

Tema 5

Propiedades de transporte

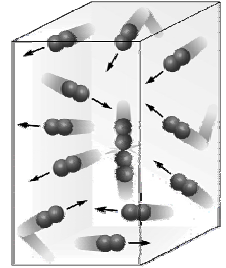
1

TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

Entre los siglos XVIII y XIX Bernoulli, Krönig, Clausius, Maxwell y Boltzmann desarrollaron la **Teoría Cinética Molecular de los Gases** para explicar el comportamiento de los mismos.

El precursor del modelo cinético molecular de los gases fue Bernoulli, quién postulaba que las moléculas que forman los gases son muy pequeñas y se encuentran separadas unas de otras por distancias mayores al valor de su diámetro. Además planteó que estas moléculas se mueven a altas velocidades y en su trayectoria pueden chocar entre sí debido a su movimiento rápido, errático, y desordenado.

La Teoría cinética molecular de los gases **explica el comportamiento y las propiedades macroscópicas de los gases** a partir de su composición molecular y su movimiento



4

TEMA 5

PROPIEDADES DE TRANSPORTE

- ✓ 1. TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES
 - POSTULADOS DE LA TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES
 - INTERPRETACIÓN CINÉTICO MOLECULAR DE LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA
 - PRESIÓN EN EL MODELO CINÉTICO MOLECULAR
 - TEMPERATURA Y ENERGÍA CINÉTICA MEDIA
- ✓ 2. DISTRIBUCIÓN DE VELOCIDADES DE UN GAS
- ✓ 3. PROPIEDADES DE TRANSPORTE
 - DIFUSIÓN
 - CONDUCTIVIDAD TÉRMICA
 - VISCOSIDAD

2

POSTULADOS DE LA TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

- 1 Los gases están formados por moléculas: al tratarse de partículas de masa muy pequeña, el número de ellas en un recinto, por reducido que éste sea, es enormemente grande.
- 2 Las fuerzas de atracción entre las moléculas son despreciables.
- 3 Las moléculas que forman los gases están muy separadas entre sí.
- 4 La distancia entre las moléculas que forman un gas es muy grande en relación al tamaño de las moléculas.
- 5 Las moléculas que forman el gas están en continuo movimiento aleatorio y caótico debido a lo cual chocan unas con otras y con las paredes del recipiente que las contiene. Las moléculas obedecen las leyes del movimiento de Newton, pero como un todo se mueven aleatoriamente.

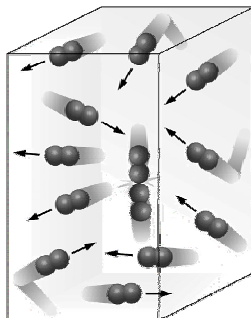
5

1 TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

Un gas está compuesto por un gran número de moléculas en perpetuo movimiento

¿por qué $P V = n R T$?

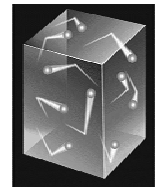
¿cómo se interpretan P y T a nivel molecular?



3

POSTULADOS DE LA TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

- 6 Los choques entre las partículas (entre ellas y con el recipiente que las contiene) son perfectamente elásticos. Como consecuencia no hay pérdida de energía cinética en los choques.
- 7 El volumen real de las moléculas individuales es despreciable en comparación con el volumen total del contenedor.
- 8 Los choques contra las paredes del recipiente originan presión.
- 9 La temperatura se considera como una medida promedio de la energía cinética de todas las moléculas.



Estas condiciones se cumplen tanto mejor en un gas real cuanto menor es la densidad y mayor la temperatura

6

INTERPRETACIÓN CINÉTICO MOLECULAR DE LA PRESIÓN Y DE LA TEMPERATURA

1. En la teoría cinético-molecular la **presión** que ejerce un gas se debe a las **colisiones** de las moléculas que lo constituyen con las paredes del recipiente que lo contiene.
2. En la teoría cinético-molecular la **temperatura** es una medida de la **energía cinética media** de las moléculas

Explicación cualitativa de las leyes empíricas y de la ecuación de estado

- Al disminuir el volumen de un gas aumenta el número de colisiones con las paredes, y por tanto la presión
- Al incrementar la temperatura de un gas aumenta la velocidad media con la que se mueven las partículas y por tanto la frecuencia con la que chocan con las paredes: aumenta por tanto la presión

7

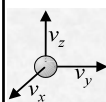
PRESIÓN EN EL MODELO CINÉTICO MOLECULAR (III)

La presión total se obtendrá de multiplicar la presión debida a cada colisión por el número de colisiones por unidad de tiempo

$$P = P_1 N_{col} = \frac{Nm \langle v_x \rangle^2}{V}$$

← Velocidad media en la componente x

Conviene expresar el resultado en términos de la velocidad total media y no de la componente x:



$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x \rangle^2 + \langle v_y \rangle^2 + \langle v_z \rangle^2 = 3 \langle v_x \rangle^2$$

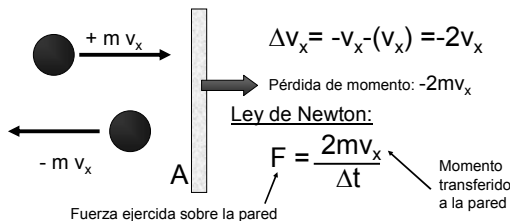
(porque las tres direcciones del espacio son equivalentes en promedio)

Presión: $\Rightarrow P = \frac{N}{V} \frac{m \langle v^2 \rangle}{3}$

10

PRESIÓN EN EL MODELO CINÉTICO MOLECULAR

En la teoría cinético-molecular de los gases, la presión que ejerce un gas es debida a las colisiones con las paredes:



Presión debida a una sola colisión (Fuerza por unidad de área)

$$P_1 = \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \frac{2mv_x}{\Delta t}$$

8

EXPRESIÓN CINÉTICA DE LA PRESIÓN

$$P = \frac{N}{V} \frac{m \langle v^2 \rangle}{3} \Rightarrow P V = n \frac{M \langle v^2 \rangle}{3}$$

$$P = \frac{1}{3} \rho \langle v^2 \rangle$$

$M = N_A m$ masa molar
 $n = N/N_A$ n° de moles
 $\rho = (N m)/V$ densidad

Esta es la presión que se ejerce en cualquier punto del gas y en cualquier punto de las paredes del contenedor

Energía cinética media: $\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$

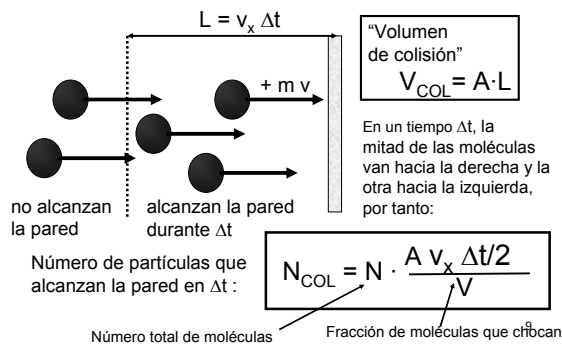
Por tanto: $P V = \frac{2}{3} N \langle E_c \rangle$

Energía total (E_c^{total})

11

PRESIÓN EN EL MODELO CINÉTICO MOLECULAR (II)

Número de colisiones con la pared por unidad de tiempo:



TEMPERATURA Y ENERGÍA CINÉTICA MEDIA

La temperatura está relacionada con la energía cinética media de las moléculas

$$P V = n R T \quad P V = \frac{2}{3} N \langle E_c \rangle$$

$\underbrace{\langle E_c \rangle}_{E_c^{total}}$

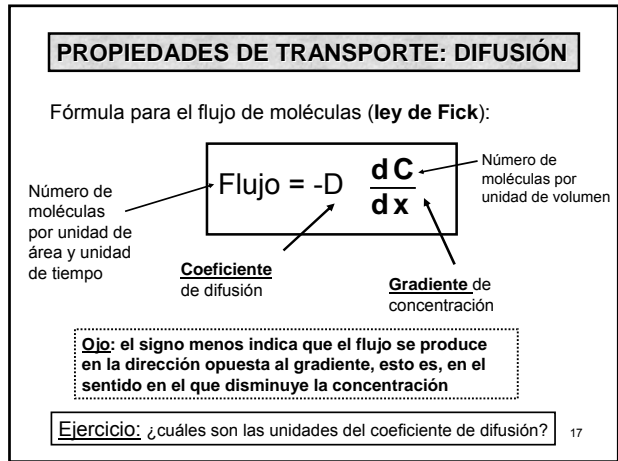
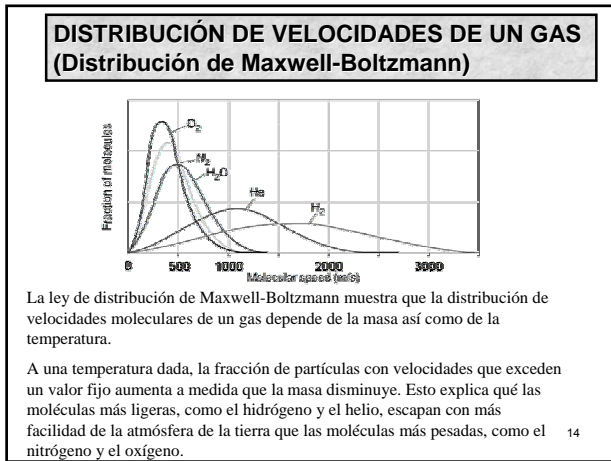
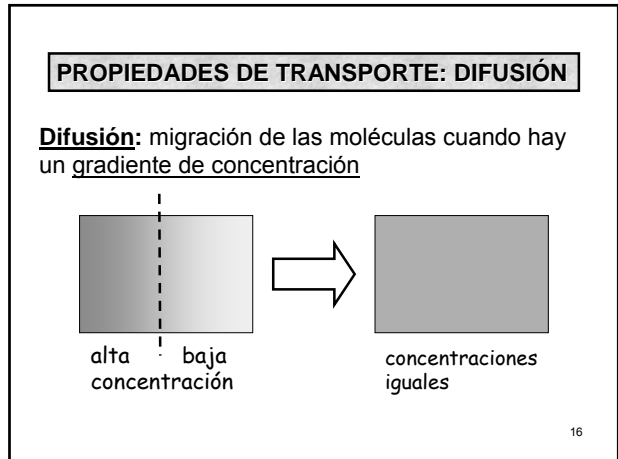
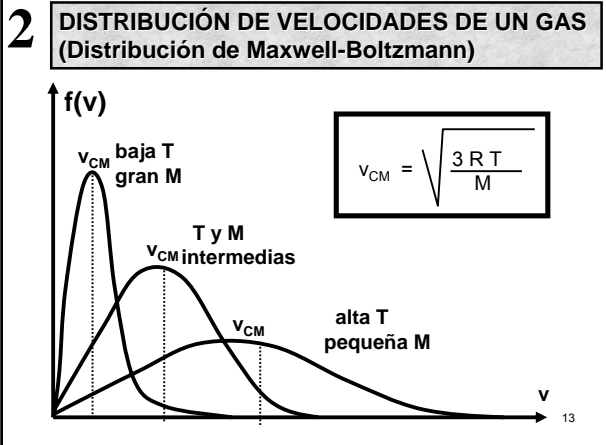
$$E_c^{total} = N \langle E_c \rangle = \frac{3}{2} n R T \quad (\text{a } T \text{ cte la energía es cte})$$

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

$$v_{CM} = \sqrt{\frac{3 R T}{M}}$$

Velocidad cuadrática media: $v_{CM} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$

12



3 PROPIEDADES DE TRANSPORTE

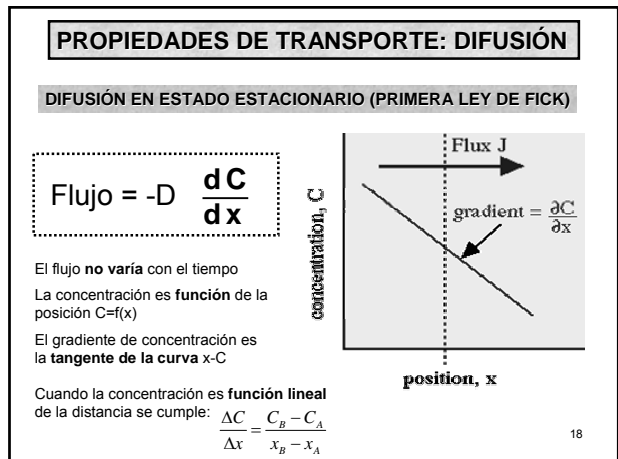
Obedecen a la fórmula general:

$$\text{Flujo de propiedad} = - \text{coeficiente de transporte} \times \text{gradiente}$$

Son fundamentalmente tres:

- Difusión:** migración de las moléculas cuando hay un gradiente de concentración
- Conductividad Térmica:** transferencia de calor cuando hay un gradiente de temperatura
- Viscosidad:** transferencia de momento lineal cuando hay un gradiente de velocidades

15



PROPIEDADES DE TRANSPORTE: DIFUSIÓN

DIFUSIÓN EN ESTADO TRANSITORIO (SEGUNDA LEY DE FICK)

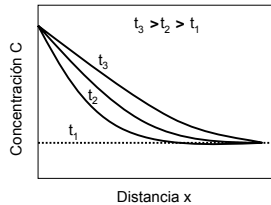
En muchos fenómenos estudiados, la difusión ocurre en régimen transitorio. En este caso, tanto el flujo como la concentración varían con el tiempo

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Cuando el coeficiente de difusión no depende de la concentración (y por tanto tampoco de la posición):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right)$$

SEGUNDA LEY DE FICK

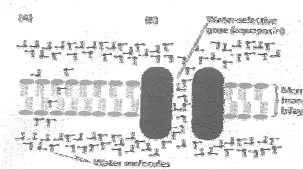


19

APLICACIÓN: MOVIMIENTO DEL AGUA A TRAVÉS DE UNA MEMBRANA

En 1960 Day indicó que cuando se excretan solutos a través de una membrana, se crea un gradiente de concentración, que hace que el agua se mueva a través de ésta.

Pero no se tenía claro como es que se mueven grandes volúmenes de agua a través de una membrana si ésta es semipermeable



En el movimiento del agua a través de una membrana hay dos mecanismos involucrados:

1. La difusión simple
2. El transporte de masas (a través de unas proteínas de membrana específicas llamadas acuoporinas)

22

APLICACIÓN: DIFUSIÓN DE UN SOLUTO A TRAVÉS DE LA MEMBRANA CELULAR

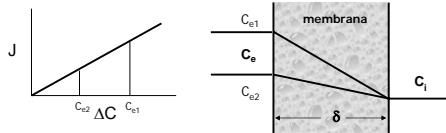
Si el medio donde se realiza la difusión es la membrana celular y si suponemos que el gradiente de concentración del soluto es lineal a través de ésta, la ecuación de Fick queda:

$$J = -D \frac{dC}{dx} = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = -D \frac{C_e - C_i}{\delta} = P(C_e - C_i) = P\Delta C$$

flujo de soluto
(mol × s⁻¹ × cm⁻²)

coeficiente de permeabilidad del soluto en la membrana (cm/s)

diferencia de concentración del soluto a través de la membrana



En el equilibrio las concentraciones del soluto en el medio externo e interno se igualan: C_e=C_i

20

PROPIEDADES DE TRANSPORTE: CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

Conductividad Térmica: transferencia de calor cuando hay un gradiente de temperatura



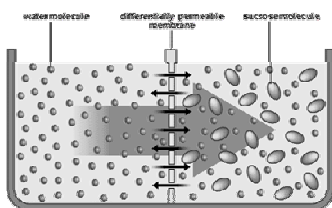
alta temperatura

baja temperatura

23

APLICACIÓN: ÓSMOSIS

La difusión mediada por una membrana recibe el nombre de **ósmosis**



Esta es un proceso espontáneo que no involucra un trabajo neto.

21

PROPIEDADES DE TRANSPORTE: CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

Fórmula para el flujo de calor (**Ley de Fourier**)

Cantidad de calor que fluye por unidad de área y unidad de tiempo

$$\text{Flujo} = -K \frac{dT}{dx}$$

Coefficiente de conductividad térmica

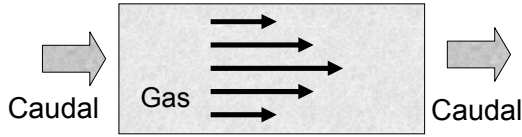
Gradiente de temperatura

Ojo: el signo menos indica que el flujo de calor se produce en la dirección opuesta al gradiente, esto es, en el sentido en el que disminuye la temperatura

24

PROPIEDADES DE TRANSPORTE: VISCOSIDAD

Viscosidad: transferencia de momento lineal cuando hay un gradiente de velocidades



25

APLICACIÓN: MÉTODOS DE SEPARACIÓN EN BIOLOGÍA

El coeficiente de fricción (f) está relacionado **con el coeficiente de difusión** a través de la expresión:

$$f = \frac{RT}{N_A D}$$

El coeficiente de fricción está a su vez relacionado con:

La sedimentación

La electroforesis

28

PROPIEDADES DE TRANSPORTE: VISCOSIDAD

Fórmula para el flujo de momento lineal entre capas adyacentes (**Ley de Newton**):

Fuerza entre capas con distinta velocidad

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{dv}{dx}$$

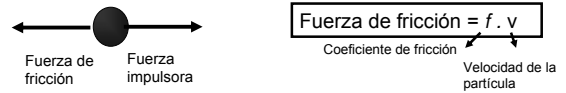
viscosidad Gradiente de velocidades



Flujo de momento = momento, por unidad de tiempo y unidad de superficie

Ley del movimiento

26



Fuerza impulsora

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{ef} \frac{v^2}{r} = m_{ef} \omega^2 r \quad \text{Para una centrifuga (sedimentación)} \\ q \cdot E \quad \text{Electroforesis} \end{array} \right.$$

$$f \cdot v = m_{ef} \omega^2 r \quad \Rightarrow \quad f = \frac{m_{ef} \omega^2 r}{v} \quad \text{Para una centrifuga (sedimentación)}$$

$$f \cdot v = q \cdot E \quad \Rightarrow \quad f = \frac{q \cdot E}{v} = \frac{q}{\mu} \quad \text{Electroforesis}$$

29

PROPIEDADES DE TRANSPORTE: ELECTROFORESIS

$$J = \sigma \cdot E \quad \text{(Ley de Ohm)}$$

Densidad de corriente Conductividad Campo eléctrico

$$E = -\frac{dV}{dx} \quad \text{Voltaje}$$

$$\mu = \frac{v}{E} \quad \text{Velocidad de la partícula}$$

movilidad

$$J = -\sigma \frac{dV}{dx}$$

$$\sigma = \mu \cdot \rho \cdot q$$

Densidad de los iones Carga de los iones

27