

Serie 6

Procesos de Transporte

Difusión

6-1. Se tienen dos bulbos de 17 cm³ unidos por un tubo capilar de 2,6 cm de largo y 0,083 cm de diámetro. Uno de los bulbos está lleno con aire y el otro con CO₂, a la misma presión y temperatura. Estime cuánto tiempo debe transcurrir para que la diferencia de concentración alcance un valor igual a la mitad de la inicial. $D(\text{CO}_2\text{-Aire}) = 0,148 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

6-2. En un tubo cilíndrico de 5 cm de diámetro se colocan 5 cm³ de una solución concentrada de sacarosa conteniendo 10 g de la misma. Sobre esta solución se colocan 1000 cm³ de agua sin perturbar la interfaz con la solución concentrada. Todo el sistema está a 25 °C. Despreciando los efectos gravitacionales calcule la concentración del azúcar a 5 cm por encima de la interfaz luego de: i) 10 s; ii) 1 año. Dato: $D(\text{sacarosa-H}_2\text{O})=0,521 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 25 °C.

6-3. Considere la difusión de una sustancia en un tubo capilar, en la cual la concentración inicial está dada por una función escalón:

$$c(x, t = 0) = \begin{cases} c_0 & \text{si } x < 0 \\ 0 & \text{si } x > 0 \end{cases}$$

- Grafique $c(x, t = 0)$ vs x .
- Mostrar que la siguiente ecuación es una solución a la segunda ley de Fick en una dimensión:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right)$$

donde erfc es la función error-complemento:

$$\operatorname{erfc}(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\alpha}^{\infty} \exp(-z^2) dz$$

para la cual:

$$\frac{d}{d\alpha} \operatorname{erfc}(\alpha) = -\frac{2 \exp(-\alpha^2)}{\sqrt{\pi}}$$

¿Qué otras soluciones a la segunda Ley de Fick conoce?

- Empleando un programa de planilla de cálculo que posea la función erfc (por ej. Excel), grafique $c(x, t)$ vs x para distintos tiempos. ¿Es la ecuación propuesta más arriba una solución a la segunda ley de Fick que cumple con las condiciones iniciales mencionadas en i)?
- Empleando una planilla de cálculo y $D = 110 \mu\text{m}^2/\text{s}$, determine para qué valor de x se obtiene $c = c_0/4$ para $t = 0.1 \text{ s}$, 1 s , 10 s y 100 s . Grafique dicho x en función de t y de $t^{1/2}$.

6-4. Un parámetro importante de los plásticos para el envasado de alimentos es el coeficiente de permeabilidad, P , con el que se mide la capacidad de gases y de vapor de agua de pasar a través de una capa de polímero. Este coeficiente mide el volumen de gas (dV_{gas} , en cm³ en CNPT) que atraviesa un área unitaria (A) de una película de polímero de espesor unitario (l)

por unidad de tiempo (dt), cuando la diferencia de presión (p_{gas}) es también unitaria. Las unidades de P son $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ y la expresión que permite calcular el volumen de gas es:

$$dV_{gas} = P \frac{A}{l} p_{gas} dt$$

P es el producto del coeficiente de difusión del gas en el polímero multiplicado por la solubilidad, suponiendo que esta se rige por la ley de Henry.

Las gaseosas se envasan a una presión de CO_2 de 10 bar. ¿Cuánto tiempo puede conservarse una gaseosa, envasada en estas condiciones, hasta que su presión disminuya a la mitad, si el envase es de polietileno de baja densidad (LDPE) o de polietiléntereftalato (PET)? Suponga que el envase es cilíndrico, de 20 cm de altura y 6 cm de diámetro, que tiene 1mm de espesor y que contiene 500 cm^3 de líquido, al que puede considerarse principalmente como agua.

Datos: Valores de P para CO_2 : LDPE: $9,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$; PET: $0,227 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$
La constante de Henry para CO_2 en agua es de 40 mM/bar a 20°C .

Teoría Cinética de los Gases. Cálculo de coeficientes de transporte para gases.

- 6-5. Calcule para el Ar(g) a 0°C y 1 atm el camino libre medio y el número de choques que experimenta una molécula por segundo. Dato: $r_{Ar} = 0,71 \text{ \AA}$.
- 6-6. La viscosidad del NO gaseoso a 298 K y 1 bar es $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Calcule la viscosidad y el coeficiente de difusión del NO gaseoso a 298 K y 100 bar ($\rho = 2,43 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$).

Efusión

- 6-7. Un bulbo esférico de 10 cm de radio es mantenido a una temperatura de 300 K con excepción de un área de 1 cm^2 , la cual se mantiene a muy baja temperatura. El bulbo contiene vapor de agua, inicialmente a una presión $p_1 = 10 \text{ Torr}$. Considerando que cada molécula de agua que colisiona con el área fría, condensa y queda adherida a la superficie, calcular el tiempo requerido para que la presión disminuya hasta $p_2 = 10^{-4} \text{ Torr}$.
- 6-8. Una cámara de efusión de 10 dm^3 termalizada a -42°C contiene 27 mg de hielo en equilibrio con su vapor. La cámara tiene además una presión parcial de 0,1 mbar de He. Considerando que el orificio de salida tiene un área de $0,025 \text{ mm}^2$, y **suponiendo comportamiento ideal** para los gases, calcule:
- La composición de la fase gaseosa (en porcentaje o fracción molar de cada componente) al cabo de 900 segundos de abierto el orificio.
 - El tiempo para el cual desaparecerá la fase sólida, si eso ocurre.
 - La composición del sistema después de 30 minutos.

Datos: p_v del hielo (-42°C): 0,1mbar; M_r (He): 0,004 y M_r (H_2O): 0,018 Kg mol^{-1}

Ley de Stokes-Einstein

- 6-9. Estime el coeficiente de difusión de la hemoglobina en agua a 37 °C. La hemoglobina es una proteína globular cuyo diámetro es de 5,5 nm y la viscosidad del agua a esa temperatura es de 0,694 mPa.s.

Conductividad

- 6-10. Por una celda de conductividad cilíndrica de 2 cm² de sección con electrodos en sus bases, que contiene una solución de KCl 0,0100 m a 25°C, se hace pasar una corriente de 0,01 A. Suponiendo disociación total del electrolito calcular:

- la corriente total en iones por segundo;
- la velocidad media de los iones en la solución

La conductividad de la solución 0,0100 m de KCl es de 1413 mS/cm, su densidad es de 1,001 g/mL y el número de transporte de K⁺ es 0,490.

- 6-11. Se determinó la constante de una celda de conductividad con una solución de KCl 0.100 mol.dm⁻³, cuya conductividad a 25 °C es 129,0 S.cm².mol⁻¹. La resistencia medida fue de 28,44 Ω. Se usó la misma celda para determinar la conductividad de una solución de ácido acético 0,010 mol.dm⁻³ a 25 °C, y se midió una resistencia de 2220 Ω.

- Calcule la constante de la celda.
- Determine el grado de asociación del ácido acético a esa concentración.

Datos: $\Lambda^0(\text{CH}_3\text{COONa}) = 91,0 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$; $\Lambda^0(\text{HCl}) = 425,0 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$; $\Lambda^0(\text{NaCl}) = 128,1 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$

- 6-12. Se midió la resistencia de soluciones acuosas de NaCl a 25 °C en una celda donde una solución acuosa de KCl 0,0200 mol.dm⁻³ tiene una resistencia de 74,58 Ω ($\Lambda_{\text{KCl}} = 138,2 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$). Los valores obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

c/mol.dm ⁻³	0,00050	0,00100	0,00500	0,01000	0,02000	0,05000
R (ohm)	3314	1669	342,1	174,1	89,08	37,14

Indique hasta qué concentración es válida la ecuación de Onsager para NaCl en agua. Compare el valor de la pendiente del gráfico Λ vs. $c^{1/2}$ con el valor teórico.

Respuestas a algunos problemas

- 6-1. 5,31 hs.
 6-2. i) 0; ii) 0,022 g/cm³.
 6-4. LDPE: 9,1 días; PET: 379,2 días.
 6-5. $\lambda = 415 \text{ nm}$, $Z = 9,16 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$.
 6-6. $\eta = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ Pa.s}$, $D = 1,40 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.
 6-7. 3,25 s.
 6-8. a) $x_{\text{He}} = 0,35$; c) $x_{\text{He}} = 0,22$.
 6-9. $1,19 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.
 6-10. a) $1,25 \cdot 10^{15} \text{ iones/s}$; b) $2,55 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s}$.
 6-11. $a = 0,367 \text{ cm}^{-1}$; $\alpha = 0,957$.