

Química Física II

Guía de Trabajos Prácticos

Difusión de sales en agua

OBJETIVOS:

Caracterizar la difusión de una sal en un solvente dado, cuantificando la distribución espacial y temporal del perfil de concentración a media que la sal difunde.

Obtener el coeficiente de difusión del soluto en el solvente utilizado.

Introducción

La difusión es un fenómeno de transporte de masa, en el que la fuerza impulsora es un gradiente de concentración y la constante de proporcionalidad es el coeficiente de difusión. Cuando en un sistema termodinámico hay un gradiente de concentración, se origina un flujo irreversible de materia, desde las altas concentraciones a las bajas.

$$J_x = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)_t$$

donde J_x es el flujo en la dirección x , $\partial c / \partial x$ es el gradiente de concentración y D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) es el coeficiente de difusión (Ley de Fick).

Como los flujos pueden expresarse en términos de los gradientes de concentración entrante y saliente

$$J(x,t) - J(x+dx,t) = -D \frac{dc(x,t)}{dx} + D \frac{dc(x+dx,t)}{dx} = D \frac{d^2c(x,t)}{dx^2}$$

resulta la expresión conocida como **segunda ley de Fick**:

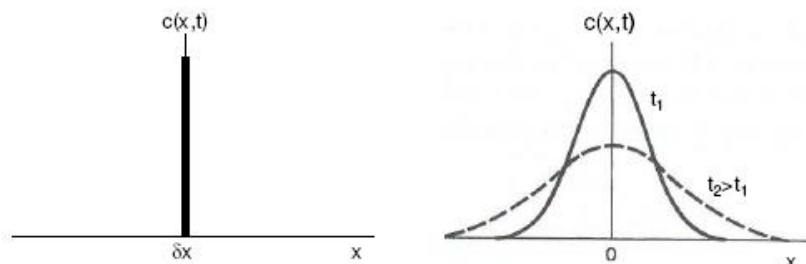
$$\frac{dc(x,t)}{dt} = D \frac{d^2c(x,t)}{dx^2}$$

que permite calcular la concentración en (x, t) integrando la ecuación diferencial conociendo el coeficiente de difusión de la especie que difunde y las condiciones de contorno del sistema.

Difusión lineal semiinfinita

Caso A

En este caso se parte de una dada cantidad de sustancia que tiene una concentración c_0 muy alta en $x = 0$ a $t = 0$. Esta sustancia difunde en ambas direcciones que se extienden hasta el infinito y luego de tiempos t_1 y t_2 los perfiles de concentración adquieren la forma Gaussiana mostrada en la figura.



La solución de la segunda ecuación de Fick para este problema para $c(x,t)$ es

$$c(x, t) = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi D \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4 D \cdot t}\right) \quad \text{Ec.1}$$

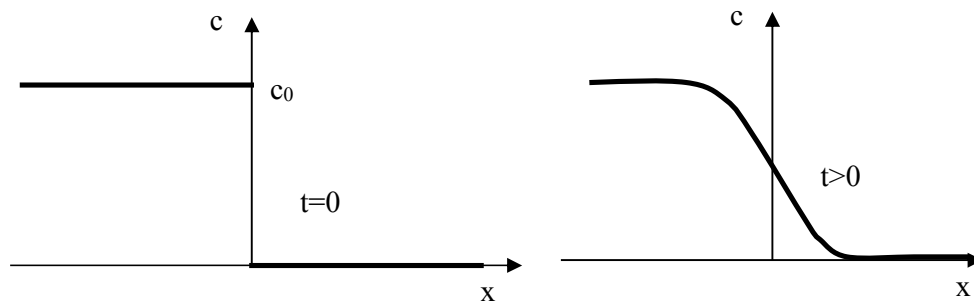
El área bajo la curva para un tiempo t es igual a c_0 . El semiancho de la campana de distribución de concentraciones ($\sigma/2$) es una medida de la distancia recorrida por la sustancia que difunde al tiempo t siendo la distancia cuadrática media una medida de cuanto pueden difundir las partículas en ambas direcciones al origen.^{1,2}

$$\langle x^2 \rangle = \sigma^2 = 2Dt \quad \text{Ec.2}$$

Caso B:

Se parte de una solución en donde para $t=0$, es $c = c_0$ ($x < 0$), y $c = 0$ ($x > 0$). Una solución concentrada en un plano.

Al cabo de un tiempo $t > 0$, el perfil de concentración $c(x,t)$ se asemeja a la función error (*erf*).



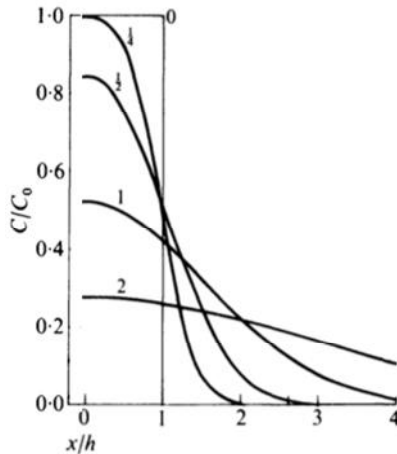
Mediante la integración de entre x e infinito y un cambio de variables se obtiene la siguiente expresión para la segunda ley de Fick²:

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) \right] \quad \text{Ec.3}$$

Caso C:

Se parte de una solución donde para $t=0$, la concentración es $c=c_0$, ($0 < x < h$) y $c=0$ ($x > h$). Esto corresponde a un reservorio finito de solución que se pondrá en contacto con un reservorio infinito de solvente puro.

En la figura se muestra como evoluciona el perfil de concentración $c(x,t)$ para distintos tiempos. Las curvas se corresponden a la suma de dos funciones error.



$$C = \frac{1}{2}C_0 \left\{ \operatorname{erf} \frac{h-x}{2\sqrt{Dt}} + \operatorname{erf} \frac{h+x}{2\sqrt{Dt}} \right\}.$$

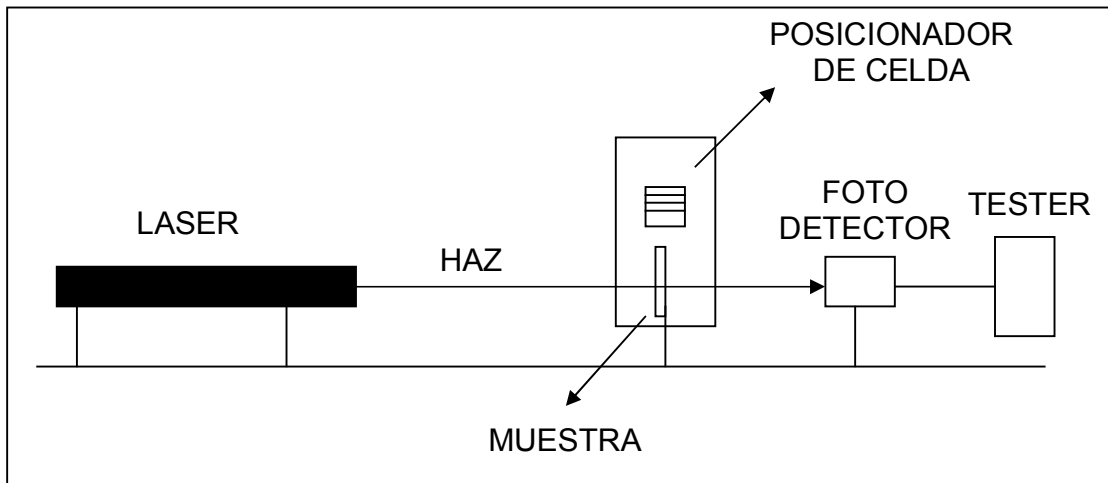
Metodología**1. Difusión de sulfato de Cobre en agua: Método de Absorción**

Se describe brevemente la metodología a emplear. Los detalles de cómo realizar las mediciones se describen en la siguiente sección.

Se coloca 0,5 ml de una solución saturada de CuSO_4 . Luego, se llena la cubeta con agua y a partir de ese momento comienza la difusión.

A medida que la sal difunde, los cambios de concentración se detectan de manera fotométrica, midiendo los cambios de transmisión óptica de la luz de un láser de helio-neón que incide sobre la muestra. Los cambios de transmitancia se miden en forma relativa empleando un fotodetector ubicado detrás de la muestra. La posición del fotodetector no debe estar muy alejada de la cubeta debido a que el proceso de difusión genera un gradiente de índice de refracción en el líquido, que puede alterar levemente la trayectoria del láser.

El punto de incidencia del haz del láser en la cubeta puede modificarse y medirse utilizando un tornillo micrométrico graduado que desplaza verticalmente la cubeta. De esta forma, a un tiempo dado se puede medir la transmitancia del haz de luz en función de la posición del haz incidente. Esto permite obtener la distribución espacial de concentración de la sal a dicho tiempo. Si repiten las mediciones a distintos tiempos, se obtiene el perfil de distribución de concentración completo: espacial y temporal.



IMPORTANTE: LA PRÁCTICA LLEVA 5 HORAS Y POR LO TANTO ES NECESARIO EMPEZAR LAS MEDICIONES LO ANTES POSIBLE

Procedimiento

Se estudiará la difusión de sulfato de cobre en agua, si bien pueden utilizarse otros solutos y/o solventes. La principal restricción para el uso de otras sales es que **absorban luz de la longitud de onda del láser disponible (632.8nm)**.

Se sigue el siguiente procedimiento:

- 1) Se enciende el láser de helio-neón, dejándolo encendido por lo menos 15 minutos antes de la medición.
- 2) Posicionar el cubre objetos tal que el láser incida sobre el fotodetector. Para verificar esto saque las capas que lo protegen, posicónelo y vuelva a colocarlas.
- 3) Conecte la salida de tensión del fotodetector al multímetro. Verificar que el voltaje medido cuando el láser incide directamente sobre el fotodetector (o sea, sin pasar por la muestra) sea menor a 9 volts; de lo contrario el detector estará saturado (deberá colocar más capas protectoras en el fotodetector).
- 4) Se coloca agua en la celda para verificar el voltaje del agua pura (aprox. 6-7 V) y anota este valor, el cual corresponde al V_0 de la medición. **TENER CUIDADO SIEMPRE DE QUE LA CUBETA SE ENCUENTRE EN LA POSICIÓN CORRECTA RESPECTO DEL LASER** (para que la pared esté perpendicular a él).
- 5) Con la celda seca colocar en el fondo de una cubeta de absorción de 1 cm x 1 cm se agregan 0.5 mL de solución saturada de sulfato de cobre, con cuidado de no dejar gotas de la solución adheridas a las paredes internas de la cubeta.
- 6) A continuación, se coloca encima de la solución una lámina delgada de telgopor, con las dimensiones apropiadas para poder flotar en ella. Sobre el centro de dicha lámina se volcará muy lentamente agua empleando una pipeta Pasteur (esta operación debe llevar no menos de 1 minuto). El objetivo de este procedimiento y del uso de la lámina es minimizar la turbulencia que se genera al agregar el solvente, y evitar así el mezclado y la destrucción del perfil difusivo.
- 7) Se completa el agregado de solvente lentamente hasta llenar la cubeta (aunque no del todo), observándose ahora que la lámina “flota” en la superficie de la cubeta.

Debido a que el proceso de difusión es muy lento, y toma varias horas alcanzar un medio totalmente homogéneo, se puede utilizar un reloj para medir tiempos.

- 8) Se coloca la cubeta en el camino óptico del láser, de forma tal que el haz incida lo más cerca posible de donde se encuentran la interfaz sc-agua, pero verificando que éstos no obstruyan el haz de luz. **NUEVAMENTE TENGA EN CUENTA LA POSICIÓN DE LA CUBETA CON EL LASER YA QUE LUEGO DE ESTO NO PUEDE CAMBIARLA.** Para verificar esto, subir y bajar el tornillo micrométrico con la cubeta, sacar las capas protectoras de fotodetector para ver si el haz cambia de posición al subir y bajar, si esto no sucede, la cubeta está correctamente colocada.
- En dicha posición, el tornillo micrométrico debe encontrarse cerca de su extremo superior, como para permitir el desplazamiento de la cubeta hacia abajo (con lo cual se examinan porciones de la solución más alejadas del sólido).

Se registra el tiempo t_0 e inmediatamente se toman medidas de la lectura del fotodetector V en función de la posición de la cubeta, para lo cual ésta se desplaza verticalmente distancias del orden de 0.5 mm o menos. Lo cual corresponden a una "vuelta" Luego de tomar la última medición (el recorrido total del tornillo es de 5 mm) se lleva el tornillo micrométrico a la posición inicial.

El movimiento de la cubeta y la respuesta del fotodetector son muy rápidos (comparados con el proceso de difusión), con lo cual todos los valores medidos en función de la distancia pueden asignarse al tiempo t_0 .

- 10) Se deja pasar un dado tiempo, típicamente de 15 minutos, y se repite la serie de lecturas de voltaje del fotodetector en función de la distancia.
- 11) Las lecturas se toman hasta que el medio sea completamente homogéneo (no se observarán variaciones de transmitancia al mover la posición de incidencia del haz).
- 12) Cerrar el obturador y el laser.
- 13) Apagar el detector.

El último paso es medir la absorbancia de la muestra en un espectrofotómetro a una dada longitud de onda (la del máximo de absorción, no necesariamente la del láser), para obtener la concentración de la muestra.

Tratamiento de datos

Se obtendrá una tabla del tipo:

Tiempo (minutos)	Posición del haz (mm)	Lectura del fotodetector (volts)	Absorbancia

A partir de los valores de V y V_0 puede hallarse la absorbancia correspondiente a cada medida: Dado que $A = -\log T = -\log (kV/kV_0) = -\log (V/V_0)$, siendo k una cte de calibración que traduce el voltaje a transmitancia y cuyo valor no es necesario determinar.

La difusión unidireccional de un soluto inicialmente concentrado espacialmente en $x = 0$ a $t = 0$ sigue un perfil de distribución espacial-temporal del tipo gaussiano.

Se verificará si los datos obtenidos en la práctica siguen dicha distribución, y en ese caso obtendrán también el coeficiente de distribución, el cual aparece como parámetro de ajuste.

Las gaussianas pueden ser ajustadas con la función Gaussiana de algún programa de ajuste de datos como el Origin.

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi 2}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{w^2}} \quad \text{Ec.4}$$

con $y_0=0$ (offset vertical), $x_0=0,5\text{cm}$ (altura de los 0,5 mL de la sc. saturada) y A igual al hallado en el primer ajuste.

Teniendo en cuenta que el perfil de concentraciones puede *aproximarse* al perfil de difusión semi-infinita) para el cual:

$$c(x, t) = \frac{C_0}{(4\pi Dt)^{1/2}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad \text{Ec.5}$$

El parámetro w corresponde al ancho de la gaussiana en su punto de inflexión (desvío estándar s) y así $-2/w^2$ corresponde a $-1/4Dt$ de la ecuación de $c(x,t)$. De un gráfico de $(2/w^2)$ vs. $1/t$ se podrá obtener D de la pendiente.

Otra manera de obtener D es a partir de la pendiente de un gráfico de $\ln c(x,t)$ vs. x^2 para cada t . Luego pueden promediarse todos los valores de D para los diferentes tiempos o bien obtenerlo a partir de una regresión lineal.

$$\ln(C(x, t)) = \ln\left(\frac{C_0}{\sqrt{4\pi Dt}}\right) - \frac{1}{4Dt} x^2 \quad \text{Ec.6}$$

B. Difusión de Cloruro de potasio en agua: Método del índice de refracción.³

El índice de refracción, n , permite medir gradientes de concentración de manera indirecta. De acuerdo a la ley de Snell ($n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_2$), cuando la luz pasa de un medio de mayor a uno de menor índice de refracción ($n_1 > n_2$), ésta se desvía con $\theta_2 < \theta_1$ en donde θ_1 es el ángulo del haz incidente y θ_2 el ángulo del haz refractado medidos ambos respecto a la normal. En un medio con un gradiente de índice de refracción la luz se desvía curvándose hacia la solución más concentrada.

A consecuencia de ello, se produce una deflexión vertical del haz ($\Delta X'$) que puede ser observada sobre una pantalla a una distancia B del centro de la cubeta de ancho w que contiene la solución:

$$\Delta X' = w \cdot B \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_t \quad \text{Ec.7}$$

La dependencia en el tiempo de esta deflexión puede ser determinada directamente de la ecuación de difusión ya que el índice de refracción de la solución varía linealmente con la concentración del soluto disuelto.

$$\Delta n = n - n_0 \cong K(c - c_0) \quad \text{Ec.8}$$

Es posible entonces obtener información del gradiente de concentración de una solución a través de la variación de su índice de refracción.

Procedimiento:

Se dispondrá de un arreglo experimental como muestra la Figura 1a que consta de: Un láser de He-Ne, una varilla de vidrio ubicada a 45° , una cubeta de plástico (ancho w) ubicada a aproximadamente 40 cm de la varilla (A) y una pantalla de papel milimetrado colocada a aproximadamente 200 cm de la cubeta (B) en dirección perpendicular a la mesada. Sobre esta pantalla se recogerán las imágenes producidas por la deflexión del láser al incidir sobre la solución.

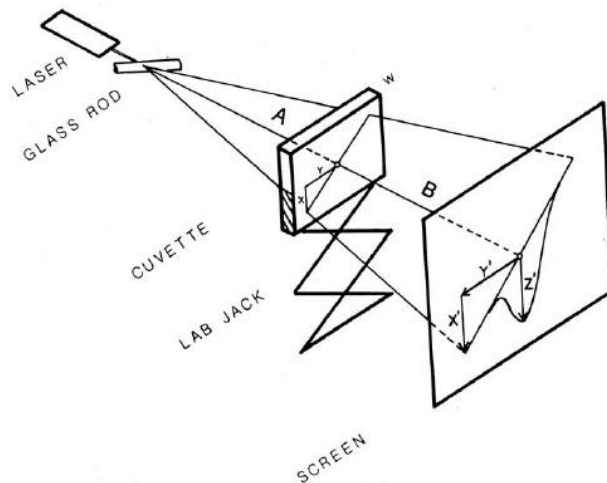


Figura 1a.

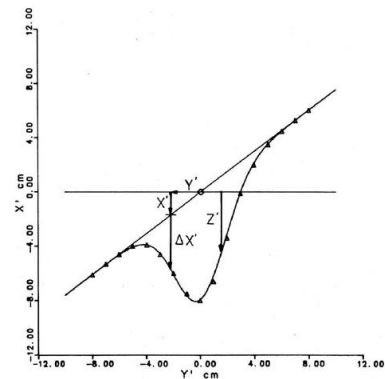


Figura 1b.

Los pasos a seguir son:

- 1) Encender la fuente del láser y fijarse si está abierto o no el obturador y si está abierto cerrarlo.
- 2) Agregar a la cubeta una solución acuosa 2M de KCl entre 15 y 17 ml.
- 3) Abrir el obturador e ir agregando con pipeta pasteur agregar gota a gota solución de KCl llenándola hasta hacer incidir el láser sobre el menisco de la solución, lo cual hará que se vea sobre la pantalla una línea vertical proveniente de la refracción del menisco. Esta línea define la dirección vertical del gráfico (eje X) mientras que el punto del láser sin refractar define el origen de las coordenadas Figura 2. Marcar el origen o cero en la pantalla de papel milimetrado.

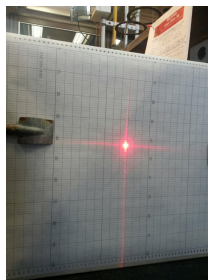


Figura 2. Origen de coordenadas.

3. Una vez marcado el origen y sin cambiar la posición del láser ni de la cubeta, posicionar la varilla a 45° hasta observar una línea en la pantalla como indica la Figura 1a. y Figura 3. Dibujar esa línea sobre la pantalla.

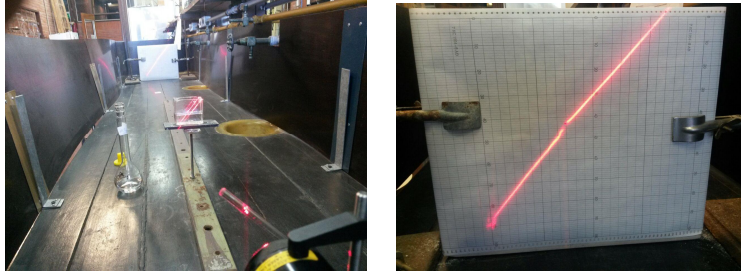


Figura 3. Posición de la varilla y zoom de la línea sobre la hoja milimetrada.

4) Colocar un trozo de tergotpol con las dimensiones de la cubeta sobre la solución de KCl. Figura 4. Agregar MUY LENTA y CUIDADOSAMENTE agua sobre la superficie del tergotpol desde una jeringa de 60 mL. para evitar turbulencias para que no se generen gradientes por convección hasta que se observe una curva tipo gaussiana similar a la que muestra la Figura 1b y Figura 5. (la cantidad de agua dependerá de la posición de la cubeta y en general se llena casi hasta el borde superior de la misma). Esta operación debe realizarse durante un intervalo de 1-2 minutos

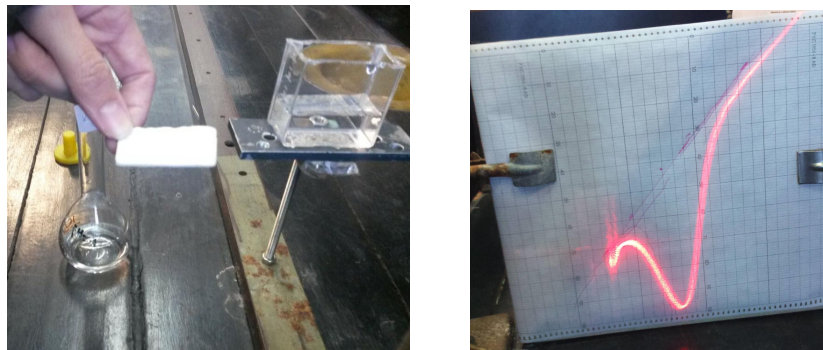


Figura 5. Tergotpol que se debe colocar y curva observada al colocar la cantidad suficiente de agua con la jeringa.

5) La deflexión del láser irá cambiando a medida que tenga lugar el proceso de difusión de la sal en el agua debido al cambio en el índice de refracción de la solución. Se deberán dibujar sobre la pantalla todas las curvas obtenidas a intervalos de 5 minutos por un período de 45 min totales. Se deberá anotar el tiempo correspondiente a cada curva.

6) Una vez obtenidas todas las curvas y las distancias A y B se procederá a retirar el papel de la pantalla.

Tratamiento de datos:

Para cada curva se deberán obtener las distancias experimentales Z' (distancia entre un punto de la curva y el eje horizontal Y') y X' (distancia entre la línea no deflectada obtenida en el ver paso 3 y el eje Y'). a incrementos de 1 cm en el eje Y' . Ver Figura 1b.

Utilizando la geometría del arreglo experimental, estas distancias pueden relacionarse con el ancho de la cubeta w y con el gradiente del índice de refracción en la cubeta según:

$$\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)_t = \frac{\Delta X'}{wB} = \frac{|X' - Z'|}{wB} \quad x = \frac{X' A}{(A + B)}$$

Ambas ecuaciones transforman las coordenadas de la pantalla en valores relacionados con la difusión dentro de la cubeta.

Y'(cm)	X'(cm)	Z'(cm)	$ X'-Z' /wB$	$x=X'A/(A+B)$
0				
1,0				
2,0				

El análisis de las curvas puede realizarse de varias maneras. (Refiérase a la cita de M. King et al, 1989)

Dos de ellas son:

- i) Verificando que las curvas se ajustan a un perfil gaussiano para obtener el coeficiente de difusión como parámetro de ajuste.
- ii) Graficando $\ln(\partial n/\partial x)_t$ versus x^2 para cada curva obteniendo de sus pendientes los valores de pendiente $= 1/2\sigma^2 = 1/4Dt$. Luego se halla el coeficiente de difusión a partir de la regresión lineal de los valores de las pendientes a diferentes tiempos (o curvas).

Cuestionario

- 1) Escriba las llamadas primera y segunda ley de Fick
- 2) ¿Cuál es la expresión que utilizará para ajustar los datos medidos? ¿Por qué?
- 3) ¿Qué orden de magnitud espera obtener para el coeficiente de difusión?
- 4) ¿Cómo varía el coeficiente de difusión con la temperatura en un solvente dado?
- 5) ¿De qué propiedades del solvente depende el coeficiente de difusión de la sal?

Bibliografía

1. P.W. Atkins, Físicoquímica. Tercera edición. Addison-Wesley Iberoamericana (1991).
2. J. Crank. The mathematics of diffusion Brunel university Uxbridge. Second edition. Clarendon press oxford (1975).
3. M. E. King, R.W. Pitha, and S. F. Sonturn: A Laser Refraction Method for Measuring