K}} \left(\frac{300 \text{ K}}{273.15 \text{ K}}\right)^{\frac{1}{2}} = 0.14 \cdot 1.0479 = 0.146 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

11.21 Solución: La variación de la conductividad térmica con la temperatura viene dada por

$$\frac{\kappa_{T_1}}{\kappa_{T_2}} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

por tanto

$$\kappa_{T \text{ K}} = \kappa_{303.15 \text{ K}} \left(\frac{T \text{ K}}{303.15 \text{ K}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

En la Figura 11.4 representamos gráficamente los resultados obtenidos para temperaturas comprendidas entre 300.15 K y 850 K.

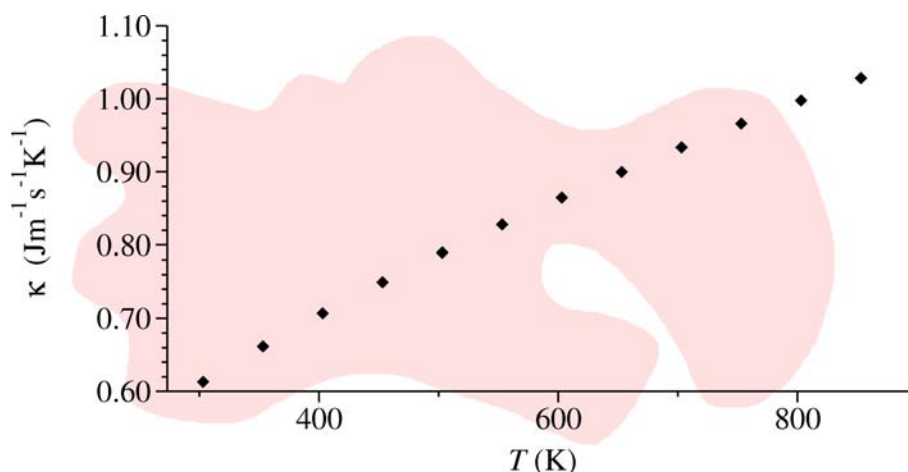


Figura 11.4 Variación de κ con la temperatura para la molécula de agua.

11.3 TRANSPORTE DE MOMENTO LINEAL: VISCOSIDAD

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

11.26 Solución: La viscosidad viene dada por

$$\eta = \frac{1}{3} v_{\text{med}} n \lambda m$$

siendo la velocidad media

$$v_{\text{med}} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8 \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273.15 \text{ K}}{\pi \cdot 20.18 \cdot 10^{-3} \text{ kg}} \right) = 535.34 \text{ m s}^{-1}$$

la densidad en número de partículas

$$n = \frac{\text{número de moléculas}}{V} = \frac{N_A P}{RT} = \frac{6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 101325 \text{ J m}^{-3}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273.15 \text{ K}} = 2.6871 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

y el recorrido libre medio

$$\lambda = \frac{RT}{PN_A} \frac{1}{\sqrt{2}\sigma}$$

Tomamos como sección eficaz la sección circular correspondiente al diámetro de esferas rígi-

das

$$\sigma = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 = \pi \left(\frac{3.6 \cdot 10^{-10}}{2} \right)^2 = 12.96 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

de forma que el recorrido libre medio viene dado por

$$\lambda = \frac{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273.15 \text{ K}}{101325 \text{ J m}^{-3} \cdot 6.023 \cdot 10^{23}} \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 12.96 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2} = 2.03 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

Por tanto la viscosidad es

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{1}{3} 535.34 \text{ m s}^{-1} \cdot 2.6871 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3} \cdot 2.03 \cdot 10^{-7} \text{ m} \frac{20.18 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 3.26 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Como

$$1\text{P (Poise)} = 0.1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

entonces

$$\eta = 10 \cdot 3.26 \cdot 10^{-5} \text{ P} = 32.6 \cdot 10^{-5} \text{ P} = 326 \mu\text{P}$$

11.27 Solución: Como

$$Re = \frac{\rho v_{\text{med}} d}{\eta}$$

tenemos

$$\begin{aligned} v_{\text{med}} &= \frac{Re \eta}{\rho d} = \frac{2000 \cdot 4 \cdot 10^{-2} \text{ P}}{10^3 \text{ kg m}^{-3} \cdot 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ m}} = \frac{2000 \cdot 4 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}}{10^3 \text{ kg m}^{-3} \cdot 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ m}} \\ &= 0.320 \text{ m s}^{-1} \end{aligned}$$

11.28 Solución: Podemos asimilar la velocidad media con la velocidad de flujo por unidad de área, es decir,

$$v_{\text{med}} = \frac{V}{A \cdot t}$$

de forma que la velocidad de flujo viene dada por

$$\frac{V}{t} = v_{\text{med}} \cdot A$$

La velocidad media la obtenemos a partir de la viscosidad

$$\begin{aligned} v_{\text{med}} &= \frac{Re \eta}{\rho d} = \frac{1000 \cdot 4 \cdot 10^{-2} \text{ P}}{10^3 \text{ kg m}^{-3} \cdot 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ m}} = \frac{1000 \cdot 4 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}}{10^3 \text{ kg m}^{-3} \cdot 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ m}} \\ &= 0.16 \text{ m s}^{-1} \end{aligned}$$

Obtenemos la sección a partir del diámetro

$$A = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 = \pi \left(\frac{2.5 \cdot 10^{-2}}{2} \right)^2 = 4.9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

Por tanto la velocidad de flujo viene dada por

$$\begin{aligned} \frac{V}{t} &= v_{\text{med}} \cdot A = 0.16 \text{ m s}^{-1} \cdot 4.9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 = 7.85 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \\ &= 7.85 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3 \text{ l } 60 \text{ min}^{-1} = 4.71 \text{ l min}^{-1}. \end{aligned}$$

Repitiendo el cálculo para el número de Reynolds $Re = 6000$ obtenemos,

$$v_{\text{med}} = 0.96 \text{ m s}^{-1}$$

y por tanto

$$\begin{aligned}\frac{V}{t} &= 0.96 \text{ m s}^{-1} \cdot 4.9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 = 47.1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \\ &= 47.1 \cdot 10^{-5} \cdot 10^3 \cdot 60 \text{ min}^{-1} = 28.26 \text{ l min}^{-1}\end{aligned}$$

11.29 Solución: La viscosidad descrita haciendo uso del modelo de gases ideales viene dada por

$$\eta = \frac{1}{3} v_{\text{med}} n \lambda m$$

La velocidad media es

$$v_{\text{med}} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

que no depende de la presión. La densidad en número de partículas

$$n = \frac{\text{número de moléculas}}{V} = \frac{N_A P}{RT}$$

tiene una dependencia lineal con la presión. El recorrido libre medio

$$\lambda = \frac{RT}{PN_A} \frac{1}{\sqrt{2}\sigma}$$

tiene una dependencia lineal inversa con la presión. Por tanto, el producto $n \cdot \lambda$ es independiente de la presión. Como el único factor restante es la masa, la conclusión final es que la viscosidad es independiente de la presión siempre que sea aplicable el modelo del gas ideal, por lo que es de suponer que para bajas presiones se cumplirá razonablemente la predicción y para presiones elevadas, que se puede fijar en $P = 50 \text{ atm}$ dejará de cumplirse la independencia.

11.30 Solución: La viscosidad descrita haciendo uso del modelo de gases ideales viene dada por

$$\eta = \frac{1}{3} v_{\text{med}} n \lambda m$$

La velocidad media es

$$v_{\text{med}} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}}$$

y depende de la potencia $1/2$ de la temperatura. La densidad en número de partículas

$$n = \frac{\text{número de moléculas}}{V} = \frac{N_A P}{RT}$$

tiene una dependencia lineal inversa con la temperatura. El recorrido libre medio dado por

$$\lambda = \frac{RT}{PN_A} \frac{1}{\sqrt{2}\sigma}$$

tiene una dependencia lineal con la temperatura. Por tanto, la dependencia de la viscosidad con la temperatura es $T^{\frac{1}{2}}$. Así pues la relación entre las viscosidades a dos temperaturas es

$$\frac{\eta_{T_1}}{\eta_{T_2}} = \frac{T_1^{\frac{1}{2}}}{T_2^{\frac{1}{2}}}$$

y

$$\eta_{40^\circ\text{C}} = \eta_{36.5^\circ\text{C}} \cdot \left(\frac{273.15 + 40}{273.15 + 36.5} \right)^{\frac{1}{2}} = 4.023 \text{ cP}$$

11.31 Solución: Como en los fluidos no newtonianos η no es independiente de la velocidad de flujo $\frac{dv_x}{dx}$, al

ser flexible la molécula, puede ocurrir que al aumentar la velocidad de flujo, se modifique la forma de la molécula y como consecuencia de ello si adquiere una conformación favorable puede facilitar el flujo, en cuyo caso disminuiría la viscosidad, según podemos ver en la ley de Newton de la viscosidad. Puede darse el efecto contrario si se generan estructuras que tienen mayor dificultad espacial para desplazarse en cuyo caso aumentará la viscosidad.

11.32 Solución: Aplicando la relación entre la velocidad y el gradiente de presión

$$v_x = \frac{1}{4\eta}(r^2 - y^2) \left(-\frac{dP}{dx} \right)$$

tenemos

$$\begin{aligned} v_x &= \frac{1}{44 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}} \cdot (1.25^2 - y^2) \cdot 10^4 \text{ m} \left(\frac{1.33 \cdot 101325 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}}}{760 \frac{\text{torr}}{\text{atm}} \cdot 10^{-2}} \right) \\ &= \frac{-10 \cdot 1.33 \cdot 101325}{16 \cdot 760} [1.250^2 - y^2] \text{ m s}^{-1} = 110.82 \cdot [1.250^2 - y^2] \text{ m s}^{-1} \end{aligned}$$

donde

$$-1.250 \text{ cm} < y < 1.250 \text{ cm}$$

y hemos supuesto que el gradiente de presión $\frac{dP}{dx}$ está bien descrito por

$$\frac{\Delta P}{\Delta x} = 1.33 \frac{\text{torr}}{\text{cm}}$$

En la Figura 11.5 podemos ver la representación gráfica de la función.

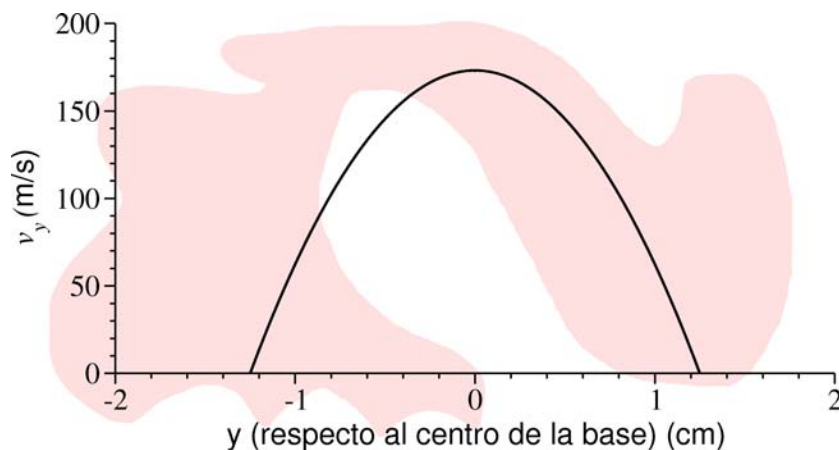


Figura 11.5 Perfil de velocidad en la arteria aorta.

11.33 Solución: El modelo supone que la velocidad a la que se desplaza el fluido es constante, lo que supone que no hay aceleración y, por tanto, no hay una fuerza neta que actúe sobre el mismo. El volumen de fluido de un elemento cilíndrico diferencial correspondiente a un tiempo dt , viene dado por $2\pi y dy v_x dt$. El volumen total, dV , que fluye en el mismo tiempo es

$$dV = \int_{y=0}^{y=r} 2\pi y v_x dy dt$$

por tanto

$$\frac{dV}{dt} = 2\pi y \left(\frac{1}{4\eta} \right) (r^2 - y^2) \left(-\frac{dP}{dx} \right) dy$$

Teniendo en cuenta que $dm = dV\rho$, tenemos

$$\frac{dm}{\rho dt} = \frac{2\pi}{4\eta} r^2 \left(\frac{y^2}{2} \right) - \frac{y^4}{4} \left(-\frac{dP}{dx} \right)$$

con lo finalmente

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\pi}{2\eta} \left(-\frac{dP}{dx} \right) \frac{r^4}{4} = \frac{\pi r^4 \rho}{8\eta} \left(-\frac{dP}{dx} \right)$$

11.34 Solución: Si separamos las variables en la ecuación tenemos

$$\frac{dm}{dt} dx = -\frac{\pi r^4 \rho}{8\eta} dP$$

e integrando

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{\rho dV}{dt} dx = -\frac{\pi r^4 \rho}{8\eta} \int_{P_1}^{P_2} dP$$

Por tanto,

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} (x_2 - x_1) = \frac{\pi r^4}{8\eta} (P_2 - P_1)$$

con lo que

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{(P_2 - P_1)}{(x_2 - x_1)}$$

que es la ley de Poiseuille.

11.35 Solución: En el caso de un gas la densidad no es constante, por lo que

$$\frac{\rho dV}{dt} = \frac{\pi r^4 \frac{PM}{RT}}{8\eta} \left(-\frac{dP}{dx} \right)$$

donde hemos hecho uso de la relación $\rho = \frac{PM}{RT}$. Por tanto integrando tenemos

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{PM}{RT} \frac{dV}{dt} dx = \int_{P_1}^{P_2} \frac{\pi r^4 \frac{PM}{RT}}{8\eta} (-dP)$$

De esta forma

$$\frac{PM}{RT} \frac{\Delta V}{\Delta t} (x_2 - x_1) = \frac{\pi r^4 M}{8RT\eta} \frac{1}{2} (P_1^2 - P_2^2)$$

es decir,

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi r^4 MRT}{8RT\eta PM} \frac{1}{2} (P_1^2 - P_2^2)$$

con lo que, finalmente

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi r^4}{16\eta PL} (P_1^2 - P_2^2)$$

donde P es la presión a la que se mide el volumen, mientras que P_1 y P_2 son las presiones en el inicio y en el final del tubo, respectivamente.

11.36 Solución: Un cuerpo sólido sumergido en un líquido está sometido a una fuerza gravitatoria mg que

tiende a sumergirlo, una fuerza ascensional debida a la fricción, dada por la expresión de Stokes, $F_{\text{fricción}} = 6\pi\eta rv$ y una fuerza ascensional que es igual al peso del volumen de fluido desalojado según el principio de Arquímedes. Igualando las fuerzas que actúan sobre el objeto tenemos

$$m_{\text{sólido}}g = 6\pi\eta rv + m_{\text{fluido que ocupa } V}$$

Por tanto

$$6\pi\eta rv = g(m_{\text{sólido}} - m_{\text{fluido que ocupa } V}) = gV(\rho_{\text{sólido}} - \rho_{\text{fluido que ocupa } V})$$

Si la partícula es esférica tenemos

$$6\pi\eta rv = g \frac{4\pi r^3}{3} (\rho_{\text{sólido}} - \rho_{\text{fluido que ocupa } V})$$

con lo que

$$v = 2(\rho_{\text{sólido}} - \rho_{\text{fluido que ocupa } V}) \frac{gr^2}{9\eta}$$

11.37 Solución: Como $\langle x^2 \rangle = \frac{2kTt}{f} = \frac{2kTt}{6\pi\eta r} = 2 \left[\frac{kT}{6\pi\eta r} \right] t$, que al compararla con la expresión que relaciona x_{rms} con el coeficiente de difusión, $x_{\text{rms}}^2 = 2Dt$, tenemos $D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$.

11.38 Solución: Tenemos

$$\eta_1 = \eta_2 \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} = 0.890 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-1} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \frac{0.465 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \cdot 35 \text{ s}}{0.998 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \cdot 25 \text{ s}} = 0.58 \text{ cP}$$

11.39 Solución: Como $\eta = \frac{1}{3} v_{\text{med}} \tilde{n} \lambda m$, podemos obtener λ . A partir de λ determinamos la sección eficaz de colisión $\sigma = \frac{1}{\sqrt{2} \tilde{n} \lambda}$ de donde suponiendo que la sección eficaz es un círculo de diámetro molecular d , tenemos

$$d = 2 \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}}$$

$$v_{\text{med}} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{8 \cdot 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 273 \text{ K}}{\pi \cdot 0.044 \text{ kg mol}^{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} = 362.44 \text{ m s}^{-1}$$

$$\tilde{n} = \frac{PN_A}{RT} = \frac{101325 \text{ Pa} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{8.3145 \cdot 273 \text{ K}} = 2.68 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

Como

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{0.044 \text{ kg mol}^{-1}}{6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 7.30 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

Con estos datos podemos determinar

$$\lambda = \frac{3\eta}{v_{\text{med}} \tilde{n} m} = \frac{3436 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-1} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}}{362.44 \text{ m s}^{-1} \cdot 2.68 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3} \cdot 7.30 \cdot 10^{-26} \text{ kg}} = 1.84 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

La sección eficaz viene dada por

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 2.68 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3} \cdot 1.84 \cdot 10^{-7} \text{ m}} = 1.43 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$$

de forma que, finalmente, tenemos

$$d = 2 \sqrt{\frac{1.43 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2}{\pi}} = 4.26 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 4.26 \text{ Å}$$

11.40 Solución: El radio de la hemoglobina viene dado por

$$r = \frac{1}{2} \left(\frac{V}{N_A} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{1}{2} \left(\frac{48000 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}{6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \right)^{\frac{1}{3}} = 2.1517 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 2.1517 \text{ nm}$$

El coeficiente de difusión de la hemoglobina en agua es

$$D = \frac{kT}{2\pi\eta} \left(\frac{N_A}{V} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{2\pi \cdot 0.891 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{48000 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} \right)^{\frac{1}{3}} \\ = 11.37 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

11.41 Solución: Suponiendo que actúa la fuerza centrífuga en lugar de la gravedad, tenemos

$$0 = -fv + m\omega^2 r - mv_e \rho \omega^2 r$$

Como la masa viene dada por $m = \frac{P_m}{N_A}$, tenemos

$$0 = -fv + \frac{P_m}{N_A} \omega^2 r - \frac{P_m}{N_A} v_e \rho \omega^2 r$$

con lo que

$$P_m = \frac{RTv}{D\omega^2 r(1 - v_e \rho)}$$

11.42 Solución: El coeficiente de sedimentación viene dado por

$$s = \frac{m(1 - v_e \rho)}{f} = \frac{m(1 - v_e \rho)}{6\pi\eta r}$$

y el coeficiente de difusión por

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

de modo que obtenemos el radio a partir del coeficiente de difusión

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 293.15 \text{ K}}{6\pi \cdot 1.002 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 6.9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}} = 3.10 \cdot 10^{-9} \text{ m} \\ = 3.10 \text{ nm}$$

A partir del r podemos obtener el peso molecular del siguiente modo

$$m = \frac{6\pi\eta r s}{1 - v_e \rho} = \frac{6\pi \cdot 1.002 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 3.10 \cdot 10^{-9} \text{ m} \cdot 4.47 \cdot 10^{-13} \text{ s}}{1 - 0.749 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \cdot 0.998 \cdot 10^6 \text{ kg m}^{-3}} \\ = 6.2036 \cdot 10^4 \text{ kg mol}^{-1}$$

11.43 Solución: En la Figura 11.6 se incluye la representación gráfica de $\frac{r}{r_0}$ frente a t . A partir de la pendiente obtenemos

$$\omega^2 s = 4.0231 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} = 6.7051 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

con lo que

$$s = \frac{6.7051 \cdot 10^{-6}}{\omega^2} = \frac{6.7051 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}}{(30000 \text{ rev min}^{-1} \cdot 2\pi \text{ rad rev}^{-1} \cdot \frac{1}{60} \text{ min s}^{-1})^2} = 6.7936 \cdot 10^{-13} \text{ s}$$

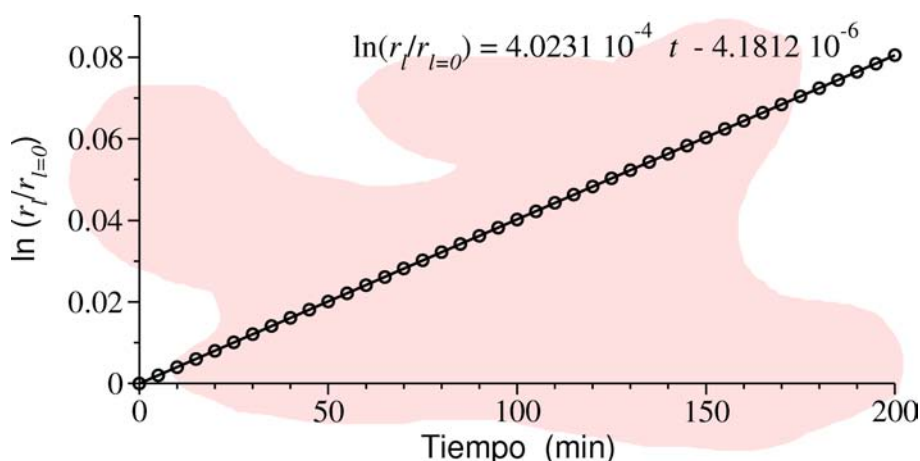


Figura 11.6 Representación de $\frac{r_t}{r_0}$ frente a t .

11.4 TRANSPORTE DE CARGA ELÉCTRICA: CONDUCTIVIDAD IÓNICA

SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

- 11.47 Solución:** Como $Q = I \cdot t = 2 \cdot 5 \cdot 60 = 600$ C, independientemente de que la longitud y la sección sean las que fueren. Como la carga de un electrón es $e = 1.6021 \cdot 10^{-19}$ C, entonces

$$n_e^o = \frac{600 \text{ C}}{1.6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}} = 3.74 \cdot 10^{21}$$

- 11.48 Solución:** La resistencia del conductor viene dada por

$$R = \rho \frac{l}{A} = 2 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m} \frac{50 \cdot 10^{-2} \text{ m}}{0.02 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2} = 5 \cdot 10^{-3} \Omega$$

y

$$I = \frac{V}{R} = \frac{50 \text{ V}}{5 \cdot 10^{-3} \Omega} = 10000 \text{ A}$$

- 11.49 Solución:** El que no pase corriente entre los puntos 1 y 2 se consigue operando con la resistencia variable R_3 , con lo que los puntos 1 y 2 tienen el mismo potencial. La diferencia de potencial aplicada entre los nodos superior e inferior del montaje es la misma y la caída de potencial entre los extremos superior y los puntos 1 y 2 debe ser igual, lo que sucede también entre el nodo inferior y los puntos 1 y 2. De forma que: $I_1 R_3 = I_2 R_1$ y $I_1 R_C = I_2 R_2$, con lo que, finalmente $R_C = \frac{R_2 R_3}{R_1}$.

- 11.50 Solución:** Usando la ley de Kohlrausch ajustamos los datos a una recta que se incluye en la Figura 11.7 con lo que tenemos $\Lambda_m^o = 61.307 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. La conductividad molar a dilución infinita obtenida a partir de los valores de las conductancias equivalentes iónicas para la disolución acuosa nos da el valor $\lambda_{\text{Na}^+}^o + \lambda_{\text{I}^-}^o = 50.10 + 76.8 = 126.9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Comparando los dos valores concluimos que la disolución en agua es mucho más conductora que la mezcla de agua y disolvente orgánico.

Tabla 11.10 Conductividad molar y concentración.

$\sqrt{[c]}$ (mol ^{1/2} l ^{-1/2})	0.17894	0.142407	0.109818	0.09295	0.05338
Λ_m (S cm ² mol ⁻¹)	50.26	51.99	54.01	55.75	57.99

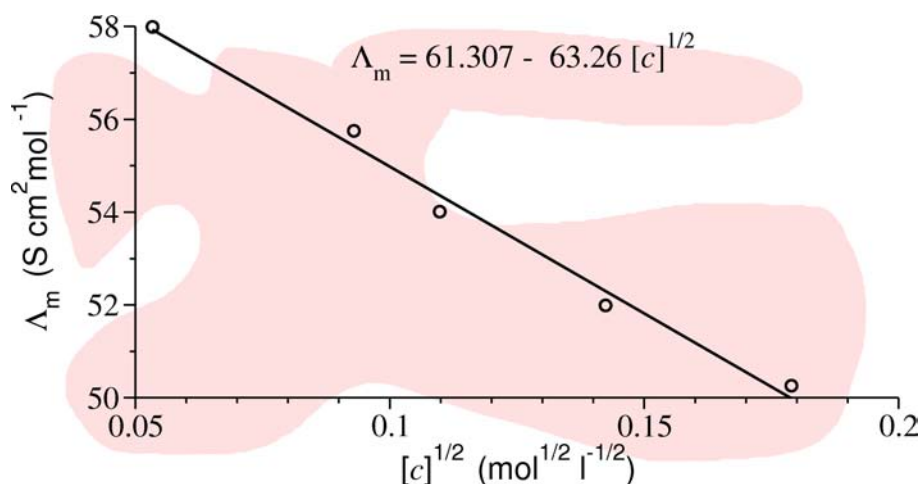


Figura 11.7 Conductividad molar frente a la concentración.

11.51 Solución: Designamos el ácido débil por AH, y responde al equilibrio $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$, cumpliéndose que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = [c]\alpha$ y $[\text{AH}] = (1 - \alpha)[c]$. La constante termodinámica vendrá dada por $K_T = \frac{c\alpha^2[c]}{1-\alpha} \gamma_{\pm}^2$. Si consideramos constante al coeficiente de actividad iónico medio por ser una disolución débil,

$$K_a = \frac{c\alpha^2[c]}{1-\alpha}$$

y substituyendo, según la aproximación de Arrhenius,

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}$$

tenemos

$$K_a = \frac{\left(\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}\right)^2 [c]}{\left(1 - \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}\right)} = \frac{\Lambda_m^2 [c]}{\Lambda_m^0 (\Lambda_m^0 - \Lambda_m)}$$

y

$$\frac{1}{K_a} = \frac{(\Lambda_m^0)^2 - \Lambda_m \Lambda_m^0}{\Lambda_m^2 [c]}$$

de donde

$$\Lambda_m^2 [c] = K_a (\Lambda_m^0)^2 - K_a \Lambda_m \Lambda_m^0$$

y reagrupando

$$K_a (\Lambda_m^0)^2 = \Lambda_m^2 [c] + K_a \Lambda_m \Lambda_m^0$$

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{K_a \Lambda_m^0 + [c] \Lambda_m}{K_a (\Lambda_m^0)^2}$$

obteniendo finalmente

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{[c]\Lambda_m}{K_a(\Lambda_m^0)^2}$$

- 11.52 Solución:** Para decidir si se trata de un electrolito fuerte o débil, comprobamos el grado en que se ajusta la conductividad molar frente a la raíz cuadrada de la concentración, que es la relación que cumplen los electrolitos fuertes. De no obtener un buen ajuste, se trata de un electrolito débil, en mayor o menor grado y la relación entre la conductividad molar y la concentración corresponde a la ley de dilución de Ostwald. En la Tabla 11.11 se muestran los datos representados en la Figura 11.8 que incluye el ajuste a una recta para la que el coeficiente de correlación es $r = -0.9977$, con lo que se confirma que se trata de un electrolito fuerte.

Tabla 11.11 Conductividad molar y raíz cuadrada de la concentración.

$\sqrt{[c]}$ (mol ^{1/2} l ^{-1/2})	0.13296	0.10430	0.08479	0.05167	0.03577
Λ_m (S m ² mol ⁻¹)	0.004245	0.004591	0.004753	0.005181	0.005409

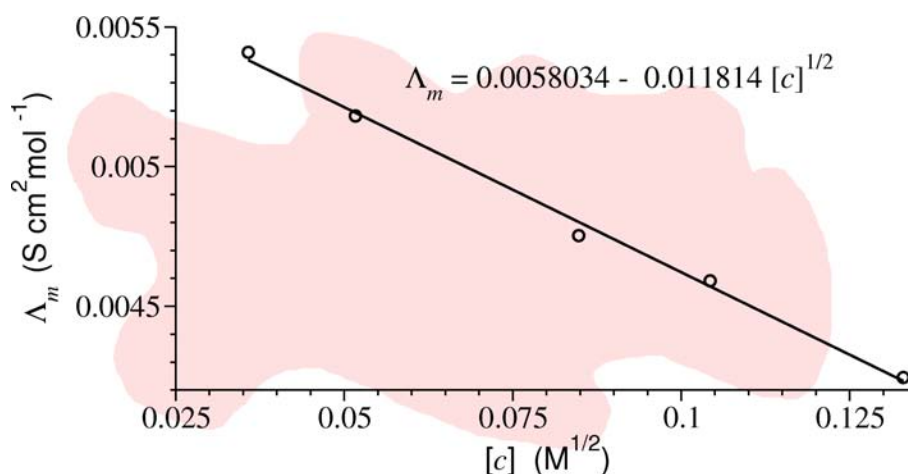


Figura 11.8 Conductividad molar frente a la raíz de la concentración.

- 11.53 Solución:** La conductividad es la suma de las conductividades de los iones presentes, por tanto,

$$\kappa_{\text{disolución ácida}} = \kappa_{\text{ácido}} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$$

y del mismo modo

$$\kappa_{\text{disolución KCl}} = \kappa_{\text{KCl}} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$$

Por otro lado, la definición de la conductividad nos permite escribir $\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{A}$, con lo que

$$\frac{\kappa_{\text{disolución ácida}}}{\kappa_{\text{disolución KCl}}} = \frac{\frac{1}{R_{\text{disolución ácida}}} \frac{l}{A}}{\frac{1}{R_{\text{disolución KCl}}} \frac{l}{A}} = \frac{R_{\text{disolución KCl}}}{R_{\text{disolución ácida}}} = \frac{33.21 \Omega}{300 \Omega} = 0.1107$$

y

$$\kappa_{\text{disolución ácida}} = 0.1107 \cdot \kappa_{\text{disolución KCl}}$$

o lo que es igual

$$\begin{aligned}\kappa_{\text{ácido}} &= 0.1107 \cdot [\kappa_{\text{KCl}} + \kappa_{\text{H}_2\text{O}}] - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} \\ &= 0.1107 \cdot [1.1639 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1} + 76 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}] - 76 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1} \\ &= 6.1257 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}\end{aligned}$$

La conductividad molar viene dada por

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{[c]} = \frac{6.1257 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}}{0.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol cm}^{-3}} = 6.1257 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

11.54 Solución: La ley de Kohlrausch establece $\Lambda_m = \Lambda_m^0 - k\sqrt{[c]}$. Por otro lado $\Lambda_m = \frac{\kappa}{[c]}$ y $\kappa = \frac{l}{AR}$, donde $\frac{l}{A}$ es la denominada constante de la célula. Por tanto $\Lambda_m = \frac{\kappa}{[c]} = \frac{l}{AR[c]}$, donde $\frac{l}{A} = 0.2063 \text{ cm}^{-1}$ y

$$\Lambda_m = \frac{0.2063 \cdot 10^3}{R[c]} \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

De acuerdo con esta expresión construimos la Tabla 11.12. En la Figura 11.9 incluimos la representación gráfica de los datos contenidos en la Tabla 11.12 de Λ_m frente a $[c]^{1/2}$ de donde obtenemos el valor de $\Lambda_m^0 = 126.12 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. A partir de este valor podemos obtener la conductividad molar de NaCl cuando la concentración es 0.10 M,

$$\Lambda_m = 126.12 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} - 76.74 \sqrt{0.1} \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} = 101.85 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Por último, si obtenemos el valor teórico de la conductividad a dilución infinita a partir de las conductividades iónicas, tenemos,

$$\Lambda_m^0 = 50.1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} + 76.8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} = 126.9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

muy próximo al obtenido experimentalmente, $126.12 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Tabla 11.12 Conductividad molar, $[c]$ y $[c]^{1/2}$.

$[c] \text{ (mol l}^{-1}\text{)}$	0.0005	0.0010	0.0050	0.0100
$\Lambda_m \text{ (S cm}^2 \text{ mol}^{-1}\text{)}$	124.5	123.61	120.61	118.49
$[c]^{1/2} \text{ (mol}^{1/2} \text{ l}^{-1/2}\text{)}$	0.022	0.032	0.071	0.1

11.55 Solución: La reacción objeto de estudio es $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Ac}^- + \text{H}^+$ donde $\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}$ y la constante de equilibrio viene dada, tomando el coeficiente de actividad iónico medio como la unidad, por

$$K_a = \frac{[c]\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{[c] \left(\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} \right)^2}{1 - \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}}$$

con lo que

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{[c]\Lambda_m}{K_a(\Lambda_m^0)^2}$$

y una representación gráfica de $\frac{1}{\Lambda_m}$ frente a $[c]\Lambda_m$ proporciona una recta de pendiente $\frac{1}{K_a(\Lambda_m^0)^2}$ y de ordenada en el origen $\frac{1}{\Lambda_m^0}$, de donde podemos obtener K_a . Para ello construimos la Tabla 11.13 y la Figura 11.10. A partir del ajuste tenemos $\Lambda_m^0 = \frac{1}{0.027534} = 36.318 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ que es una aproximación al valor a dilución infinita experimental $39.07 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. A partir

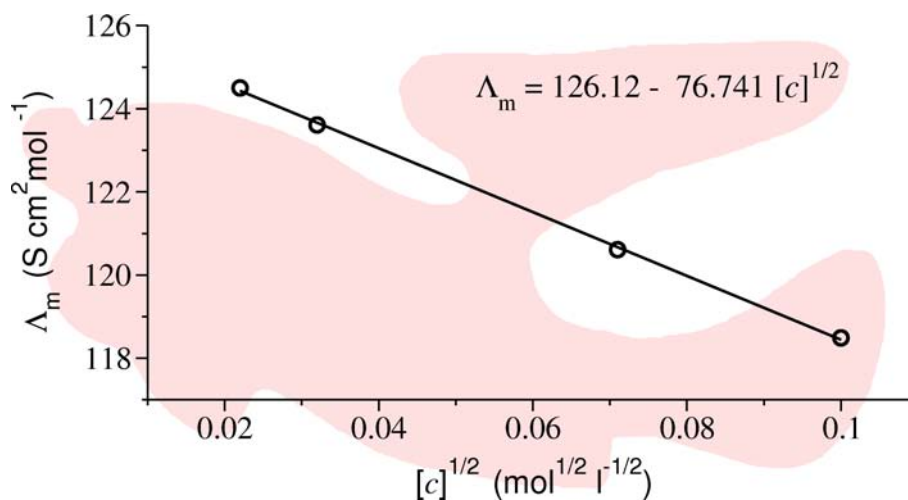


Figura 11.9 Conductividad molar frente a $[c]^{1/2}$.

de la pendiente tenemos $K_a = \frac{1}{36.419 (\Lambda_m^0)^2} = 2.08 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y si hacemos uso de el valor experimental de $\Lambda_m^0 = 39.07 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, entonces tenemos $K = 1.79 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Tabla 11.13 Conductividad molar y concentración.

$[c]\Lambda_m \text{ (} 10^3 \text{ S cm}^2 \text{ l}^{-1}\text{)}$	2.956	4.6035	7.9125	16.21	32.76
$\frac{1}{\Lambda_m} \text{ (S}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ mol)}$	0.1353	0.1955	0.3159	0.6169	1.2210

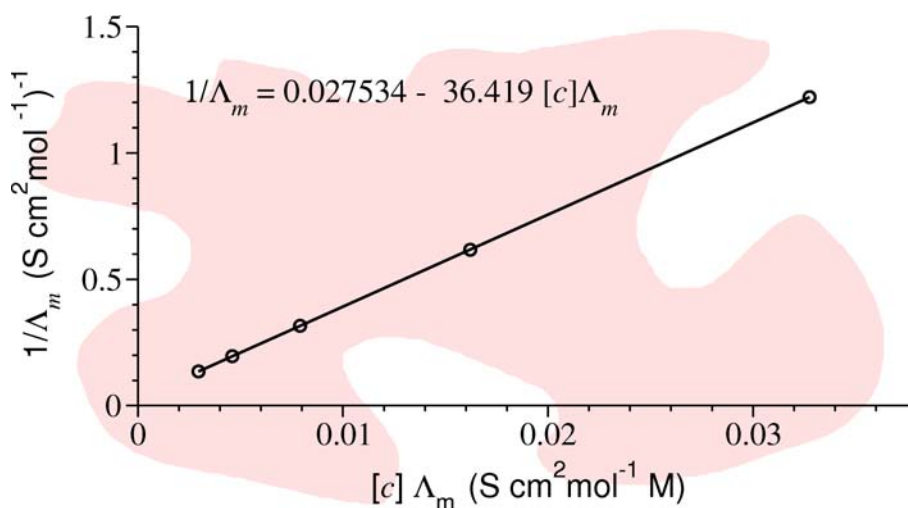


Figura 11.10 Conductividad molar frente a $[c]^{1/2}$.

11.56 Solución: Para solventar la discrepancia partimos de la definición de la constante de equilibrio directa-

mente,

$$K_a = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{[c] \left(\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} \right)^2}{1 - \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}}$$

y operamos del siguiente modo

$$K = \frac{[c]\Lambda_m^2}{\Lambda_m^0 - \Lambda_m\Lambda_m^0}$$

Tomando el inverso, puesto que los denominadores no se anulan nunca, tenemos

$$\frac{1}{K_a} = \frac{(\Lambda_m^0)^2 - \Lambda_m\Lambda_m^0}{[c]\Lambda_m^2}$$

y reagrupando términos

$$\frac{(\Lambda_m^0)^2}{\Lambda_m} = \frac{[c]\Lambda_m}{K_a} + \Lambda_m^0$$

De forma que el ajuste de $\frac{(\Lambda_m^0)^2}{\Lambda_m}$ frente a $[c]\Lambda_m$ producirá una recta de pendiente $\frac{1}{K}$. Para ello confeccionamos la Tabla 11.14. La representación gráfica se incluye en la Figura 11.11, de donde obtenemos $K_a = \frac{1}{54693} = 1.83 \cdot 10^{-5}$ M. Pero la conductividad molar a dilución infinita es $\Lambda_m^0 = 48.237 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, que discrepa del valor experimental $\Lambda_m^0 = 39.07 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, aunque el coeficiente de correlación es $r = 0.9999797$. Podemos todavía elaborar una nueva tabla incluyendo en la variable a ajustar el término lineal Λ_m^0 , según se recoge en la Tabla 11.15. La representación gráfica se incluye en la Figura 11.12, de donde deducimos una constante $K_a = 1.8289 \cdot 10^{-5}$ M con un coeficiente de correlación de $r = 0.9999788$, que no supone una mejora sustancial con respecto al ajuste anterior y, de hecho, la constante en el ajuste lineal reproduce una desviación con respecto a 0. Ello quiere decir que no podemos mejorar más el cálculo y el valor posible de la constante de disociación, compatible con los datos experimentales, es $K_a = 1.83 \cdot 10^{-5}$ M. En todo caso, al haber considerado concentraciones en lugar de actividades, el valor obtenido es aproximado.

Tabla 11.14 Función de la conductividad molar y de la concentración.

$[c]\Lambda_m (10^3 \text{ S cm}^2 \text{ l}^{-1})$	2.956	4.6035	7.9125	16.21	32.76
$(\Lambda_m^0)^2/\Lambda_m$	206.56	298.43	482.30	941.68	1836.81

Tabla 11.15 Conductividad molar y concentración.

$[c]\Lambda_m (\text{mol l}^{-1} \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}) 10^3$	2.956	4.6035	7.9125	16.21	32.76
$(\Lambda_m^0)^2/\Lambda_m$	167.49	259.36	443.23	902.61	1797.24

11.57 Solución: Vamos a considerar genéricamente n_t iones, englobando los positivos y los negativos, puesto que la densidad de corriente observada será la suma de la debida a los cationes y la debida a los aniones. Suponiendo n_+ iones positivos y n_- iones negativos en la unidad de volumen, $n_t = n_+ + n_-$. Si tomamos un punto como referencia, situado a $v_{\pm} dt$ de un electrodo, todos los iones situados entre el electrodo y ese punto, alcanzarán el electrodo al transcurrir el tiempo dt . El número de iones que hay en este volumen viene dado por $\frac{v_{\pm} dt A}{V} n_{\pm} N_A$. La carga asociada

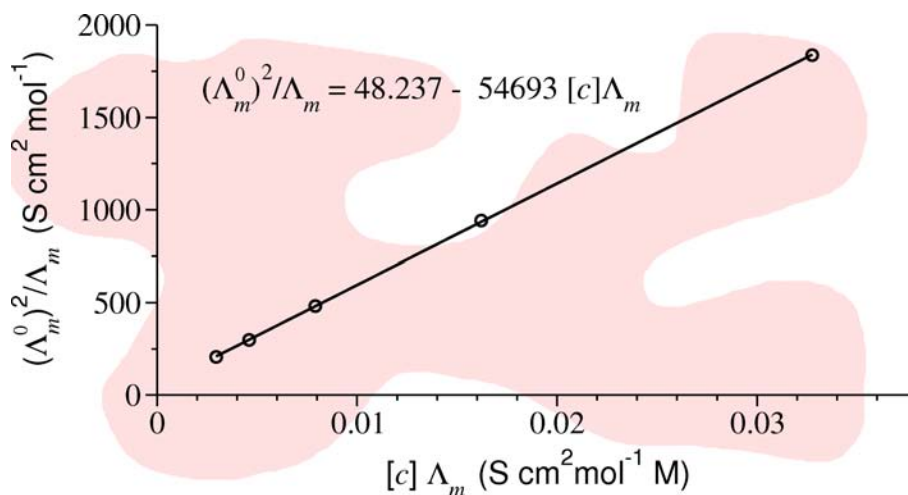


Figura 11.11 Función de la conductividad molar frente a $[c]\Lambda_m$.

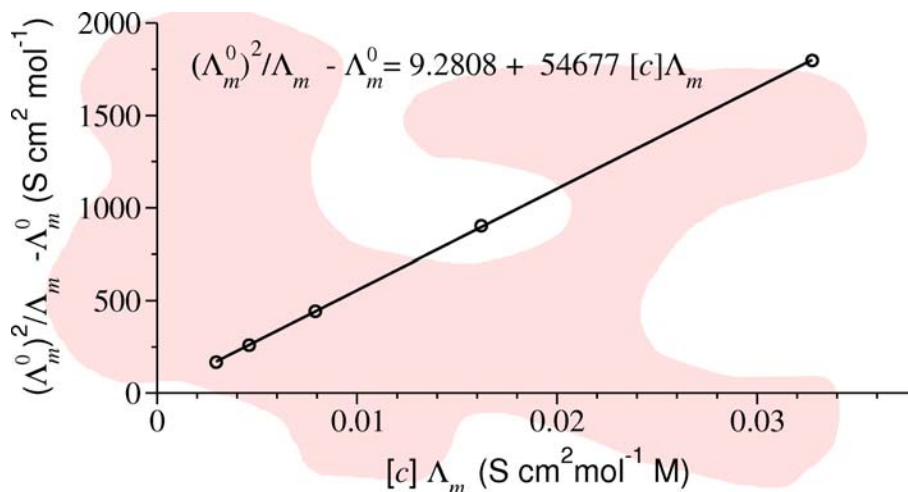


Figura 11.12 Función de la conductividad molar frente a $[c]\Lambda_m^0$.

es $dQ = z_{\pm} e \frac{v_{\pm} dt AN_A}{V} n_{\pm}$. Como la corriente viene dada por $\frac{dQ}{dt} = j A$, identificándola con la expresión anterior tenemos $j_t = \frac{z_{\pm} e n_{\pm} v_{\pm} N_A}{V}$. Como $\frac{e N_A n_{\pm}}{V} = F[c]$, siendo $[c] = \frac{n_{\pm}}{V}$ la concentración molar de los iones y F el Faraday, tenemos finalmente $j_t = |z_{\pm}| F v_{\pm}[c] = \sum_i |z_i| F v_i[c_i]$.

11.58 Solución: Puesto que la densidad de corriente viene dada en función de la velocidad de conducción por la expresión $j = \sum_i |z_i| F v_i[c_i]$, la conductividad es $\kappa = \sum_i |z_i| F \frac{v_i}{E}[c_i]$.

11.59 Solución: Como $\kappa = \sum_i |z_i| F \underbrace{\frac{v_i}{E}}_{u_i}[c_i] = \sum_i |z_i| F u_i[c_i] = \kappa_i$, donde κ_i es la contribución de cada ión a la conductividad.

11.60 Solución: $v = uE = 40.2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 10 \text{ V cm}^{-1} = 0.00402 \text{ cm s}^{-1}$.

11.61 Solución: Las velocidades en disolución vienen dadas por

$$v_{\text{H}_3\text{O}^+} = uE = 363 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 10 \text{ V cm}^{-1} = 0.0363 \text{ cm s}^{-1}$$

$$v_{\text{OH}^-} = uE = 206 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 10 \text{ V cm}^{-1} = 0.0206 \text{ cm s}^{-1}$$

Si consideramos la velocidad cuadrática media del movimiento térmico, tenemos que calcular la energía cinética de traslación media

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

con lo que

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} = \left(\frac{38.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{0.019 \text{ kg mol}^{-1}} \right)^{1/2} = 625.47 \text{ m s}^{-1} \\ = 62547 \text{ cm s}^{-1}$$

que es 30362.86 veces superior a la velocidad de arrastre en disolución.

11.62 Solución: La fuerza ejercida por el campo eléctrico sobre un ión de carga $z_i e$ viene dada por $F_{\text{eléctrica}} = |z_i| e E$ y la fuerza de fricción por $F_{\text{fricción}} = f v_i$. Cuando se compensan ambas, tenemos $|z_i| e E = f v_i^0$, por tanto $v_i^0 = \frac{|z_i| e E}{f}$ y la movilidad a dilución infinita viene dada por $u_i^0 = \frac{|z_i| e}{f}$. En el caso de describir la fricción por la ley de Stokes, tenemos $u_i^0 = \frac{|z_i| e}{6\pi\eta r}$.

11.63 Solución: Como la densidad de corriente debida al ión i viene dada por $j_i = |z_i| F v_i [c_i]$ y la densidad de corriente total por $j = \kappa E$ y puesto que la movilidad iónica es $u_i = \frac{v_i}{E}$, tenemos $t_i = \frac{|z_i| F v_i [c_i]}{\kappa E} = \frac{|z_i| F u_i [c_i]}{\kappa}$.

11.64 Solución: Las intensidades de los iones positivos y negativos vienen dadas por $I_+ = n_+ v_+ z_+ e N_A A$ y $I_- = n_- v_- |z_-| e N_A A$, donde A es el área de los electrodos, n_{\pm} es el número de iones positivos o negativos presentes, v_{\pm} es la velocidad de los iones correspondientes y z_{\pm} la carga de los mismos. La condición de electroneutralidad se expresa como $n_+ v_+ z_+ e = n_- v_- |z_-| e$, de modo que la intensidad total $I = I_+ + I_- = n_+ v_+ z_+ e + n_- v_- |z_-| e = n_+ z_+ e (v_+ + v_-)$. Por la definición de índice de transporte tenemos $t_{\pm} = \frac{I_{\pm}}{I} = \frac{n_{\pm} v_{\pm} z_{\pm} e}{n_+ z_+ e (v_+ + v_-)}$ con lo que $t_+ = \frac{v_+}{v_+ + v_-}$ y $t_- = \frac{v_-}{v_+ + v_-}$ y finalmente $\frac{t_+}{t_-} = \frac{v_+}{v_-}$.

11.65 Solución: El número de transporte viene dado por

$$t_{\text{H}^+} = \frac{z_+ c_+ u_+}{z_+ c_+ u_+ + |z_-| [c_-] u_-} = \frac{1 \cdot 10^{-4} \cdot 3.623 \cdot 10^{-7}}{1 \cdot 10^{-4} \cdot 3.623 \cdot 10^{-7} + 1 \cdot 10^{-4} \cdot 7.91 \cdot 10^{-8}} = 0.8207$$

por lo que el porcentaje de corriente transportada es del 82.07 %. Para la corriente que transportan los iones H^+ al agregar NaCl , tenemos que $[\text{Cl}^-] = 0.1 + 10^{-4} = 0.1001$, con lo que

$$t_{\text{H}^+} = \frac{1 \cdot 10^{-4} \cdot 3.623 \cdot 10^{-7}}{1 \cdot 10^{-4} \cdot 3.623 \cdot 10^{-7} + 0.1 \cdot 5.19 \cdot 10^{-8} + 0.1001 \cdot 7.91 \cdot 10^{-8}} = 2.75 \cdot 10^{-3}$$

y el porcentaje es 0.275 %.

11.66 Solución: Puesto que si aplicamos una carga Q , se descargarán Q/F moles de electrones, tenemos

$$\Delta n_A = \frac{Q}{F} - t_+ \frac{Q}{F} = (1 - t_+) \frac{Q}{F} \text{ y } \Delta n_C = -\frac{Q}{F} + t_+ \frac{Q}{F} = \frac{Q}{F}(t_+ - 1).$$

11.67 Solución: El número de moles perdidos en las proximidades del cátodo vienen dados por

$$\Delta n_C = -\frac{7.888 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{6.941 \text{ g mol}^{-1}} = -1.1364 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

El índice de transporte del Li^+ es

$$t_{\text{Li}^+} - 1 = -\frac{1.1364 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{\frac{150.2 \text{ C}}{96487 \text{ C mol}^{-1}}} = -0.73$$

por lo que

$$t_{\text{Li}^+} = 1 - 0.73 = 0.27$$

y

$$t_{\text{Cl}^-} = 1 - t_{\text{Li}^+} = 0.73$$

11.68 Solución: El valor de $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ viene dado por

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{l}{RA} = \frac{2.5 \text{ cm}}{4.25 \cdot 10^6 \Omega \cdot 4.42 \text{ cm}^2} = 1.33 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$$

De igual forma

$$\kappa_{\text{AgCl (saturada)}} = \frac{2.5 \text{ cm}}{2.82 \cdot 10^5 \cdot 4.42 \text{ cm}^2} = 2.006 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$$

Por tanto,

$$\kappa_{\text{AgCl}} = \kappa_{\text{saturada}} - \kappa_{\text{agua}} = 2.006 \cdot 10^{-6} - 1.33 \cdot 10^{-7} = 1.873 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$$

Como el enunciado aporta el dato $t_{\text{Ag}^+}^0 = 0.45$ tenemos

$$0.45 = \frac{\lambda_{\text{Ag}^+}^0}{\lambda_{\text{Ag}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0} = \frac{\lambda_{\text{Ag}^+}^0}{\lambda_{\text{Ag}^+}^0 + 76.3}$$

por tanto, $\lambda_{\text{Ag}^+}^0 = 62.4 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. La conductividad molar total a dilución infinita viene dada por $\Lambda_{\text{AgCl}}^0 = 62.4 + 76.3 = 138.7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Como AgCl es una sal poco soluble, podemos tomar el valor de la conductividad a dilución infinita como la conductividad molar y la definición de conductividad nos lleva a

$$\Lambda_{\text{AgCl}}^0 = \Lambda_m = \frac{\kappa_{\text{AgCl}}}{[c]} = \frac{\kappa_{\text{AgCl}} \cdot 10^3}{s}$$

con la solubilidad expresada en mol l^{-1} , es decir,

$$s = \frac{\kappa_{\text{AgCl}} \cdot 10^3}{\Lambda_m} = \frac{1.873 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}}{138.7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}} = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$$

De esta forma el producto de solubilidad de AgCl viene dado por

$$P_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1.35 \cdot 10^{-5})^2 = 1.82 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ l}^{-2}$$

11.69 Solución: La movilidad iónica viene dada por $u_{\text{Li}^+} = \frac{ze}{6\pi\eta r}$, por tanto,

$$r_{\text{Li}^+} = \frac{1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{6\pi \cdot 0.891 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 4.01 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}} = 2.38 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

El coeficiente de difusión se puede obtener a partir de la ecuación de Stokes-Einstein que relaciona el coeficiente de difusión considerada la partícula como una esfera, con la viscosidad

del medio en el que se mueve, $D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$, con lo que

$$D_{\text{Li}^+} = \frac{1.3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}{6\pi \cdot 0.891 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 2.38 \cdot 10^{-10} \text{ m}} = 1.03 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

Para calcular el número de moléculas de H_2O atrapadas por los cationes Li^+ determinamos el volumen efectivo hidrodinámico $\frac{4}{3}\pi r_{\text{Li}^+}^3$, empleando el radio hidrodinámico, puesto que si empleamos el radio cristalográfico, obtenemos el volumen iónico. El volumen ocupado por las moléculas de H_2O es la diferencia entre estos dos volúmenes, por tanto,

$$\Delta V = \frac{4}{3}\pi \left[(2.38 \cdot 10^{-10})^3 - (0.59 \cdot 10^{-10})^3 \right] = 5.56 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

Si calculamos el volumen ocupado por una molécula de H_2O ,

$$\frac{4}{3}\pi (1.5 \cdot 10^{-10})^3 = 1.4 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

el número de moléculas de H_2O atrapadas vendrá dado por

$$\frac{\Delta V}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{5.56}{1.4} = 3.97$$

es decir, que el catión Li^+ tiene atrapadas 4 moléculas de agua.

11.70 Solución: La constante de la célula de conductividad viene dada por $\frac{l}{A}$. Como la conductancia viene dada por $C = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l}$ tenemos que

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{R} \frac{l}{A} = \frac{1}{6.4 \cdot 10^6} \cdot 0.35 = 5.47 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$$

La concentración de las moléculas de agua viene dada por

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55.55 \text{ mol l}^{-1} = \frac{55.55}{10^3} \text{ mol cm}^{-3}$$

la conductividad molar

$$\Lambda_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\kappa_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{5.47 \cdot 10^{-8}}{\frac{55.55}{10^3}} = 9.85 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

y el grado de ionización

$$\alpha = \frac{\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}}{\Lambda_{\text{H}_2\text{O}}^0} = \frac{9.85 \cdot 10^{-7}}{548.11} = 1.80 \cdot 10^{-9}$$

La constante de ionización viene dada por

$$K_w = [\text{H}_2\text{O}][\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}]\alpha \cdot [\text{H}_2\text{O}]\alpha = 55.55^2 (1.80 \cdot 10^{-9})^2 \\ = 9.998 \cdot 10^{-15} \approx 10^{-14}$$

Para determinar las movilidades iónicas a dilución infinita partimos de los números de transporte a dilución infinita, de modo que

$$t_{\text{H}^+}^0 = \frac{\lambda_{\text{H}^+}^0}{\Lambda_m^0} = \frac{\lambda_{\text{H}^+}^0}{548.11} = 0.64$$

con lo que $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 350.79 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, y una vez conocida la conductividad iónica a dilución infinita podemos obtener la movilidad a dilución infinita,

$$u_{\text{H}^+}^0 = \frac{\lambda_{\text{H}^+}^0}{F} = \frac{350.79}{96485} = 3.64 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} = 3.64 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Del mismo modo tenemos

$$t_{\text{OH}^-}^0 = 1 - 0.64 = 0.36 = \frac{\lambda_{\text{OH}^-}^0}{\Lambda_m^0} = \frac{\lambda_{\text{OH}^-}^0}{548.11} = 0.36$$

con lo que

$$\lambda_{\text{OH}^-}^0 = 197.32 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

y una vez conocida la conductividad iónica a dilución infinita podemos obtener la movilidad a dilución infinita,

$$u_{\text{OH}^-}^0 = \frac{\lambda_{\text{OH}^-}^0}{F} = \frac{197.32}{96485} = 2.04 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} = 2.04 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Conocida la movilidad de los protones podemos calcular el radio efectivo de los protones a partir de la relación

$$r_{\text{H}^+} = \frac{e}{6\pi\eta u_{\text{H}^+}} = \frac{1.6 \cdot 10^{-19}}{6\pi \cdot 0.89 \cdot 10^{-3} \cdot 364 \cdot 10^{-7}} = 2.62 \cdot 10^{-11} \text{ m}$$

es decir,

$$r_{\text{H}^+} = 2.62 \cdot 10^{-9} \text{ cm} = 0.262 \text{ Å}$$

11.71 Solución: Como $\frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l}$, tenemos $\kappa = \frac{0.22}{R}$, con lo que

$$\Lambda_m = \frac{\kappa \cdot 10^3}{[\text{KNO}_3]} = \frac{0.22 \cdot 10^3}{R[\text{KNO}_3]}$$

A partir de esta relación construimos la Tabla 11.16. En la Figura 11.13 se incluye la representación gráfica correspondiente al ajuste $\Lambda_m = a - b\sqrt{[\text{KNO}_3]}$, cuyo ajuste responde a un coeficiente de correlación $r = 0.9999987$, con lo que la conductividad molar a dilución infinita es $\Lambda_m^0 = 126.38 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Como el enunciado nos proporciona el índice de transporte $t_{\text{K}^+}^0 = 0.53$, tenemos

$$\lambda_{\text{K}^+}^0 = 126.38 \cdot 0.53 = 66.98 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

A partir de ahí

$$u_{\text{K}^+}^0 = \frac{\lambda_{\text{K}^+}^0}{F} = \frac{66.98}{96485} = 6.94 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} = 6.94 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Finalmente el radio efectivo viene dado por

$$r_{\text{K}^+} = \frac{e}{6\pi\eta u_{\text{K}^+}^0} = \frac{1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{6\pi \cdot 0.891 \cdot 10^{-3} \cdot 6.94 \cdot 10^{-8}} = 1.37 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

lo que es equivalente a $r_{\text{K}^+} = 1.37 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 1.37 \text{ Å}$.

Tabla 11.16 Conductividad molar y $\sqrt{[\text{KNO}_3]}$ para las disoluciones de KNO_3 a 298 K.

$\sqrt{[c]}$ (mol l ⁻¹) ^{1/2}	0.3162	0.4472	0.7071	1	1.2247	1.4142	1.5811	1.7320
Λ_m (S cm ² mol ⁻¹)	125.54	125.19	124.50	123.72	123.13	122.62	122.18	121.78

11.72

Precisamos la conductividad molar a dilución infinita para lo que ajustamos a la ecuación lineal

Solución:
$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - K\sqrt{[\text{Na}^+]}$$

los datos tabulados de la conductividad molar y $\sqrt{[\text{Na}^+]}$, obteniendo la ecuación representada en la Figura 11.14 cuyo coeficiente de correlación es $r = 0.965336$, con lo que la conductividad molar a dilución infinita es $\Lambda_m^0 = 123.11 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Admitiendo que puedan haber valores de conductividad superior al de dilución infinita al no ajustarse los datos correspondientes a grandes diluciones a una recta, obtenemos el valor a dilución infinita por extrapolación.

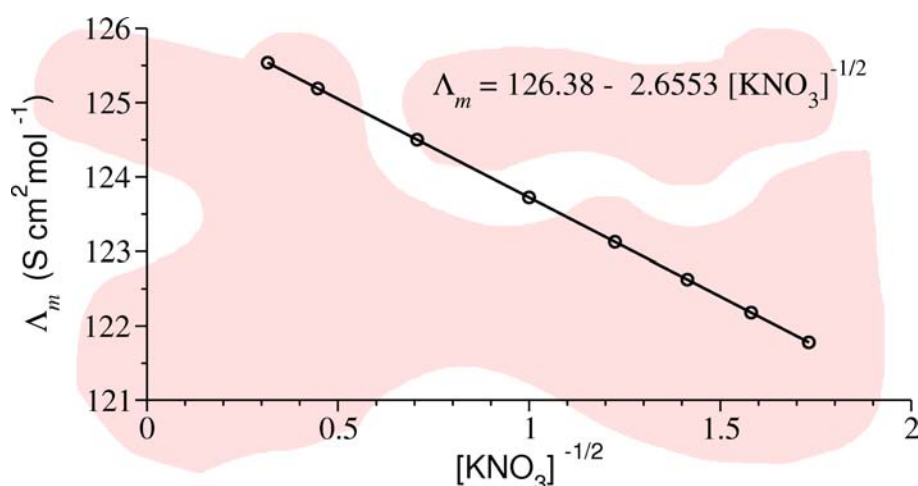


Figura 11.13 Conductividad frente a $\sqrt{[\text{KNO}_3]}$.

El valor real es $\approx 126 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. A partir del índice de transporte $t_{\text{K}^+}^0 = 0.36$, tenemos

$$\lambda_{\text{Na}^+}^0 = 123.11 \cdot 0.36 = 44.32 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

A partir de aquí tenemos

$$u_{\text{Na}^+}^0 = \frac{\lambda_{\text{Na}^+}^0}{F} = \frac{44.32}{96485} = 4.59 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} = 4.59 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Finalmente el radio efectivo viene dado por

$$r_{\text{Na}^+} = \frac{e}{6\pi\eta u_{\text{Na}^+}^0} = \frac{1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}}{6\pi \cdot 0.891 \cdot 10^{-3} \cdot 4.59 \cdot 10^{-8}} = 1.91 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

lo que es equivalente a $r_{\text{Na}^+} = 1.91 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 1.91 \text{ \AA}$. Para determinar el número de moléculas de agua atrapadas tenemos que determinar la diferencia de volumen que genera el radio efectivo y el radio cristalográfico,

$$\Delta V = \frac{4}{3} [(1.91 \cdot 10^{-10})^3 - (1.02 \cdot 10^{-10})^3] = 2.856 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

con lo que a partir del volumen ocupado por una molécula de agua

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4}{3}\pi(1.5 \cdot 10^{-10})^3 = 1.4 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$$

obtenemos el número de moléculas obtenidas en el volumen diferencia entre el que corresponde al radio cristalográfico y al radio efectivo

$$\text{Número de moléculas de agua} = \frac{2.856 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3}{1.4 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3} = 2.04 \approx 2 \text{ moléculas}$$

11.73 Solución: Empleamos la ecuación de Stokes-Einstein $D_{\text{Ag}^+} = \frac{kT}{6\pi\eta r_{\text{Ag}^+}}$ con la movilidad iónica dada por $u_{\text{Ag}^+} = \frac{z_{\text{Ag}^+} e}{6\pi\eta r_{\text{Ag}^+}}$, obteniendo

$$r_{\text{Ag}^+} = \frac{1.602 \cdot 10^{-19}}{6\pi \cdot 8.94 \cdot 10^{-4} \cdot 6.4 \cdot 10^{-8}} = 1.48 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Por tanto,

$$D_{\text{Ag}^+} = \frac{8.3145 \cdot 298}{6\pi \cdot 8.94 \cdot 10^{-4} \cdot 1.48 \cdot 10^{-10} \cdot 6.023 \cdot 10^{23}} = 1.65 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

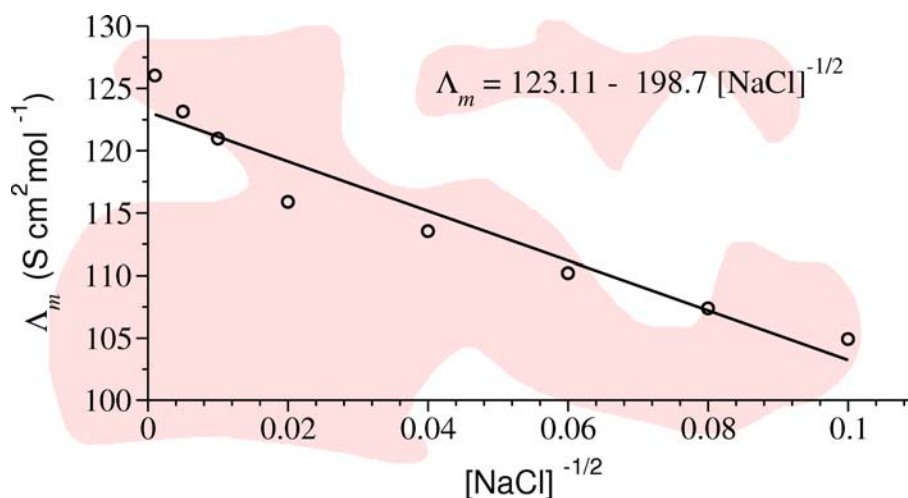


Figura 11.14 Conductividad frente a $\sqrt{[\text{NaCl}]}$.

11.74 Solución: Prescindiendo de los coeficientes de actividad, la constante de ionización del ácido cloroacético viene dada por

$$K_{\text{ClCH}_2-\text{COOH}} = \frac{[\text{ClCH}_2-\text{COOH}]\alpha^2}{1-\alpha}$$

siendo $\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}$, con lo que

$$K_{\text{ClCH}_2-\text{COOH}} = \frac{[\text{ClCH}_2-\text{COOH}] \left(\frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}\right)^2}{1 - \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0}} = \frac{[\text{ClCH}_2-\text{COOH}] \cdot \Lambda_m^2}{\Lambda_m^0 (\Lambda_m^0 - \Lambda_m)}$$

y

$$\frac{1}{K_{\text{ClCH}_2-\text{COOH}}} = \frac{(\Lambda_m^0 - \Lambda_m)\Lambda_m^0}{[\text{ClCH}_2-\text{COOH}] \cdot \Lambda_m^2}$$

y operando

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{\Lambda_m [\text{ClCH}_2-\text{COOH}]}{K_{\text{ClCH}_2-\text{COOH}} (\Lambda_m^0)^2}$$

por lo que representando $\frac{1}{\Lambda_m}$ frente a $\Lambda_m [\text{ClCH}_2-\text{COOH}]$ obtenemos una recta cuya ordenada en el origen es $\frac{1}{\Lambda_m^0}$ y de la pendiente obtenemos $K_{\text{ClCH}_2-\text{COOH}}$. Así, en la Tabla 11.17 y en la Figura 11.15 se incluyen los valores y la representación gráfica de $\frac{1}{\Lambda_m}$ frente a $\Lambda_m \cdot [\text{ClCH}_2-\text{COOH}]$ de donde deducimos que $\frac{1}{\Lambda_m^0} = 2.5012 \cdot 10^{-3} \text{ S}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ mol}$, con lo que $\Lambda_m^0 = 399.80 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Del mismo modo de la pendiente deducimos que

$$\frac{1}{K_{\text{ClCH}_2-\text{COOH}} (\Lambda_m^0)^2} = 5.2527 \cdot 10^{-3}$$

de donde

$$K_{\text{ClCH}_2-\text{COOH}} = \frac{1}{5.2527 \cdot 10^{-3} \cdot (399.80)^2} = 1.1911 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$$

11.75 Solución: La ionización del agua viene expresada por $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, con lo que

Tabla 11.17 $\frac{1}{\Lambda_m}$ y $\Lambda_m \cdot [\text{ClCH}_2 - \text{COOH}]$.

$\Lambda_m \cdot [c] \text{ (S cm}^2 \text{ l}^{-1}\text{)}$	0.0362	0.0688	0.0659	0.1271	0.1536	0.2657	0.3508	0.4141
$\frac{1}{\Lambda_m} \text{ (10}^3 \text{ S cm}^2 \text{ l}^{-1}\text{)}^{-1}$	2.7582	2.9069	3.0324	3.1469	3.2553	3.7635	4.2757	4.8299

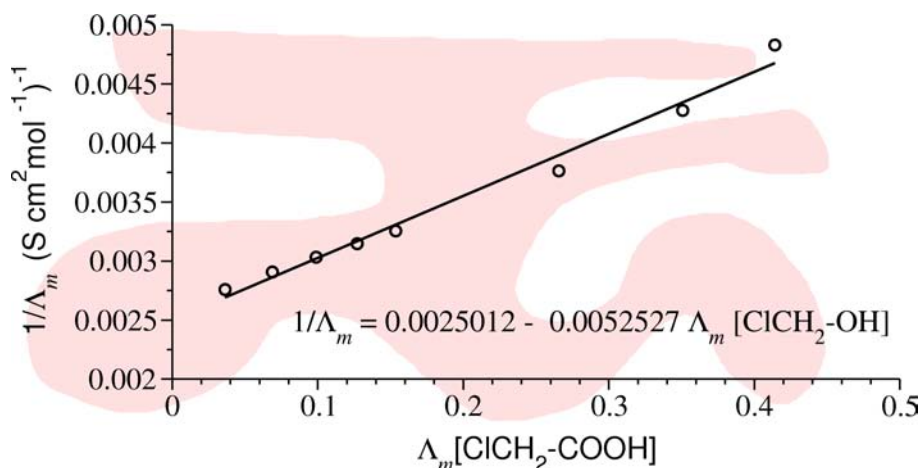


Figura 11.15 $\frac{1}{\Lambda_m}$ frente a $\Lambda \cdot [\text{ClCH}_2 - \text{COOH}]$.

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}] \cdot \alpha$$

La concentración molar del agua es $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} = 55.56 \text{ M}$. La conductividad específica del agua viene dada por

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = \kappa_{\text{H}^+} + \kappa_{\text{OH}^-}$$

Cada conductividad específica individual viene dada por $\kappa_i = \lambda_i \cdot c_i$, de forma que

$$\begin{aligned} \kappa_{\text{H}_2\text{O}} &= \lambda_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] + \lambda_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-] = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot \alpha \\ &= (\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{OH}^-}^0) \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot \alpha \end{aligned}$$

donde hemos supuesto que los iones H^+ y OH^- están poco concentrados, de forma que sustituimos λ_{H^+} y λ_{OH^-} por los correspondientes a dilución infinita, $\lambda_{\text{H}^+}^0$ y $\lambda_{\text{OH}^-}^0$, respectivamente. Despejando el coeficiente de ionización tenemos,

$$\alpha = \frac{\kappa_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot (\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{OH}^-}^0)} = \frac{0.554 \cdot 10^{-7}}{\frac{55.56}{10^3} (349.8 + 197.8)} = 1.821 \cdot 10^{-9}$$

Finalmente

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}]^2 \alpha^2 = (55.56)^2 \cdot (1.821 \cdot 10^{-9})^2 = 1.024 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$$

11.76 Solución: Para la disolución saturada de AgCl tenemos

$$\kappa_{\text{AgCl}(s)} = \frac{1}{R} \frac{l}{A} = \frac{6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}}{3.8 \cdot 10^4 \Omega} = 1.58 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$$

Cuando la célula contiene agua

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{R} \frac{l}{A} = \frac{6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}}{5.2 \cdot 10^5 \Omega} = 1.15 \cdot 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$$

La aditividad de la conductividad nos permite escribir

$$\kappa_{\text{AgCl}} = \kappa_{\text{AgCl}(s)} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 1.58 \cdot 10^{-6} - 1.15 \cdot 10^{-7} = 1.46 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$$

Y de igual forma la conductividad a dilución infinita viene dada por $\Lambda_{\text{AgCl}}^0 = \frac{\kappa_{\text{AgCl}} \cdot 10^3}{[\text{AgCl}]}$, con lo que $[\text{AgCl}] = 1.06 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Por tanto, el producto de solubilidad es

$$P_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1.06 \cdot 10^{-5})^2 = 1.1 \cdot 10^{-10} \text{ M}^2$$

Podemos obtener el radio efectivo a partir de la conductividad iónica a dilución infinita, del siguiente modo: la movilidad del ión Ag^+ es

$$u_{\text{Ag}^+} = \frac{\lambda_{\text{Ag}^+}}{F} = \frac{61.9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}} = 6.41 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ = 6.41 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Y a partir de la movilidad iónica y conocida la viscosidad del agua, tenemos

$$r_{\text{Ag}^+} = \frac{e}{6\pi\eta_{\text{H}_2\text{O}}u_{\text{Ag}^+}} = \frac{1.619 \cdot 10^{-19}}{6\pi \cdot 0.89 \cdot 10^{-3} \cdot 6.41 \cdot 10^{-8}} = 1.49 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 1.49 \text{ Å}.$$

11.77 Solución: $\frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l}$, de donde tenemos $\frac{l}{A} = \kappa \cdot R$. Por otro lado $\Lambda_m = \frac{\kappa \cdot 10^3}{[\text{KCl}]}$, por lo que $\kappa = \frac{[\text{KCl}]\Lambda_m}{10^3}$ y, por tanto,

$$\frac{l}{A} = \frac{[\text{KCl}]\Lambda_m}{10^3} \cdot R = \frac{0.020 \text{ M} \cdot 138.3 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{10^3 \text{ cm}^3 \text{ l}^{-1}} \cdot 74.58 \Omega = 0.206 \text{ cm}^{-1}$$

Para el ácido acético tenemos

$$\Lambda_m = \frac{l}{A} \cdot \frac{10^3}{[\text{HAc}] \cdot R} = 0.206 \text{ cm}^{-1} \cdot \frac{10^3 \text{ cm}^3 \text{ l}^{-1}}{0.02 \cdot 888 \Omega} = 11.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

El grado de ionización viene dado por

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^0} = \frac{11.6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}}{387.9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}} = 0.03$$

Para la constante termodinámica del ácido acético tenemos

$$K_{\text{HAc}} = \frac{[\text{HAc}] \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \gamma_{\pm}^2$$

Como la fuerza iónica viene dada por

$$I = [\text{HAc}] \cdot \alpha = 0.02 \cdot 0.03 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

con lo que

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 \sqrt{6 \cdot 10^{-4}} \\ \gamma_{\pm} = 0.97$$

y finalmente

$$K_T = \frac{0.02 \cdot 0.03^2}{1 - 0.03} \cdot 0.97^2 = 1.746 \cdot 10^{-5} \text{ M}.$$

11.78 Solución: La conductividad molar a dilución infinita viene dada por

$$\Lambda_{\text{KNO}_3}^0 = \lambda_{\text{K}^+}^0 + \lambda_{\text{NO}_3^-}^0 = 73.5 + 71.4 = 144.9 \text{ S cm}^2 \text{ cm}^{-1}$$

La ecuación de Debye-Hückel-Onsager para este caso es

$$\Lambda_{\text{KNO}_3} = 144.9 - (60.6 + 0.23 \cdot 144.9) \sqrt{0.001} = 141.92 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

y la conductividad específica

$$\kappa_{\text{KNO}_3} = \Lambda_{\text{KNO}_3} \cdot [\text{KNO}_3] = 149.9 \cdot \frac{0.001}{10^3} = 1.49 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$$

Finalmente la resistencia de la disolución vendrá dada por

$$R = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{A} = \frac{5}{1.9 \cdot 10^{-4} \cdot 2} = 13157.89 \Omega$$

11.79 Solución: A partir de la relación $t_+ = \frac{\lambda_+}{\Lambda_m}$, podemos calcular $\lambda_+ = t_+ \Lambda_m$, con lo que construimos la Tabla 11.18. Procedemos a ajustar los valores de Λ_m y λ_{Na^+} frente a $\sqrt{[\text{NaCl}]}$ mediante una recta que se incluye en las Figuras 11.16 y 11.17 cuyos coeficientes de correlación son, respectivamente, 0.9999999 y 0.9999961, de donde deducimos que $\lambda_{\text{Na}^+}^0 = 51.516 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. Conocida la conductividad molar a dilución infinita y la conductividad iónica del ión Na^+ podemos obtener la conductividad iónica a dilución infinita del anión Cl^- . Así, como $\Lambda_{\text{NaCl}}^0 = \lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 \Rightarrow 126.15 = 51.516 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 \Rightarrow \lambda_{\text{Cl}^-}^0 = 74.57 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. La teoría de Debye-Hückel-Onsager establece que $\Lambda_{\text{NaCl}} = \Lambda_{\text{NaCl}}^0 - [a\lambda_{\text{NaCl}}^0 + 2b]\sqrt{I}$, donde el factor 2 que afecta a la constante b deriva de la suma $|z_+| + |z_-|$, que en este caso tienen el valor 1 en ambos casos. Del mismo modo para la conductividad iónica se cumple la relación $\lambda_{\text{Na}^+} = \lambda_{\text{Na}^+}^0 - [a\lambda_{\text{Na}^+}^0 + b]\sqrt{I}$, mientras que ahora el factor que afecta a la constante b es la unidad, que responde a $|z_+|$, solamente. De modo que disponemos de dos ecuaciones con dos incógnitas en la forma $\Lambda_{\text{NaCl}} = \Lambda_{\text{NaCl}}^0 - A\sqrt{I}$ y $\lambda_{\text{Na}^+} = \lambda_{\text{Na}^+}^0 - B\sqrt{I}$, con lo que

$$A = [a\lambda_{\text{NaCl}}^0 + 2b]$$

$$B = [a\lambda_{\text{Na}^+}^0 + b]$$

de donde tenemos

$$a = \frac{A - 2B}{\Lambda_{\text{NaCl}}^0 - 2\lambda_{\text{Na}^+}^0} = \frac{87.137 - 2 \cdot 40.698}{126.15 - 2 \cdot 51.516} = 0.2483 \text{ mol}^{-1/2}$$

Y a partir de este valor determinamos

$$b = B - a\lambda_{\text{Na}^+}^0 = 40.698 - 0.2483 \cdot 51.516 = 27.90 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-3/2}$$

Estos valores de a y b son característicos de cada electrolito y dependen de la temperatura y del disolvente empleado. Los electrolitos NaCl y KCl , puesto que son ambos electrolitos 1:1, tienen los mismos valores de a y b , de forma que podemos calcular las constantes A y B correspondientes a KCl .

$$A_{\text{KCl}} = a\Lambda_m^0 + 2b = 0.2483 \cdot 149.8 + 2 \cdot 27.90 = 92.99 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-3/2}$$

Como

$$\Lambda_{\text{KCl}} = \Lambda_{\text{KCl}}^0 - A\sqrt{[\text{KCl}]} = 149.80 - 92.99 \cdot \sqrt{0.001} = 146.85 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

y

$$\Lambda_{\text{KCl}}^0 = \lambda_{\text{K}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 \Rightarrow \lambda_{\text{K}^+}^0 = 149.80 - 74.57 = 75.23 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

el coeficiente B para KCl se puede obtener a partir de la definición

$$B = a\lambda_{\text{K}^+}^0 + b = 0.2483 \cdot 75.23 + 27.90 = 46.58 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-3/2}$$

y

$$\lambda_{\text{K}^+} = \lambda_{\text{K}^+}^0 - B\sqrt{[\text{KCl}]} = 75.23 - 46.58 \cdot \sqrt{0.001} = 73.75 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Finalmente, el índice de transporte del catión K^+ lo podemos obtener a partir de la relación

$$t_K^+ = \frac{\lambda_K^+}{\Lambda_{KCl}} = \frac{73.75}{146.85} = 0.5022$$

Tabla 11.18 Λ_m , t_{Na^+} y $[NaCl]$.

Λ_m (S cm ² l ⁻¹)	123.40	122.26	119.99	117.44	115.48	113.83	112.38	111.06
λ_+ (S cm ² l ⁻¹)	49.24	48.69	47.63	46.45	45.53	44.76	44.08	43.47
\sqrt{NaCl} (M ^{1/2})	0.0316	0.0447	0.0707	0.1000	0.1225	0.1414	0.1581	0.1732

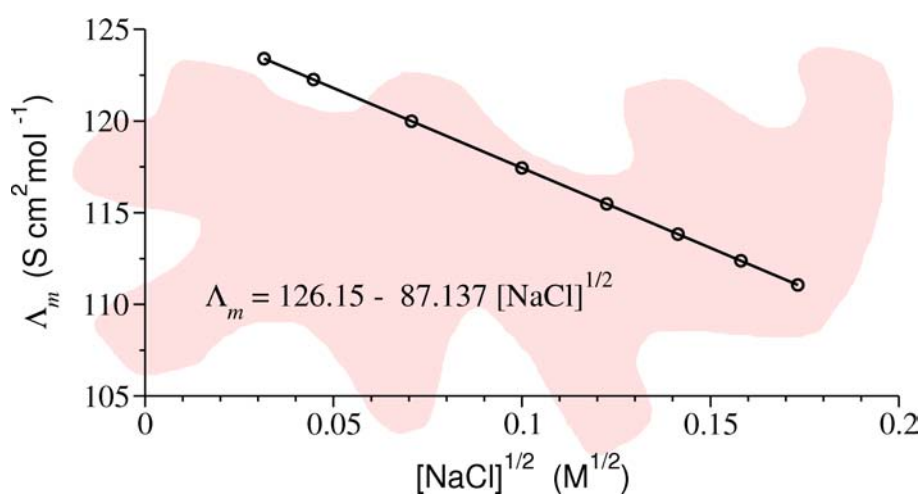


Figura 11.16 Λ_m frente a $[NaCl]^{1/2}$.

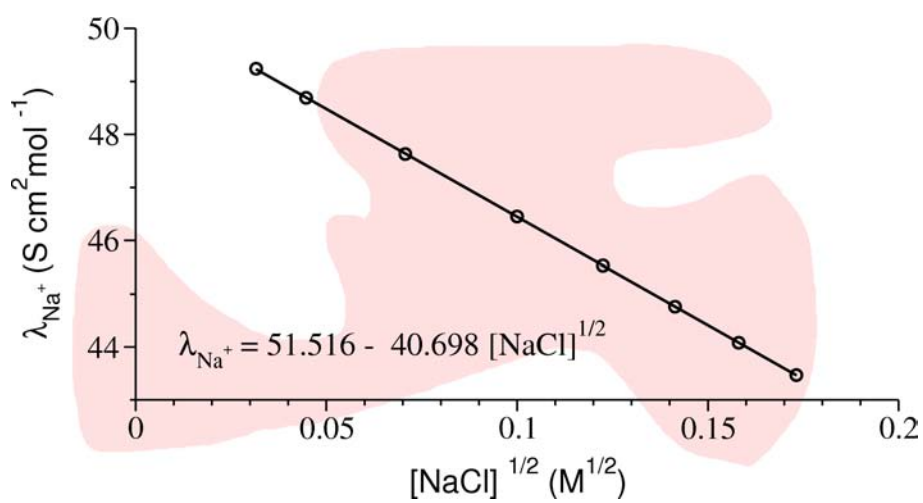


Figura 11.17 λ_m frente a $[\text{NaCl}]^{1/2}$.