

1. DIFUSION

Ecuación de difusión

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$

Esta es la llamada ecuación de difusión o segunda ley de Fick. La ecuación (68) tiene soluciones dependientes de las condiciones de frontera.

Consideremos como ejemplo un solvente donde el soluto está inicialmente en la superficie formando una capa (condición a $t=0$), es decir, las partículas del soluto están concentradas en el plano yz en $x=0$. La solución con esta condición de frontera es :

$$c(x,t)dx = c_0 \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{\frac{-x^2}{4Dt}}$$

‘¿ Cual es la distancia promedio a la que se ha dispersado el soluto después de un tiempo t ? Notemos que el número de moléculas en una banda de ancho dx en x es

$$\frac{c}{c_0} dx = P(x,t) dx$$

es decir es la probabilidad de encontrar una molécula en ese punto.

Entonces el valor promedio es :

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_0^\infty \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} x e^{\frac{-x^2}{4Dt}} dx \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_0^\infty x e^{\frac{-x^2}{4Dt}} dx \\ &= \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \end{aligned}$$

2. ECUACION DE DIFUSION DE EINSTEIN

El trabajo hecho al mover una partícula una distancia x contra una fuerza de resistencia debe ser igual al cambio en potencial químico. Así,

$$Fdx = d\mu = kT d \ln c$$

Además ésta fuerza tiene la forma $F = -fv$, donde f es el coeficiente de fricción entre las partículas y el medio y v la velocidad de la partícula.

$$D = \frac{kT}{f}$$

Esta es la famosa *ecuación de difusión de Einstein*. En el caso de soluciones coloidales, donde las partículas son grandes en relación a las moléculas de solvente, el coeficiente de fricción f tiene una expresión simple. Así, en el caso de partículas esféricas $f = 6\pi\eta a$, donde a es el radio de las esferas y esta es la llamada *ley de Stokes*.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

Donde $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K es la constante de Boltzman, T la temperatura, r el radio de la partícula y η es la viscosidad.

Ejemplo:

Partículas de albúmina, $r = 3 \times 10^{-7}$ cm, $D = 6.8 \times 10^{-7}$ cm²/s,

Entonces:

$$\eta = \frac{k_B T}{6\pi D r} =$$

Ej. El coeficiente de difusión de la hemoglobina humana en agua a $T = 298$ K es $D = 6.90 \times 10^{-11}$ m²/s, y η (agua) = 0.89 poise = 0.89

mPA.s (Pascal.segundo), encontrar el radio de partículas de hemoglobina suponiendo que son esféricas. Comparar con valores experimentales de 2.75 nm.

3. MOVIMIENTO BROWNIANO

El movimiento térmico se manifiesta a escala microscópica en la forma de movimiento browniano, que es el movimiento irregular de las partículas debidas a las colisiones con las moléculas del medio. Esto fué observado primero en 1828 por el científico inglés Robert Brown en una suspensión de granos de polen. En 1905 Einstein y Smoluchowski desarrollaron una teoría del movimiento browniano que fué una prueba directa de la existencia de las moléculas.

El llamado *desplazamiento medio cuadrático* $\langle x^2 \rangle$, se puede obtener a través de la relación

$$\langle x^2 \rangle = \bar{x} = \int x^2 P(x) dx$$

$$\bar{x} = \sqrt{2Dt}$$

sedimentación en una ultracentrifugadora. Estas son usadas por ejemplo para caracterizar sustancias como proteínas, ácidos nucleicos,, virus, etc

$$M = \frac{RT \ln \frac{x_2}{x_1}}{D(1 - \nu\rho)(t_2 - t_1)\omega^2}$$

donde ω es la velocidad angular y x la distancia de la partícula al eje de rotación, M la masa molecular, v el volumen específico de la partícula y ρ la densidad del líquido.

Y en equilibrio de sedimentación:

$$M = \frac{2RT \ln(c_2 - c_1)}{\omega^2(1 - \nu\rho)(x_2^2 - x_1^2)}$$

c_1 y c_2 son las concentraciones de sedimentación de equilibrio a las distancias x_2 y x_1 respectivamente, del eje de rotación.

Ejemplo

Smoluchowski desarrolló una fórmula para la distribución en equilibrio de partículas coloidales en el campo gravitatorio,

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{N_A V (\rho_1 - \rho_2) g (h_1 - h_2)}{RT}$$

en donde c_i es la concentración a la altura h_i , V el volumen de la partícula coloidal, N_A el número de Avogadro, ρ_2 la densidad de la partícula, ρ_1 la densidad del medio y g la aceleración de la gravedad.

Consideremos un sol de Au a $T = 17^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{Au}} = 19.32 \text{ g/cm}^3$, diámetro = $125 \text{ m}\mu$ y suponga :

$$\Delta h = 11.1 \text{ }\mu\text{m}$$

$$c_2 = 601.2$$

$$c_6 = 67.6$$

Obtenemos para $N_A = 6.45 \times 10^{23}$.

4. LEY DE VISCOSIDAD DE EINSTEIN

Einstein dedujo una expresión para la viscosidad de una dispersión diluída de esferas sólidas. En esa deducción se supone que ρ y η son constantes y la velocidad del fluído es baja. Además se considera que las esferas son lo suficientemente grandes como para que podamos considerar el solvente como un continuo.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5\phi + \dots$$

donde η_0 es la viscosidad del solvente y ϕ la fracción de volu'men ocupado por la fase dispersa

Esta es la ley de viscosidad de Einstein. La concordancia con experimentos donde se utilizaron partículas esféricas en medios muy diluídos es muy buena.

Una manera de mejorar la ecuación es de extender el desarrollo, incluyendo términos de orden 2 en ϕ . Si se realiza tal desarrollo se tiene :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2.5\phi + k_1\phi^2 + \dots$$

donde k_1 es el coeficiente del desarrollo y es desconocido. Para conocer el valor de k_1 se pueden desarrollar modelos o, procediendo empíricamente, reescribir la ecuación como :

$$\frac{(\eta/\eta_0 - 1)}{\phi} = 2.5 + k_1\phi + \dots$$

De esta manera si graficamos la expresión de la derecha vs ϕ obtenemos una línea recta que intercepta al origen en 2.5 y tiene de

pendiente k_1 . La cantidad $(\eta/\eta_0) - 1$ recibe el nombre de viscosidad específica.

Verificación experimental:

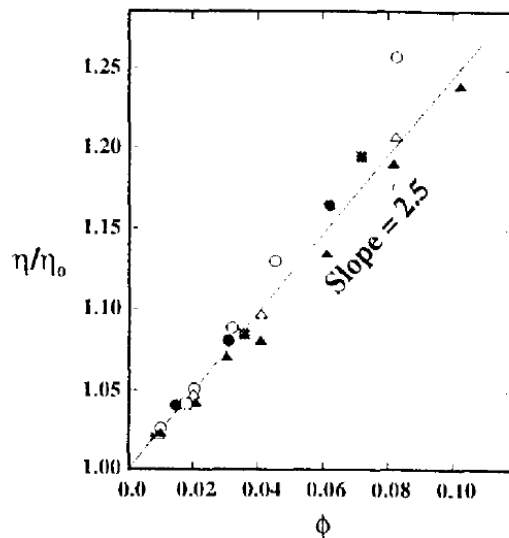


FIG. 4.9 Experimental verification of Einstein's law of viscosity for spherical particles of several different sizes (Squares are yeast particles, $R_s = 2.5 \mu\text{m}$; circles are fungus spores, $R_s = 4.0 \mu\text{m}$; triangles are glass spheres, $R_s = 80 \mu\text{m}$). Open symbols represent measurements in concentric-cylinder viscometers, and closed symbols represent measurements in capillary viscometers. (Data from F. Eirich, M. Bunzl, and H. Margaretha, *Kolloid Z.*, **74**, 276 (1936).)

En general se usan diferentes combinaciones de η y η_0 , como se definen en la tabla siguiente:

forma funcional	simbolo	Nombre
-	η	Viscosidad
η/η_0	η_r	viscosidad relativa
$\eta/\eta_0 - 1$	η_{sp}	viscosidad especifica
$(\eta/\eta_0 - 1)/c$	η_{red}	viscosidad reducida
$c^{-1} \log(\eta/\eta_0)$	η_{inh}	viscosidad inherente
$\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red}$	$[\eta]$	viscosidad intrinseca

Tabla: diferentes formas funcionales de viscosidades

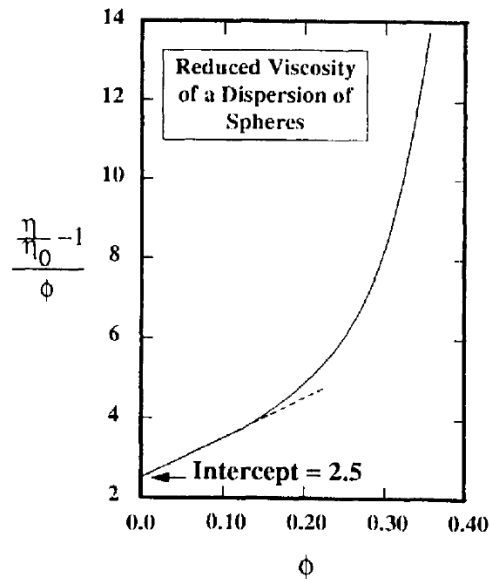


FIG. 4.10 Reduced viscosity versus volume fraction for a dispersion of glass spheres up to $\phi = 0.40$. ($R_s = 6.5 \cdot 10^{-3}$ cm. (Data from V. Vand, *J. Phys. Colloid Chem.*, **52**, 300 (1948).)

5. ECUACION DE STAUDINGER.

Staudinger desarrolló una fórmula para la determinación de pesos moleculares por medio de la viscosidad intrínseca. Esta es :

$$[\eta] = kM^a \quad (98)$$

donde a y k son cantidades por evaluar experimentalmente y M es el peso molecular. La siguiente Tabla da algunos ejemplos de valores de k y a para polímeros conocidos :

TABLA VII

polimero	solvente	T (C)	$k \times 10^5$	a
poliacrilamida	H_2O	30	68	0.66
poliacrilonitrilo	dimetil formamida	25	23.3	0.75
metacrilato de metilo	tolueno	25	7.1	0.73
poliestireno	tolueno	30	11.0	0.75
acetato de vinilo	benceno	30	22.0	0.65
PVC	tetrahidrofurano	20	3.63	0.92

Tabla: ejemplos de valores de k y a para algunos polimeros en solventes