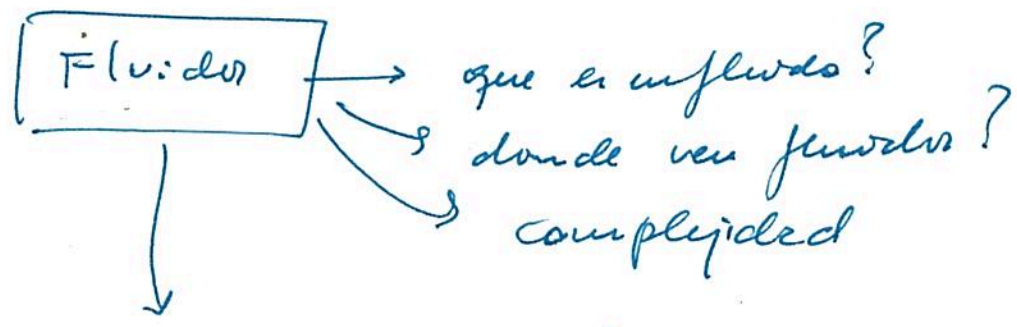
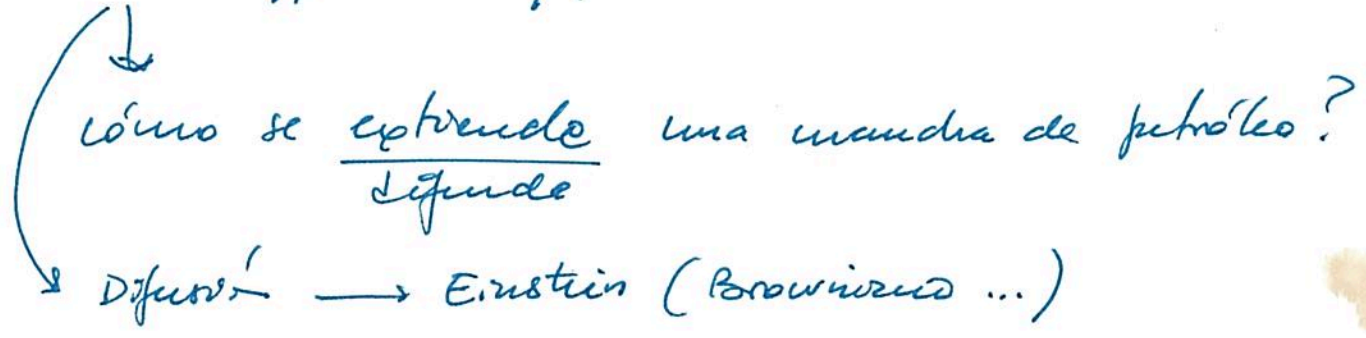


"La mancha de petróleo"



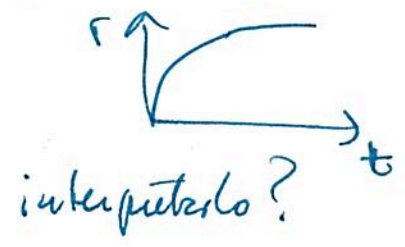
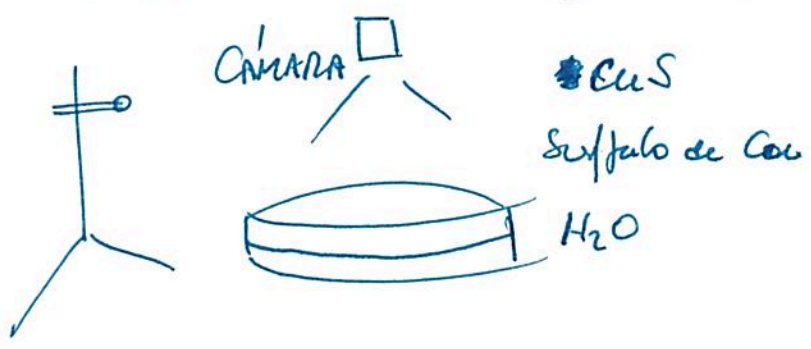
Problema experimental/práctico



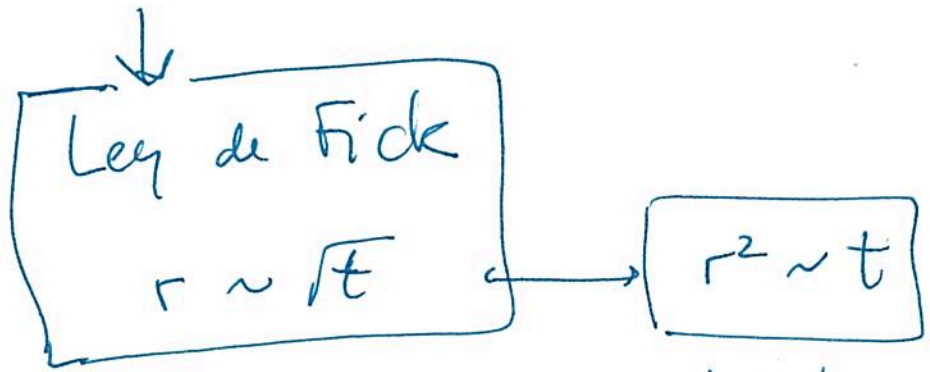
¿cómo medir esto en el laboratorio?

→ Diseñar una experiencia

→ "laburo" de un físico / ser físico???



interpretarlo?



$A \sim t$

$r \sim t^\alpha$

$r = D\sqrt{t}$
 ↳ Fick diffusion coeff.

Difusión de KMnO_4 en agua

*Bianchi Micaela, González de Urreta Emiliano, Romina Ruscica
Laboratorio 5-UBA. Diciembre 2006*

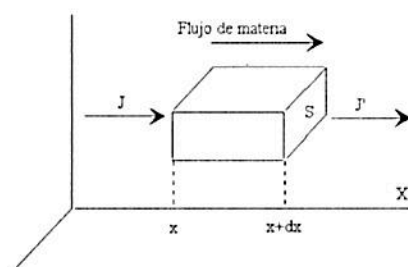
Resumen

En esta experiencia estudiamos la difusión del permanganato de potasio, en el agua, para el caso bidimensional. Modelando la concentración, mediante una función gaussiana se logró determinar la dependencia del radio de la difusión con el tiempo, resultando $r \propto \sqrt{t}$, para temperatura constante. A partir de la aproximación gaussiana es posible obtener el valor del coeficiente de difusión. Por otra parte, se analizaron las modificaciones del proceso difusivo, debido a la variación de la temperatura. Observándose que el valor del coeficiente de difusión aumenta con el incremento de la temperatura.

Introducción teórica

Ley de Fick

La experiencia nos demuestra que cuando abrimos un frasco de perfume o de cualquier otro líquido volátil, podemos olerlo rápidamente en un recinto cerrado. Decimos que las moléculas del líquido después de evaporarse se difunden por el aire, distribuyéndose en todo el espacio circundante. Lo mismo ocurre si colocamos un terrón de azúcar en un vaso de agua, las moléculas de sacarosa se difunden por todo el agua. Estos y otros ejemplos nos muestran que para que tenga lugar el fenómeno de la difusión, la distribución espacial de moléculas no debe ser homogénea, debe existir una diferencia, o gradiente de concentración entre dos puntos del medio.



Figur 1: Flujo de materia a través de un elemento de volumen.

Supongamos que su concentración varía con la posición a lo largo del eje X. Llamemos J a la densidad de corriente de partículas, es decir, al número efectivo de partículas que atraviesan en la unidad de tiempo un área unitaria perpendicular a la dirección en la que tiene lugar la difusión. La ley de Fick afirma que la densidad de corriente de partículas es proporcional al gradiente de concentración

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} n$$

(1)

Que en una dimensión se escribe:

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (2)$$

La constante de proporcionalidad se denomina coeficiente de difusión D y es característico tanto del soluto como del medio en el que se disuelve.

La acumulación de partículas en la unidad de tiempo que se produce en el elemento de volumen $S \cdot dx$ es igual a la diferencia entre el flujo entrante JS , menos el flujo saliente $J'S$, es decir

$$JS - J'S = - \frac{\partial J}{\partial x} S dx \quad (3)$$

La acumulación de partículas en la unidad de tiempo es

$$(S dx) \frac{\partial n}{\partial t} \quad (4)$$

Iguando ambas expresiones y utilizando la Ley de Fick se obtiene

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n}{\partial x} \right) = \frac{\partial n}{\partial t} \quad (5)$$

Ecuación diferencial en derivadas parciales que describe el fenómeno de la difusión. Si el coeficiente de difusión D no depende de la concentración

$$\frac{1}{D} \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (6)$$

Difusión unidimensional

Vamos a considerar el problema de la difusión unidimensional de una masa M de soluto, situada en el origen de un medio unidimensional representado por el eje X .

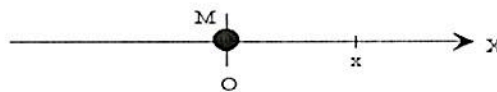


Figura 2: Representación de difusión unidimensional.

La solución de la ecuación diferencial nos da la concentración en los puntos x del medio en cada instante de tiempo t .

$$n(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (7)$$

La cual se puede comprobarse por simple sustitución en la ecuación diferencial.

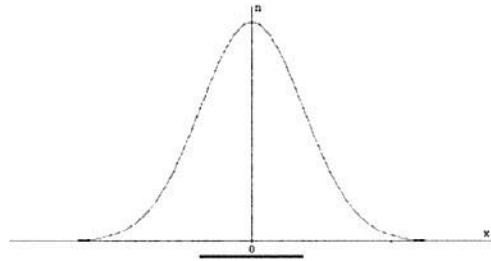


Figura 3: Concentración en función del radio para un t fijo.

Difusión bidimensional. Gota de tinta

Una gota de tinta de radio a se pone en un recipiente de agua de radio R , siendo $a \ll R$. La profundidad del agua es pequeña, del orden de 1 cm, de modo que la gota de tinta alcanza el fondo del recipiente rápidamente y el movimiento de la tinta está determinado por el proceso de difusión únicamente.

El proceso de difusión bidimensional de la tinta en el agua se describe mediante la siguiente ecuación.

$$\frac{\partial^2 n}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial n}{\partial r} = \frac{1}{D} \frac{\partial n}{\partial t} \quad (8)$$

donde D es el coeficiente de difusión de la tinta en agua y n es la concentración de tinta.

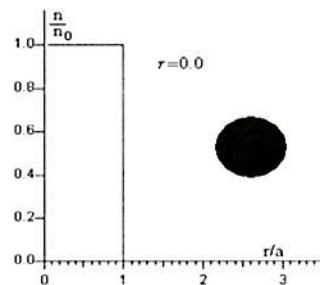


Figura 4: n/n_0 y r/a son la concentración y el radio relativo respectivamente

En el instante inicial $t=0$, la tinta está distribuida homogéneamente en el agua dentro de un círculo de radio a . La distribución de la concentración es $n=n_0$ para $r \leq a$ y $n=0$ para $r > a$.

La solución de la ecuación diferencial es

$$n(r, t) = \frac{n_0}{2Dt} \exp\left(\frac{-r^2}{4Dt}\right) \int_0^a \exp\left(\frac{-z^2}{4Dt}\right) \cdot I_0\left(\frac{r \cdot z}{2Dt}\right) \cdot z \cdot dz \quad (9)$$

donde $I_0(x)$ es la función modificada de Bessel de orden cero. Reescribiendo la ecuación (9) en variables adimensionales, mediante la sustituciones

$$x = \frac{r}{a} \quad \zeta = \frac{z}{a} \quad \tau = \frac{Dt}{a^2} \quad (10)$$

obtenemos la ecuación

$$\frac{n(x, \tau)}{n_0} = \frac{1}{2\tau} \exp\left(\frac{-x^2}{4\tau}\right) \int_0^1 \exp\left(\frac{-\zeta^2}{4\tau}\right) \cdot I_0\left(\frac{x \cdot \zeta}{2\tau}\right) \cdot \zeta \cdot d\zeta \quad (11)$$

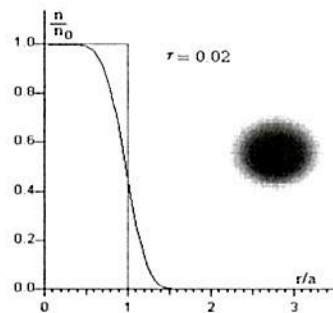


Figura 5: $n(x, \tau)/n_0$ vs $x=r/a$ para un valor de $\tau=0.02$.

En la figura 5, se representa la concentración relativa $n(x, \tau)/n_0$ en función de $x=r/a$ y se compara con la situación inicial (color rojo) para el instante $\tau=0.02$ (en color azul).

Conocido el valor del coeficiente de difusión D y el radio inicial de la gota a , podemos determinar la concentración $n(r, t)$ de tinta a una distancia $r=x \cdot a$ del centro de la gota en el instante $t=a^2 \cdot \tau/D$

Como comprobación se puede verificar que la cantidad total de tinta permanece constante, de modo que la integral

$$\int_0^{\infty} \frac{n(x, \tau)}{n_0} 2\pi \cdot x \cdot dx = \pi \cdot 1^2 \cdot 1 \quad (12)$$

que es proporcional a la cantidad inicial de tinta contenida en un círculo de radio unidad.

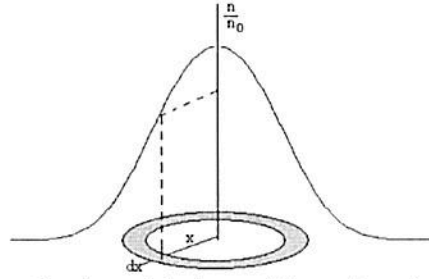


Figura 6: Elemento de volumen bajo la superficie que determina $n(x,\tau)/n_0$ a t fijo.

En nuestro experimento, las condiciones iniciales serán algo distintas, pues tenemos un grano de permanganato de potasio en el origen y no una mancha homogénea.

Por otro lado, la relación de Nernst – Einstein para el coeficiente de difusión, con la ley de Stokes para la fuerza sobre una esfera moviéndose en un fluido viscoso, nos da una relación entre la viscosidad, el coeficiente de difusión y la temperatura

$$D(T) = \frac{kT}{\eta \pi r} \quad (13)$$

donde r es el radio de las partículas en difusión (consideradas como esferas), k es la constante de Boltzmann, η la viscosidad dinámica del medio y T la temperatura en grados Kelvin.

Experiencia

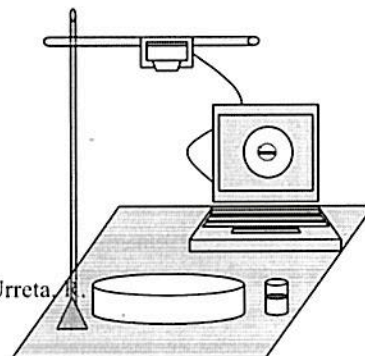
Aproximaciones

En la ecuación (9) tomamos el término bajo el signo integral aproximadamente l , y nos quedamos con el término gaussiano de la concentración. De esta forma se simplificó el ajuste de las mediciones mediante funciones del tipo gaussiano. Aplicando la aproximación y definiendo $\sigma^2 = Dt$ nos queda:

$$n(r,t) = \frac{n_0}{2\sigma^2} \exp\left(\frac{-r^2}{4\sigma^2}\right) \quad (14)$$

Dispositivo experimental

Los elementos empleados en la práctica fueron fáciles de adquirir. Se contó con una fuente de pirex circular en donde se colocó agua destilada de forma tal que cubriera el fondo del recipiente para simular el problema en dos dimensiones. El soluto utilizado en ésta experiencia fue



Difusión de $KMnO_4$ en agua-M.Bianchi, E.González de Urreta

5

Figura 7: Dispositivo experimental

permanganato de potasio (KMnO_4), un compuesto químico formado por iones potasio (K^+) y permanganato (MnO_4^-). Es un fuerte agente oxidante y presenta un color violeta intenso. Además se dispuso de una webcam, una PC y un cronómetro. En la Figura 7 se muestra el dispositivo experimental utilizado.

Para lograr una buena medición fue necesario considerar que el recipiente con agua estuviera nivelado, ya que el soluto debía difundirse en la forma más simétrica posible. Otra consideración importante fue calibrar la webcam, para que las fotos tomadas tuvieran el color correcto y así poder analizar la intensidad de la imagen de la mejor manera.

La toma de datos consistió en introducir una muestra de KMnO_4 en el centro de la fuente cubierta con agua, y a partir de allí medir el tiempo ($t = 0$). Cada tres minutos aproximadamente se sacaron fotos logrando una serie de imágenes que mostraban la difusión del soluto. Se realizaron tres mediciones a temperatura ambiente.

El experimento consiste en dos partes. La primera parte tiene como objetivo determinar el coeficiente de difusión del permanganato a temperatura ambiente. En la segunda, interesa estudiar la dependencia del coeficiente difusivo con la temperatura.

1. Estudio del coeficiente de difusión

Parte A: Dependencia temporal del radio difusivo.

Mediante una hoja cuadriculada colocada debajo de la fuente pudo estudiarse como variaba el radio del círculo de soluto diluido con el tiempo. Mediante la medida de los diámetros en varias direcciones, se determinó un radio medio para cada foto y en cada una de las mediciones. Las 3 mediciones hechas se realizaron tres días distintos, y a temperatura ambiente, siendo éstas de $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, $(27 \pm 1)^\circ\text{C}$ y de $(28 \pm 1)^\circ\text{C}$. A continuación, se muestran tres fotos donde puede observarse la evolución, para la medición a la temperatura de $(27 \pm 1)^\circ\text{C}$.

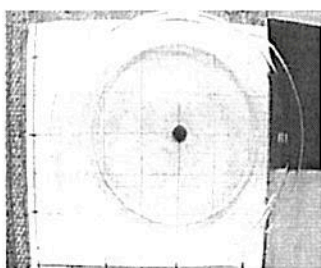


Figura 8: $t=71.24$ seg.

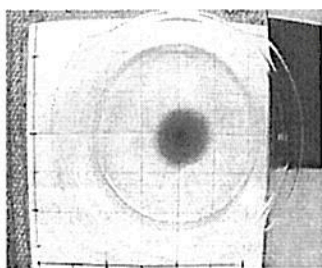


Figura 9: $t=719.12$ seg.

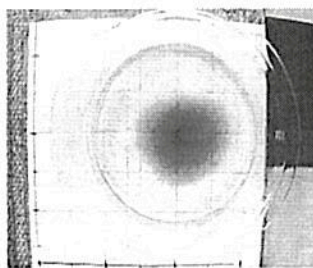


Figura 10: $t=1854.27$ seg.

En el figura 11 se observa la dependencia del radio en función del tiempo para la medición a $(27 \pm 1)^\circ\text{C}$. Se realizaron dos ajustes para determinar el comportamiento. Por un lado se ajustó con una función $R = A t^n + B$ y luego se realizó un ajuste con escala log-log determinando en ella la pendiente a de la recta. En la tabla 1 se muestran los valores obtenidos del exponente n del primer ajuste, comparados con los hallados de la otra manera. Puede verse que los resultados obtenidos de la segunda forma dan mejor.

Medición	n	a
1	0.51 ± 0.03	0.50 ± 0.01
2	0.52 ± 0.03	0.52 ± 0.03
3	0.46 ± 0.03	0.50 ± 0.04

Tabla 1

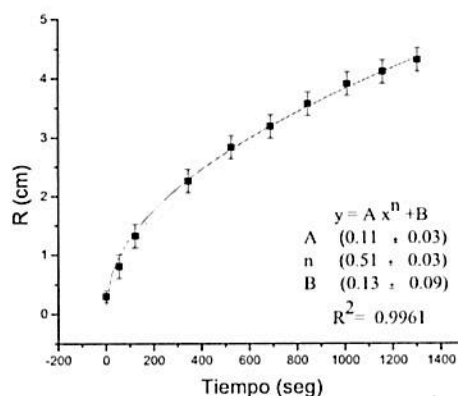


Figura 11: Ajuste $R = A t^n + B$

Parte B: Ajuste Gaussiano

Mediante el programa de PC *Pixel Profile*, fue posible obtener el perfil de la intensidad total de la mancha difusiva en cada foto. Usando el Excel se ajustó dicha curva con una función Gaussiana, obteniendo el valor de la desviación estándar σ . Por lo tanto en cada medición y para cada foto se determinó el valor de σ , con el tiempo correspondiente. En las figuras siguientes se muestra una imagen a la temperatura de 27°C , con su correspondiente ajuste.

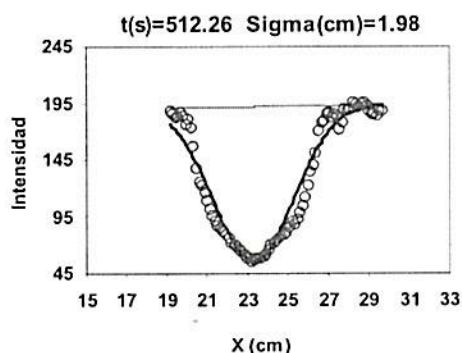
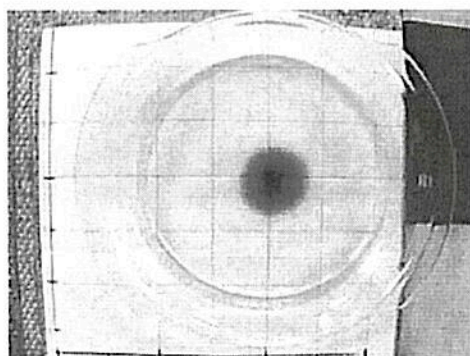


Figura 12: medición a los 512.26seg. a 27°C

Figura 13: datos medidos
Ajuste Gaussiano

Por lo tanto, mediante la obtención de σ y de su tiempo asociado se graficó $\sigma^2 = Dt$ (ec. 14), obteniendo del ajuste lineal el valor del coeficiente de difusión a una temperatura de $(27 \pm 1)^\circ\text{C}$ (Figura 14).

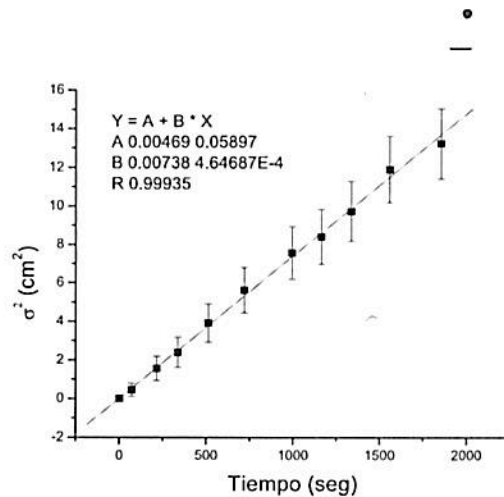


Figura 14: Valores de σ^2 (cm²) versus Tiempo (seg)

A dicha se obtuvo:

$$D = (7,4 \pm 0,5) 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

En la continuación se realizó el mismo análisis para las otras dos mediciones a temperatura ambiente.

$$T = (25 \pm 1)^\circ\text{C} \quad D = (5,5 \pm 0,5) 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$T = (28 \pm 1)^\circ\text{C} \quad D = (7,8 \pm 0,5) 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

2. Dependencia de D con la temperatura.

Esta segunda parte consistió en analizar como variaba D con T. Para ello, se dispuso de otro recipiente metálico, nitrógeno líquido y una termocupla. En la Figura 13 se observa la disposición. La experiencia consistió en enfriar el recipiente depositando nitrógeno en él; luego, instantáneamente depositar agua destilada y esperar su enfriamiento. Con la termocupla, previamente calibrada, se medía la temperatura del agua, como puede verse en la Figura 13. Una vez que descendió la temperatura hasta mantenerse en un valor constante, se incorporó la muestra de soluto y se realizó nuevamente la medición. Dentro del intervalo de tiempo en el que duraba la toma de imágenes



era posible mantener la temperatura del solvente en un rango de 4 grados aproximadamente. Por lo tanto se realizó un promedio para cada una de las 5 mediciones que se efectuaron. Las temperaturas promediadas variaron entre los 10°C y los 19°C. Para cada medición se realizaron los ajustes Gaussianos, obteniéndose nuevamente los valores de σ , y con ello los coeficientes de difusión para cada temperatura. En la Tabla 2 se muestran los valores de temperatura promediados junto con los valores de D asociados.

T (°C)	10±3	12±3	17±3	18±3	19±3
D (10 ⁻³ cm ² /s)	1.5±0.3	2.6±0.9	2.8±0.3	4±1	4±1

Tabla 2: Temperaturas del solvente. Coeficientes de difusión correspondientes.

Con dichos valores y los obtenidos a temperatura ambiente en la primera parte de la experiencia, se realizó el siguiente gráfico.

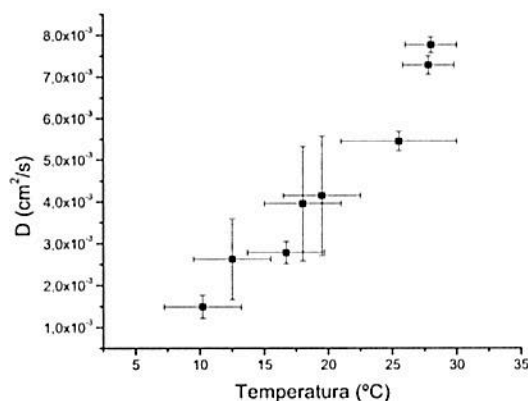


Figura 16: Dependencia de D con T

En éste gráfico, puede verse claramente el aumento de la constante difusiva con la temperatura.

Conclusiones

En la experiencia no pudimos determinar si la intensidad medida por el programa era realmente la concentración de soluto en solvente, debido a problemas de saturación de color en las imágenes obtenidas.

Se comprobó que el radio de la expansión difusiva, varía con la raíz del tiempo, estando en acuerdo con la dependencia Gaussiana que supusimos sobre la concentración. Esto sugiere que la aproximación empleada para la concentración en función el tiempo y la posición alcanza para describir éste fenómeno. En cambio, los

valores hallados del coeficiente D del KMnO_4 a cualquiera de las temperaturas, fueron del orden de $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, siendo el valor tabulado a 15°C de $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Por lo tanto, el método empleado de aproximación no permitió encontrar un valor satisfactorio de dicha constante.

Otro inconveniente, fueron las condiciones de contorno del problema, ya que la solución propuesta para la concentración, fue adquirida con contornos diferentes a los nuestros.

Si, en cambio, pudimos evidenciar que el valor de la constante de difusión aumenta con la temperatura, pero debido a que no encontramos valores de D aceptables consideramos que no tiene sentido analizar la dependencia con la viscosidad η y el radio medio r de las partículas que difunden (ec. (13)).

Para mejorar las condiciones del experimento, podemos establecer una mejor aislación lumínica, para que las sombras y reflejos no influyan sobre la toma de las fotos. Además, al estudiar la dependencia $D(T)$, fue difícil establecer una temperatura constante en el lapso de la medición, por lo tanto sugerimos montar un dispositivo que permita medir a una temperatura más estable.

Creemos que fue una experiencia sencilla de realizar y que con un mejor modelo teórico se pueden obtener mejores resultados.

Referencias

1. Permanganato de potasio - Wikipedia, la enciclopedia libre.htm
2. S. Nedev and V. Ch. Ivanova. "Web camera as a measuring tool in the undergraduate physics laboratory". *Eur. J. of Phys.* **27** (2006) pp 1213-1219.
3. "An Introduction to Fluids Dynamics" by G. K. Batchelor. Pp 595
4. <http://www.sc.chu.es/sbweb/fisica/transporte/difusion/difusion.htm>