

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES

CUAUTITLAN

DETERMINACION DE COEFICIENTES DE DIFUSION EN GELES

TESIS PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO

QUE PRESENTA

LAURA MARIA LUISA ARREDONDO REYNA

DIRECTOR DE LA TESIS

DR. WILLIAM F. PICKIN CH.

DIRECTOR TECNICO

DR. STEPHEN MUHL S.

ABRIL 1980



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INTEGRANTES DEL JURADO

PRESIDENTE

ING. JOSE LANDEROS VALDEPEÑA

VOCAL

DR. WILLIAM F. PICKIN CH.

SECRETARIO

F.M. JORGE CANTU VILLARREAL

1er. SUPLENTE

DR. STEPHEN MUHL S.

2o. SUPLENTE

Q. ROBERTO MONROY LOPEZ

CONTENIDO

Capt. 1	Introducción e Historia del Crecimiento de Cristales en Geles. Objetivos.	
	1.1 Introducción	1
	1.2 Historia	2
	1.3 Objetivos	5
Capt. 2	Características del Método de Crecimiento de Cristales en Geles.	
	2.1 Procedimientos Básicos de Crecimiento de Cristales en Geles.	7
	2.2 Estructura y Propiedades del Gel de Metasilicato de Sodio.	22
Capt. 3	Mecanismo de Difusión	
	3.1 Coeficiente de Difusión	40
	3.2 Difusión como el Mecanismo que Controla el Crecimiento de Cristales en Geles.	44
	3.3 Funciones del Gel	51
Capt. 4	Experimentos sobre el Crecimiento de Cristales en Geles.	
	4.1 Introducción	57
	4.2 Procedimientos para el Crecimiento de Diferentes Cristales	58
Capt. 5	Determinación de Coeficientes de Difusión en Geles.	
	5.1 Introducción	67
	5.2 Método de la Determinación del Coeficiente de Difusión en este Trabajo	69
	5.3 Solución de las Ecuaciones de Difusión	79
Capt. 6	Resultados	
	6.1 Descripción de las Tablas de Resultados	92
	6.2 Análisis de Resultados	96
Capt. 7	Conclusiones y Futuros Trabajos	113
	Apéndices	I
	Bibliografía	117

CAPITULO No. 1

**INTRODUCCION E HISTORIA DEL CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GELES.
OBJETIVOS.**

1.1 INTRODUCCION

Los cristales han sido admirados por el hombre desde que éste ha sido capaz de apreciar la belleza. El significado de tal belleza para una sociedad tecnológica y para el desarrollo científico ha sólo empezado a tomarse en cuenta. La base de esta belleza es conocida, actualmente, como simetría, pureza y tamaño. Estas características dotan a los cristales con propiedades físicas y químicas únicas que han sido usadas para causar grandes transformaciones en la industria electrónica y en los sistemas basados en ésta, y en el desarrollo de la Física del Estado Sólido.

Se ha apreciado por mucho tiempo que los avances en la Física del Estado Sólido, particularmente, dependen críticamente de la disponibilidad de especímenes cristalinos (monocristales).

En términos de tamaño del cristal, pureza y perfección los logros del moderno creador de cristales son realmente notables, y vastas secciones de la industria dependen actualmente de sus productos. Así, los investigadores presentan una preocupación en el estudio de nuevos métodos de crecimiento de cristales que, por medio de las cuales, se puedan crecer monocristales que presenten simetría y pureza,

y que puedan ser obtenidos en gran tamaño.

Particularmente, para los químicos, físicos y científicos relacionados con el estudio de los cristales, el Crecimiento de Cristales en Geles provee de un método versátil y de bajo costo que abre nuevos caminos para la investigación sobre muchas sustancias que no han sido crecidas en forma cristalina, y para aquellas que sólo lo han sido bajo procedimientos muy elaborados y de altos costos.

Este método es sumamente simple, pues no se requiere de un equipo elaborado y los laboratorios más comunes contienen los materiales necesarios para crecer (por este método) una amplia variedad de cristales de buen tamaño y perfección.

1.2 HISTORIA

El arte y la ciencia del crecimiento de cristales en geles tuvo su inicio al final del siglo XIX. El centro de interés fue el fenómeno de los Anillos de Liesegang. Liesegang fue un químico coloidal y fotógrafo que experimentó con reacciones químicas en geles. En 1896, mientras experimentaba con materiales fotográficos, descubrió un fenómeno raro: cubrió un vidrio de reloj con una capa fina de gel de gelatina que contenía cromato de potasio (K_2CrO_4) y le añadió una pequeña gota de nitrato de plata ($AgNO_3$). A los pocos días, como resultado de esto, apareció un conjunto de anillos concéntricos coloreados y regularmente espaciados entre sí. Liesegang observó que los anillos coloreados eran cristales de cromato de plata ($AgCrO_4$) incrustados periódicamente en el gel. No resultaba sorprendente que se formaran cristales, pues eran el producto de la reacción entre el nitrato de plata y el cromato de potasio pero, ¿por qué al ---

reaccionar estos reactivos la precipitación era en forma de anillos periódicos?

A los anillos formados en un gel por la agrupación de pequeños cristales producto de una precipitación periódica se les denominan, Anillos de Liesegang. Los anillos de Liesegang son el producto de ciertas reacciones entre reactivos químicos que se difunden en un gel. Este producto se precipita, generalmente, en forma de microcristales, aunque se han obtenido ocasionalmente cristales de mayor tamaño.

Los anillos de Liesegang fueron considerados interesantes debido a que su origen no era muy claro y a que presentaban ciertas semejanzas con algunas estructuras encontradas en la naturaleza, p.ej., las estrías en el ágata.

Sorprendentemente, el fenómeno de los anillos de Liesegang no se ha entendido perfectamente, aún en nuestros días. Se conocen las soluciones que satisfacen las ecuaciones de difusión y las condiciones de frontera que las determinan. Sin embargo, poco se conoce acerca de los parámetros que controlan este fenómeno.

Durante el período entre 1930-1960, el interés en el fenómeno de los anillos de Liesegang disminuyó y las investigaciones al respecto cesaron. No fue sino hasta el final de la década de 1960 cuando el interés sobre este fenómeno renació. A partir de entonces de empezaron a realizar experimentos más precisos y sistemáticos sobre los anillos de Liesegang y sobre el crecimiento de cristales en diferentes geles reportándose que los cristales crecen, generalmente, mejor en geles de ácido silícico que en geles de gelatina o de agar.

También se ha experimentado en el crecimiento de diferentes cristales por medio del uso de diferentes reactivos presentes en el gel y diferentes reactivos difundiendo a través de éste.

El fenómeno de crecimiento de cristales en un medio viscoso se presenta no sólo en geles. Existen varios ejemplos de crecimiento de cristales en otros medios viscosos: crecimiento de cristales de tartratos en quesos, la cristalización de azufre en los hules, el crecimiento de sales de cinc en baterías secas, el crecimiento de cristales de ácido úrico en las articulaciones y huesos humanos, etc.

Por medio del crecimiento de cristales en geles se obtienen, más fácilmente, cristales de buen tamaño y perfección estructural por lo que los investigadores modernos se han empezado a interesar en la obtención de cristales por este método y a estudiar los posibles factores que controlan este proceso.

Actualmente, el fenómeno de crecimiento de cristales en geles y los parámetros que lo determinan no se encuentran completamente comprendidos. Existen algunos factores que se han podido elucidar totalmente (planteándose algunas teorías al respecto), pero aún persisten muchas funciones y características del crecimiento de los cristales en geles que no se comprenden en su totalidad. Además, el investigador se enfrenta con el hecho de que en el crecimiento de cristales en geles no se puede predecir qué clase de cristales pueden crecer.

Es fácil observar que es, aún necesaria una investigación sistemática encaminada al completo conocimiento de

este fenómeno.

1.3 OBJETIVOS

Los trabajos de la presente tesis son en parte, -- trabajos originales, y en parte trabajos de recopilación y - repetición de experimentos hechos en el pasado por otros investigadores.

La parte original consiste, principalmente, en el desarrollo de un nuevo método para la medición de el coeficiente de difusión de un ion en un gel. Este método se basa en que el ion forma, con otro ion, un cristal (en el gel) el cual funciona como "marcador" que indica la distancia recorrida por el ion, al difundirse en el gel, en un cierto tiempo. El objetivo de esta parte es el desarrollo del nuevo método mencionado, y la medición de los coeficientes de difusión de los cloruros de: Cu(II) , Ca(II) , Fe(II) , Zn(II) , Sn(II) en geles de "sílica gel".

Otra parte de esta tesis consiste en la producción de cristales (de posible utilidad) por el método de crecimiento de cristales en geles. En su mayoría, los cristales que fueron producidos en esta tesis son cristales que otros investigadores habían logrado crecer en geles de "sílica gel". (Sin embargo, en un caso se logró crecer cristales de tartrato de níquel, y se cree que ésta es la primera vez que se ha crecido este tipo de cristal en geles). El objetivo correspondiente es el crecimiento de cristales de: tartrato de cobre, cinc, calcio, bario, estaño, fierro, níquel; ioduro de plomo; hidroxiioduro de plomo; cloruro cuproso; sulfato de triglicina. Además de lograr crecer este tipo de cristales, se intentó crecerlos de buen tamaño y perfección.

Obvio es que para lograr lo anterior, era necesario estudiar la literatura existente sobre el crecimiento de cristales en geles. Por lo tanto, se presenta un resumen de los aspectos más relevantes de los métodos y teorías existentes. El objetivo correspondiente es comunicar estas ideas, al lector, en una forma clara.

Los trabajos correspondientes al primer objetivo mencionado se encuentran comprendidos en los capítulos V y VI. Los correspondientes al segundo objetivo mencionado se presentan en el capítulo IV. Los correspondientes al tercer objetivo mencionado se encuentran comprendidos en los capítulos II y III, pero también se comprenden a través de toda la tesis.

CAPITULO No. 2

CARACTERISTICAS DEL METODO DE CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GELES.

2.1 PROCEDIMIENTOS BASICOS DE CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GELES.

2.1.1 Introducci3n.

Una de las caracteristicas del m3todo de crecimiento de cristales en geles es ser especialmente 3til para el -- crecimiento de sustancias que, debido a su baja solubilidad -- en agua o bajas temperaturas de disociaci3n, no pueden ser -- producidas por otros m3todos.

Normalmente, para que cualquier compuesto qu3mico -- pueda ser obtenido (por este m3todo) en forma cristalina debe de presentar una baja solubilidad en agua, ya que el gel de -- metasilicato de sodio posee un alto contenido de agua atrapa -- da dentro de una red tridimensional de enlaces Si-O (ver sec. 2.2).

El m3todo de crecimiento de cristales en geles es -- muy simple, aunque los procesos qu3micos (especialmente el de difusi3n) que lo caracterizan, no lo son.

B3sicamente, el desarrollo de este m3todo se inicia con la formaci3n de un gel de metasilicato de sodio. Una vez que el gel se ha formado, existen varios procedimientos que --

dan lugar al crecimiento de cristales en el gel.

2.1.2 Procedimientos Básicos.

1. Procedimientos con reacción química en el gel.

En estos procedimientos el gel es usado como el medio de una reacción química, que se puede representar como:



en donde los reactivos AB y CD reaccionan entre si, por entrar en contacto al difundirse a través del gel. De los productos de esta reacción, uno es el material que se desea obtener en forma de cristales (siendo insoluble en el gel) y los otros productos se consideran como productos de reacción "no deseados" (debiendo ser solubles en el gel).

a) Difusión de un reactivo en un gel cargado con otro.

Para la mejor comprensión de este procedimiento, la reacción de formación del cristal se representará por la reacción (2.1.2R1), donde CB representa el cristal que se forma en el gel.

El procedimiento consiste en la preparación de gel de metasilicato de sodio que se mezcla con uno de los reactivos participantes en la reacción, p. ej., AB. El compuesto AB puede ser: a) el ácido necesario para la hidrólisis del metasilicato de sodio (ver sec. 2.2) en donde B representa el anión del cristal que se va a formar, o b) AB puede ser un compuesto (con características no ácidas) que contenga uno de los iones componentes del cristal. En este caso, se hace necesario añadir un compuesto ácido (que no reaccione con el compuesto AB) para hidrolizar el metasilicato de -

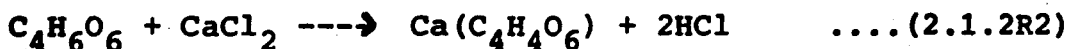
sodio. Después de que se ha formado el gel (que puede encontrarse contenido en un tubo de ensaye) se procede a colocar, sobre su superficie, una solución que contenga el segundo -- reactivo CD (CD normalmente es una sal soluble en agua y C es el catión del cristal que se va a formar) (ver Fig. 2.1a). Finalmente, al difundirse el catión C^{n+} a través del gel --- reaccionará con el anión B^{n-} , que se encuentra disuelto en el gel, llevándose a cabo la reacción (2.1.2R1) y obteniéndose el cristal CB en el seno del gel. Obviamente, DA es uno de los productos de reacción no deseados y debe de ser soluble en el gel. Para ejemplificar este procedimiento, se describe a continuación el crecimiento de algunos cristales:

1) Crecimiento de cristales de tartrato de calcio:

Reactivo presente en el gel: ácido tartárico (provee del anión del cristal que se va a formar y, además, sirve para hidrolizar el metasilicato de sodio).

Reactivo colocado en la superficie del gel: cloruro de calcio (disuelto en agua).

Reacción que se lleva a cabo en el gel:



ácido tartárico	cloruro de calcio	tartrato de calcio	ácido clorhídrico
-----------------	-------------------	--------------------	-------------------

2) Crecimiento de cristales de ioduro de plomo (PbI_2):

Reactivo presente en el gel: acetato de plomo. (para hidrolizar la solución de metasilicato de sodio se puede usar, p.ej., ácido acético).

Reactivo colocado en la superficie del gel: ioduro de potasio (disuelto en agua).

Reacción que se lleva a cabo en el gel:

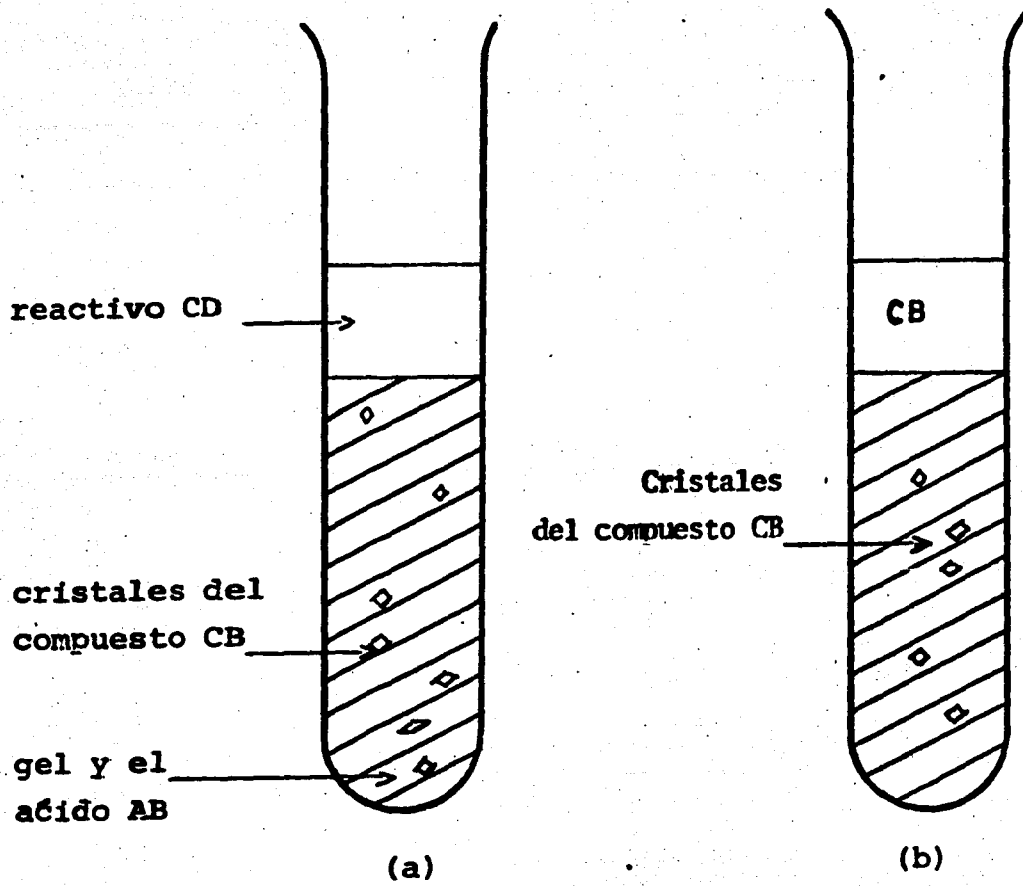
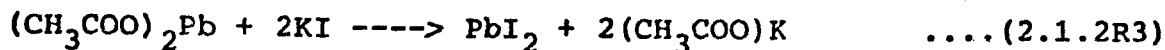


Fig. 2.1



acetato	ioduro	ioduro	acetato
de	de	de	de
plomo	potasio	plomo	potasio

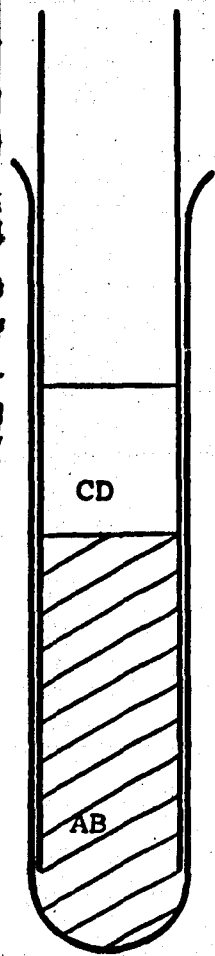
Usando diferentes ácidos y sales metálicas se ha podido crecer una gran variedad de cristales, como: tartratos - de amonio, cobre, cobalto, fierro, estaño, estroncio y cinc - (2); oxalatos de cadmio y plata (2); citratos de plata, cobre y cadmio (2); tungstato de calcio (2); ioduro de mercurio; -- sulfato de calcio; sulfuro de plomo (3), etc. .

En ciertas ocasiones, es útil emplear un doble tubo como el de la Fig. 2.2a. Por medio del tubo interior, el gel puede ser removido por expulsarlo con una ligera presión de - aire y los cristales se pueden recuperar más fácilmente.

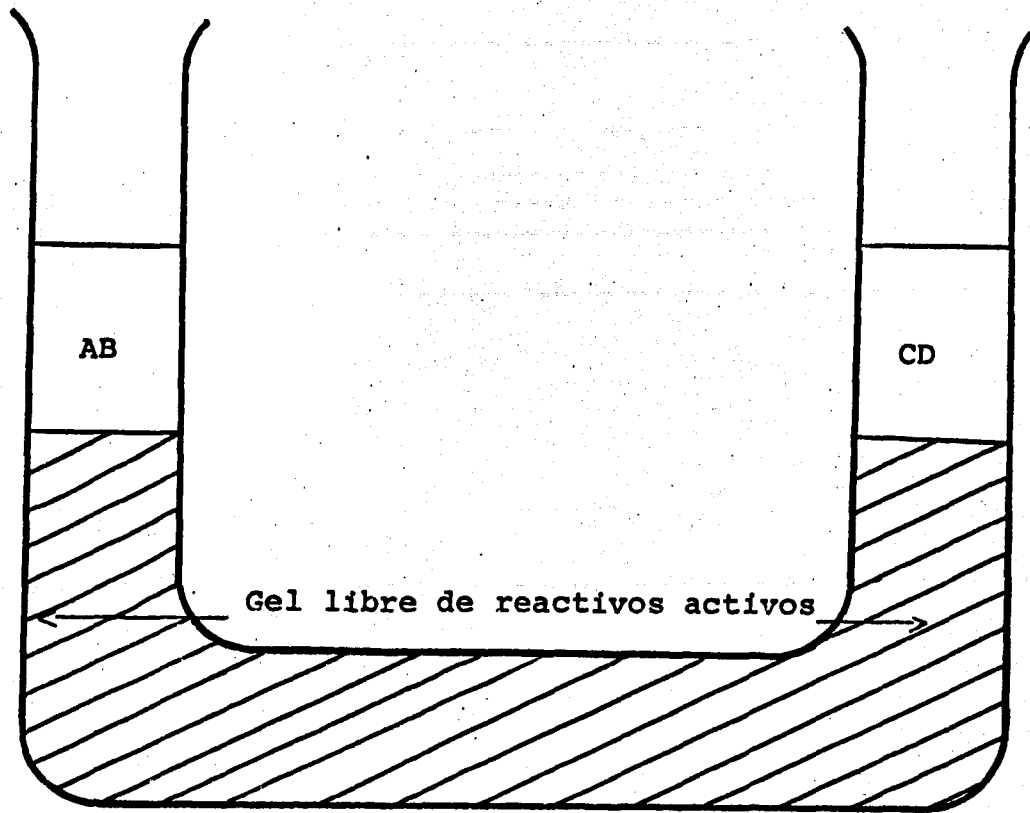
Para realizar experimentos para crecer cristales -- por este método, se debe de poner atención en la clase de -- reactivos que se mezclan con la solución de metasilicato de - sodio (no gelificada) para evitar la formación y precipita--- ción de silicatos (4).

b) Doble Difusión. Difusión de Dos Reactivos en un Gel Libre de "Reactivos Activos".

Este procedimiento consiste en la formación de un - gel de metasilicato de sodio que no contiene ninguno de los - reactivos participantes en la reacción de formación del cris- tal (2.1.2R1). Este gel se forma por la hidrólisis de una so- lución de metasilicato de sodio por medio de un ácido que no_ debe tomar parte en la reacción de formación del cristal --- ("reactivo no activo"). El sol se vierte en un tubo abierto_ (p.ej., en un tubo en forma de "U") (ver Fig. 2,2b).



(a)



(b)

Fig. 2.2

Cuando el gel se ha formado, se coloca en uno de -- los extremos del tubo una solución que contenga al reactivo - AB y en el otro extremo se coloca una solución que contenga - el reactivo CD. Los iones A y B se difunden desde uno de los extremos y los iones C y D desde el otro extremo. Después de un cierto tiempo, los iones A,B y C,D entran en contacto llevándose a cabo la reacción de formación del cristal (2.1.2R1) y por consiguiente, los cristales CB se forman en alguna zona intermedia entre los dos extremos.

Este procedimiento es necesario para aquellos reactivos que formarían inmediatamente un precipitado al mezclarse con una solución de metasilicato de sodio no gelificada -- (4).

El procedimiento de doble difusión presenta dos ventajas con respecto al procedimiento (a):

- a) No hay crecimiento de cristales en la superficie del gel, reservándose todo el soluto para los cristales que crecen en el seno de éste, (posteriormente se verá que en la superficie del gel los cristales crecen con mayores defectos e impurezas).
- b) Se obtienen cristales de mayor tamaño y perfección siempre y cuando se utilicen reservas constantes de concentración, (Fig. 2.3). Por razones que se explicarán en el capt. 3, se mantiene el crecimiento del cristal por más tiempo. La utilización del arreglo de la Fig. 2.3 se pueden mantener las condiciones de constancia de concentración por un período de tiempo mayor que con la utilización de un tubo en forma de "U".
- c) El arreglo de la Fig. 2.3 presenta la ventaja de poder sacar el gel más fácilmente desconectando las reservas en -- los puntos A y B. Esta geometría lineal permite un desa--

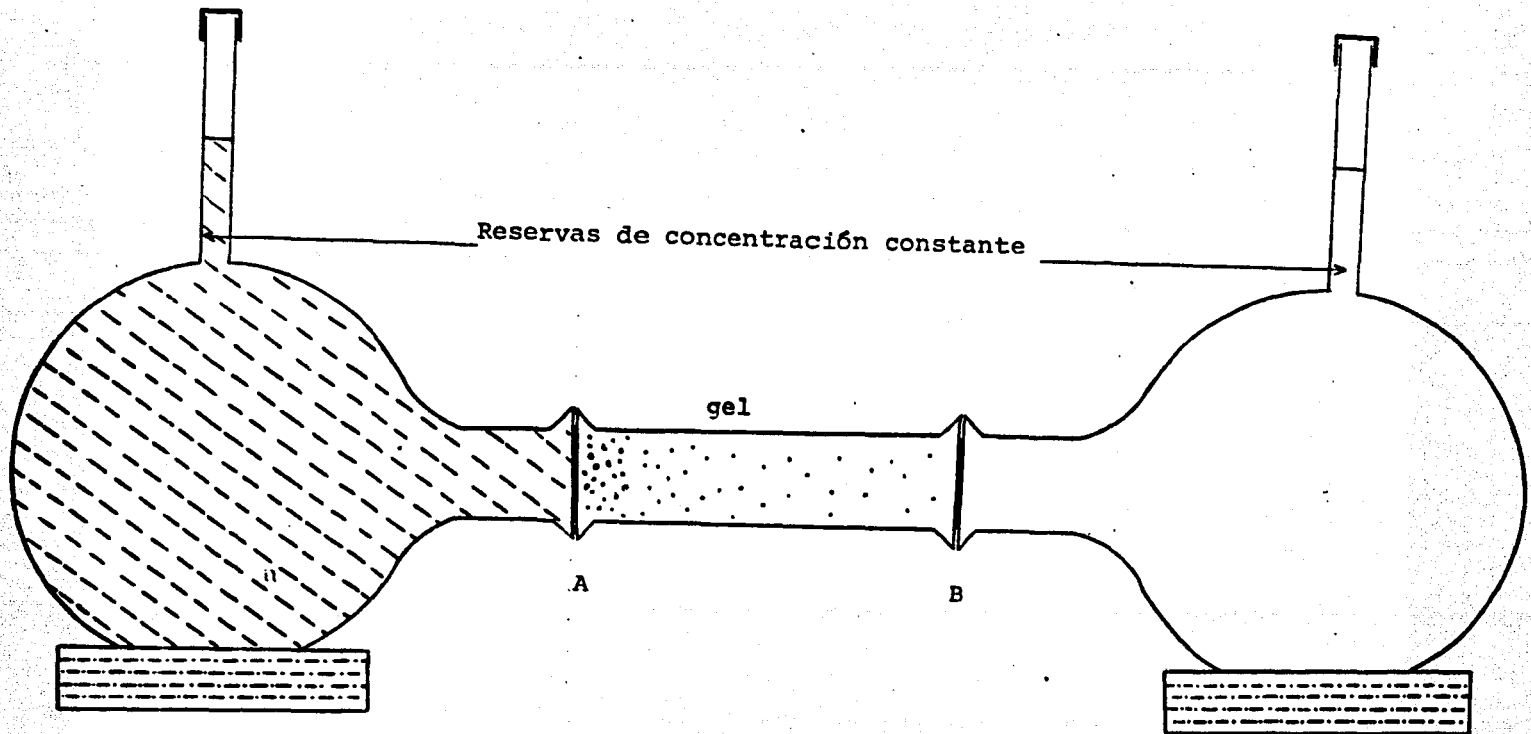


Fig. 2.3

rollo más fácil de teorías sobre los procesos de difusión.

En conclusión, el uso de doble difusión (con reservas constantes de reactivos) y una columna lineal (Fig. 2.3) duplica el tamaño de los cristales en comparación con los -- que se forman en tubos de ensaye (1). Además, la rapidez -- del proceso de crecimiento se puede variar por variar la longitud de la columna del gel.

Por medio de este procedimiento se pueden crecer -- toda la variedad de cristales que han sido formados por el -- procedimiento que utiliza tubos de ensaye, por ejemplo:

Cristales de tartrato de calcio:

Se prepara un gel de metasilicato de sodio a partir de la hidrólisis de una solución de metasilicato de sodio con ácido acético (reactivo no activo) y se deja gelificar en un tubo-"U" o en una columna lineal. En uno de los -- extremos del tubo se coloca una solución de ácido tartárico, y en el otro extremo una solución de cloruro de calcio (cualquier sal de calcio soluble en agua). La reacción que se -- lleva a cabo en el gel es la reacción (2.1.2R2).

2. Procedimientos sin Reacción. Variación de Solubilidad.

En estos procedimientos, los cristales que se forman en el gel no son uno de los productos de una reacción -- química realizada en el seno del gel.

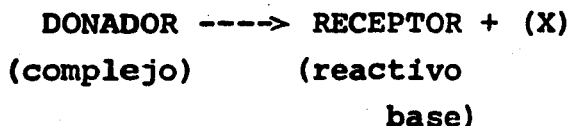
La formación de los cristales de un compuesto químico (por este procedimiento) se lleva a cabo por la variación de su solubilidad al atravesar un medio (gel) cuyas propiedades varían con la posición. De esto resulta la precipitación del compuesto químico en el gel, por:

- a) Disociación de un complejo por dilución.
- b) Variación de pH.

En término sencillos, el procedimiento consiste en disolver un reactivo analítico, "reactivo base" (cuya composición química es la misma que la de los cristales que se van a crecer) en una solución o solvente y colocar esta disolución en la superficie de un gel libre de reactivos "activos" (se refiere a reactivos que no reaccionan con la solución que se difunde a través del gel). Al difundirse en el gel, la solubilidad del reactivo base disminuye y se precipita iniciándose el crecimiento de los cristales.

- a) Disociación de un Complejo por Dilución.

Este procedimiento consiste en disolver el reactivo base en alguna solución apropiada, de tal manera que el reactivo base actúe como receptor de una partícula "X" formándose un complejo estable pero soluble en la solución. Esta solución se coloca en la superficie de un gel de metasilicato de sodio libre de reactivos activos (contenido, p.ej., en un tubo de ensaye). El complejo debe de ser poco estable y disociarse, al difundirse a través del gel, según el mecanismo:

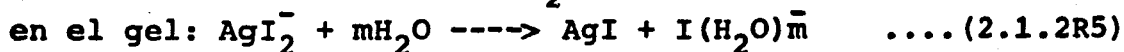
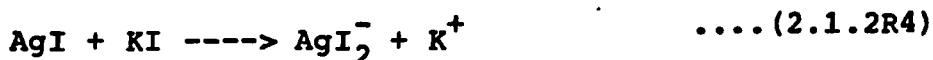


El reactivo base debe ser insoluble en el gel por lo que, al disociarse el complejo (por la progresiva dilución según el complejo viaja a través del gel) el reactivo base precipita formándose, en pocas horas, los primeros cristales en la superficie del gel, y después de unas horas más aparecen los cristales de mayor tamaño y perfección en la

parte inferior del tubo de ensaye.

Los cristales de ioduro de plata (AgI), que siempre han mostrado dificultad para su crecimiento (debido a que los haluros de plata, especialmente el AgI, son muy insolubles en agua (5)), pueden formarse por medio de este procedimiento. Mills (6) produce cristales de AgI (aunque no en un gel) por saturar una solución concentrada de KI con AgI y, posteriormente, diluir esta solución causando la supersaturación con AgI y la producción de cristales de buena calidad. (Esto se explica por la gran solubilidad del AgI en una solución de KI, por la formación de un complejo, y el decremento de la solubilidad por la dilución).

Este método se puede aplicar para el caso de crecimiento de cristales de AgI en geles. Se prepara un gel de metasilicato de sodio (libre de reactivos activos) y se deja gelificar por 24 hrs. en un tubo de ensaye. Se prepara una solución de KI saturada con AgI y se coloca sobre la superficie del gel. A medida que aumenta la dilución (por la difusión a través del gel) el complejo se disocia y se inicia la lenta precipitación de AgI en forma de cristales. Las reacciones son las siguientes:



Esta reacción corresponde a la disociación del complejo en el agua.

Como se puede apreciar, por este ejemplo, los cristales de AgI no se forman (en el gel) a partir de la reacción entre los iones Ag^+ y I^- sino que es el producto de la disociación de un complejo por variación de solubilidad. Los cristales de AgI son de considerable interés por sus propiedades de conductor iónico y porque se utilizan en

los experimentos para la formación de nubes (cloud seeding),

El crecimiento de cristales por este procedimiento también se puede llevar a cabo en un arreglo como el de la Fig. 2.3. En este arreglo, uno de los recipientes (reserva de concentración constante) contiene la solución del complejo correspondiente y el otro contiene agua destilada. El objetivo del agua destilada es dializar el gel de los productos no deseados de la disociación y para aumentar la dilución.

b) Solubilidad de los Cristales en Función del pH.

Este procedimiento consiste en la disolución del reactivo base en una solución que presente un pH que favorezca su solubilidad. Esta solución se coloca en la superficie de un gel libre de reactivos activos (contenido en un tubo de ensaye o en un arreglo como el de la Fig. 2.3 o 2.4). El gel presentará un pH en el cual la solubilidad del reactivo base es menor. El reactivo base precipitará en el gel (por la variación de pH) formándose los primeros cristales en su superficie. Para ejemplificar este procedimiento, tomemos como ejemplo el crecimiento de cristales de CuCl y AgI .

O'Connor (7) creció cristales de cloruro cuproso (CuCl) por este procedimiento. Preparó un gel de metasilicato de sodio por hidrólisis con á. clorhídrico; el gel se colocó en tubos de ensaye y se dejó gelificar por 24 hrs. Posteriormente, colocó (sobre la superficie del gel) una solución de HCl saturada con CuCl . Los cristales de mayor tamaño y perfección crecieron en 3 semanas.

El CuCl se disuelve en la solución de HCl debido a la formación de una serie de complejos:

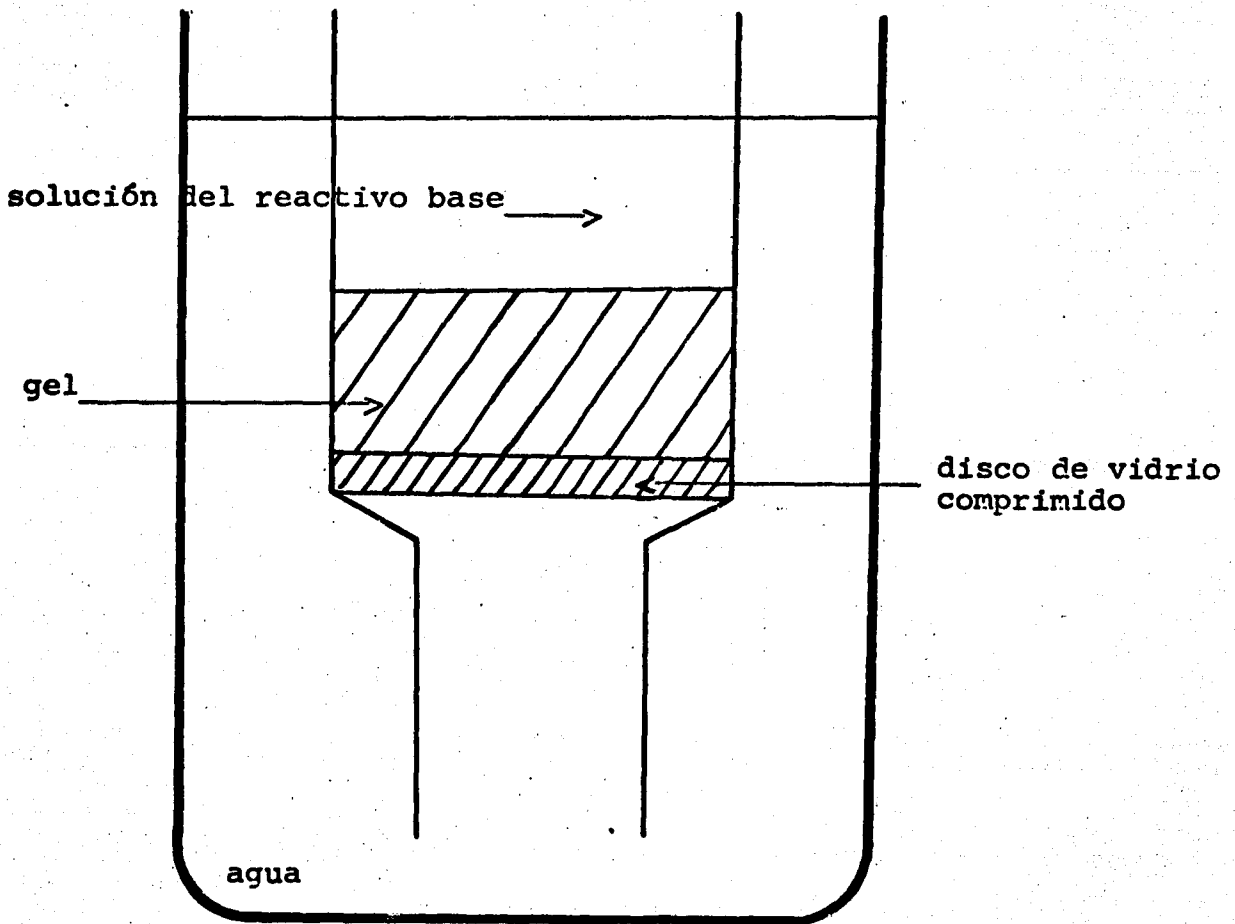
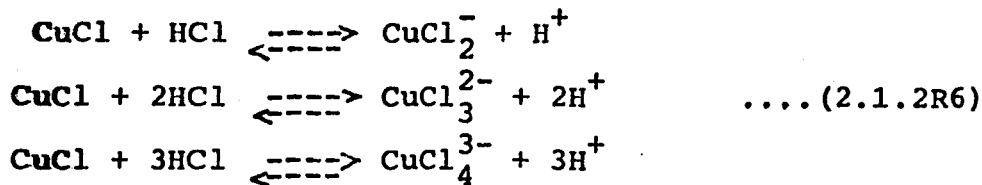
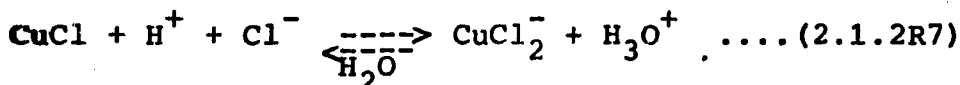


Fig. 2.4

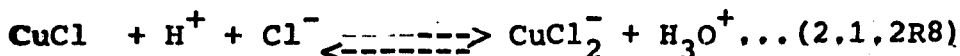


(la especie predominante depende de la concentración de HCl)

Supongamos que las condiciones son tales que la especie predominante es CuCl_2^- . Es obvio, que al disminuir el pH el equilibrio se desplazará hacia la formación del complejo, y al aumentar el pH el complejo se disociará:



cuando la solución que contiene el complejo empieza a difundirse a través del gel, empieza a disminuir la concentración de H^+ (aumenta el pH) y el equilibrio se desplaza hacia la disociación del complejo:



Los cristales de CuCl no se forman (en el gel) a partir de la reacción entre los iones Cu^+ y Cl^- sino que es el producto de la disociación de un complejo por variación del pH. En este ejemplo, el gel es usado para controlar la pérdida del ión cloruro y permite la lenta precipitación del CuCl en forma de cristales.

También se pueden crecer cristales de AgI utilizando una solución de HI saturada con AgI y formarse los cristales al aumentar el pH durante la difusión a través del gel. Nickl y Henisch (8) utilizaron un arreglo como el de la Fig. 2.4 para el crecimiento de cristales de AgI por este procedimiento.

3. Presencia del Reactivo Base en el Gel.

En este procedimiento, en comparación con los mencionados, los cristales son solubles en el gel (agua), por lo que se encuentra el reactivo base en forma de soluto en el gel.

Las características que determinan este procedimiento son: el reactivo base debe ser soluble en el gel (agua) e insoluble en un solvente que se difundirá a través de éste.

Un ejemplo de este procedimiento consiste en la formación de cristales de sulfato de glicina $(\text{HOOC-CH}_2(\text{NH}_3))_2\text{SO}_4$. Este material es altamente soluble en agua pero insoluble en metanol. Se prepara una solución de metasilicato de sodio y se mezcla con una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y glicina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$). Después de que se ha formado el gel (contenido p. ej., en un tubo de ensaye) se procede a colocar, sobre su superficie, el metanol. El sulfato de glicina precipita en forma de cristales (en el gel) a medida que se lleva a cabo la difusión del metanol.

2.2 ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL GEL DE METASILICATO DE SODIO.

2.2.1 Introducción.

Tomando en consideración que el medio a través del cual se difunden los iones (cuya determinación del coeficiente de difusión es un objetivo principal de este trabajo) es un gel, y para el mejor entendimiento de los procedimientos descritos en la sección 2.1 se hace necesario, principalmente, dedicar esta sección al estudio de la naturaleza y estructura del gel y, finalmente, a la presentación de la teoría que explique el mecanismo de gelificación.

Como se mencionó en el capítulo número 1, Hatschek fue el primero en reportar que los cristales crecen generalmente mejor en geles de ácido silícico que en gelatina o agar. Por lo tanto, el gel utilizado en este trabajo está catalogado dentro de los geles denominados geles de ácido silícico (silicic acid gels) y se conoce como "sílica gel". Los geles de ácido silícico se forman a partir de las hidrólisis ácidas de varios compuestos de silicio (9): metasilicato de sodio (Na_2SiO_3), ortosilicato de sodio (Na_4SiO_4), ortosilicato de metilo ($(\text{CH}_3)_4\text{SiO}_4$), etc.

El gel que funciona como el medio de crecimiento de cristales en este trabajo, se forma a partir de la hidrólisis ácida de una solución acuosa de metasilicato de sodio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).

Al hablar de geles nos adentramos en una rama de la fisicoquímica, la Ciencia de los Coloides en la que, debido a la inmensa complejidad de los sistemas coloidales, a menudo no puede ser tratada con la exactitud asociada con otras ramas de la fisicoquímica. Esto conduce a una situación en la que no se han establecido definiciones claras ni concretas por medio de las cuales un gel pueda ser definido.

Sin embargo, existen ciertas descripciones estándares que caracterizan, sin rigor alguno, un sistema para que éste pueda ser denominado gel. Por ejemplo:

- a) Un gel ha sido definido como un sistema de dos componentes de naturaleza semi-sólida, pero rico en líquido. Un gel se forma a partir de dispersiones coloidales por el establecimiento de un sistema tridimensional de enlaces entre las moléculas de cierto componente (fase dispersa) y un segundo componente (fase dispersante) que permeabiliza el sistema como una fase continua (1).
- b) Algunas veces, grandes cantidades de solvente pueden ser inmovilizadas mecánicamente por partículas coloidales agregadas. En dispersiones de moléculas largas en forma de filamentos, éstas pueden entrecruzarse, ya sea fisicoquímicamente y/o mecánicamente, a tal grado que se forma una red tridimensional continua. Si todo el solvente es atrapado mecánicamente e inmovilizado dentro de esta red, el sistema como un todo, toma aparien-

cia semi-sólida y es llamado gel (10).

- c) Bajo condiciones adecuadas, una dispersión líquida coloidal de sólidos (soles liófilos o liófobos) se pueden -- coagular produciendo un precipitado que puede ser o no - gelatinoso. Sin embargo, si las condiciones son adecuadas, es posible obtener la fase dispersa como una más o - menos rígida conteniendo en ella todo el líquido. El pro - ducto bajo esta forma se denomina gel(11).

2.2.2 Método de Preparación de "Sílica-gel" y Característi - cas del Proceso de Gelificación.

La terminología que se utilizará en este capítulo - es la siguiente:

Por el término "ácido silícico coloidal" o "sol de sílica hidratada", se entenderá la mezcla fluida conteniendo sílica hidratada. El término "gel de ácido silícico" o "gel - de sílica hidratada", indicará la masa elástica semi-sólida - que resulta cuando el gel se ha formado. Finalmente, el tér - mino "sílica-gel" se usará para designar el producto firme - parcialmente deshidratado (9).

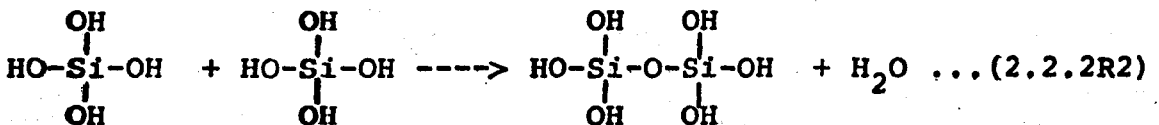
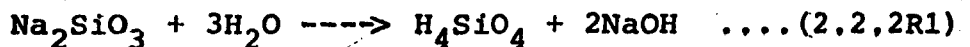
El proceso de formación del gel de "sílica gel" se inicia con la preparación del sol de sílica hidratada y, des - pués de cierto tiempo, la transformación del sol a gel.

Experimentalmente, el procedimiento más común de - preparación de un sol de sílica hidratada consiste en la adi - ción de una solución acuosa de un silicato (en este caso, me - tasilicato de sodio) a una solución de un ácido. También se puede utilizar una solución de una sal de amonio en lugar de un ácido.

Básicamente, la formación de material coloidal se puede obtener por medio de dos métodos: degradación de un cierto volumen de materia o por agregación de pequeñas moléculas o iones*(10).

El "sílica gel" se forma por el método de agregación de iones por medio de una reacción de polimerización por condensación (10). La polimerización por condensación consiste en reacciones químicas entre grupos funcionales con la eliminación de una pequeña molécula, generalmente agua. Por ejemplo:

Al mezclar una solución acuosa de metasilicato de sodio con un ácido, se inicia la reacción de formación del ácido silícico por hidrólisis, en el cual se polimeriza hasta formar una red tridimensional de enlaces Si-O (1):



Y la reacción de polimerización continúa hasta formar una red tridimensional:



El grado de polimerización depende del número de grupos funcionales que existan en la molécula (monómero). Así, si un monómero es bifuncional, el polímero será lineal; en cambio, si un monómero es polifuncional (ácido silícico) se formará una red tridimensional de enlaces.

*Por el término "pequeñas moléculas" se refiere a moléculas no polimerizadas.

En la formación del sol de sílica hidratada, por medio del método anteriormente mencionado, además de la formación del ácido silícico se forman otras sustancias (p.ej., hidróxidos de los cationes de los silicatos usados). Muchos investigadores han removido una gran porción de estas impurezas solubles por medio de un proceso de diálisis. Se ha encontrado (9) que por este método no se pueden remover todas las impurezas, especialmente los electrolitos. Sin embargo, la presencia de estas impurezas no afecta apreciablemente las propiedades del gel. Por lo tanto, en este trabajo, el sol formado no fue sometido a ningún método de purificación.

El sol de sílica hidratada cuando se prepara es transparente y su viscosidad es prácticamente la del agua, y por un prolongado período de tiempo el hidrosol permanece sin cambios. Con el paso del tiempo, una débil opalescencia se vuelve aparente y se incrementa hasta tiempo después de que el gel se ha formado.

Cuando se acaba de preparar un sol de sílica hidratada, el ácido silícico formado se encuentra en la forma de simples moléculas de bajo peso molecular, por ejemplo, ácido monosilícico o disilícico. Alexander (12) demostró que el ác. monosilícico no puede ser preparado a partir de soluciones de metasilicato de Na. En soles de este reactivo, inicialmente, se encuentra presente el dímero y no el monómero del ácido silícico.

Debido a la formación inicial del ác. disilícico, un sol de sílica hidratada acabado de preparar, presenta un valor bajo de peso molecular promedio. A medida que continúa la polimerización (2.2.2R3), el valor del peso molecular aumenta rápidamente llegando a valores de 8260 después de 45 días (13).

Estos valores no pueden ser tomados como absolutamente representativos del proceso molecular del ácido silícico debido a la presencia de ciertos electrolitos. Uno de los métodos más comúnmente utilizados para la medición de pesos moleculares del ácido silícico es el método crioscópico (12).

Cuando se acaba de preparar un sol de sílica hidratada, el ácido silícico pasa fácilmente a través de membranas usadas para diálisis. Este hecho, y el cambio de peso molecular, nos conduce a la conclusión de que el ácido silícico al formarse, consiste de pequeñas moléculas, pero que con el paso del tiempo se condensa, polimeriza o coalesce, formando grupos de moléculas polimerizadas (coloide macromolecular) (reacción 2.2.2 R3).

Varios investigadores han realizado una serie de mediciones de pH de los soles de sílica hidratada acabadas de preparar, encontrándose con divergencias en los valores obtenidos. Esto se explica por el hecho de que las mediciones se han hecho después de un cierto tiempo, que aunque puede ser pequeño, es suficiente para que la polimerización se lleve a cabo. Además, como se mencionó anteriormente, es relativamente difícil remover las trazas de impurezas, especialmente los electrolitos, por diálisis por lo que esta dificultad puede servir para explicar la anteriormente mencionada divergencia en los valores de pH medidos. Así, estas mediciones no nos pueden informar en una forma exacta, del pH del ácido monosilícico. El rango de los valores de pH medidos es de 3.2 a 7.0 (9).

La carga eléctrica de las partículas en el sol de sílica hidratada es negativa en una solución alcalina, neutra o débilmente ácida (9). En una solución fuertemente ácida, las partículas se encuentran cargadas positivamente. Se

mostrará posteriormente, que la carga de las partículas es debida probablemente a la ionización del ácido silícico el cual, debido a su carácter anfotérico, se presenta en dos maneras: ion con carga positiva o con carga negativa.

Una de las propiedades más relevantes de las partículas de un sol de sílica hidratada, es su gran insensibilidad hacia los iones que ordinariamente causan la coagulación de los coloides (9). En los soles de sílica hidratada existe una alta afinidad entre las partículas y el medio dispersante (agua) por lo que estos soles se encuentran clasificados como soles liofílicos o hidrofílicos.

Las soluciones macromoleculares por ejemplo, sol de sílica hidratada, son estabilizadas por una combinación de interacciones de doble capa eléctrica y de solvatación, y estas fuerzas estabilizantes deben estar lo suficientemente debilitadas para que la floculación se lleve a cabo. Debido a su gran afinidad por el agua, los soles hidrofílicos no son afectados por la adición de pequeñas cantidades de electrolitos. Los iones de los electrolitos añadidos deshidratan el coloide hidrofílico al competir con éste, por el agua de hidratación (10). Por lo tanto, al ser las partículas de ácido silícico tan solubles en el agua, la presencia de ciertos electrolitos no debilita lo suficiente las interacciones de solvatación.

Los soles al principio no muestran el cono de Tyndall, pero después de cierto tiempo este efecto es bastante apreciable. El efecto Tyndall se refiere a la capacidad de todos los materiales de dispersar la luz en un cierto grado. La apreciable turbidez asociada con muchas dispersiones coloidales es una consecuencia de la intensa dispersión de la luz.

La intensidad total de la luz dispersada es proporcional al cuadrado de la masa de la partícula (10). Por lo tanto, cuando un sol se acaba de preparar, la masa de sus partículas es mucho menor que la de las partículas de un sol con un cierto tiempo después de su preparación. Así, la turbidez es mayor en un sol cuyas partículas han tenido mayor tiempo para la polimerización.

Los geles de ácido silícico se forman, después de cierto tiempo, a partir de un sol de sílica hidratada. El proceso de gelificación se lleva a cabo durante un lapso de tiempo que puede variar ampliamente, desde minutos hasta varios días, dependiendo de los siguientes factores (14):

- a) Concentración de sílice (SiO_2) en los geles.
- b) Temperatura.
- c) Concentración del ión hidrógeno (pH).

Debido a que el proceso de gelificación es un proceso gradual, no existe una definición única para el tiempo de gelificación. Sin embargo, existen algunos métodos arbitrarios para la medición de este tiempo:

Hurd (15) y Plank (16) describen un método basado en las propiedades mecánicas del gel, llamado "tilted rod" (varilla inclinada). En este método se toma el tiempo desde el momento en que una varilla es sumergida en una dispersión coloidal hasta que, con el paso del tiempo, es sostenida hacia arriba por el gel. Esta es, por supuesto, una definición arbitraria del tiempo de gelificación.

Alexander (12) describe un método basado en la medición de la velocidad de reacción del ácido molíbdico con el ácido monosilícico, disilícico y polisilícico de bajo peso molecular. Las soluciones de estos ácidos se hacen reaccionar con una solución de H_2SO_4 y molibdato de amonio ---

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ produciéndose un complejo amarillo de ácido silicomolibdico. Las mediciones de velocidad de reacción se obtienen por medio de mediciones de las velocidades relativas de desarrollo de color con relación al grado de polimerización mediante mediciones de densidad óptica, hasta la obtención de un valor constante de la misma. Cuando se obtiene el valor constante de densidad óptica se anota el tiempo transcurrido desde que se mezcló el ácido molibdico con los diferentes ácidos silícicos hasta la obtención de la constancia en la densidad óptica, denominando a este tiempo, "tiempo de gelificación". Se ha establecido que la velocidad relativa de desarrollo de color varía inversamente con el grado de polimerización de las soluciones de ácido silícico.

A continuación se desarrollarán los factores que afectan el tiempo de gelificación.

a) Concentración de sílice (SiO_2) en las soluciones.

Hurd (9) menciona que si un sol de sílica hidratada contiene menos de 0.5% de SiO_2 , formará un gel muy débil o no se formará. Hurd concluye que es seguro decir que cualquier sol conteniendo un porcentaje de SiO_2 sobre 2% se transformará en gel después de un cierto tiempo.

El tiempo de gelificación de un sol varía inversamente con el grado de polimerización que se alcance. Alexander (12) observó que el grado de polimerización del ácido silícico obtenido a partir de la hidrólisis de un silicato con una relación molar de $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ constante varía con la concentración de la solución de silicato. Por lo tanto, a menor concentración de la solución de silicato, menor será el grado de polimerización y, consecuentemente, mayor será el tiempo de gelificación.

Por otro lado, Henisch (1) menciona que los geles de densidad insuficiente requieren de un gran período de -- tiempo para su gelificación y son inestables mecánicamente. Se encontró experimentalmente que la densidad de 1.02 g/cm^3 es el límite inferior para la obtención de un buen gel.

b) Temperatura

En El aumento de la temperatura activa el proceso de -- gelificación de los soles de ácido silícico (9). Hurd - (17) realizó ciertos experimentos sobre este tipo de soles para determinar cual es la influencia de la temperatura en el tiempo de gelificación. Los experimentos consistieron en la hidrólisis de soluciones de sílica hidratada a partir de silicato de sodio y diferentes ácidos p. ej., ácido acético, tartárico, cítrico y succínico y la medición del tiempo de gelificación (por medio del método de "tilted rod") a diferentes temperaturas. Se encontró que a medida que aumenta la temperatura, -- disminuye el tiempo de gelificación.

En este artículo, Hurd sólo trabajó con ácidos débiles. En colaboración con Angelo J. Marotta (18), trabajó con ácidos fuertes, ácido clorhídrico, nítrico, sulfúrico y fosfórico, y encontró la misma relación del tiempo de gelificación con la temperatura que se presenta con la utilización de ácidos débiles.

Hurd calculó la energía de activación del proceso de gelificación por considerar este proceso como una reacción química (ver sección 2.2.4). Se encontró que mayor es la constante de disociación del ácido, mayor es la energía de activación de la reacción, aunque las diferencias entre los valores no son muy grandes. Se encontró un valor promedio de $17,000 \text{ cal mol}^{-1}$ (14).

c) Concentración del ion hidrógeno (pH).

Con respecto al efecto de la concentración del ion hidrógeno se ha observado que en mezclas ácidas de sílica un incremento en la concentración del ion hidrógeno también incrementa el tiempo de gelificación. Al realizarse experimentos al respecto, se encontró que entre $\text{pH}=4.0$ y 6.5 , el tiempo de gelificación muestra una relación lineal con la concentración del ion hidrógeno. En contraste con lo anterior, para soluciones con un valor de pH entre 6.5 y 9.5 , la relación no es lineal (ver Fig. No.2.5)(9).

En la ausencia de otros reactivos, se ha encontrado un valor de $\text{pH}=8$ para un tiempo mínimo de gelificación(1). Por los resultados mostrados en la Fig. a valores altos y bajos de pH , el tiempo de gelificación aumenta debido a que la tendencia a la polimerización y a la formación de cadenas, disminuye.

También se ha mostrado que si se mantiene una concentración constante del ion hidrógeno en mezclas conteniendo concentraciones crecientes de ácido acético por adición de la correcta cantidad de acetato de sodio, el tiempo de gelificación es afectado ligeramente por la concentración del ácido acético. Esto indica que la concentración del ion hidrógeno, en lugar de la concentración del ácido es el factor importante en el gobierno de la velocidad del proceso de gelificación (9).

2.2.3 Propiedades de los Geles de Acido Silícico.

Algunas propiedades específicas de los geles de ácido silícico son importantes ya que son las bases de ciertas teorías del mecanismo de gelificación. Estas pro-

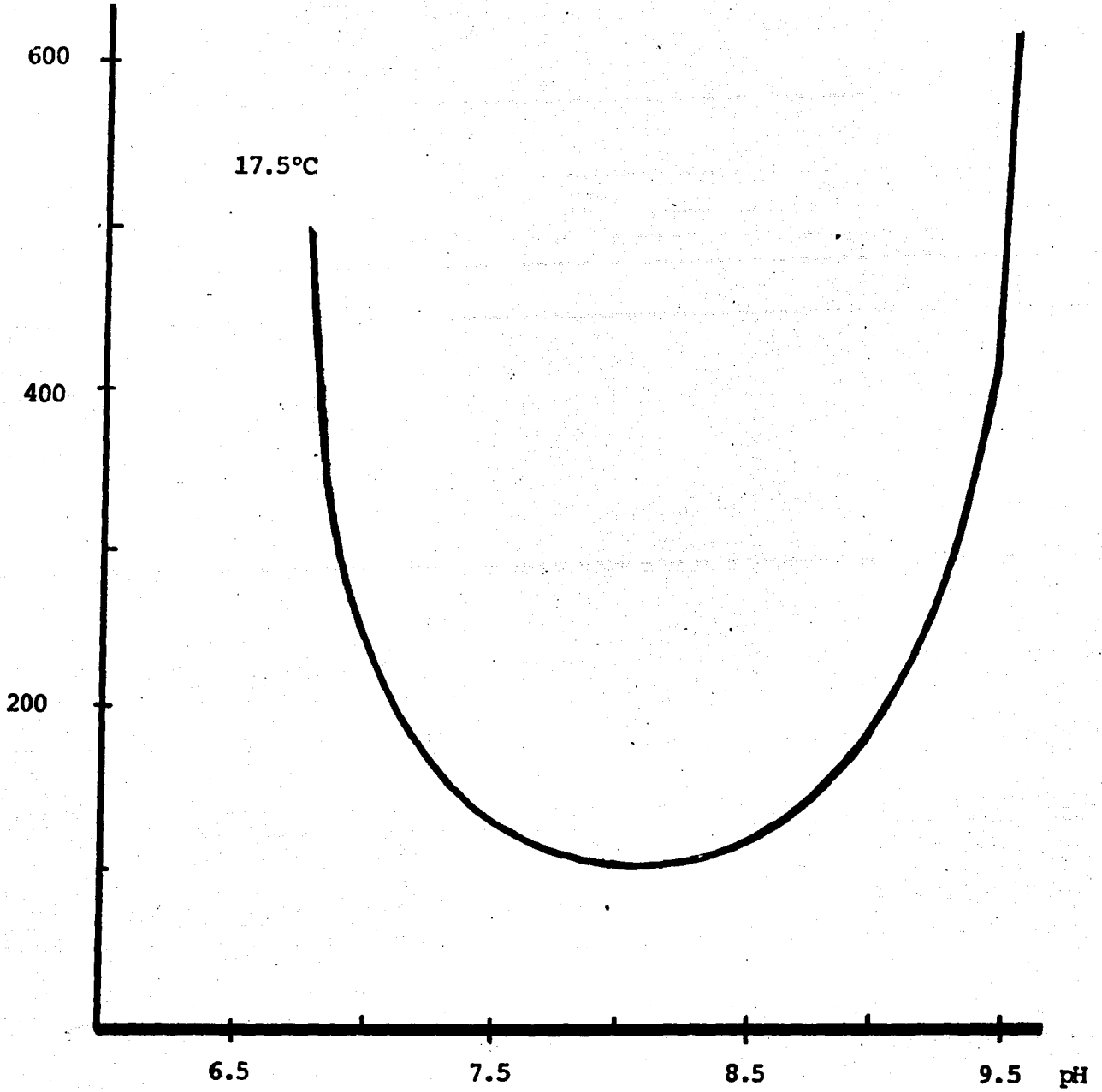


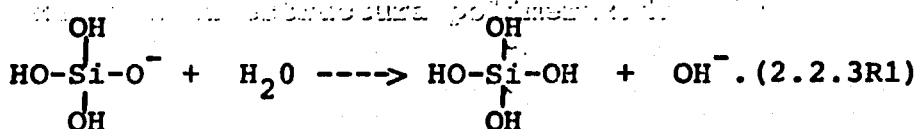
Fig. 2.5

Efecto del pH en el tiempo de gelificación.

iedades son: elasticidad del gel, sinéresis y tixotropía.

El sol de sílica hidratada a medida que gelifica, muestra desarrollo de elasticidad y un ensanchamiento limitado. A medida que ocurre la gelificación, los límites de ensanchamiento se hacen menores, debiéndose ésto en parte, al desarrollo de una tensión debida al proceso de polimerización.

Como se mencionó en la sec. 2.2.2, durante el proceso de gelificación se va formando una red tridimensional de enlaces de Si-O. Se ha observado que, a medida que la polimerización continúa, se acumula agua en la superficie del gel. Este fenómeno es conocido como sinéresis. El fenómeno de sinéresis parece deberse a una contracción del gel después de haberse gelificado y, por supuesto, a la reacción de polimerización característica del gel de "sílica gel". La extensión de la sinéresis depende de varios factores, entre ellos la concentración de sílica, la concentración del ion hidrógeno y la temperatura. La Fig. No. 2.6 muestra como el pH de un gel, inicialmente neutro, aumenta durante la sinéresis, probablemente como resultado de la siguiente reacción (1):



Todo esto significa que una medición inicial de pH a un sol de sílica hidratada no es siempre una guía para el conocimiento del valor de pH después de la gelificación de cualquier gel con un valor de pH no neutro. Hurd y Griffith (10) prepararon geles de pH=4.64, 5.01 y 5.92 y no detectaron ningún cambio en el pH después de la gelificación.

Por otro lado, geles con valores de pH mayores o meno-

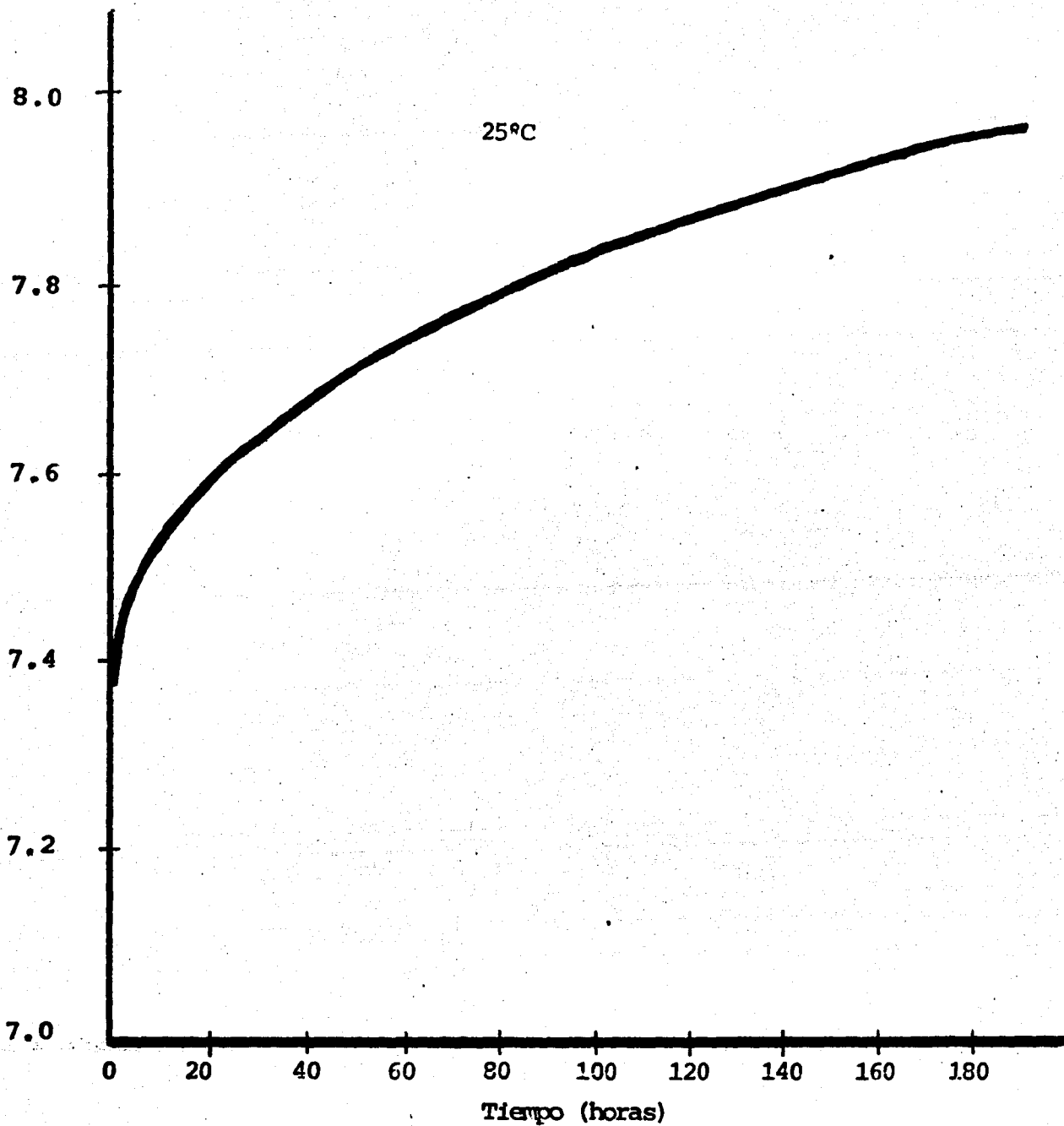


Fig. 2.6

res que los mencionados, sí presentan una variación de pH a medida que aumenta la polimerización. (Fig. 1)

Si un sistema tixotrópico es agitado y perturbado con una velocidad constante, la viscosidad decrece con el tiempo hasta que se establece un balance entre la estructura perturbada y la estructura en proceso de reformación. Si el sistema perturbado se deja en reposo por algún tiempo, eventualmente gana su estructura original. Esta regeneración de la estructura original se debe al movimiento Browniano de las partículas coloidales (10)

El fenómeno de tixotropía es mostrado por el gel en los primeros pasos de la gelificación. Este poder se pierde después que el gel se ha gelificado. El comportamiento del gel de ácido silícico difiere en este aspecto de los geles ordinarios, los cuales si muestran tixotropía. El gel de ácido silícico presenta el fenómeno de rheodestrucción (10) en donde el rompimiento de la estructura inicial es irreversible. Esto se debe a la gran estabilidad de los enlaces SiO que son responsables del hecho de que el proceso de polimerización (2.2.2R3) sea irreversible.

Se ha encontrado que un gel de ácido silícico se ve afectado muy poco si se trata con un ácido fuerte. Sin embargo, una solución de NaOH lo disuelve rápido y fácilmente (9).

2.2.4 Mecanismo del Proceso de Gelificación.

En esta sección se presenta la teoría que explica el mecanismo de gelificación. La formulación de esta teoría toma como base las propiedades físicas del gel observadas.

En términos generales, cuando una solución de metasilicato de sodio y un ácido diluido son mezclados, prácticamente ocurre una reacción instantánea, formando ácido silícico y la sal de sodio del ácido usado (presentándose en la forma ionizada). Las moléculas de ácido silícico se coalescen lentamente para formar una estructura para el gel. Después de cierto estado, este proceso procede rápidamente. El mecanismo de entrecruzamiento parece deberse a la producción de agua a partir de dos grupos hidroxilos de moléculas adyacentes de ácido silícico. Esta aglomeración continúa hasta que todas las moléculas de ácido silícico han reaccionado entre sí (19).

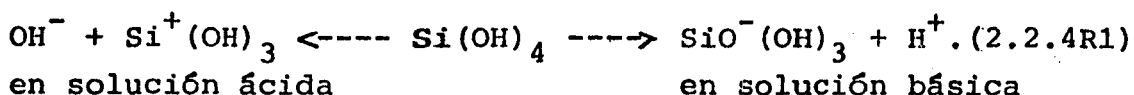
En vista de la extremada rapidez de gelificación de los soles de sílica hidratada (sección 2.2.2) y de la gran sensibilidad del tiempo de gelificación a pequeñas variaciones del pH, es probable que la reacción sea de naturaleza iónica.

Dependiendo de las condiciones de pH del sol de sílica hidratada es la carga eléctrica de las moléculas de ácido silícico. En soluciones fuertemente ácidas, la ionización ácida del ácido silícico (o más concretamente, del hidróxido de silicio) se encuentra fuertemente reprimida y se encuentran presentes pocos aniones. Esto es igualmente verdadero para el ácido condensado. Por lo tanto, la ionización básica se incrementará y la mayoría del hidróxido de silicio se encontrará en forma de cationes. A medida que la acidez de la solución decrece (disminuyendo la concentración de los iones hidrógeno) el tipo ácido de ionización se incrementa.

En una solución ligeramente ácida se encuentran presentes los dos tipos de ionización (en diferentes partes

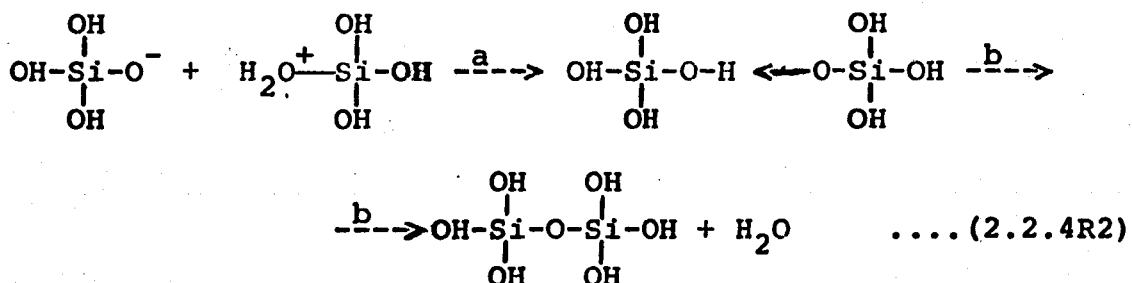
de la misma molécula) provocando la neutralidad de las moléculas. En soluciones básicas, el tipo ácido de ionización se incrementa y la mayoría de las partículas se encontrarán cargadas negativamente (9).

El proceso se muestra a continuación:



Se ha encontrado que el ácido condensado se encuentra ionizado en un grado mucho menor que el monómero (9).

Como se mencionó anteriormente, la gelificación se inicia con la reacción de condensación entre dos moléculas de ácido silícico y la formación de micelas (16):



El paso b es probablemente el paso lento en la reacción y es irreversible.

Teóricamente este proceso debe llevarse a cabo más fácilmente si el número de iones positivos y negativos se presentan en el mismo orden de magnitud.

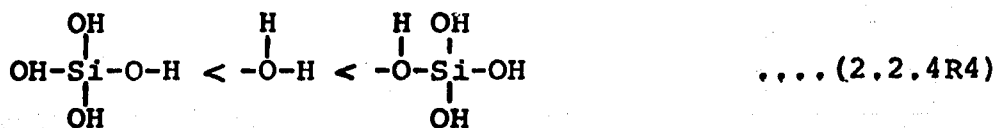
Además de la reacción de polimerización (2.2.4R2), la gelificación comprende, por supuesto, la unión de micelas en cadenas. Esta unión ocurre, sin duda, a través de enlaces de hidrógeno entre H_2O y grupos $-\text{Si}-\text{OH}$ de las diferentes micelas.

Así, en el caso del gel de "sílica gel" la reacción inicial es la formación de micelas que consisten en cadenas cortas de sílice unidas entre sí en una red tridimensional. Cada cadena se encuentra, probablemente, conectada con las otras únicamente en algunos puntos.

Las micelas se forman de acuerdo a la reacción iónica (2.2.4R2), y los enlaces que conectan las cadenas cortas dentro de la micela son enlaces del tipo:



Estos enlaces son llamados "enlaces intramicelares". Por otra parte, las micelas se unen en forma de cadenas por enlaces de hidrógeno a través de moléculas de agua dando una estructura del tipo:



Estos enlaces se conocen como "enlaces intermicelares".

La reacción que ocurre durante la sinéresis es la expulsión de agua de los enlaces intermicelares, convirtiéndolos a enlaces intramicelares

CAPITULO No. 3

MECANISMO DE DIFUSION

3.1 COEFICIENTE DE DIFUSION.

La difusión es un proceso que permite la igualación de concentraciones dentro de una misma fase. Las leyes de la difusión conectan la velocidad de flujo de la sustancia que se difunde con el gradiente de concentración responsable de este flujo.

Se define el flujo de difusión o corriente J de una sustancia en una mezcla con otras sustancias como la cantidad de sustancia que pasa perpendicularmente a través de una superficie de referencia por unidad de área y por unidad de tiempo (20). La dimensión de J es: la cantidad de sustancia por cm^2 por segundo, si se escoge el sistema c.g.s. para la medición de longitud y tiempo. La unidad escogida para la cantidad de sustancia no se especifica ya que las fórmulas para la difusión son independientes de las unidades escogidas. Como medida de masa se puede utilizar gramos, número de moles, número de moléculas, etc.

Si x es la coordenada escogida perpendicular a la superficie de referencia, y c la concentración de la sustancia que se difunde, dada como la cantidad de sustancia por centímetro cúbico, en las mismas unidades que la corriente de difusión, la primera ley de Fick de difusión se puede es

tablecer de la siguiente forma:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \dots(3.1E1)$$

donde D es el coeficiente de difusión para la sustancia en consideración. D tiene las dimensiones $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$ y, por lo tanto, cambia correspondientemente con el cambio de unidades de longitud y tiempo, pero es independiente de la unidad por medio de la cual la cantidad de sustancia en J y c es medida.

La primera ley de Fick muestra como el gradiente de concentración está relacionado con el flujo bajo condiciones de "estado estacionario"; esta ley no muestra como un sistema dado va desde un estado de no equilibrio a un estado estacionario cuando la fuente de la difusión se coloca dentro o en la frontera del sistema. Por lo tanto, no dice nada acerca de la manera en que la concentración cambia con el tiempo a diferentes distancias de la fuente (21). En otras palabras, la primera ley de Fick no se aplica a difusión en un estado no estacionario. Para este caso se utiliza la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \dots(3.1E2)$$

que relaciona las variaciones de tiempo y espacio para la concentración durante la difusión.

La segunda ley de Fick es una ecuación diferencial parcial. Por lo tanto, describe las características generales de todos los problemas sobre difusión pero no los detalles de cualquier proceso particular de difusión. De este modo, la segunda ley debe ser resuelta con la ayuda de las condiciones iniciales y de frontera que caracterizan el problema particular.

Cuando se considera una solución ideal, en donde los coeficientes de actividad f_i se ignoran (soluciones muy diluídas) se puede considerar que el coeficiente de difusión no depende de la concentración. Cuando la variación del coeficiente de actividad no es significativa sobre la diferencia de concentraciones que produce la difusión, entonces c_i/f_i ($\partial f_i/\partial c_i$) ≤ 1 , y, para todos los propósitos prácticos, D es una constante. (P. ej., en la difusión entre soluciones que presentan una gran diferencia de concentraciones como 0.1 a 0.01 mol/l, la corrección del coeficiente de actividad es del orden de un pequeño porcentaje). (21).

¿Cómo depende el coeficiente de difusión de la estructura del medio y de las fuerzas interatómicas que operan en un sistema de difusión?

Para poder contestar esta pregunta es necesario que se tenga un mejor entendimiento del significado de D -- además de saber que D (en la primera ley de Fick) aparece simplemente como la constante de proporcionalidad que relaciona el flujo J y el gradiente de concentración dc/dx .

A continuación se presenta la base atómica del coeficiente de difusión. Se iniciará con la idea de un movimiento, de los iones que se difunden, de características aleatorias (random-walking ions). Consideremos un ion que se mueve aleatoriamente. Se ha probado que el promedio de el cuadrado de la distancia $\langle x^2 \rangle$ que viaja un ion depende del número de N saltos que el ion realice y el promedio de la distancia de saltos l :

$$\langle x^2 \rangle = Nl^2 \quad \dots(3.1E3)$$

En el caso de un movimiento en una sólo dimensión

$\langle x^2 \rangle$ depende del tiempo según la ecuación:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad \dots(3.1 E4)$$

por lo tanto:

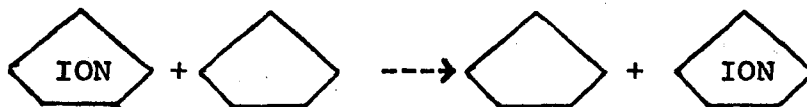
$$Nl^2 = 2Dt \quad \dots(3.1 E5)$$

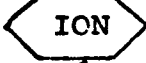

que relaciona el número de saltos con el tiempo. Si únicamente se considera un salto, la ecuación 3.1E5 se reduce a:

$$D = \frac{1}{2} \frac{l^2}{\tau} \quad \dots(3.1 E6)$$

y se considera a $k=1/\tau$.

Cuando un cierto ion se va a difundir a través de un medio, éste debe de saltar (en forma de zig-zag) de un sitio a otro del medio. El proceso se esquematiza a continuación:



donde  es un sitio ocupado por un ion y  es un sitio vacío que espera recibir a un ion. La distancia promedio de salto es la distancia promedio entre los sitios, y su valor numérico depende de los detalles de la estructura del medio, p.ej., depende de los arreglos atómicos locales e instantáneos. Por lo tanto, y según la ecuación 3.1E4 el coeficiente de difusión también depende de la estructura del medio.

3.2 DIFUSION COMO EL MECANISMO QUE CONTROLA EL CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GELES.

3.2.1 Introducci3n.

La base de esta secci3n es la consideraci3n de -- que el crecimiento de cristales en geles est3 3nicamente -- controlado por difusi3n.

La soluci3n de la ecuaci3n de difusi3n (sec. 3.1) que determina el crecimiento de una nueva fase (crecimiento de un cristal, involucra una serie de complicaciones asociadas con sus peculiares condiciones de frontera:

Las condiciones de frontera involucran tanto la - concentraci3n del soluto como su gradiente normal en el medio de difusi3n. Esta condici3n se debe cumplir en un cristal que presente una geometr3a poli3drica. Adem3s, se considera que la frontera mencionada se mueve, y en una manera no conocida a priori.

3.2.2 Resultados de la Teor3a de Frank.

F. C. Frank (22) encontr3 soluciones particulares de la --

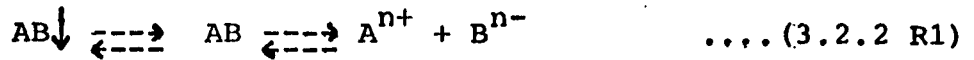
ecuación de difusión que satisfacen las condiciones a frontera mencionadas, exceptuando la que se refiere a la consideración de que el cristal presenta una geometría poliédrica, pero plantea otras condiciones que se satisfacen igualmente:

- a) Las soluciones encontradas se aplican para simetrías esféricas y cilíndricas (patrón de difusión esférico), y representan el crecimiento de una nueva fase, empezando con un radio cero en un medio de concentraciones iniciales uniformes.
- b) El crecimiento de la nueva fase es controlado únicamente por difusión. (Los fenómenos de convección se encuentran suprimidos, lo que se justifica en un medio muy viscoso). En términos más precisos, significa que la superficie de la nueva fase se mantiene en equilibrio termodinámico con el líquido próximo a esta nueva fase. En el caso de interés particular (ver sección 5.2) en el que dos entidades (iones) disueltas se difunden independientemente* y se unen para formar la nueva fase, la condición de equilibrio se expresa de la siguiente manera, (se desprecia la incorporación a la nueva fase y se mantienen constantes las condiciones de temperatura):

Las concentraciones de los iones (ρ_s) en la superficie del cristal en crecimiento están relacionadas por la ley de acción de masas:

Se tiene el siguiente equilibrio (en la superficie del cristal):

* La suposición de difusión independiente no es válida a menos que las concentraciones de los iones sean pequeñas. Por lo tanto, se puede suponer que el valor del coeficiente de actividad (f) tiende a la unidad, pudiéndose igualar actividades con concentraciones.

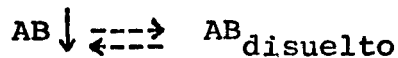


donde A^{n+} y B^{n-} representan a los iones que se difunden, y AB representa la nueva fase formada.

Entonces, la ley de acción de masas para este equilibrio es:

$$\frac{\vartheta_A(s) \cdot \vartheta_B(s)}{\vartheta_{AB}(s)} = K \quad \dots (3.2.2 E1)$$

La actividad de un cuerpo sólido que satura una disolución es constante. La zona de crecimiento del cristal se encuentra saturada de éste, por lo tanto:



La ley de acción de masas da $\vartheta_{AB}/\vartheta_{\text{disuelto}} = \text{const.}$

Por lo tanto, la ley de acción de masas para el equilibrio (3.2.2 E1) es:

$$\vartheta_{A(s)} \cdot \vartheta_{B(s)} = Kk' = C \quad \dots (3.2.2 E2)$$

donde C es el producto de solubilidad. C expresa la condición de equilibrio en la superficie del cristal.

c) La segunda condición a la frontera específica que si $R(t)$ es el radio del cristal en el tiempo t (transcurrido desde la nucleación del cristal) entonces el flujo total de los iones que se difunden sobre una esfera de radio R (el cristal) sea igual a la tasa de crecimiento del cristal en las unidades apropiadas (22):

$$4\pi R^2 D_A \left(\frac{\partial \vartheta_A}{\partial r} \right)_{r=R} + 4\pi R^2 D_B \left(\frac{\partial \vartheta_B}{\partial r} \right)_{r=R} = q \frac{d}{dt} (4/3\pi R^3) \quad \dots (3.2.3 E3)$$

donde q es la cantidad de nueva fase formada por unidad de volumen, y D es el coeficiente de difusión expresado en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ y es independiente de la concentración.

Dentro de este marco teórico, Frank encuentra que sí existe una (la) solución de la ecuación de difusión (que satisface las condiciones de frontera mencionadas), y que la solución se caracteriza por la constancia en tiempo de dos variables, S_A y S_B , definidas por:

$$S_A = RD_A^{-1/2} t^{-1/2}, \quad S_B = RD_B^{-1/2} t^{-1/2} \quad \dots (3.2.2E4)$$

(estas variables adimensionales se llaman "radios reducidos").

La teoría de Frank predice, así, que para un sistema en el que se difunden dos sustancias y se unen para formar una nueva fase,

$$R^2 \propto t \quad \dots (3.2.2E5)$$

3.2.3 Comprobación Experimental de la Teoría.

Hanoka y Dennis (23) realizaron experimentos para la medición del radio del cristal en función del tiempo (desde el tiempo en que se observó por primera vez el cristal hasta el tiempo en que alcanzó un valor límite de tamaño). Estas mediciones se llevaron a cabo en sistemas de crecimiento de cristales en los que algunos involucraban sólo una simple cristalización en presencia del gel (secc. 2.1.2 procedimiento No.2), y otras involucraban una reacción química en la cual uno de los productos es el cristal deseado (secc. 2.1.2, procedimiento No.1). Los resultados se graficaron como R^2 (mm²) vs. t (horas) y se muestran en la figura 3.1.

La Fig. 3.1 muestra una relación lineal entre R^2 vs. t. De acuerdo con los resultados, la predicción de Frank es válida. Por lo tanto, se sugiere que el proceso de crecimiento de cristales depende únicamente de un proce-

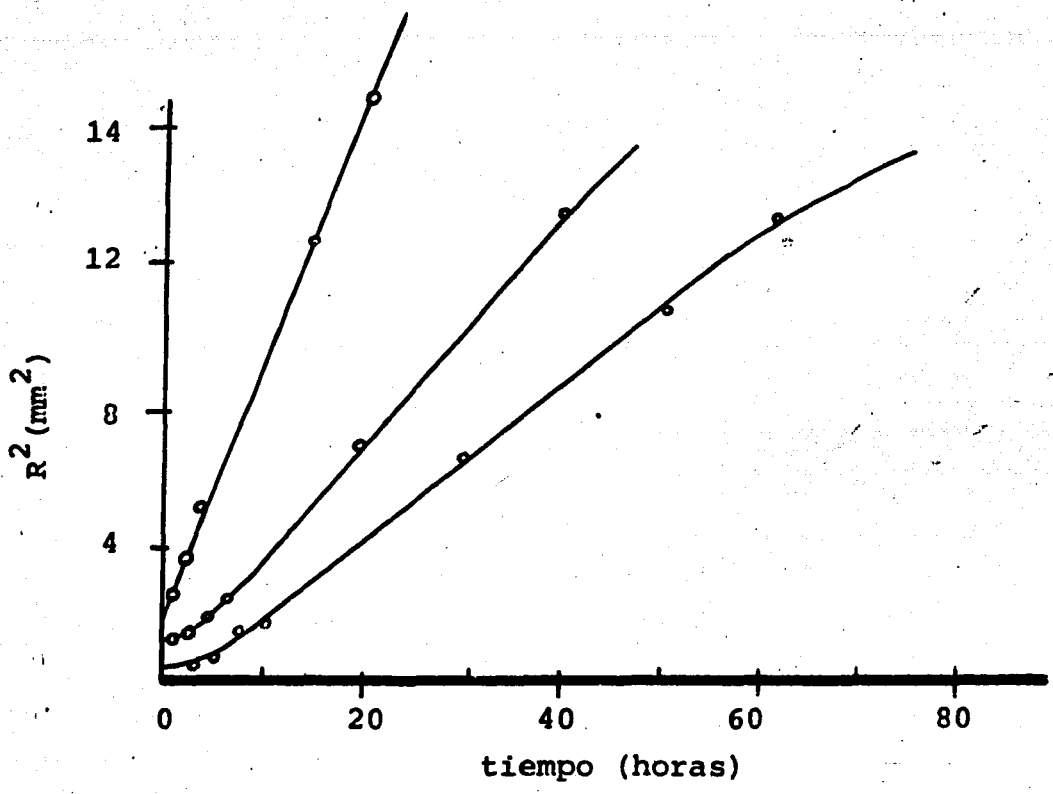
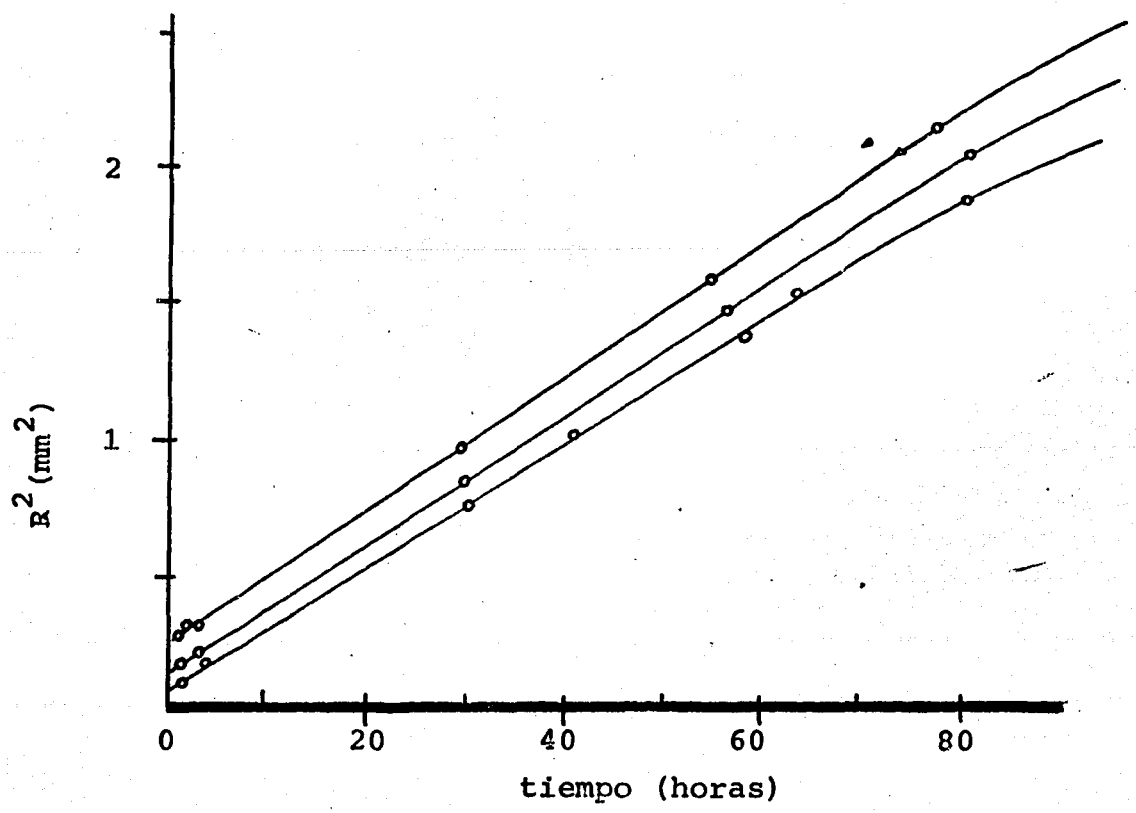


Fig. 3.1 Tamaño del cristal en función del tiempo. (23).

Frank desarrolló su teoría considerando que el crecimiento de la nueva fase se lleva a cabo en un medio muy viscoso para evitar la convección. Por lo tanto, el crecimiento de cristales en geles es su mejor adaptación.

Concluyendo, se puede observar que a pesar de las dificultades mencionadas en la sec. 3,2,1, existe una teoría que proporciona una descripción casi completa del crecimiento de cristales controlados por difusión (por lo menos, en tiempos ni muy cortos ni muy largos). En términos cuantitativos la descripción depende, obviamente, de varias constantes (p.ej., producto de solubilidad, coeficiente de difusión) que no necesariamente se conocen en un caso dado. Sin embargo, lo más importante es la conclusión cualitativa de que R^2 es proporcional a t , lo que proporciona un criterio fácil para distinguir crecimiento de cristales controlado por difusión del crecimiento controlado por otros procesos.

El hecho de que el crecimiento de los cristales se encuentre únicamente controlado por difusión, y el hecho del establecimiento de la constancia $\rho_A \rho_B = C$ son la clave para la comprensión del efecto o funciones del gel en el proceso de crecimiento de cristales en geles. Estas condiciones son las responsables del alto grado de perfección cristalina que presentan los cristales que se forman en el gel.

3.3 FUNCIONES DEL GEL.

Como se discutió en la sección 3.2, la clave para la comprensión de las funciones del gel es el hecho de que el crecimiento de cristales en geles se encuentra controlado únicamente por difusión, y el hecho del establecimiento de la constancia de $\vartheta_A \vartheta_B = C$.

A continuación se presentan las funciones más relevantes del gel:

- a) El gel actúa, más o menos, como una "esponja tridimensional" que soporta al cristal (desde su nucleación -- hasta que alcanza el tamaño límite) y, al mismo tiempo, permite su crecimiento sin ejercer grandes fuerzas sobre éste (las fuerzas que se ejercen presentan una naturaleza uniforme). Se cree que ésto es uno de los factores importantes en la realización de una alta perfección estructural en el cristal.
- b) Otra de las principales funciones del gel es permitir el establecimiento de la constancia de $\vartheta_A \vartheta_B = C$ en la superficie del cristal en crecimiento. Esto se logra por difusión (sec.3.2). La difusión que ocurre en un gel es lo suficientemente lenta para permitir que alcance y mantenga un equilibrio termodinámico con los reactivos cercanos a su superficie. Por lo tanto, el cris-

tal crece en un estado de equilibrio la mayor parte del --- tiempo (sec.3.2.4). . Esto implica que, en un gel, las condiciones de crecimiento son esencialmente constantes. Por el contrario, en otros sistemas (p.ej., agua) no sólo puede ser más rápida la difusión (estado de no equilibrio), sino que también la convección proporciona iones a la nueva fase en crecimiento. En otros medios diferentes a un gel, el cristal y sus alrededores presentan desviaciones del equilibrio que varían con el tiempo. Así, aún si el cristal creciera con una estructura cristalina perfecta durante un tiempo, crecería mal posteriormente. Por lo tanto, es difícil producir un gran cristal uniformemente perfecto (en medios diferentes a un gel).

Algunos cristales de tartrato de calcio exhiben, cerca de su centro geométrico, defectos estructurales que se conocen como velos. Estos velos se forman evidentemente durante los estados iniciales de crecimiento y se pueden asociar con las desviaciones de la linealidad cerca del origen de la Fig. 3.1. La presencia de estos velos no es característica del crecimiento de cristales en geles; estos defectos son frecuentemente observados durante el crecimiento en soluciones. La ocurrencia de estos defectos corresponde, probablemente, a la variación de la tasa de crecimiento del cristal.

c) Una característica muy importante es que los cristales que crecen en un gel de "sílica gel" no presentan, normalmente una apreciable contaminación de Si (proveniente del gel) lo cual se se puede deber a la gran estabilidad de la red que forma el gel. En general, durante el crecimiento de cristales la superficie en crecimiento va desplazando al gel. (Sin embargo, se ha encontrado que el crecimiento de cristales de $(CaCO_3)$ difiere en su comportamiento de los otros cristales crecidos en geles, pues éstos sí se presentan contaminados con Si).

d) La principal función del gel es la supresión de la nucleación. Por lo tanto, reduce la naturaleza competitiva del crecimiento de los cristales. Realmente el control de la nucleación es la clave del éxito del método de crecimiento de cristales en geles (25). El crecimiento de cristales en geles es evidentemente una variante del crecimiento en solución, con complicaciones adicionales debidas a la presencia del gel. El problema de la nucleación es de gran importancia ya que los cristales que crecen por medio de cualquiera de los procedimientos mencionados en la sec.2.1, compiten (entre sí) por el soluto. Esta competencia limita el tamaño y la perfección del cristal. Por lo tanto, es obvio que se desee la supresión de la nucleación hasta que, idealmente, un sólo cristal crezca en una zona determinada del gel. Claro que el gel no suprime por completo el fenómeno de nucleación sino que reduce la probabilidad de la presencia del mismo. Esto no es posible en sistemas de crecimiento de cristales en líquidos debido a las interacciones soluto-solvente y, a la posibilidad de nucleación por contaminación del solvente ya que la formación de cristales depende, sensiblemente, de la presencia de impurezas.

Se reconocen dos mecanismos básicos de nucleación (25):

- i) nucleación heterogénea: requiere de la presencia de sustratos cristalinos extraños e inertes (p.ej., polvo) sobre los cuales se deposita el material que formará el cristal.
- ii) nucleación homogénea: no requiere de la presencia de sustratos extraños (aunque puede estar influenciada por éstos).

En un sistema (altamente optimizado) de crecimiento de

cristales en geles, sólo pocos cristales crecen hasta un tamaño macroscópico. El problema es acertar si la nucleación que dió lugar a estos cristales (bajo condiciones de concentración mínima de impurezas) es heterogénea y dependiente de la formación de núcleos nativos.

En la práctica, es imposible librar completamente (a los sistemas de crecimiento) de la contaminación por partículas extrañas, y esto hace imposible el garantizar que toda la nucleación observada sea siempre homogénea.

Para que se lleve a cabo el crecimiento de un cristal por nucleación heterogénea, es necesario que las redes cristalinas del sustrato extraño y las del cristal que se va a formar sean similares en tamaño. Existe en principio, la posibilidad de que el soluto pueda crear sus propios núcleos de crecimiento al reaccionar con los sustratos extraños, creando una distribución no uniforme de núcleos.

En la mayoría de los sistemas de crecimiento de cristales en geles, existe una gran tasa de crecimiento en las superficies del gel expuestas al ambiente. Esto se debe a la contaminación de estas superficies con polvo del medio ambiente. De una manera similar se desarrolla una gran nucleación en las superficies internas del gel creadas por rupturas mecánicas. Estos casos pueden clasificarse como ejemplos de nucleación heterogénea. La nucleación heterogénea puede ser utilizada para crecimiento epitaxial de cristales. Esta se basa en la utilización de material cristalino inerte como centros de nucleación.

Todas las teorías sobre nucleación homogénea involucran el concepto de núcleo crítico. Como resultado de choques estadísticos, un cierto número de átomos, iones, --

o moléculas se unen para formar un cristal rudimentario. --
Simples condiciones energéticas muestran que este cristal -
rudimentario se redisuelve hasta que alcanza un cierto tama-
ño mínimo. Después de haber alcanzado este tamaño, las --
reacciones de energía favorecen el crecimiento. Esto no --
significa que necesariamente va a crecer un cristal macros-
cópico, ya que esto dependerá de la disponibilidad de solu-
to suficiente.

¿Qué es lo que hace que la principal función del _
gel sea la de suprimir la nucleación?

En principio, la acción natural de supresión de -
nucleación por el gel se debe o tiene que ver con la distri-
bución del tamaño de poro y con la extensión en que estos -
poros se encuentran en comunicación entre ellos. La nuclea-
ción homogénea, o la formación de núcleos homogéneos de un-
cierto tamaño crítico no se pueden formar en poros muy pe-
queños y aislados porque la cantidad necesaria de soluto no
se encontrará disponible. Los núcleos críticos se pueden -
formar en poros de gran tamaño, pero no se espera que crez-
can hasta un tamaño microscópico a menos de que exista un -
grado suficiente de comunicación con otros poros que contengan
el soluto. Mucho de esto también se aplica para la for-
mación de núcleos heterogéneos. Algunos de éstos pueden en-
contrarse completamente "protegidos" por el gel y por lo --
tanto ser inoperativos; otros pueden encontrarse localiza-
dos en sitios en donde el crecimiento pueda ser soportado -
por la existencia de suficiente soluto y por la predominan-
cia de difusión del soluto. También es factible que algu-
nos de los núcleos potenciales puedan ser atrapados por la-
estructura del gel y retenidos por medio de fuerzas quími-
cas de enlace en la estructura tridimensional, evitando su-
utilización como sustratos de cristalización. Todas estas-
consideraciones hacen que el gel presente una mayor tasa de

supresión de nucleación que otros sistemas de crecimiento.

CAPITULO No. 4

EXPERIMENTOS SOBRE EL CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GELES

4 CRECIMIENTO DE CRISTALES EN GELES.

4.1 Introducción.

En este capítulo se presentan los procedimientos -- utilizados para el crecimiento de cristales de diferentes -- compuestos. Esto se llevó a cabo por medio de los diferen-- tes procedimientos mencionados en la sec. 2.1.

En todos los experimentos realizados, el gel utili zado fue un gel de "sílica gel" que se formó a partir de una solución de metasilicato de sodio. Esta solución se preparó por añadir 244g de metasilicato de sodio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) a -- 500 ml de agua destilada. Esta solución presenta una molari dad de 1.716M, siendo esta concentración la adecuada (experi mentalmente) para lograr una gelificación en poco tiempo. - El metasilicato de sodio usado es un reactivo "Baker Analyzed" de P. M. 284.216 con el siguiente análisis de contenido:

Cloruro (Cl)	0.005%
Sulfato (SO_4)	0.005%
Metales Pesados (como Pb)	0.0005%
Fierro (Fe)	0.0025%

A la solución de metasilicato de sodio 1.716M se - le denomina "solución stock".

4.2 Procedimientos para el Crecimiento de Diferentes Cristales.

1. Cristales de Tartrato de Calcio.

Se preparó una solución stock de metasilicato de sodio y se mezcló con un volumen igual de una solución de ácido tartárico 1M en continua agitación. Posteriormente, se colocó en tubos de ensaye y se dejó gelificar por 24 hrs. Una vez que el gel se formó, se procedió a añadir (sobre su superficie) una solución de cloruro de calcio 1M (esta solución se añadió con una pipeta sobre las paredes del tubo de ensaye para evitar dañar la superficie del gel). Después de una hora, más o menos, aparecen cristales muy pequeños de tartrato de calcio tetrahidratado ($\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sobre la superficie del gel. Los cristales de buen tamaño y perfección aparecen en una semana cerca de la parte inferior del tubo de ensaye. Los cristales formados son transparentes. Los cristales de mayor perfección presentaron un tamaño típico (dimensiones lineales mayores) de 0.70 a 0.80 cm. Otros investigadores han obtenido cristales de 12 mm de longitud (1). Estos cristales presentan una geometría polihédrica.

2. Cristales de Tartrato de Bario.

El crecimiento de cristales de Bario, únicamente, se llevó a cabo por medio del procedimiento 1b (sec. 2.1). Se preparó una solución stock y se mezcló con una solución 1M de ác. acético (agitando continuamente) hasta ajustar la mezcla a un pH=6. Esta mezcla se colocó en un tubo en forma de "U" y se dejó gelificar por 24 hrs. Posteriormente, se colocó sobre la superficie del gel (en uno de los extremos del tubo) una solución de cloruro de bario 1M y en el otro extremo una solución de ác. tartárico 1M. Después de un pe-

río de 4 o 5 días (más o menos) aparecieron los primeros - cristales de tartrato de bario ($\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), con una geometría polihédrica y de color blanco. Los cristales aparecieron a una distancia entre 4.0 y 4.7 cm del extremo que contenía la solución de cloruro de bario. Las dimensiones de los cristales de mayor tamaño se presentaron dentro del siguiente rango: desde 3mm hasta 12.3 mm.

3. Cristales de tartrato de cobre.

Estos cristales se crecieron tanto en tubos de ensaye como en tubos en forma de "U". Se preparó una solución stock y se mezcló (en el caso de tubos de ensaye) con una solución 1M de ácido tartárico y se dejó gelificar por 24 hrs; en el caso de la utilización de un tubo "U", la solución --- stock se mezcló con una solución de ác. acético 1M hasta --- ajustar el pH de la mezcla a 6. Cuando el gel estaba contenido en un tubo de ensaye, se colocó sobre la superficie del gel una solución de cloruro de cobre o de sulfato de cobre; cuando el gel se encontraba contenido en un tubo "U", se colocó en uno de los extremos una solución de ác. tartárico 1M y en el otro extremo una solución 1M de sulfato de cobre o de cloruro de cobre. Los cristales de tartrato de cobre --- ($\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) producidos a partir de CuCl_2 o de CuSO_4 presentan las mismas características de color, geometría y solubilidad por lo que se comprobó que no importa el tipo de sal utilizada (manteniendo el mismo catión). En los sistemas contenidos en tubos de ensaye, los primeros cristales aparecen en pocas horas en la superficie del gel; en los sistemas contenidos en tubos "U", los primeros cristales aparecen a una -- distancia entre 3.5 y 4.1 cm del extremo que contiene la sal del catión. Los cristales de mayor perfección y tamaño aparecen cerca de la parte inferior del tubo de ensaye; sin embargo, los cristales de mayor perfección son los primeros --

cristales que crecen en el centro del tubo "U". Los cristales de tartrato de cobre son de color azul y de geometría - más o menos tetraédrica. Las dimensiones lineales de los - cristales de mayor tamaño fueron de 5.5mm. Dennis y Henisch (25) han obtenido cristales de tartrato de cobre con dimensiones lineales entre 1 y 3 mm. Según lo reportado, logré obtener cristales de tartrato de cobre de mayor tamaño que otros investigadores. (Los cristales de mayor tamaño fueron crecidos en un tubo "U").

4. Cristales de tartrato de cinc.

Estos cristales se crecieron únicamente utilizando el procedimiento 1b (sec.2.1). Se preparó una solución stock y se mezcló con una solución 1M de ác. acético (agitando continuamente) hasta ajustar la mezcla a un pH=6. Esta mezcla se colocó en un tubo en forma "U" y se dejó gelificar por 24 hrs. Posteriormente, se colocó sobre la superficie del gel (en uno de los extremos del tubo) una solución de cloruro de cinc 1M y en el otro extremo una solución de ác. tartárico 1M. Después de un período de 5 días aparecieron los primeros cristales de tartrato de cinc ($ZnC_4H_4O_6 \cdot H_2O$) con una geometría poliédrica y de color blanco. Los cristales aparecieron a una distancia entre 3.2 a 3.5 cm del extremo que contenía la solución de cloruro de cinc. Las dimensiones de los cristales de mayor tamaño oscilaron entre 5.5 y 6.0 mm.

5. Cristales de tartrato de estaño.

Estos cristales se crecieron únicamente utilizando el procedimiento 1b (sec.2.1). Se preparó una solución stock y se mezcló con una solución 1M de ác. acético (agitando continuamente) hasta ajustar la mezcla a un pH=6. Es

ta mezcla se colocó en un tubo en forma "U" y se dejó gelificar por 24 hrs. Posteriormente, se colocó una solución de cloruro de estaño (esta solución es una disolución de ácido clorhídrico con el objeto de evitar la precipitación del hidróxido de estaño:

$$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_2 + \text{HCl}$$
), sobre la superficie del gel contenido en uno de los extremos del tubo "U". La solución de cloruro de estaño es una solución 1M. En el otro extremo del tubo "U" se colocó una solución 1M de ác. tartárico. Después de un período de 2 a 3 días, aparecieron los primeros cristales de tartrato de estaño ($\text{SnC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) en forma de agujas a una distancia de 4 a 4.5 cm del extremo que contenía la solución de cloruro de estaño. Las agujas de mayor tamaño tuvieron 2 mm de longitud.

6. Cristales de Tartrato de Fierro.

Estos cristales se crecieron únicamente por medio del procedimiento 1b de la sec. 2.1. Se preparó una solución stock y se mezcló con una solución 1M de ác. acético (agitando continuamente) hasta ajustar la mezcla a un pH=6. Esta mezcla se colocó en un tubo "U" y se dejó gelificar durante 24 hrs. Posteriormente, se colocó sobre la superficie del gel (en uno de los extremos del tubo) una solución de cloruro de Fierro(II) 1M y en el otro extremo una solución de ác. tartárico 1M. Para evitar la precipitación del hidróxido ferroso la solución de cloruro ferroso se aciduló por medio de HCl, y también para evitar la oxidación del ion ferroso y asegurar la presencia del ion Fe^{2+} . Después de un período de 4 a 5 días aparecieron los primeros cristales de tartrato de fierro ($\text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) de color verde pálido y de geometría poliédrica. Los cristales aparecieron a una distancia de 3.1 a 3.5 cm del extremo que contenía la solución de cloruro de fierro. Las dimensiones de los cristales de

tartrato de fierro de mayor tamaño oscilan entre 3.9 y 5 mm.

7. Cristales de tartrato de níquel.

Estos cristales se crecieron tanto en tubos de ensaye como en tubos en forma de "U". Para ambos arreglos se preparó una solución stock: en el caso de la utilización de tubos de ensaye, ésta solución se mezcló con un volumen igual de una solución de ác. tartárico 1M y se dejó gelificar por 24 hrs.; en el caso de la utilización de tubos en forma de "U", la solución stock se mezcló con una solución de ác. acético 1M hasta ajustar la mezcla a un pH=6, dejándose gelificar por 24 hrs. en el tubo.

Debido a que en la literatura no se encuentra reportado el procedimiento para el crecimiento de cristales de tartrato de níquel, decidí intentar el crecimiento por medio de los procedimientos de reacción química en el gel (sec.2.1). Inicialmente, desconocía la concentración necesaria de la sal de níquel para lograr la precipitación de los cristales. Por lo tanto, preparé 3 lotes de tubos "U" con un gel preparado como se mencionó anteriormente. En cada lote coloqué una solución de ác. tartárico 1M en uno de los extremos de los tubos; en el otro extremo coloqué una solución de cloruro de níquel 0.5M para el primer lote, 1M para el segundo lote y una solución 1.5M para el tercer lote. Después de 9 días aparecieron cristales únicamente en el lote conteniendo una solución de cloruro de níquel 1.5M. Por lo tanto el límite inferior de concentración para el crecimiento de cristales de níquel es de 1.5M en un gel de pH inicial de 6. En realidad, lo que se precipita no son cristales aislados sino pequeños cristales agrupados en forma de anillos concéntricos (anillos de Liesegang, sec. 1.2).

Una vez que estandaricé la concentración de cloru-

ro de níquel necesaria para la formación de cristales de --
tartrato de níquel, experimenté con tubos de ensaye conte--
niendo una solución stock y ác. tartárico 1M. Después de -
que se formó el gel, coloqué sobre su superficie una solu--
ción de NiCl_2 1.5M. En los primeros días del crecimiento -
únicamente se observaron anillos de Liesegang a todo lo lar--
go del tubo de ensaye. Después de 15 días, aparecieron pe--
queños cristales con geometría poliédrica en el fondo del -
tubo de ensaye. (Es muy importante hacer notar que durante
todo el experimento se cambió la solución de NiCl_2 cada ---
48 hrs. para evitar el agotamiento del soluto y asegurar la
constancia de concentración en la superficie del gel). Con
el objeto de intentar aumentar el tamaño de los cristales -
encontrados en el fondo del tubo de ensaye, el sistema se -
dejó en crecimiento durante 15 días más sin lograr que los_
cristales crecieran más allá de su tamaño inicial. Por lo
tanto, decidí utilizar un método llamado "concentración pro--
gramada" (25) para aumentar el tamaño de los cristales. --
Preparé tubos de ensaye conteniendo un gel cargado con ác._
tartárico 1M. Coloqué sobre su superficie una solución de_
 NiCl_2 1.0M . Este método se basa en que no existe razón pa--
ra pensar que la concentración del reactivo (NiCl_2) que es_
la óptima para la nucleación sea también la óptima para el_
crecimiento. En el curso de este método, la concentración_
del reactivo que se difunde a través del gel se mantiene --
abajo del límite en el que se conoce que la nucleación ocu--
rre. Entonces, la concentración se va aumentando por medio
de una serie de pasos. En algún estado, a medida que la --
concentración del reactivo que se difunde aumenta, unos po--
cos núcleos se empiezan a formar. Se puede asumir que és--
tos establecen patrones de difusión radial que realmente -
reducen las concentraciones de reactivo en algunas de las -
zonas adyacentes. De esta manera, la formación de núcleos_
adicionales será inhibida. Aumentos subsecuentes de la con

centración del reactivo produce un crecimiento más acelerado pero no, a una nueva nucleación. Los cristales existentes crecen no competitivamente y su calidad es buena, lo mismo que su tamaño. Así, utilizando este método, aumenté las concentraciones de la solución de NiCl_2 desde 1.0M hasta 3.0M, cada 0.5M.

Inicialmente, al idear la utilización de este método, supuse que se evitaría la formación de los anillos de Liesegang; sin embargo, experimentalmente se observó que los anillos de Liesegang seguían formándose y los cristales formados en el fondo del tubo de ensaye no aumentaron su tamaño apreciablemente.

El tamaño de los cristales más grandes es de 1 a 2 mm y presentan un color verde muy claro.

8. Cristales de ioduro de plomo.

Estos cristales se crecieron únicamente en tubos de ensaye. Se preparó una solución stock y se diluyó con agua 1:1. Después esta solución se mezcló con una solución 2M de ácido acético (en volúmenes iguales) y con una solución de acetato de plomo 1M (6ml de acetato de plomo por cada 7.5ml de solución stock). Esta mezcla se colocó en tubos de ensaye y se dejó gelificar durante 24 hrs. Después que el gel se formó se colocó sobre su superficie una solución de ioduro de potasio 0.75M. Inmediatamente se forman pequeños cristales de ioduro de plomo (PbI_2) en la superficie del gel. Después de 3 semanas y a 45°C aparecen los primeros cristales en el seno del gel. Estos cristales presentan una geometría hexagonal (láminas delgadas de color anaranjado) y los cristales obtenidos de mayor tamaño pre-

sentan un diámetro con dimensiones entre 7.0 y 7.5 mm. Henisch y Dennis (25) lograron obtener cristales con un diámetro de 15 mm.

9. Cristales de hidroxiioduro de plomo.

En un tubo de ensaye se vierte un solución formada a partir de la solución stock, una solución de ác. acético y se ajusta a un $\text{pH}=8$ por medio de una solución de KI y se deja gelificar. Después de que el gel se ha formado, se coloca una solución de acetato de plomo sobre su superficie y se deja difundir a través de éste. El sistema se mantiene a una temperatura de 40°C . Después de 3 semanas, ma^s o menos, aparecen los cristales de mayor perfección y tamaño en el seno del gel. Estos cristales son de color amarillo pálido y en forma de agujas. El cristal de mayor tamaño -- tiene una longitud de 13.4 mm.

Todos los cristales mencionados fueron crecidos -- por medio del procedimiento de reacción química (sec.2.1).

10. Cristales de cloruro cuproso.

Estos cristales fueron crecidos por medio del procedimiento 2b (procedimiento sin reacción química, solubilidad de los cristales en función del pH, sec. 2.1.2).

Se preparó una solución stock y se mezcló con una solución 1N de ác. clorhídrico hasta la obtención de un -- $\text{pH}=4.5$. Esta solución se colocó en tubos de ensaye y se dejó gelificar por 24 hrs. a 40°C . Posteriormente a la gelificación, se colocó sobre la superficie del gel una solu--- de HCl saturada con CuCl. Después de 3 semanas aparecieron

los primeros cristales en el seno del gel. Estos cristales son de color verde, con geometría tetraédrica y con un tamaño de 10 mm.

11. Cristales de sulfato de glicina.

Estos cristales se crecieron por medio del procedimiento 3 de la sec. 2.1.2. Se formó un gel por medio de una solución stock que se mezcló en partes iguales con una solución de glicina 14M y ác. sulfúrico 2M. Esta solución se colocó en un tubo de ensaye y se dejó gelificar por 24 hrs. Posteriormente, se colocó metanol sobre la superficie del gel y se dejó difundir a través de él. Los cristales que se formaron en 5 días y presentan una geometría de ---prisma triangular son transparentes. El cristal más grande tiene una longitud de 8.9 mm y 2.8 mm de altura en las caras.

CAPITULO NO. 5

**METODO PARA LA DETERMINACION DE COEFICIENTES DE DIFUSION
EN GELES**

5 DETERMINACION DE COEFICIENTES DE DIFUSION EN GELES.

5.1 Introducción.

En este trabajo se determinan los coeficientes de difusión de los cationes: Cu(II), Ca(II), Fe(II), Sn(II) -- y Zn(II), en un gel de "sílica gel".

El estudio de los coeficientes de difusión en geles es importante, no sólo por la información que puede proporcionar sobre el comportamiento de un ion en un gel, sino también puede proporcionar información sobre las propiedades del gel. Claro que mucho del interés radica en la diferencia que uno encuentre entre los coeficientes de difusión de iones en el gel y en agua. Así se espera que los resultados obtenidos en este trabajo, servirán en el futuro, en combinación con resultados futuros de otros autores, para la mejor comprensión de las propiedades microscópicas de los geles.

La difusión de los iones se puede encontrar limitada por dos efectos principales: a) el tamaño de las partículas que se difunden en relación con el tamaño del poro -- del gel, y b) la posible adsorción de los iones sobre las superficies internas de los poros del gel.

- a) Particularmente, el gel de "sílica gel" no es, evidentemente, una red tridimensional de enlaces Si-O (ver sec. 2.2.2), sino que consiste de estructuras laminares que presentan diferentes grados de dureza y porosidad, formando celdas interconectadas (1). Plank y Drake (26) estimaron el tamaño promedio de poro de esta clase de geles. Los diámetros encontrados tuvieron un valor promedio del orden de 50-160 Å. La obtención de estos cálculos se basó en que las micelas de ácido silícico polimerizado (sec. 2.2.4) pueden tener forma tanto esférica como cúbica y cilíndrica. El diámetro de los poros del gel depende de las condiciones de pH y concentración de SiO_2 . Tomando en consideración lo anterior, la difusión a través del gel se lleva a cabo entre poro y poro, y se encuentra limitada por los poros con el diámetro más pequeño encontrados a lo largo de la trayectoria de difusión.
- b) En el caso de los geles de "sílica gel", éstos presentan una gran área de superficie interna (26) y, por lo tanto, una alta capacidad de adsorción. (Los geles de "sílica gel" son ampliamente utilizados como carreadores o soportes sobre los cuales una sustancia catalítica es adsorbida (27)). Debido a esto, es muy posible que los iones que se difunden a través de un gel sean adsorbidos (en una cierta proporción) sobre la superficie de éste.

Se han realizado algunos experimentos para la obtención de valores de coeficientes de difusión en ciertos geles:

Kurihara (28) realizó experimentos de difusión del ion sulfato (SO_4^{2-}) en geles de gelatina, encontrando que el valor del coeficiente de difusión estaba controlado por la adsorción superficial del ion en la gelatina; Stonham y Kragh --

(29) estudiaron la difusión de KBr a través de geles de gelatina y reportaron una disminución del coef. de difusión con la concentración del gel.

Sin embargo, estudios similares en geles de "sílica gel" no se han reportado por lo que es necesaria la realización de experimentos sobre difusión en estos tipos de geles para fines de comparación y para aumentar el número de los datos conocidos al respecto.

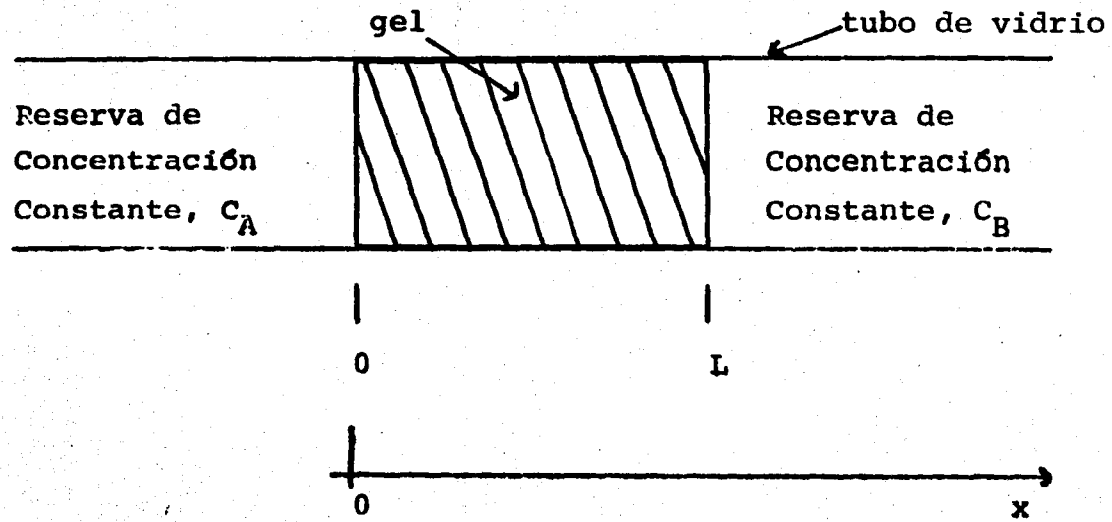
5.2 Método de la Determinación del Coeficiente de Difusión en este Trabajo.

El método consiste en que un catión A^{2+} (pudiendo ser: Cu, Ca, Fe, Sn o Zn) y un anión B^{2-} (siendo el ion tartrato $(C_4H_4O_6)^{2-}$) se difunden desde direcciones opuestas, a través de un gel de "sílica gel" (inicialmente, libre de reactivos activos) que se encuentra contenido en un tubo de vidrio como el que se muestra en la Fig. 5.1. Cuando el catión A^{2+} reacciona con el anión B^{2-} se forma un cristal en el seno del gel.

La base cuantitativa de este método consiste en que la medición del tiempo y la distancia a la que se forma el primer cristal en el gel depende de los coefs. de difusión de los iones (componentes del cristal) en este medio. Las concentraciones de los iones en el gel varían con la posición en el gel y con el tiempo: sean $\rho_A(x,t)$, $\rho_B(x,t)$ las concentraciones de los iones A y B en el punto x y en el tiempo t. Se impone la condición de la formación del primer cristal ya que es en ese tiempo (t_1) y en esa distancia (x_1) en la que se cumple, por primera vez, la condición de solubilidad, expresada por:

$$\rho_A \rho_B = Kps. \quad \dots (5.2E1)$$

Fig. 5.1



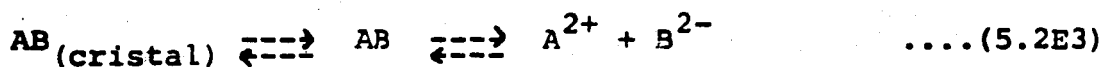
en donde, K_{ps} es la constante del producto de solubilidad de estos iones en el gel. (En realidad, un cristal tarda cierto tiempo en nuclearse y crecer hasta un tamaño visible, pero se desprecia este tiempo en comparación con el tiempo, del orden de días, necesario para que los iones lleguen a la región de crecimiento).

El primer cristal funciona, solamente, como "marcador" que muestra la posición y el tiempo en la que, por primera vez, se cumple la condición (5.2E1). Así la morfología y la tasa de crecimiento de este cristal carecen de importancia; se supone que la presencia del cristal se detecte mientras éste sea, todavía, tan pequeño que no afecte las concentraciones ϑ_A , ϑ_B en sus alrededores.

En este trabajo, todos los coefs. de difusión fueron determinados a partir de la formación de tartratos de cationes divalente, por lo que los compuestos formados presentan una relación 1:1. Por lo tanto, la condición (5.2E1) se reduce a:

$$\vartheta_A(x_1, t_1) = \vartheta_B(x_1, t_1) = k \quad \dots(5.2E2)$$

de donde, $k^2 = K_{ps}$. (Se debe hacer notar que k depende únicamente de los iones involucrados y de las propiedades del gel; en particular, k no depende de las concentraciones C_A y C_B colocadas en los extremos de la columna de gel de la Fig. 5.1. La constante de producto de solubilidad (K_{ps}) es característica de cada compuesto químico y, por lo tanto, lo es también k). Esto se explica porque cuando se forma el primer cristal a un tiempo (t_1) y a una distancia (x_1), por primera vez y en ese punto se encuentran condiciones de saturación y se lleva a cabo el siguiente equilibrio:



En resumen, la hipótesis de los experimentos de este trabajo es:

El primer cristal se forma en un tiempo (t_1) y a una distancia (x_1), tales que:

$$\vartheta_A(x_1, t_1) = k \quad \text{y} \quad \vartheta_B(x_1, t_1) = k \quad \dots (5.2E4)$$

Para concretizar el sistema considerado se define lo siguiente:

Sean $\vartheta_A(x, t)$ y $\vartheta_B(x, t)$ las concentraciones de A y B como funciones de una variable de posición x (estando el eje $0-x$ a lo largo del gel, Fig. 5.1), que satisfacen cada una su ecuación de difusión, y las siguientes condiciones iniciales:

Para $t=0$ (inicio del experimento):

$$\begin{aligned} \vartheta_A &= C_A & x < 0 \\ \vartheta_A &= 0 & x > 0 \\ \vartheta_B &= C_B & x \geq L \\ \vartheta_B &= 0 & x < L \end{aligned} \quad \dots (5.2E5)$$

donde C_A y C_B son valores conocidos y constantes para todo tiempo.

Es decir, al comienzo del experimento existe un gel libre de reactivos activos de longitud L y dos reservas de concentración constante, una de las cuales contiene a A y la otra a B. (Esto se logra por el suplemento continuo de las soluciones que contienen el catión A y el anión B). Con el tiempo, los dos reactivos se difunden a través del gel dando lugar a valores de ϑ_A y ϑ_B mayores de cero en el gel ($0 < x < L$). Este desarrollo se muestra en la Fig. 5.2, para valores de tiempo: $t=t', t'', t'''$ (donde t' es menor que t'' y t'' menor que t'''). Se supone que los tiempos de interés no son tan grandes que los iones A lleguen a la reserva de -

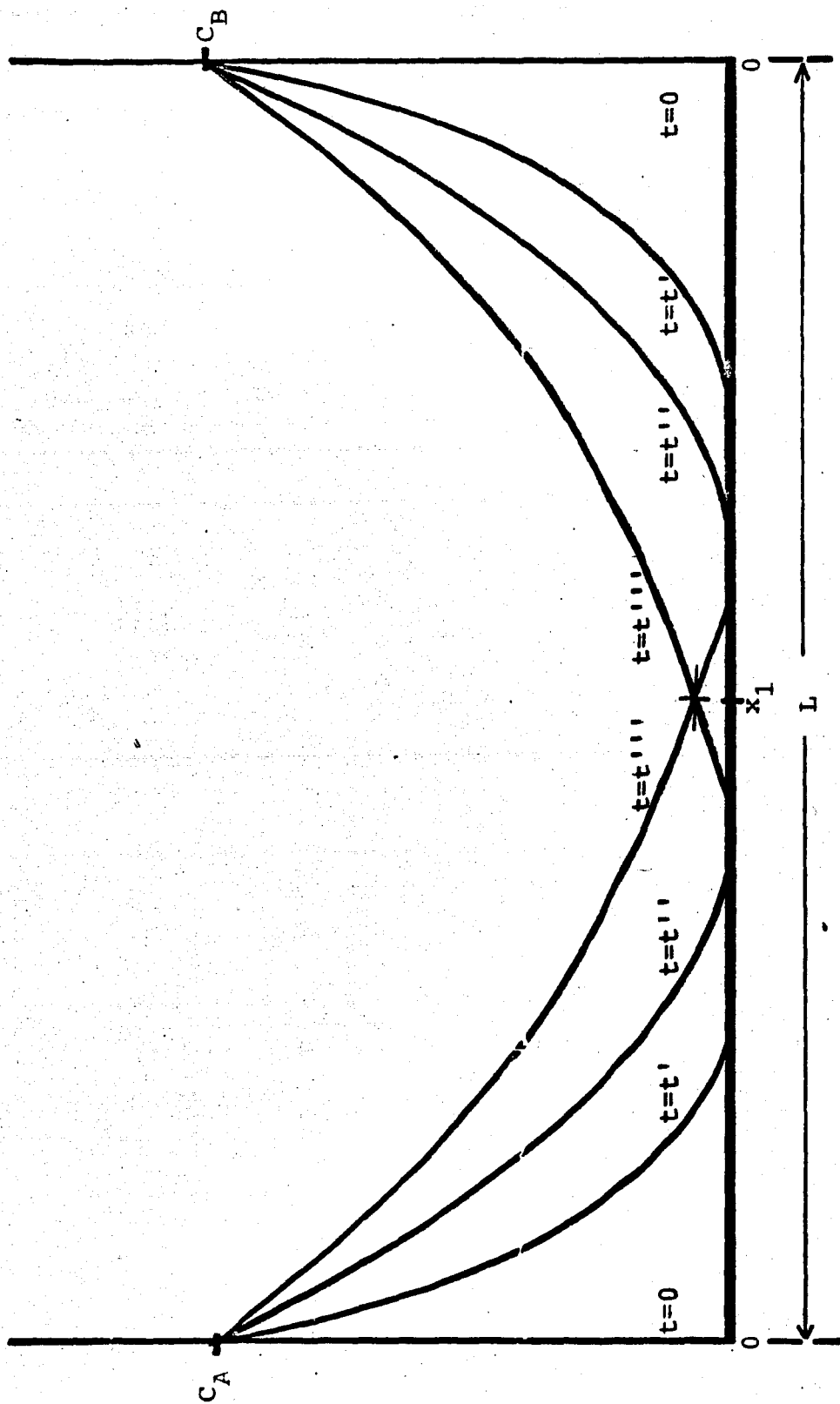


Fig. 5.2 Variación de la concentración con t y x .

los iones B y vice versa.

Con estas condiciones iniciales aplicadas a las ecuaciones de difusión que satisfacen $\phi_A(x,t)$ y $\phi_B(x,t)$, es obvio que $\phi_A(x,t)$ quede determinada, en principio, en todo valor de posición y de tiempo en términos de D_A , y $\phi_B(x,t)$ en términos de D_B . (Se supone que D_A y D_B son independientes de la concentración y que la difusión del ion A ocurre independientemente de la difusión del ion B). Posteriormente, se presentan las soluciones explícitas de estas ecuaciones de difusión (sec. 5.3).

En términos estrictos, las soluciones encontradas son válidas solamente para tiempos menores o iguales a t_1 , porque la presencia de una cantidad grande de cristal constituirá otra condición de frontera para el sistema y afectará las soluciones $\phi_A(x,t)$ y $\phi_B(x,t)$; esto es de poca importancia puesto que el experimento termina, efectivamente, en el tiempo $t=t_1$.

Para que la hipótesis propuesta pueda ser cierta, primero es necesario demostrar que puedan, en un punto del gel, satisfacerse simultáneamente las dos condiciones (5.2E2).

En términos matemáticos es necesario demostrar que si $\phi_A(x,t)$ y $\phi_B(x,t)$ son funciones del tipo mostrado en la Fig. 5.2, que se encuentran en el tiempo y se extienden hacia la derecha y la izquierda, tal que, con el tiempo, llegue a existir un rango de x en que las dos funciones tengan valores mayores o iguales a k , entonces ocurre por primera vez en un tiempo t_1 y en un sólo punto x_1 , en que cada función por separado se satisface la condición (5.2E2).

(En términos físicos el tiempo t_1 corresponde al tiempo en que se forma el primer cristal, y x_1 a la posición en que se forma este cristal).

En cualquier tiempo $t=t_0$ fijo, se definen los siguientes conjuntos de puntos, S_A y S_B :

$$\begin{aligned} S_A &= (x, \varphi_A(x, t_0) > k) \\ \text{y} \quad S_B &= (x, \varphi_B(x, t_0) > k) \end{aligned} \quad \dots (5.2E6)$$

Entonces existe el rango mencionado si:

$$S_A \cap S_B \neq 0 \quad \dots (5.2E7)$$

Para $t=t_0$ pequeños, no habrá intersección (Fig.5.2) Sin embargo, llega un momento $t=t_1$ en donde, por primera vez, se cumple (5.2E7) (suponiéndose que en este momento se forma el primer cristal). Es importante notar que (5.2E7) consiste en este momento de un sólo valor de x (digamos $x=x_1$), porque $S_A \cap S_B$ crece desde cero en forma continua.

Ahora, lo que se quiere demostrar es que en el momento t_1 (de aparición del primer cristal), $\varphi_A(x_1, t_1)=k$ y $\varphi_B(x_1, t_1)=k$, donde ni φ_A ni φ_B toman valores mayores a k .

Es obvio que una de estas condiciones se cumple (al menos) en el momento de formación del primer cristal, pues de lo contrario, no sería la formación del primer cristal. Sin perder generalidad, sea ésta la primera condición. Así se puede suponer que $\varphi_A(x_1, t_1)=k$, y el problema radica en demostrar que $\varphi_B(x_1, t_1)=k$ y no sea mayor que k , lo que posiblemente uno habría supuesto a priori.

Se procede, por reducción al absurdo:

Se supone que $\varphi_B(x_1, t_1) > k$. Esta situación se de-

muestra en la Fig. 5.3. Esta figura muestra la variación de las concentraciones φ_A y φ_B en el tiempo t_1 (tiempo en el que se supone se forma el primer cristal).

Ahora bien, es obvio de la figura que en este caso la intersección $S_A \cap S_B$ consiste en más de un sólo punto x_1 ; en cambio consiste en todos los puntos $(x, x \leq x \leq x_1)$. Esto contradice la suposición de que $S_A \cap S_B$ consiste en un sólo punto en el momento t_1 de la formación del primer cristal.

En esencia, casos en que $\varphi_A(x_1, t) = k$ y $\varphi_B(x_1, t) > k$ sí existen matemáticamente, pero no corresponden a la formación del primer cristal. Por lo tanto, la única posibilidad es la certeza de la conclusión propuesta.

Establecida la hipótesis (5.2E4) se procede a explicar cómo se obtienen los coeficientes de difusión.

Se preparan dos arreglos como los de la Fig. 5.4. En el arreglo No.1 se coloca una solución del catión A^{2+} de concentración inicial C_1 y una solución del anión B^{2-} de concentración C_0 . En el arreglo No. 2, se coloca una solución de A^{2+} de concentración inicial C_2 y una solución del anión B^{2-} de concentración inicial C_0 . Siendo $C_1 < C_2$.

Después de cierto tiempo y en alguna distancia del gel se formará el primer cristal en cada uno de los arreglos. Para el primer arreglo se encontrará un tiempo $t_1(1)$ y una distancia $x_1(1)$; para el segundo arreglo, se encontrará un tiempo $t_1(2)$ y una distancia $x_1(2)$.

Se supone que los valores de D_A y k son los mismos en los dos sistemas, puesto que la única diferencia entre ambos

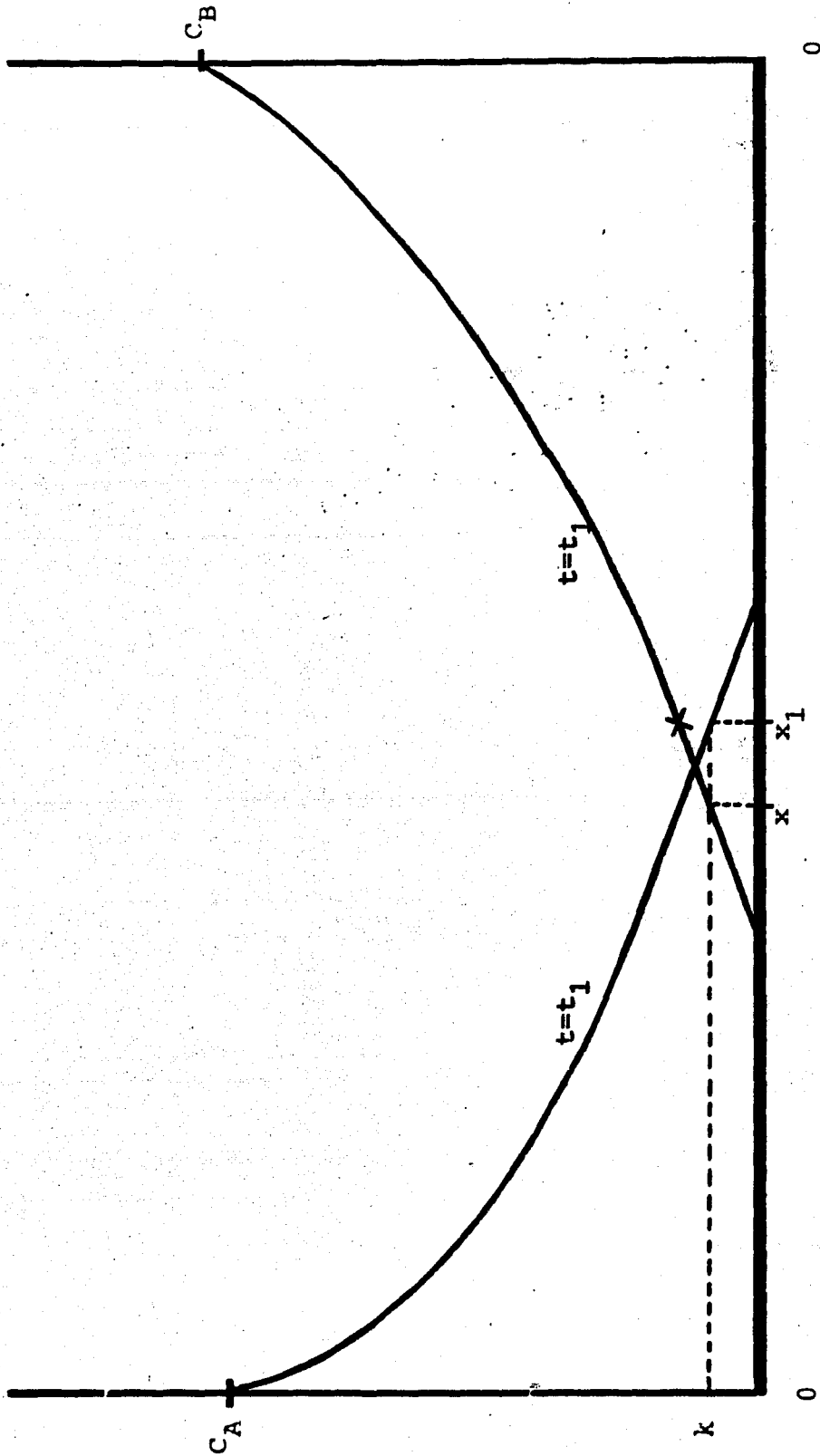
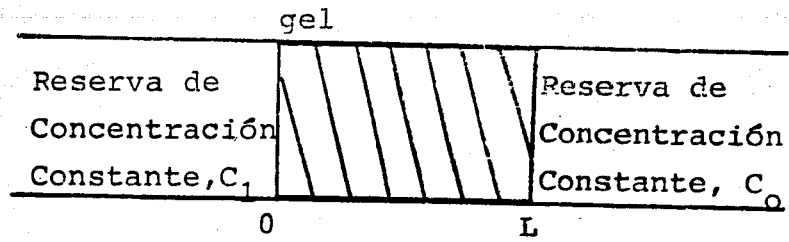
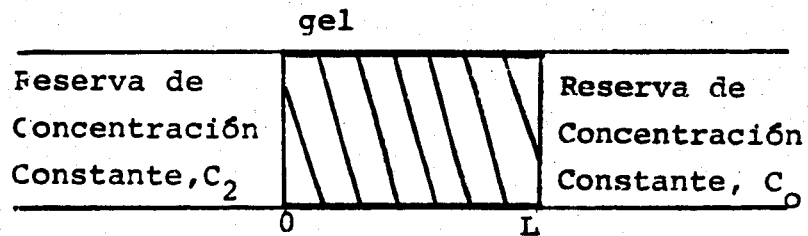


Fig. 5.3 Variación de la concentración de C_A y C_B con x .



Arreglo No.1



Arreglo No. 2

Fig. 5.4

radica en los valores de las concentraciones que no deben -- afectar a k ni a los coeficientes de difusión. Por esto es necesario que las condiciones de formación de los geles sean uniformes a lo largo de la experimentación.

En cada sistema la concentración $\vartheta_A(x_1, t_1)$ se conoce -- en términos de D_1 (a través de una solución de la ecuación de difusión). Por lo tanto, la hipótesis (5.2E4), proporciona para cada sistema una relación entre D_1 y k (relación en que toma parte la concentración inicial C_A conocida). Así -- se tienen dos ecuaciones en función de las dos constantes -- desconocidas D_A y k , que se pueden resolver por métodos numéricos.

Estas dos ecuaciones serán presentadas en forma explícita en la sec. 5.3.

Como resultado subsidiario, es obvio que el método proporciona también un valor para k , y que por una simple extensión se puede obtener D_B .

5.3 Solución de las Ecuaciones de Difusión.

La ecuación de difusión que satisface $\vartheta_A(x, t)$ es:

$$D_A \frac{\partial^2 \vartheta_A(x, t)}{\partial x^2} = \frac{\partial \vartheta_A(x, t)}{\partial t} \quad \dots (5.3E1)$$

sujeta a las siguientes condiciones iniciales:

$$\vartheta_A(x, 0) = C_A, \quad x \leq 0$$

$$\vartheta_A(x, 0) = 0, \quad x > 0$$

y, además, sujeta a las condiciones a la frontera en $x=0$ (la interfase entre gel y la reserva del ion A^{2+}) y $x = \infty$

$$\vartheta_A(0, t) = C_A \quad (\text{para todo } t)$$

$$\vartheta_A(x, t) \rightarrow 0 \quad \text{según } x \rightarrow \infty \quad (\text{para todo } t) \quad \dots (5.3E2)$$

Esta última condición corresponde a que los tiempos -- considerados no son tan largos como para permitir la llegada de muchos iones A^{2+} a la reserva que contiene los iones B^{2-} , y por fines de las condiciones a la frontera, esta reserva -- se puede considerar ubicada en el infinito.

Por el teorema de unicidad, cualquier función que satisfaga la ecuación y las condiciones mencionadas es la única función que las satisface.

Es fácil comprobar por sustitución e inspección (Apéndice No.1) que la ecuación y las condiciones están satisfechas por la siguiente función:

$$\vartheta_A(x,t) = C_A \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{t}\sqrt{D_A}) \quad \dots (5.3E3)$$

en donde $\operatorname{erfc}(z)$ es la "función complementaria de error" definida por:

$$1 - \operatorname{erfc}(z) = \operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-y^2) dy \quad \dots (5.3E4)$$

y tabulada en (30). Por lo tanto esta es la solución requerida.

La solución para $\vartheta_B(x,t)$ se obtiene en forma análoga, reemplazando D_A por D_B , C_A por C_B , y x por $L-x$:

$$\vartheta_B(x,t) = C_B \operatorname{erfc}(L-x/2\sqrt{t}\sqrt{D_B}) \quad \dots (5.3E5)$$

Después de medir los valores $x_1(1)$, $t_1(1)$ que corresponden a la formación del primer cristal en el primer arreglo (en donde $C_A=C_1$), se sustituyen estos valores en ----- (5.3E3), y se iguala el resultado a k . Se obtiene así una relación entre D_A y k :

$$C_1 \operatorname{erfc}(x_1(1)/2\sqrt{t_1(1)}\sqrt{D_A}) = k \quad \dots (5.3E6)$$

Para el segundo arreglo se obtiene en forma semejante:

$$C_2 \operatorname{erfc} \left(\frac{x_1(2)}{2 \sqrt{t_1(2)} \sqrt{D_A}} \right) = k \quad \dots (5.3E7)$$

Por eliminar k entre (5.3E6) y (5.3E7), se observa que D_A se obtiene como la solución de la siguiente ecuación explícita:

$$C_1 \operatorname{erfc} \left(\frac{x_1(1)}{2 \sqrt{t_1(1)} \sqrt{D_A}} \right) = C_2 \operatorname{erfc} \left(\frac{x_1(2)}{2 \sqrt{t_1(2)} \sqrt{D_A}} \right) \quad (5.3E8)$$

Esta ecuación para D_A se resolvió numéricamente - en una computadora, en esencia por buscar la raíz $y=Y$ de la función $F(y)$, en donde:

$$F(y) = C_2 \operatorname{erfc} \left(\frac{x_1(2)}{2 \sqrt{t_1(2)}} y \right) - C_1 \operatorname{erfc} \left(\frac{x_1(1)}{2 \sqrt{t_1(1)}} y \right) \quad (5.3E9)$$

donde $D_A = 1/y^2$. (En el apéndice No. 2 se encuentra el lista do del programa de computación).

Para la validez del método numérico usado, es necesario comprobar que $F(y)$ tenga una sola raíz (para valores finitos de y). Para hacer esto se considera lo siguiente:

Cuando $y=0$, $F > 0$ (porque $F=C_2-C_1$, y $C_2 > C_1$, por definición). Pero la función $\operatorname{erfc}(z)$ decrece con z , y $\operatorname{erfc}(\alpha_2 y)$ decrece con y más rápido que $\operatorname{erfc}(\alpha_1 y)$, si $\alpha_2 > \alpha_1$. En el presente caso, $\alpha_2 = x_1(2)/2\sqrt{t_1(2)}$ y $\alpha_1 = x_1(1)/2\sqrt{t_1(1)}$, y $\alpha_2 > \alpha_1$, por razones obvias, dado que $C_2 > C_1$. Por lo tanto, al aumentar y , se tiene que llegar a un valor de y tal que:

$$C_2 \operatorname{erfc}(\alpha_2 y) < C_1 \operatorname{erfc}(\alpha_1 y)$$

y así $F(y)$ llega a ser negativa. Por lo tanto, $F(y)$ tiene

que cruzar el eje y , lo que implica que existe por lo menos una raíz.

Según $z \rightarrow \infty$, $\operatorname{erfc}(z) \rightarrow 0$. Por lo tanto, según $y \rightarrow \infty$, $F \rightarrow 0$ (siempre con valores negativos de F). Por lo tanto F se está aumentando con " y " para cuando $y \rightarrow \infty$. Pero se ha visto que existen valores de ' y ' en que $F(y)$ se está disminuyendo con " y ". Por lo tanto, existe por lo menos un valor mínimo en $F(y)$.

Ahora bien, ésta es el único mínimo en $F(y)$ para valores positivos de y ; (valores negativos de y no tienen significado). Para ver esto se considera la condición $F'(y)=0$ que determina los valores máximos y mínimos de la función $F(y)$.

$$\text{Si } F'(y) = 0 \text{ esto implica que } y = + \sqrt{\frac{\ln C_2 / C_1}{\alpha_2^2 - \alpha_1^2}}$$

siendo un sólo valor para y .

Por lo tanto, existe un sólo valor mínimo o máximo y es un valor mínimo por el argumento anterior.

Se ha comprobado que $F(y)$ tiene un sólo extremo absoluto en el intervalo $y=0$ a $y=\infty$. Si la función tuviera más raíces, tendría más valores máximos y mínimos.

Se consideran ahora, en más detalle los errores inherentes en el método numérico.

Aunque el valor de Y es tal que $F(y)$ es cero a una buena aproximación y precisión, es posible, a priori, que el error correspondiente a Y pudiera ser grande, (lo que provo-

caría un error grande en D_A); esto ocurre si, p.ej., C_2 tiene valores muy cercanos a C_1 , y el valor de α_2 muy cercano al valor de α_1 , porque en este caso, uno está buscando la intersección de dos curvas casi idénticas, procedimiento --- obviamente peligroso en métodos numéricos. El error ΔF en F está relacionado con el error ΔY en Y por:

$$\Delta F = \left. \frac{dF}{dy} \right|_{y=Y} \Delta Y \quad \dots (5.3E13)$$

es decir, por $\Delta Y = \Delta F \left. \frac{dF}{dy} \right|_{y=Y} \quad \dots (5.3E14)$

El programa de computación aceptó como raíz un número tal que F era menor a 10^{-2} ; es decir, $\Delta F = 10^{-2}$. Se -- arregló que la computadora también evaluara la expresión -- (5.3E14) para ΔY (con $F = 10^{-2}$). En todos los casos este -- error (ΔY) fue mucho menor que los errores de carácter experimental. En resumen, los errores tipo numérico son despreciables.

5.3 Procedimiento Experimental para la Determinación de --- Coeficientes de Difusión en Geles.

El arreglo utilizado (en este trabajo) para la determinación de coeficientes de difusión se esquematiza en la Fig. 5.1. Este arreglo consiste en:

- a) Un tubo de vidrio cilíndrico de 20 cm. de longitud, ----
2.5 cm. de diámetro externo y 2.0 cm. de diámetro interno.
- b) Este tubo contiene (en su interior) un volumen de gel lo-
calizado, en la parte central del tubo, de 7.0 cm. de longitud.
(Esta longitud debe ser la misma para todos los experimentos)

La longitud del tubo y del gel fueron determinadas por razones de existencia de material en el laboratorio y para tener un sistema muy grande a tal grado que los tiempos t_1 fueran también muy grandes, ni muy pequeños en donde los tiempos fueran demasiado cortos.

En todos los casos, el gel utilizado fue un gel de "sílica gel" que se formó a partir de un sol de sílica hidratada. Este sol se preparó por añadir 244g de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ a 500 ml de agua destilada. La molaridad de esta solución es 1.716 M y tiene un pH=11.5. El ácido utilizado para la hidrólisis del ácido silícico fue el ác. acético con una concentración 1M y un pH=2.5.

Se mezclaron estas soluciones generalmente 1:1 hasta que el pH de la mezcla fuera 6.0. El pH inicial para todos los sistemas fue de 6.0. Este pH fue determinado en base a que cuando se tiene un gel con un pH inicial casi neutro, durante la gelificación y el tiempo, el pH no varía demasiado. En este trabajo se realizaron mediciones de pH de

de pH de los geles (variando el valor de pH inicial) en función del tiempo, y se determinó que el valor de pH óptimo es de 6.0. Estos datos se encuentran en la Tabla No. 5.1. La determinación de pH se llevó a cabo potenciométricamente. Se desea que el pH del gel no varíe con el tiempo para evitar variaciones de pH que puedan afectar la solubilidad de las soluciones de las sustancias que se difunden a través del gel, y precipitarse en el gel. La precipitación de estas sustancias evita la precipitación del cristal "marcador" y, por lo tanto, no se puede determinar el coeficiente de difusión. (Si la precipitación de estas sustancias sucediera en el gel, se notaría por la formación de cristales de estas sustancias en la superficie del gel).

Para formar el gel en el tubo de vidrio se insertó un tapón de hule conectado a un tubo de vidrio (de 1 cm de diámetro exterior y 0.3 cm de diámetro interior) a una distancia de 3.5 cm de la parte media de la longitud del tubo (ver Fig. 5.5). El tubo de vidrio de 1 cm de diámetro exterior fue tapado en el extremo opuesto con un tapón pequeño (para evitar que el sol de sílica hidratada se difundiera a través de éste). El objeto de este tapón es permitir la entrada de aire y poder desprenderse del gel ya formado.

Sobre el tapón No. 1 (Fig. 5.5) se agregó el sol de sílica hidratada hasta que el volumen de éste ocupara 7.0 cm de la longitud del tubo. (El extremo opuesto del tubo se tapa (con el tapón No. 3, Fig. 5.5) para evitar contaminación del gel con polvo del ambiente). Este arreglo se coloca verticalmente durante la gelificación. Cuando el gel se hubo formado (generalmente después de 24 hrs.) se procedió a agregar, sobre la superficie del gel en el extremo A del tubo, la solución del compuesto al que se le va a determinar -

el coeficiente de difusión, por medio de una pipeta y sobre las paredes del tubo para evitar dañar el gel. Posteriormente, este extremo se tapó con un tapón conectado a un tubo de vidrio el cual permite que exista una presión constante sobre la solución (presión atmosférica). Una vez que se ha tapado el extremo A, el arreglo se coloca horizontalmente y se extrae cuidadosamente el tapón del extremo B (Fig. 5.5). Se debe tener mucho cuidado en este paso para evitar que el gel se desprenda del tubo de vidrio. (A lo largo de la experimentación, en este trabajo, la dificultad que más frecuentemente se observó fue el desprendimiento, de las paredes del tubo de vidrio, del gel cuando se extraía el tapón que lo sostenía durante la gelificación. Algunas veces el gel se desprendía completamente pero en otras, este desprendimiento sólo sucedía en ciertas partes del gel que se encontraba en contacto con las paredes del tubo. Esto se detectó cuando, en un tiempo mucho menor al esperado, se formaban cristales en la interfase gel-pared del tubo de vidrio. Cuando ocurría esto, los sistemas eran descartados pues la difusión de las sustancias no era a través del gel sino a través de la interfase mencionada. De la misma manera, cuando crecía un cristal en el seno del gel pero muy cerca de la pared del tubo, este sistema también se descartaba. Por lo tanto, los valores de distancia y tiempo de los cristales "marcadores" corresponden a cristales formados en una parte más o menos céntrica en el gel).

Después de haber extraído el tapón No. 1 del extremo B, se procedía a llenar este extremo con la solución de ácido tartárico 1M por medio de una pipeta y se tapa con un tapón similar al usado en el extremo opuesto (ver Fig. 5.6). En este momento se anota la fecha y la hora exacta, que corresponde a un $t=0$. Horizontalmente, se coloca este tubo en un lugar de temperatura constante y se checa periódicamente

hasta observar el primer cristal y anotar la distancia x_1 y el tiempo t_1 . En este momento el experimento termina.

Los experimentos que se realizaron consistieron en colocar en el extremo A de la Fig. 5.6 diferentes soluciones. Estos experimentos consistieron en colocar tubos (Fig. 5.5) conteniendo diferentes concentraciones de la misma sustancia y diferentes sustancias con el objeto de poder determinar el coeficiente de difusión de cada una de las sustancias por medio de relacionar las concentraciones C_1 y C_2 para poder resolver la ecuación 5.3E8.

Las soluciones utilizadas fueron: CuCl_2 0.5M, ---
 CuCl_2 1M, SnCl_2 1.5M, 2.5M, 2.0M; ZnCl_2 1M, 1.5M, 2.0M; ---
 FeCl_2 1.5M, 2.0M; CaCl_2 1.0M, 2.0M. (La preparación de estas soluciones y la explicación del procedimiento de crecimiento que se lleva a cabo en un arreglo como el de la Fig. 5.5, se encuentran en el capt. 4 y capt. 2, respectivamente.

Cada arreglo formado con una de estas soluciones se encuentra conjugada con una solución de ácido tartárico 1M. El cristal "marcador" que se formará en este arreglo es un cristal de tartrato del catión correspondiente (según sea la solución que se coloque en el extremo A).

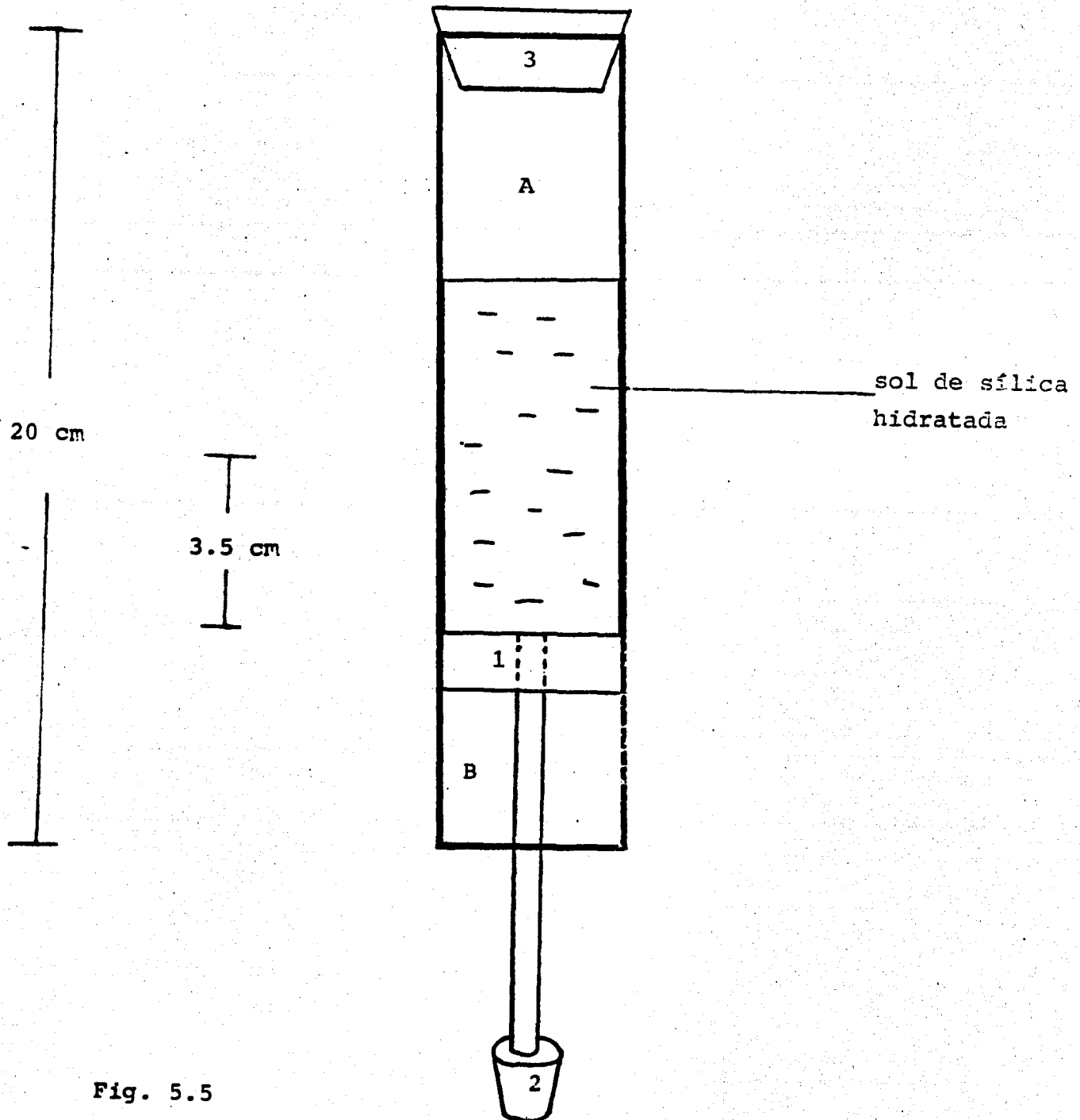


Fig. 5.5

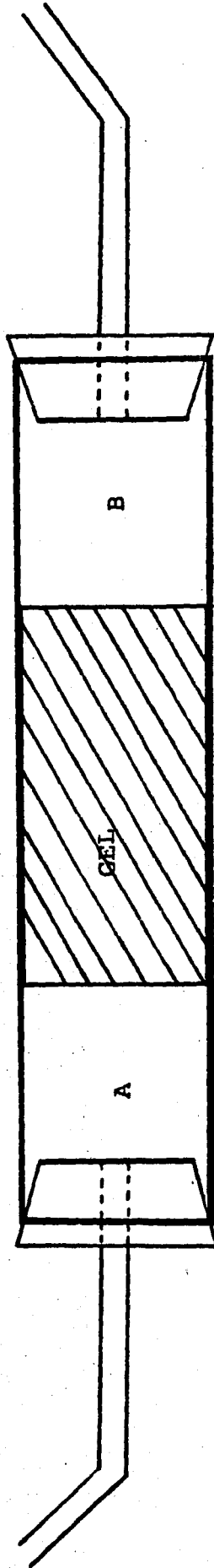


Fig. 5.6

TABLA No. 5.1

EXPERIMENTOS REALIZADOS SOBRE LA VARIACION DEL PH CON EL TIEMPO.

No. Exp.	pH Inic.	24 Hrs.	72 Hrs.	120 Hrs.	216 Hrs.
1	6.0	6.02	6.02	6.0	6.05
2	"	6.0	6.1	6.0	"
3	"	6.05	6.05	6.0	"
4	"	6.0	6.01	6.05	"
5	"	6.01	6.05	6.02	"
6	"	6.0	"	6.05	6.1
7	"	6.0	"	6.0	6.05
8	"	6.01	6.0	"	"
9	"	"	"	6.0	"
10	"	6.0	"	6.0	"

pH Inicial = 6.5

No. Exp.	24 Hrs.	72 Hrs.	120 Hrs.	216 Hrs.
1	6.5	6.5	6.55	6.55
2	"	"	6.5	"
3	"	"	6.55	"
4	"	"	6.5	"
5	"	"	6.52	"
6	"	6.55	6.5	"
7	"	6.5	6.5	6.52
8	"	6.5	6.4	6.55
9	"	"	6.5	"
10	"	"	"	"

pH Inicial = 7.0

No. Exp.	1 día	19 días
1	7.8	7.95
2	"	"
3	"	"
4	"	"
5	"	7.9
6	"	7.9

pH Inicial = 7.1

No. Exp.	1 día	19 días
1	7.85	8.05
2	7.9	8.15
3	7.85	8.1
4	"	8.05
5	7.95	"

pH Inicial = 7.55

No. Exp.	1 día	19 días
1	8.3	8.6
2	8.1	8.55
3	8.2	"
4	8.3	"
5	"	"

pH Inicial = 7.7

No. Exp.	1 día	19 días
1	8.35	8.7
2	8.4	"
3	8.4	8.65
4	8.3	8.7
5	8.4	8.7

pH Inicial = 8.0

No. Exp.	1 día	19 días
1	8.8	8.92
2	8.9	9.0
3	"	"
4	8.8	8.92
5	8.85	"

Las gráficas de estos datos se encuentran en el Apéndice No. 3.

CAPITULO No. 6

RESULTADOS

6.1 DESCRIPCIÓN DE LAS TABLAS DE RESULTADOS.

Como se mencionó en la sec. 5.2, para la determinación de los coeficientes de difusión se prepararon dos arreglos (que consisten en un tubo de vidrio y un gel en su interior):

1. Arreglo No. 1: en el extremo A (ver Fig. 5.5) se colocó una solución acuosa de una sal de cloro de concentración constante C_1 , y en el extremo B, una solución acuosa de ácido tartárico 1M.
2. Arreglo No. 2: en el extremo A se colocó una solución acuosa de la misma sal de cloro que en el arreglo No.1 de concentración constante ($C_1 < C_2$), y en el extremo B la solución de ác. tartárico 1M.

Después de un cierto tiempo y en alguna distancia en el gel se formará el primer cristal en cada uno de los arreglos. Para el arreglo No.1 se encontrará un tiempo $t_1(1)$ y una distancia $x_1(1)$; para el arreglo No.2, se encontrará un tiempo $t_1(2)$ y una distancia $x_1(2)$. (El tiempo t_1 se refiere al momento en que se cumple, por primera vez, la

condición (5.2E2)). Estos datos se encuentran contenidos en las tablas de resultados: Tabla No. 1 al 9.

Cada tabla contiene los resultados experimentales (para una misma sustancia) de distancia y tiempo (de formación del primer cristal) para el arreglo No. 1 y para el --- No. 2, y los resultados del cálculo del coeficiente de difusión utilizando los resultados experimentales.

Cada tabla corresponde a una sola relación C_2/C_1 - entre la concentración del arreglo No.1 de la sustancia (a - la que designaremos por ACl_2) y la concentración de ACl_2 en el arreglo No.2. (Existen sustancias en las que se pudo experimentar con varias relaciones de Concentración C_2/C_1 . En este caso, los resultados para cada relación de concentraciones se encuentran tabulados en una tabla).

Para cada arreglo existe una columna para la distancia denominada X1. Cuando se trata del arreglo No. 1, la columna de la distancia se identifica por X1(1); en el caso del arreglo No.2, por X1(2). A la derecha de la columna --- X1(1) se encuentra la columna identificada por T1(1) para el arreglo NO.1, y a la derecha de la columna X1(2), la columna T1(2) para el arreglo No.2. Cada columna para T1 se encuentra dividida en tres columnas para expresar el tiempo en --- días, horas y minutos tomado, para fines de cálculo, como el tiempo en que aparece el primer cristal. En cada tabla aparece una columna denominada RELACION. Cada expresión en esta columna consiste: primero, en una clave de dos símbolos - (p.ej., "a,1") que identifica los dos arreglos usados en la determinación del coef. de difusión que aparece en el mismo renglón, y una clave de tiempos que permite identificar los valores de tiempos usados en el cálculo. Los arreglos usa--

dos para cada sustancia (arreglo No. 1 y 2) se dividieron en grupos (tubos de vidrio como los de la Fig. 5.6) siendo la concentración de la sustancia constante en cada grupo. Los grupos de un arreglo se identifican por letras (a,b,c,...), los de otro grupo (con diferente concentración) por números (1,2,3,...), y en el caso de que existiera un tercer grupo (con diferente concentración) se identificaría por letras -- por letras griegas ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$). En la clave mencionada de dos símbolos, el primer símbolo identifica el arreglo con la concentración menor (C_1), y el segundo identifica el arreglo con la concentración mayor (C_2). Por ejemplo, "a,1" significa que se calculó el coef. de difusión tomando como $X_1(1)$ y $T_1(1)$ los valores de posición y tiempo en que apareció el -- primer cristal en el arreglo identificado por la letra "a", y como $X_1(2)$ y $T_1(2)$ los valores de posición y tiempo del -- arreglo identificado por el número "1".

El significado de la clave de tiempos se explica -- por:

La medición de la distancia a la que se forma el -- primer cristal es fácil de determinar. Sin embargo, el problema se presenta en la medición de los tiempos: Lo primero que se le ocurriría a una persona sería, simplemente, revisar el sistema periódicamente y anotar el tiempo en que, por primera vez, observara un cristal en el gel. Este procedimiento no es adecuado porque existe la posibilidad de que el cristal lleve mucho tiempo de haberse hecho visible. Para -- evitar este error, sería necesario pasar revisando los arreglos con absoluta continuidad durante las 24 hrs. del día -- por varios días, pero esto no es posible por razones prácticas obvias. (Tal vez sería posible diseñar un sistema automático para detectar la presencia del cristal, pero en el -- presente trabajo esto no fue posible por la no disponibilidad del equipo necesario).

La solución a este problema, en el presente, trabajo, fue revisar periódicamente el arreglo anotando la presencia o la ausencia (según el caso) de un cristal y así obtener un grupo de tres tiempos cuya nomenclatura es: t_2 , corresponde a la primera observación de la presencia de un cristal), y t_1 , corresponde a la revisión anterior a la observación de la presencia del cristal. Se espera que una mejor aproximación al tiempo verdadero de aparición del cristal será el promedio (designado por t^*) de estos dos tiempos.

Por lo menos se tiene la seguridad de que el rango entre t_1 y t_2 incluye el tiempo verdadero de aparición del cristal (esto se traduciría posteriormente, a un rango correspondiente de valores de D dentro del cual se encuentra el verdadero valor del coeficiente de difusión, D). Por lo tanto, todas las tablas se presentan en términos de estos tres tiempos: t_1 , t_2 y t^* . (En la sección 5.2, por el uso del término " t_1 " se refiere a el tiempo en que la condición (5.2E2) se cumple por primera vez; en cambio, en las tablas, el término " t_1 " corresponde a la revisión anterior a la observación de la presencia del primer cristal).

La diferencia entre t_1 y t_2 es igual, obviamente, al período de revisión. Por razones prácticas este tiempo variaba considerablemente, p. ej., la revisión era menos frecuente en la noche. Se nota, por lo tanto, que unos de los resultados presentados son menos precisos que otros, sobre todo los correspondientes a arreglos donde los cristales aparecieron en la noche o en la madrugada.

En la columna RELACION estos tres tiempos se encuentran relacionados por pares, p. ej., t_1, t_2 o t_2, t_1 o t^*, t^* . Tomando como ejemplo la pareja t_1, t_2 tenemos: t_1 significa el valor del tiempo del arreglo No. 1 (tabulado en la columna T1(1)) utilizado en el cálculo de D que se encuentra

tabulado en el mismo renglón; t_2 significa el valor del tiempo del arreglo No. 2 (tabulado en la columna T1(2)) utilizado en el cálculo del mismo coef. de difusión.

Los coeficientes de difusión se calcularon en base a la alimentación de la computadora de los datos X1 y T1 (en una tarjeta de datos) en la forma en que aparecen en las tablas: X1(1), T1(1), X1(2), T1(2) y la relación C_2/C_1 . Cada tarjeta de datos corresponde a un renglón de las tablas, a una sola RELACION entre grupos y a una sola pareja de tiempos. Por lo tanto, para una sola relación de grupos (p. ej. "a.1") existen tres pares de tiempos y, por consiguiente, -- tres valores de D que se tabulan en las tablas.

Para el par t_1, t_2 se calcula un valor de coef. de difusión que es el límite inferior de un rango de valores de D; para t_2, t_1 , D es el límite superior del rango (de esto se observa que se obtiene un rango de valores de D en donde, independientemente de posibles errores en la medición del tiempo, se tiene la seguridad de la existencia del valor de D).- Para t^*, t^* , el valor de D corresponde al valor medio del rango. Este último valor se considera la mejor aproximación al verdadero valor de D de la sustancia ACl_2 .

6.2 Análisis de Resultados.

En todos los casos, los valores de coeficientes de difusión calculados presentan un orden de magnitud (10^{-5} --- $cm^2 seg^{-1}$) consistente con los valores de D reportados en la literatura, tanto para agua como para geles de gelatina (28).

Analizando las tablas, los valores aproximados para los D de cada sustancia, son (tomando el valor de D correspondiente a la relación t^*, t^*):

Sustancia ACl_2	Cof. de Difusión $\times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$	C_2/C_1	Tabla
$CuCl_2$	0.25	2.0	1
$ZnCl_2$	0.85	1.33	6
$CaCl_2$	2.93	2.0	9
$FeCl_2$	2.1	1.33	8
$SnCl_2$	8.9	1.33	2

(En este análisis de los D es necesario que C_2/C_1 sea igual para todas las sustancias para poder hacer una mejor comparación. Para el caso de $CaCl_2$ y $CuCl_2$ no se realizaron experimentos con $C_2/C_1=1.33$).

Las condiciones de concentración y pH del gel y la concentración de ácido tartárico 1M fueron similares para todos los arreglos de todas las sustancias. Las soluciones -- conteniendo la sustancia ACl_2 fueron soluciones acuosas neutras excepto las soluciones de $FeCl_2$ y $SnCl_2$, que fueron soluciones de HCl (por las razones expuestas en el capt. No.4).

Como se puede ver, los valores de D para $FeCl_2$ y $SnCl_2$ son mayores a los valores de D para el resto de las soluciones por un factor de 10.

Una posible explicación de esto se encuentra en la teoría de Onsager (21): el flujo de una sustancia iónica --- (que se encuentra en presencia de otras sustancias iónicas) no es simplemente proporcional a su propia fuerza (driving force) sino que es una contribución del flujo de cada una de las sustancias presentes. Por lo tanto, se debe esperar que el flujo de $FeCl_2$ y $SnCl_2$ sea muy diferente al flujo del resto de las sustancias (por la presencia de un exceso de iones H^+ y Cl^- en las soluciones de hierro y estaño) y, por lo tanto, también debe ser el coeficiente de difusión.

Que tan grande sea la diferencia depende de la con

centración y de los iones que rodean a la sustancia que se está difundiendo.

Para una misma sustancia se hicieron mediciones de D para diferentes C_2/C_1 . Estos experimentos sólo se realizaron para cloruro de cinc y cloruro de estaño (por razones de falta de tiempo). Los valores promedio de D para cada relación de concentraciones son:

C_2/C_1	ZnCl ₂ Coef. de Difusión $\times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$	C_2/C_1	SnCl ₂ Coef. de Difusión $\times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$
1.33	0.85	1.25	16.5
1.55	3.12	1.33	8.9
2.0	0.67	1.66	6.2

Ahora se hace notar que estas variaciones de D con la concentración implican la existencia de cierto error en el método puesto que la teoría en que se basa éste supone -- que los coef. de difusión no varían con la concentración. -- Sin embargo, lo más probable es que las variaciones en los valores de D que se acaban de mencionar, no provengan extrínsecamente de variaciones de los valores de D con la concentración, sino más bien de variaciones en las propiedades de los geles usados; ver párrafos siguientes.

Revisando los valores de D para CuCl₂ en la tabla No. 1 se puede considerar que el rango en el cual se encuentra el valor de D se encuentra comprendido entre los valores de D para t_1, t_2 y t_2, t_1 para las siguientes relaciones:

RELACION	Coef. de Difusión x $10^5 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$
e,1	0.03-0.2
c,2	0.17-0.3
e,2	0.19-0.3
c,3	0.20-0.4
e,3	0.20-0.36

En todos estos rangos no quedan comprendidos los valores de D para las relaciones d,2;d,3 y d,4 pues el valor promedio de las relaciones t^*, t^* no se encuentra comprendido en los rangos mencionados.

En el caso de los valores de D para SnCl_2 en las tablas No. 2,3 y 4 los rangos dependiendo de C_2/C_1 son:

	$C_2/C_1=1.33$ $Dx10^5 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$	$C_2/C_1=1.25$ $Dx10^5 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$	$C_2/C_1=1.66$ $Dx10^5 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$
3,a	8.8-12.1	a, β	14.5-19.0
3,b	9.0-13.0	b, β	13.6-19.2
4,e	5.0-8.3		3, α 4.9-7.0
6,e	5.6-9.1		2, β 3.2-6.0
			4, β 3.6-5.1
			5, β 3.6-5.0
			6, β 4.0-5.4

En los rango obtenidos para $C_2/C_1=1.33$ no quedan comprendidos los correspondientes a: 3,d y 3,e, y para $C_2/C_1=1.66$ los rangos: 1, α y 3, β .

En el caso de los valores de D para ZnCl_2 en las tablas No. 5,6 y 7 los rangos son:

	$C_2/C_1=1.5$ $Dx10^5 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$	$C_2/C_1=2.0$ $Dx10^5 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$	$C_2/C_1=1.33$ $Dx10^5 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$
1,c	2.7-6.0	1, α	0.33-0.9
1,d	1.8-4.4	1, β	0.28-0.8
2,c	3.3-6.7	1, γ	0.27-0.8
2,d	2.3-5.1	2, α	0.53-1.12
2,e	2.3-5.1	2, β	0.46-1.04
		2, γ	0.46-1.03
			a, α 0.60-1.7
			a, β 0.45-1.5
			a, γ 0.44-1.5
			b, α 0.09-1.6
			b, β 0.02-1.4
			b, γ 0.03-1.4
			f, α 0.2 -1.26

En este caso, todos los valores obtenidos quedan comprendidos en los rangos.

En el caso de los valores para FeCl_2 en la tabla No.8 los rangos son:

	$C_2/C_1=1.33$	$D \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$
1, α		1.54-2.4
2, α		1.34-2.3
1, β		2.3 -2.5
2, β		2.03-2.4

Es fácil observar que existe una gran uniformidad en los valores obtenidos. En este caso no se pudieron obtener más datos para diferentes relaciones de concentraciones, pues se presentaron dificultades en la detección del cristal debido a que el tartrato de fierro se redisuelve en un medio muy ácido.

En el caso de los valores de D para CaCl_2 , en la tabla No. 9 se encuentran los rangos para $C_2/C_1=2.0$:

	$D \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$
a,2	1.51-2.8
a,3	1.88-3.3
a,4	1.01-2.16
b,3	3.4 -4.0
b,4	2.74-3.8
c,2	3.03-4.3
c,3	3.5 -4.8
c,4	2.4 -3.5
d,1	2.07-2.4
d,4	4.77-5.5

En los rangos obtenidos no quedan comprendidos --- los correspondientes a las relaciones: b,2; d,2 y d,3. para ---

Con respecto a las relaciones d,2; d,3 y d,4 para ---

CuCl_2 , y 3,d y 3,e para SnCl_2 , los valores de D son mucho mayores a los valores del resto de las relaciones de estas soluciones. A continuación trato de dar una explicación a estas diferencias:

En el caso de las relaciones para CuCl_2 se nota -- que el grupo "d" del arreglo No.1 es el mismo para las 3 relaciones, y en el caso de las relaciones para SnCl_2 , el grupo "3" del arreglo No. 1 es el mismo para las dos relaciones. En la tabla No. 1 para el grupo "d", $X_1(1)=3.24\text{cm}$ y el valor de los otros grupos es de 3.53 cm para "a", 3.41 para "b", - 3.47 para "c" y 3.64 cm para "e". Obteniendo la media entre estos 4 valores, se tiene que $\bar{x}=3.51\text{ cm}$ y el error aleatorio para $X_1(1)$ del grupo "d" es aproximadamente 0.1 cm. Es --- obvio esperar un error consistente en los valores de D (de estas relaciones) con el error en la distancia.

En el caso de SnCl_2 en la tabla No.2, $C_2/C_1=1.33$ - para el grupo "3", $X_1(1)= 2'5\text{cm}$ y el valor para el resto de los grupos es: 3.7 cm para "1", 4.43 para "2", 4.32 para "4" 4.33 para "5" y 4.22 cm para "6". La media entre estos valores es: $\bar{x}=4.2\text{cm}$. Por lo tanto, existe un error aproximado - para el grupo "3" que debe ser consistente con el error en los valores correspondientes de D.

Se debe hacer notar que en el caso de CuCl_2 todos los grupos del arreglo No.1 están formados a partir de un gel proveniente del mismo lote y las soluciones colocadas en los extremos de los tubos provienen del mismo lote de soluciones. Tomando en cuenta ésto, se esperaría que en el caso de varios grupos de un mismo arreglo conteniendo las mismas sustancias y el gel proveniente del mismo lote, el primer cristal debería de aparecer a la misma distancia y tiempo en cada grupo.

(Hasta se puede decir que esto es una condición para el funcionamiento del método). En general, esto siempre ocurre -- p. ej., ver los valores de $X_1(2)$ correspondientes a los grupos a,b,c,d,e en la tabla No. 2; los valores de $X_1(2)$ correspondiente a los grupos 1,2,3,4 en la tabla No. 1, etc.

Sin embargo, como se mostró anteriormente, suele suceder que en grupos con condiciones idénticas exista un grupo en el cual los valores de X_1 o T_1 son diferentes al valor medio. Es obvio que el valor calculado a partir de estos datos no sea confiable.

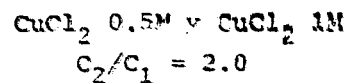
Es difícil explicar porque ocurre esto. Posiblemente se pueda encontrar una pista en el hecho de que el valor disparado de X_1 siempre es menor al valor mínimo utilizado en la evaluación de \bar{x} , por lo tanto, el cristal se forma más cerca del extremo del gel que contiene la solución de la sustancia ACl_2 . (Además es interesante hacer notar que se tienen tiempos iguales entre los mismos grupos). Así una posible suposición puede ser la siguiente:

Como se mencionó en la sec. 5.3 la forma en que el sol de sílica hidratada se sostiene hasta que se gelifica es por medio de un tapón que está en contacto directo con el gel. El desprender este tapón del gel puede provocar una ruptura en la estructura de éste provocando que la distancia que difunde el ácido tartárico a través del gel no sea desde la superficie del gel sino desde el inicio de la ruptura en el seno del gel. Es fácil suponer que en el momento de colocar la solución de ác. tartárico en esta superficie la solución llegue inmediatamente hasta el inicio de la ruptura. --

Consecuentemente, la distancia que recorre es la misma que recorrería desde la superficie (al igual que el tiempo en recorrer esta distancia) pero el origen de coordenadas es diferente. Por lo tanto, el cristal se debe formar más cerca -- del extremo del tubo conteniendo la solución AlCl_3 .

Se debe hacer notar que todos los experimentos fueron realizados en geles con la misma concentración de SiO_2 y el mismo pH (sec. 5.3). Además las soluciones del compuesto AlCl_3 para un mismo arreglo provenían del mismo lote y la concentración del ácido tartárico fue siempre 1M. Entonces la única explicación a la diferencia de resultados para una misma relación de concentraciones es la diferencia en la estructura de uno y otro gel..

TABLA NO. 1



X1(1)	T1(1)			X1(2)	T1(2)			RELACION	COEF. DE DIFUSION . 10^5
(cm)	(dias)	(horas)	(min)	(cm)	(dias)	(horas)	(min)		(cmcm/seg)
3.47	6	11	35	3.75	6	00	54	a,1;t ₂ ,t ₁	0.22595
3.47	6	07	57	3.75	6	07	47	c,1;t*,t*	0.14112
3.24	6	11	30	3.75	6	00	54	d,1;t ₂ ,t ₁	0.36331
3.64	6	20	30	3.75	6	14	37	e,1;t ₁ ,t ₂	0.086605
3.64	6	23	20	3.75	6	00	54	e,1;t ₂ ,t ₁	0.20290
3.53	5	22	00	3.75	5	15	15	a,2;t ₂ ,t ₁	0.18079
3.41	6	00	08	3.75	5	15	15	b,2;t ₂ ,t ₁	0.27162
3.41	5	23	20	3.75	5	20	00	b,2;t*,t*	0.22057
3.47	6	04	20	3.75	6	00	46	c,2;t ₁ ,t ₂	0.17893
3.47	6	11	35	3.75	5	15	15	c,2;t ₂ ,t ₁	0.31646
3.47	6	07	57	3.75	5	20	00	c,2;t*,t*	0.24510
3.24	6	4	15	3.75	6	00	46	d,2;t ₁ ,t ₂	0.31667
3.24	6	11	30	3.75	5	15	15	d,2;t ₂ ,t ₁	0.46274
3.24	6	07	52	3.75	5	20	00	d,2;t*,t*	0.20510
3.64	6	20	30	3.75	6	00	46	e,2;t ₁ ,t ₂	0.18678
3.64	6	23	20	3.75	5	15	15	e,2;t ₂ ,t ₁	0.29182
3.64	6	21	55	3.75	5	20	00	e,2;t*,t*	0.23704
3.53	5	17	10	3.75	5	15	44	a,3;t*,t*	0.13913

41		00	08	3.75	5	06	07	$b,3;t_2,t_1$	0.34844
3.41	5	23	20	3.75	5	15	44	$b,3;t^*,t^*$	0.26083
3.47	6	04	20	3.75	5	23	22	$c,3;t_1,t_2$	0.19057
3.47	6	11	35	3.75	5	08	07	$c,3;t_2,t_1$	0.39560
3.47	6	07	57	3.75	5	15	44	$c,3;t^*,t^*$	0.28611
3.24	6	04	15	3.75	5	23	22	$d,3;t_1,t_2$	0.32963
3.24	6	11	30	3.75	5	08	07	$d,3;t_2,t_1$	0.54895
3.24	6	07	52	3.75	5	15	44	$d,3;t^*.t^*$	0.43225
3.64	6	20	30	3.75	5	23	22	$e,3;t_1,t_2$	0.19850
3.64	6	23	20	3.75	5	08	07	$e,3;t_2,t_1$	0.36968
3.53	5	22	00	3.63	5	08	11	$a,4;t_2,t_1$	0.16661
3.41	6	00	08	3.63	5	08	11	$b,4;t_2,t_1$	0.25639
3.47	6	04	20	3.63	5	23	23	$c,4;t_1,t_2$	0.11645
3.47	6	11	35	3.63	5	08	11	$c,4;t_2,t_1$	0.30076
3.24	6	04	15	3.63	5	23	23	$d,4;t_1,t_2$	0.24676
3.24	6	11	30	3.63	5	08	11	$d,4;t_2,t_1$	0.44554
3.64	6	20	30	3.63	5	23	23	$e,4;t_1,t_2$	0.12386
3.64	6	23	20	3.63	5	08	11	$e,4;t_2,t_1$	0.27637

TABLA NO. 2

SnCl_2 1.5M y SnCl_2 2M

$$C_2/C_1 = 1.33$$

X1(1) (cm)	T1(1) (dias) (horas) (min)	X1(2) (cm)	T1(2) (dias) (horas) (min)	RELACION	COEF. DE DIFUSION $\cdot 10^5$ (cmcm/seg)
4.43	3 00 14	4.47	1 15 35	2,e;t ₂ ,t ₁	10.351
				3,a;t ₁ ,t ₂	08.785
2.5	2 23 56	3.93	2 05 30	3,a;t ₂ ,t ₁	12.179
2.5	2 16 19	4.02	2 07 07	3,a;t*,t*	10.482
				3,b;t ₁ ,t ₂	9.027
2.5	2 23 56	4.16	2 10 07	3,b;t ₂ ,t ₁	12.897
2.6	2 16 19	4.28	2 13 07	3,b;t*,t*	10.962
2.5	2 23 56	4.27	2 05 50	3,c;t ₂ ,t ₁	16.224
2.5	2 08 42	4.0	1 07 55	3,d;t ₁ ,t ₂	26.701
2.5	2 23 56	4.0	1 01 55	3,d;t ₂ ,t ₁	41.745
2.5	2 08 42	4.47	1 18 50	3,e;t ₁ ,t ₂	23.694
2.5	2 23 56	4.47	1 15 35	3,e;t ₂ ,t ₁	30.970
4.32	2 08 44	4.47	1 18 50	4,e;t ₁ ,t ₂	4.9992
4.32	2 13 44	4.47	1 18 50	4,e;t ₂ ,t ₁	8.3589
4.33	2 13 34	4.47	1 15 35	5,e;t ₂ ,t ₁	8.2244
4.22	2 13 25	4.27	2 05 50	6,c;t ₂ ,t ₁	1.4670

4.22

2

08

25

4.47

1

18

50

2.0

6,e;t₁,t₂

5.6743

4.22

2

13

25

4.47

1

15

35

2.0

6,e;t₂,t₁

9.1332

TABLA NO. 3

SnCl_2 2.0M y SnCl_2 2.5M
 $C_2/C_1 = 1.25$

X1 (1) (cm)	T1 (1)			X1 (2) (cm)	T1 (2)			RELACION	COEF. DE DIFUSION $\cdot 10^5$ (cmcm/seg)
	(días)	(horas)	(min)		(días)	(horas)	(min)		
3.93	2	05	30	4.47	1	14	10	a,B;t ₁ ,t ₂	14.565
3.93	2	08	45	4.47	1	12	03	a,B;t ₂ ,t ₁	19.006
3.93	2	07	07	4.47	1	13	06	a,B;t*,t*	16.721
4.16	2	10	07	4.47	1	14	10	b,B;t ₁ ,t ₂	13.676
4.16	2	16	07	4.47	1	12	03	b,B;t ₂ ,t ₁	19.265
4.16	2	13	07	4.47	1	13	06	b,B;t*,t*	16.405

TABLA NO. 4

SnCl_2 1.5M y SnCl_2 2,5M

$$C_2/C_1 = 1.66$$

X1(1)	T1(1)		X1(2)	T1(2)		RELACION	COEF. DE DIFUSION . 10 ⁵
(cm)	(días)	(horas) (min)	(cm)	(días)	(horas) (min)		(cmcm/seg)
3.7	2	01 01	3.88	2	00 00	1,α;t ₁ ,t ₂	0.52025
3.7	2	09 00	3.88	1	18 43	1,α;t ₂ ,t ₁	2.0276
3.7	2	05 00	3.88	1	21 21	1,α;t*,t*	1.2276
3.7	2	01 01	4.47	1	14 10	1,B;t ₁ ,t ₂	5.0065
3.7	2	05 00	4.47	1	13 06	1,B;t*,t*	
4.43	2	08 50	4.47	1	14 10	2,B;t ₁ ,t ₂	3.2788
4.43	3	00 14	4.47	1	12 03	2,B;t ₂ ,t ₁	6.0203
2.5	2	08 42	4.47	1	14 10	3,B;t ₁ ,t ₂	11.839
2.5	2	23 56	4.47	1	12 03	3,E;t ₂ ,t ₁	14.445
4.32	2	08 44	4.47	1	14 10	4,B;t ₁ ,t ₂	3.6755
4.32	2	13 44	4.47	1	12 03	4,B;t ₂ ,t ₁	5.1109
4.33	2	08 34	4.47	1	14 10	5,B;t ₁ ,t ₂	3.6132
4.33	2	13 34	4.47	1	12 03	5,B;t ₂ ,t ₁	5.0480
4.22	2	08 25	4.47	1	14 10	6,B;t ₁ ,t ₂	4.0120
4.22	2	13 25	4.47	1	12 03	6,B;t ₂ ,t ₁	5.4676
2.5	2	08 42	3.88	2	00 00	3,α;t ₁ ,t ₂	4.9627
2.5	2	23 56	3.88	1	18 43	3,α;t ₂ ,t ₁	7.0544

TABLA NO. 5

ZnCl₂ 1M y ZnCl₂ 1.5M

$$C_2/C_1 = 1.$$

X1(1) (cm)	T1(1)			X1(2) (cm)	T1(2)			RELACION	COEF. DE DIFUSION . 10 ⁵ (cmcm/seg)
	(dias)	(horas)	(min)		(dias)	(horas)	(min)		
3.5	4	21	13	3.77	4	07	25	1,a;t ₂ .t ₁	0.72598
3.5	4	21	13	3.71	3	20	00	1,b;t ₂ ,t ₁	1.0560
3.5	4	10	36	3.71	3	28	05	1,b;t*,t*	0.46292
3.5	4	00	00	3.59	2	08	05	1,c;t ₁ ,t ₂	2.7522
3.5	4	21	13	3.59	1	21	05	1,c;t ₂ ,t ₁	5.9631
3.5	4	10	36	3.59	1	26	35	1,c;t*,t*	4.1895
3.5	4	00	00	3.73	2	21	03	1,d;t ₁ ,t ₂	1.8428
3.5	4	21	13	3.73	2	08	03	1,d;t ₂ ,t ₁	4.4440
3.5	4	10	36	3.73	2	14	33	1,d;t*,t*	3.0093
3.5	4	21	13	3.85	4	02	40	1,e;t ₂ ,t ₁	1.0735
3.5	4	10	36	3.85	4	07	57	1,e;t*,t*	0.58361
3.3	4	21	55	3.77	4	07	25	2,a;t ₂ ,t ₁	1.0829
3.3	4	21	55	3.71	3	20	00	2,b;t ₂ ,t ₁	1.4504
3.3	4	10	57	3.71	3	28	05	2,b;t*,t*	0.80270
3.3	4	00	00	3.59	2	08	05	2,c;t ₁ ,t ₂	3.3343
3.3	4	21	55	3.59	1	21	05	2,c;t ₂ ,t ₁	6.6853
3.3	4	10	57	3.59	1	26	35	2,c;t*,t*	4.8416

3.3	4	00	00	3.73	2	21	03	2,a;t ₁ ,t ₂	2.3531
3.3	4	21	55	3.73	2	08	03	2,d;t ₂ ,t ₁	5.0876
3.3	4	10	57	3.73	2	14	33	2,d;t*,t*	3.5866
3.3	4	00	00	3.35	2	08	00	2,e;t ₁ ,t ₂	2.3168
3.3	4	21	55	3.35	1	21	00	2,e;t ₂ ,t ₁	5.1352
3.3	4	10	57	3.35	1	26	30	2,e;t*,t*	3.5792
3.3	4	21	55	3.85	4	02	40	2,f;t ₂ ,t ₁	1.4698
3.3	4	10	57	3.85	4	07	57	2,f;t*,t*	9.4037

TABLA NO. 6

ZnCl₂ 1.0M y ZnCl₂ 2.0M

$$C_2/C_1 = 2.0$$

X1(1) (cm)	T1(1)		X1(2)		T1(2)		RELACION	COEF. DE DIFUSION · 10 ⁵ (cmcm/seg)
	(dias)	(horas) (min)	(cm)	(dias)	(horas) (min)	(min)		
3.5	4	21 13	3.9	3	15	33	1,α;t ₂ ,t ₁	0.90778
3.5	4	10 36	3.9	3	19	58	1,α;t*,t*	0.62103
3.5	4	21 13	3.85	3	15	47	1,B;t ₂ ,t ₁	0.83369
3.5	4	10 36	3.85	3	20	12	1,B;t*,t*	0.55666
3.5	4	21 13	3.84	3	15	30	1,α;t ₂ ,t ₁	0.82871
3.5	4	10 36	3.84	3	19	55	1,α;t*,t*	0.55196
3.3	4	21 55	3.9	3	15	33	2,α;t ₂ ,t ₁	1.1215
3.3	4	10 57	3.9	3	19	56	2,α;t*,t*	0.82540
3.3	4	21 55	3.85	3	15	33	2,B;t ₂ ,t ₁	1.0499
3.3	4	10 57	3.85	3	20	12	2,B;t*,t*	0.75613
3.3	4	21 55	3.84	3	15	30	2,α;t ₂ ,t ₁	1.0374
3.3	4	10 57	3.84	3	19	55	2,α;t*,t*	0.75105

TABLA NO. 7

ZnCl₂ 1.5M y ZnCl₂ 2.0M

C₂/C₁ = 1.33

X1(1)	T1(1)			X1(2)	T1(2)			RELACION	COEF. DE DIFUSION . 10 ⁵
(cm)	(días)	(horas)	(min)	(cm)	(días)	(horas)	(min)		(cmcm/seg)
3.77	4	07	25	3.9	4	00	23	a, α; t ₁ , t ₂	0.60143
3.77	4	18	25	3.9	3	15	33	a, α; t ₂ , t ₁	1.7784
3.77	4	12	55	3.9	3	19	58	a, α; t*, t*	1.1446
3.77	4	07	25	3.85	4	00	37	a, B; t ₁ , t ₂	0.45610
3.77	4	10	25	3.85	3	15	47	a, B; t ₂ , t ₁	1.5637
3.77	4	12	55	3.85	3	20	12	a, B; t*, t*	0.96508
3.77	4	07	25	3.84	4	00	20	a, β; t ₁ , t ₂	0.44494
3.77	4	18	25	3.84	3	15	30	a, β; t ₂ , t ₁	1.5492
3.77	4	12	55	3.84	3	19	55	a, β; t*, t*	0.95213
3.71	4	12	10	3.9	3	15	33	b, α; t ₂ , t ₁	1.6346
3.71	3	28	55	3.9	3	19	58	b, α; t*, t*	0.86599
3.71	4	12	10	3.85	3	15	47	b, B; t ₂ , t ₁	1.4258
3.71	3	28	55	3.85	3	20	12	b, B; t*, t*	0.70020
3.71	4	12	10	3.84	3	15	30	b, β; t ₂ , t ₁	1.4119
3.71	3	28	05	3.84	3	19	55	b, β; t*, t*	0.68825
3.85	4	02	40	3.9	4	00	23	f, α; t ₁ , t ₂	0.19944
3.85	4	13	15	3.9	3	15	33	f, α; t ₂ , t ₁	1.2609
3.85	4	07	57	3.9	3	19	58	f, α; t*, t*	0.68068

TABLA NO. 8

FeCl₂ 1.5M y FeCl₂ 2.0M

$$C_2/C_1 = 1.33$$

X1 (1) (cm)	T1 (1)		X1 (2) (cm)	T1 (2)		RELACION	COEF. DE DIFUSION $\cdot 10^5$ (cmcm/seg)
	(días)	(horas) (min)		(días)	(horas) (min)		
3.55	5	12 54	3.75	3	19 11	1, α ; t ₂ , t ₁	2.4059
3.55	5	22 34	3.75	4	12 21	1, α ; t ₁ , t ₂	1.5489
3.18	4	08 34	3.75	3	19 11	2, α ; t ₂ , t ₁	2.2960
3.18	4	13 14	3.75	4	12 21	2, α ; t ₁ , t ₂	1.3394
3.55	5	12 54	3.78	3	19 08	1, β ; t ₂ , t ₁	2.5401
3.55	5	22 34	3.78	4	02 38	1, β ; t ₁ , t ₂	2.3001
3.18	4	08 34	3.78	3	19 08	2, β ; t ₂ , t ₁	2.4279
3.18	4	13 14	3.78	4	02 38	2, β ; t ₁ , t ₂	2.0576

TABLA NO. 9

CaCl₂ 1M y CaCl₂ 2M

$$C_2/C_1 = 2.0.$$

X1(1) (cm)	T1(1)			X1(2) (cm)	T1(2)			RELACION	COEF. DE DIFUSION . 10 ⁵ (cmcm/seg)
	(días)	(horas)	(min)		(días)	(horas)	(min)		
3.61	2	16	05	3.82	2	03	43	a,2;t ₁ ,t ₂	2.8108
3.61	2	18	05	3.82	2	11	43	a,2;t ₂ ,t ₁	1.5121
3.61	2	16	05	3.89	2	03	39	a,3;t ₁ ,t ₂	3.3012
3.61	2	18	05	3.89	2	11	39	a,3;t ₂ ,t ₁	1.8795
3.61	2	16	05	3.71	2	03	31	a,4;t ₁ ,t ₂	2.1668
3.61	2	18	05	3.71	2	11	37	a,4;t ₂ ,t ₁	1.0163
3.30	2	17	10	3.82	2	03	43	b,2;t ₁ ,t ₂	4.7882
3.30	2	17	10	3.89	2	03	39	b,2;t ₂ ,t ₁	5.3770
3.30	2	21	10	3.82	2	11	43	b,3;t ₁ ,t ₂	3.3990
3.30	2	17	10	3.71	2	03	31	b,3;t ₂ ,t ₁	4.0022
3.30	2	21	10	3.89	2	11	39	b,4;t ₁ ,t ₂	3.8713
3.30	2	21	10	3.71	2	11	37	b,4;t ₂ ,t ₁	2.7450
3.41	2	18	15	3.82	2	03	43	c,2;t ₁ ,t ₂	4.2827
3.41	2	22	50	3.82	2	11	43	c,2;t ₂ ,t ₁	3.0347
3.41	2	18	15	3.89	2	03	39	c,3;t ₁ ,t ₂	4.8485
3.41	2	22	50	3.89	2	11	39	c,3;t ₂ ,t ₁	3.4886

3.41	2	10	15	3.71	2	05	01	c,4;t ₁ ,t ₂	3.5308
3.41	2	22	50	3.71	2	11	37	c,4;t ₂ ,t ₁	2.4080
3.52	3	14	47	3.72	2	21	03	d,1;t ₁ ,t ₂	2.0769
3.52	3	28	47	3.72	2	26	28	d,1;t ₂ ,t ₁	2.4094
3.52	3	14	47	3.82	2	03	43	d,2;t ₁ ,t ₂	6.4377
3.52	3	28	47	3.82	2	11	43	d,2;t ₂ ,t ₁	5.6277
3.52	3	14	47	3.89	2	03	39	d,3;t ₁ ,t ₂	7.0979
3.52	3	28	47	3.89	2	11	39	d,3;t ₂ ,t ₁	6.1991
3.52	3	14	47	3.71	2	03	31	d,4;t ₁ ,t ₂	5.5504
3.52	3	28	47	3.71	2	11	37	d,4;t ₂ ,t ₁	4.7731

CAPITULO No. 7

CONCLUSIONES

7 CONCLUSIONES Y FUTUROS TRABAJOS.

El método para la determinación de coeficientes de difusión en geles propuesto en este trabajo se puede considerar válido en base a que, los valores obtenidos son consistentes, al menos, en el orden de magnitud con los obtenidos por otros investigadores que han determinados coeficientes de difusión en medios viscosos (p.ej., geles de gelatina, -- Kurihara (28)).

Se ha observado que los valores de coeficientes de difusión varían dependiendo de las sustancias que se encuentren presentes en la solución que contiene a el compuesto al que se le va a determinar el coef. de difusión. Esto se explica por la teoría de Onsager (21).

Los coeficientes de difusión obtenidos (en este -- trabajo) presentan valores muy diferentes a los valores de coeficientes de difusión (en agua) reportados en la literatura. La explicación a ésto, obviamente, es la presencia de la estructura del gel que afecta la difusión de las sustancias, pero además, se debe recordar que en el seno del gel de "sílica gel" se encuentran distribuidos uniformemente iones acetato (provenientes del ác. acético), iones Na^+ (provenientes del metasilicato de sodio) y iones OH^- (producidos

en el proceso de gelificación, ver (2.2.2R1)). Aunque éstos no se difunden debido a un gradiente de concentración, sí deben afectar el flujo de los iones que se difunden debido a un gradiente de concentración. En cambio, en el agua los únicas contribuciones al flujo de un ion provienen de los pecos iones H^+ y OH^- presentes en agua con un $pH=7$. Esto hace difícil predecir cual debe ser la diferencia entre los valores encontrados en la difusión en agua y en un gel.

En el presente trabajo, el control de la temperatura no fue muy rígido (variaciones de $\pm 3^\circ C$) pues se esperaba que el error en D por las variaciones de temperatura fuera menor a los errores en su determinación. Sin embargo, se sugiere que para futuros experimentos se tenga un buen control de temperatura, pudiéndose lograr ésto en un baño de temperatura controlada.

Para aumentar la precisión en la determinación del tiempo de aparición del primer cristal la diferencia entre t_2 y t_1 debe ser un mínimo. Se sugiere la realización de experimentos "prueba" por medio de los cuales, el rango de --- tiempo de observación de los arreglos disminuye; en el experimento "prueba" el investigador se puede dar una idea del - tiempo promedio en que el primer cristal se hace visible. -- Con este dato se repite el experimento y se aseguran las observaciones 1 o 2 hrs. antes del tiempo anotado en el experimento "prueba". De esta manera, la diferencia entre t_2 y t_1 disminuye, porque en un pequeño rango de tiempo es más práctico llevar a cabo una revisión casi continua.

Un punto muy importante es el de asegurar que el -gel utilizado en un experimento debe presentar propiedades -estructurales similares en todos y cada uno de los experimentos. Como se mencionó en la sec. 2.2.2 la estructura del --

gel depende de la concentración de SiO_2 y del pH inicial del sol de sílica hidratada ya que estos dos factores afectan el grado de polimerización del ácido silícico y por lo tanto, la densidad y el diámetro del poro del gel (26). Como se mencionó en sec. 5.3 el sol de sílica hidratada se preparó bajo el mismo procedimiento y con pH inicial de 6.0 para todos los experimentos. Sin embargo, es obvio pensar que existen diferencias entre una solución preparada un día y la preparada al día siguiente. Por lo tanto, el gel utilizado para la difusión de la sustancia ACl_2 de concentración C_1 debe de provenir del mismo lote que el gel utilizado para la difusión de la sustancia ACl_2 de concentración C_2 , para asegurar lo más posible, la homogeneidad en el gel. Se sugiere, para futuros experimentos, que se diseñe un método para asegurar que el gel es el mismo para todos los sistemas bajo comparación. Un método posible sería la utilización de microscopía electrónica y otros equipos sofisticados, con los que no se cuenta en el laboratorio.

Recordando los experimentos realizados en el capt. No. 4, los cristales obtenidos por el método de crecimiento de cristales en geles presentaron un buen tamaño casi comparable con el obtenido por otros investigadores y de una perfección similar. Además se logró crecer un cristal (tartrato de Ni) que no se encuentra reportado su crecimiento por éste método en la literatura. Se comprobó que el método realmente es muy simple y los resultados son bastante aceptables. Sin embargo, aún existe mucho por investigar sobre este método: procedimientos nuevos que superen las dificultades existentes en otros procedimientos, investigación sobre nuevos procedimientos para crecer sustancias que por otros métodos es difícil y costoso producirlas, investigaciones sobre el problema de la nucleación ya que el método en el gel

permite estudios sobre la nucleación en la ausencia de núcleos extraños no deseados, elucidar el problema químico de las funciones de las superficies internas en el crecimiento de los cristales, y un problema muy importante, investigar sobre la extensión en que los cristales se encuentran contaminados por el gel.

Los problemas relacionados con el control del tamaño del gel (que se desconocen) y la perfección del cristal, unidos con los mencionados anteriormente permiten que éste sea un método abierto a la investigación.

APENDICE

APENDICE NO. 1

COMPROBACION DE LA ECUACION DE DIFUSION

APENDICE No. 1

COMPROBACION DE LA ECUACION DE DIFUSION.

La ecuación de difusión es: $D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{\partial \phi}{\partial t}$.

La solución propuesta a la ecuación de difusión es: $(x,t) = C \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$

$$\text{Sea } z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad \frac{\partial z}{\partial x} = \frac{1}{2\sqrt{Dt}}, \quad \frac{\partial z}{\partial t} = -\frac{x}{4\sqrt{D} t^{3/2}}$$

$$\text{Sea } \operatorname{erfc}(z) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\alpha^2} d\alpha$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{d\phi}{dz} \frac{\partial z}{\partial t} = -C \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} \left(-\frac{x}{4\sqrt{D} t^{3/2}}\right) = C \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \frac{x}{t^{3/2}} e^{-z^2} \quad \text{-----(1)}$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{d\phi}{dz} \frac{\partial z}{\partial x} = -C \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} \frac{1}{2\sqrt{Dt}}$$

$$D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = -C \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{D}{2\sqrt{Dt}} \frac{\partial}{\partial x} (e^{-z^2})$$

$$= -C \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{D}{2\sqrt{Dt}} \frac{d}{dz} (e^{-z^2}) \frac{\partial z}{\partial x}$$

$$= -C \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{x}{2\sqrt{D} t^{3/2}} e^{-z^2} \quad \text{-----(2)}$$

Igualando la ecuación (1) con la ecuación (2) se comprueba la solución.

APENDICE NO. 2

LISTADO DEL PROGRAMA

**A PARTIR DE
ESTA PAGINA
FALLA
DE
ORIGEN**

```

10=12
READ(11,3)ERROR
READ(11,3)E
IF E=0
41 CONTINUE
IF (IPR,GT,300)STOP
READ(11,1)X11,T11DIA,T11HR,T11MIN,X12,T12DIA,T12HR,T12MIN,CRAT
WRITE(10,2) X11,T11DIA,T11HR,T11MIN,X12,T12DIA,T12HR,T12MIN,CRAT
CRAT=CONC2/CONC1
T11=T11DIA*24.0*3600.0+T11HR*3600.0+T11MIN*60.0
T12=T12DIA*24.0*3600.0+T12HR*3600.0+T12MIN*60.0
A=X11/(2.0*SQRT(T11))
B=X12/(2.0*SQRT(T12))
IF (B,LE,A) GO TO 70
WRITE(10,5)
X1=0.5E+01
X2=0.3E+04
ANS=ROOT(F,X1,X2,ERROR)
WRITE(10,6)X1,T11DIA,T11HR,T11MIN,X12,T12DIA,T12HR,T12MIN,CRAT,
1 ERROR,A,B,X1,X2,E
WRITE(10,75)
DIFCO=1.0/ANS**2
WRITE(10,74)ANS
WRITE(10,7)DIFCO
CALL CFX(A*ANS,AR)
CALL CFX(B*ANS,ARR)
Y1=-CRAT*ARR+AR
WRITE(10,64)Y1
PI=3.14159
ALA=A*A
ANT=ANS*ANS
BEE=B*B
CAD=2.0/SQRT(PI)
SAG=EXP(-ALA*ANT)
TEX=EXP(-BEE*ANT)
TTC=(A*SAG)-(CRAT*B*TEX)
EFANS=Y1/(CAD*TTC)
WRITE(10,65)EFANS
DDIFCO=(((-2.0)*EFANS)/ANS)*DIFCO
WRITE(10,77)DDIFCO
1 FORMAT(9F5.0)
2 FORMAT(9(2X,F10.4))
3 FORMAT(E7.1)
5 FORMAT(///,10X,'LOS VALORES DE DISTANCIA, TIEMPO, CRAT, ERROR, A, B,
1E, SON: ',/)
6 FORMAT(///,15X,'X1(1)=',F5.2,2X,'CM/15X,'T1(1)='F3.0,2X,'DIAS'2X
1,F3.0,2X,'HR',2X,F3.0,2X,'MIN'///15X,'X1(2)='F5.2,2X,'CM/15X,
2'T1(2)='F3.0,2X,'DIAS'2X,F3.0,2X,'HR',2X,F3.0,2X,'MIN'///15X,
3'CRAT='F5.2/15X,'ERROR='F7.1/15X,'A='F7.5/15X,'B='F7.5///15X,
4'X1='E11.5/15X,'X2='E11.5//15X,'E='E7.1///)
7 FORMAT(///,15X,'DIFCO='E11.5,'CM*CM/SEG')
64 FORMAT(///,10X,'EL VALOR EXACTO DE LA FUNCION EN LA RAIZ='E12.5
1///)
65 FORMAT(///,15X,'EL ERROR EN ANS ES='E12.5///)
IPR=IPR+1
GO TO 41
70 WRITE(10,71)
71 FORMAT(10X,'TARJETA CON DATOS ERRONEOS'///)
IPR=IPR+1
GO TO 41
74 FORMAT(///,15X,'ANS='E11.5)
75 FORMAT(15X,'X1*ANS*X2?'///)
77 FORMAT(15X,'DDIFCO='E16.0)

```


PROGRAM IS RELOCATABLE

.TITL .MAIN

IFORT/8/L 81/H

! DGC FORTRAN IV REV 05.20ES

```
! FUNCTION F(X)
! COMMON A,B,CRAT
! F=-CRAT*ERFC(B*X)+ERFC(A*X)
! RETURN
! END
```

PROGRAM IS RELOCATABLE

.TITL F

IFORT/8/L 82/B

! DGC FORTRAN IV REV 05.20ES

! SUBROUTINE CEX(X,ERFCEX)
! COMMON A,B,CRAI,E
! EXTERNAL GRAND

! IO=12

! AA=0

! BR=EX

! N=B

! CALL FINTG(AA,BB,GRAND,E,N,SUM)

! WRITE(10,66)N

! 66 FORMAT(///,15X,'EL VALOR DE N ES=',I3,'NO DEBE DE SER NEG.')

! ERFCEX=1.0-2.0/SQRT(3.1416)*SUM

! RETURN

! END

PROGRAM IS RELOCATABLE

.TITL CEX

!FORT/B/L S3/R

! DGC FORTRAN IV REV 05.20E9

!
! FUNCTION GRAND(X)
! GRAND=EXP(-X*X)
! RETURN
! END

PROGRAM IS RELOCATABLE

.TITL GRAND

!FORT/B/L S4/B

! DGC FORTRAN IV REV 05.20E8

```
! FUNCTION ERFC(X)
! A1=7.05230784E-02
! A2=4.22820123E-02
! A3=9.2705272E-03
! A4=1.520143E-04
! A5=2.765672E-04
! A6=4.30638E-05
! Z=1.0+A1*X+A2*X*X+A3*X*X*X+A4*X*X*X*X+A5*X*X*X*X*X+A6*X*X*X*X*X*X
! ERFC=1.0/Z**16
! RETURN
! END
```

PROGRAM IS RELOCATABLE

.TITL. ERFC

IFORT/B/L 85/R

! DGC FORTRAN IV REV 05.20ES

```
! FUNCTION ROOT(F,X1,X2,ERROR)
! C ON ENTERING X MUST LIE BETWEEN X1 AND X2. FINDS SINGLE ROOT OF F(X
! C ) BETWEEN POSITIVE X1 AND X2 MAYOR QUE X1, FOR F(X) INCREASING
! C THROUGH ROOT.ERROR MENOR QUE "ERROR".
! Y0=X1
! Y1=X2
! C Y0 MENOR QUE ROOT MENOR QUE Y1 ALWAYS
! 1 Y=0.5*(Y0+Y1)
! IF((Y1-Y0).LE.2.0*ERROR)GO TO 3
! Z=F(Y)
! IF(ZZ) 2,3,4
! 2 Y0=Y
! GO TO 1
! 4 Y1=Y
! GO TO 1
! 3 ROOT=Y
! RETURN
! END
```

PROGRAM IS RELOCATABLE

.TITL ROOT

!FORT/B/L S6/B

SUBROUTINE F4INTG(AA,H,G,E,N,SUM)

SUM=0.0

L=0

A=AA

XH=(B-A)/2.0**N

Z=XH/ABS(XH)

C AND D ARE CONVERSION FACTORS, X=DX+C

D=XH*0.5

C=7.0

CALCULATION USING FOUR ZEROS

VAL4=0.34785480515*(G(D*.86114431159+C)+G(-D*.86114431159+C))

1 +.65214515484*(G(D*.33998104358+C)+G(-D*.33998104358+C))

CALCULATION USING SIX ZEROS.

VAL6=0.17132009237*(G(D*.93246951420+C)+G(-D*.93246951420+C))

1 +.36076157304*(G(D*.66120938646+C)+G(-D*.66120938646+C))

2 +.66791393457*(G(D*.23861918608+C)+G(-D*.23861918608+C))

DIFF=VAL4-VAL6

E IS THE ERROR IN THE AVERAGE HEIGHT, NOT AREA.

IF(ABS(DIFF)-E) 3,3,10

10 CONTINUE

XH=D

L=0

IF((A+XH)-A) 2,100,2

100 CONTINUE

N=N

RETURN

3

SUM=SUM+VAL6*D

TEST IF AT END OF INTERVAL

IF(L) 101,101,1

101 CONTINUE

A=A+XH

TEST IF STEP LENGTH TOO ACCURATE

IF(ABS(DIFF)-E*0.00390625) 102,102,0

102 CONTINUE

ERROR IS OF ORDER H**8, H**8 LESS THAN EPSILON

IF H**8 LESS THAN EPSILON/256

THEN 256*H**8 LESS THAN EPSILON I.E. (2H)**8 LESS THAN EPSILON

THEREFORE INTERVAL CAN BE DOUBLED

XH=2.0*XH

TEST FOR OVER/UNDERSHOOTING

IF(Z+(B-A-XH)) 103,103,2

103 CONTINUE

XH=B-A

L=1

GO TO 2

1

CONTINUE

RETURN

END

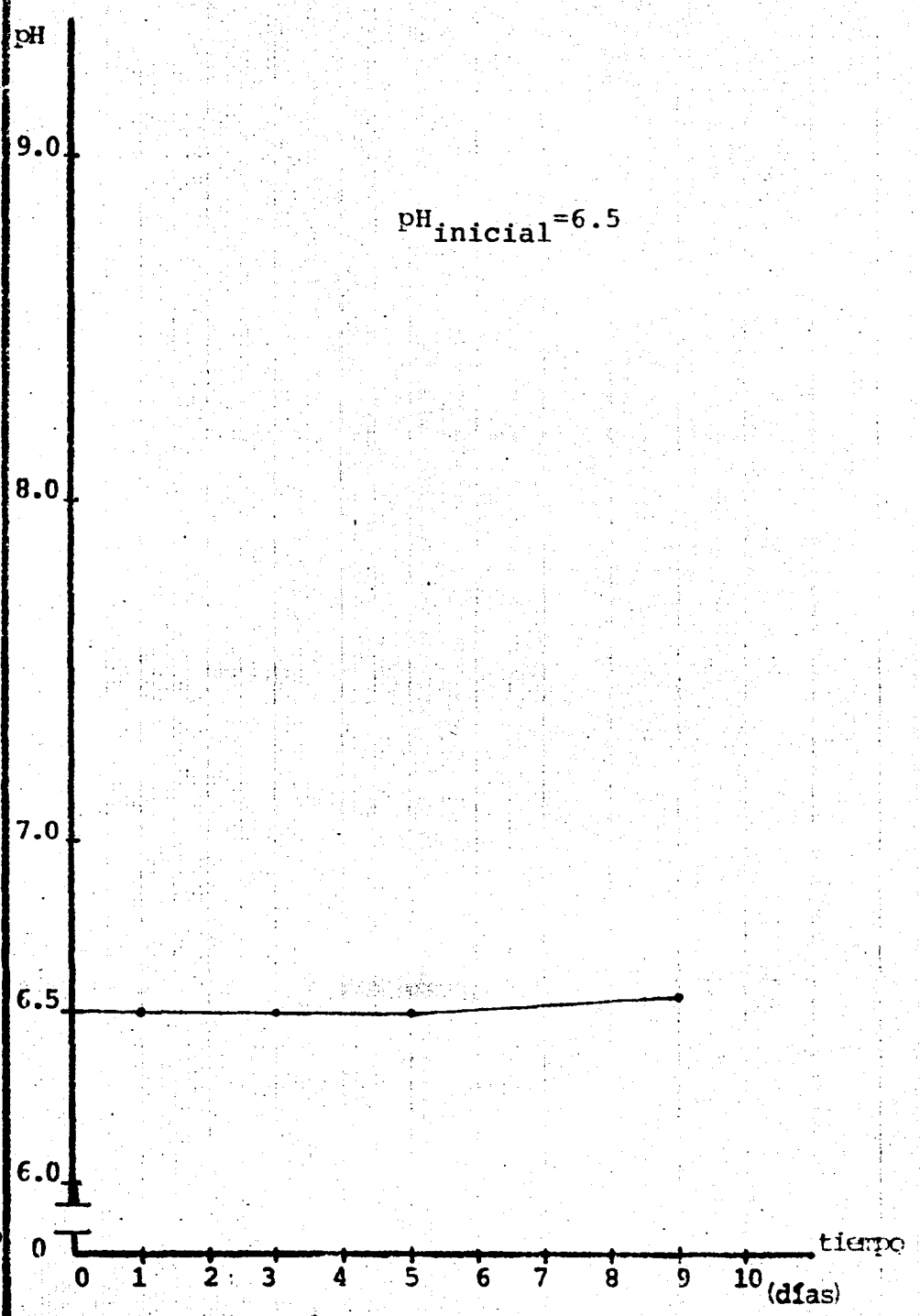
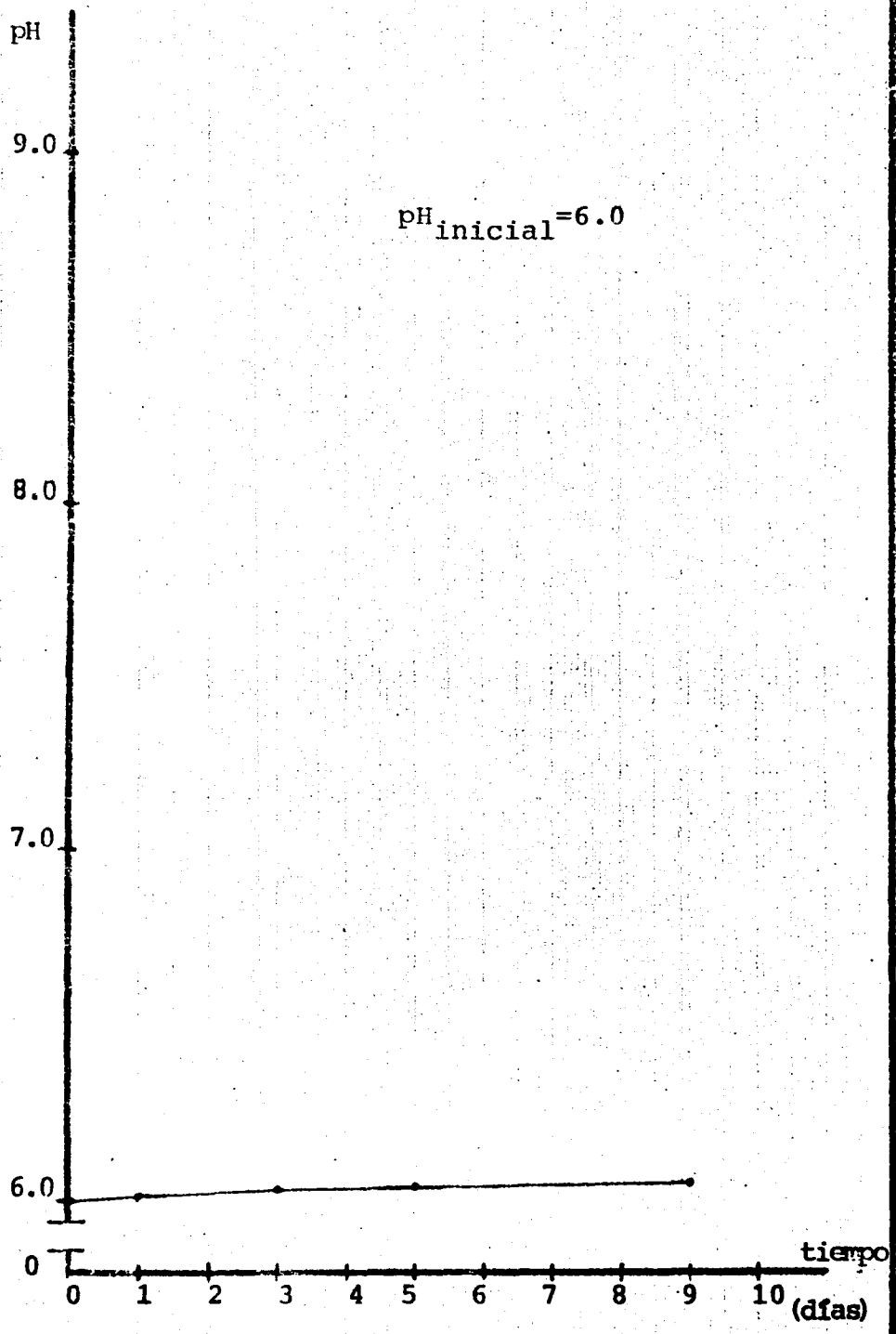
PROGRAM IS RELOCATABLE

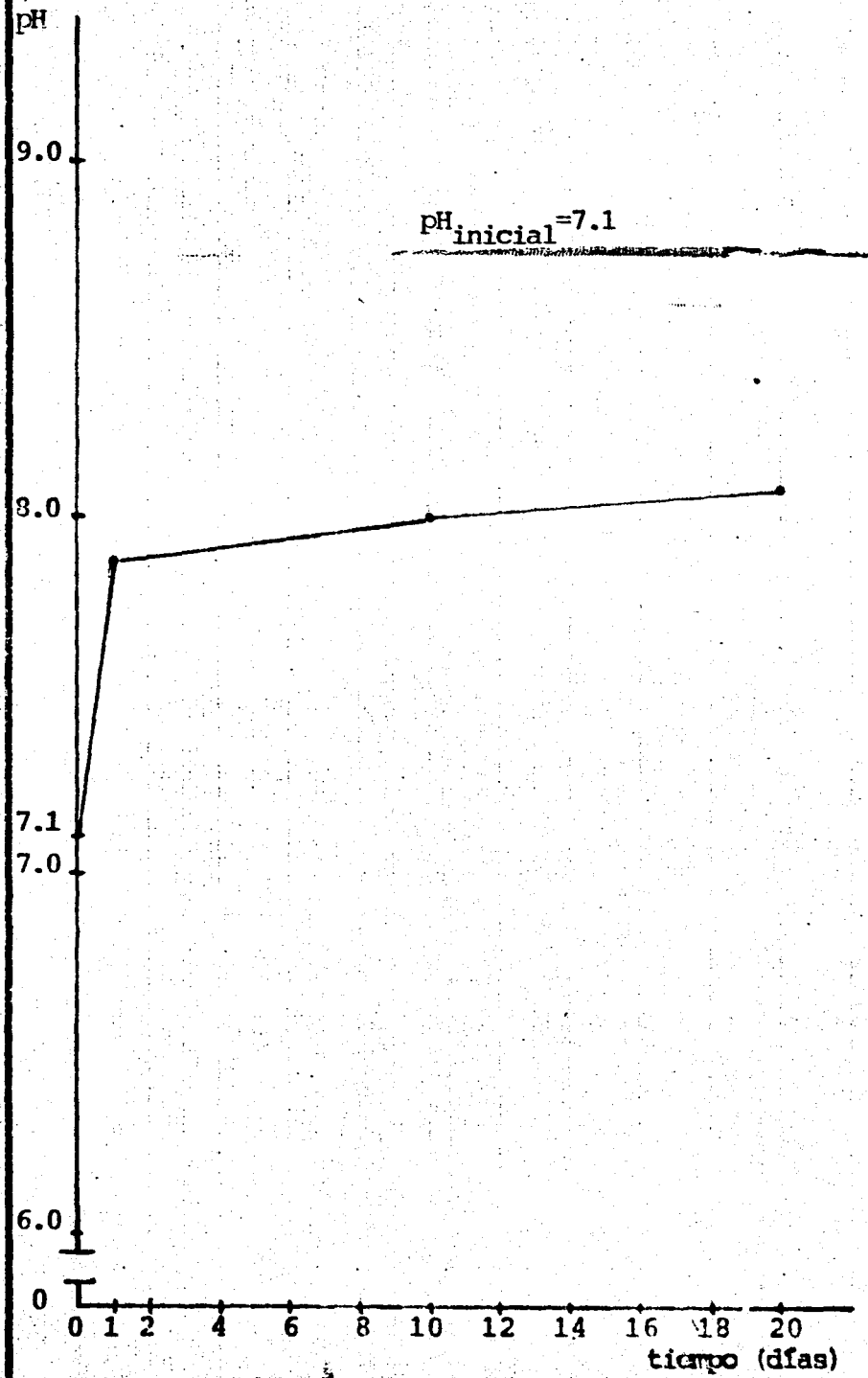
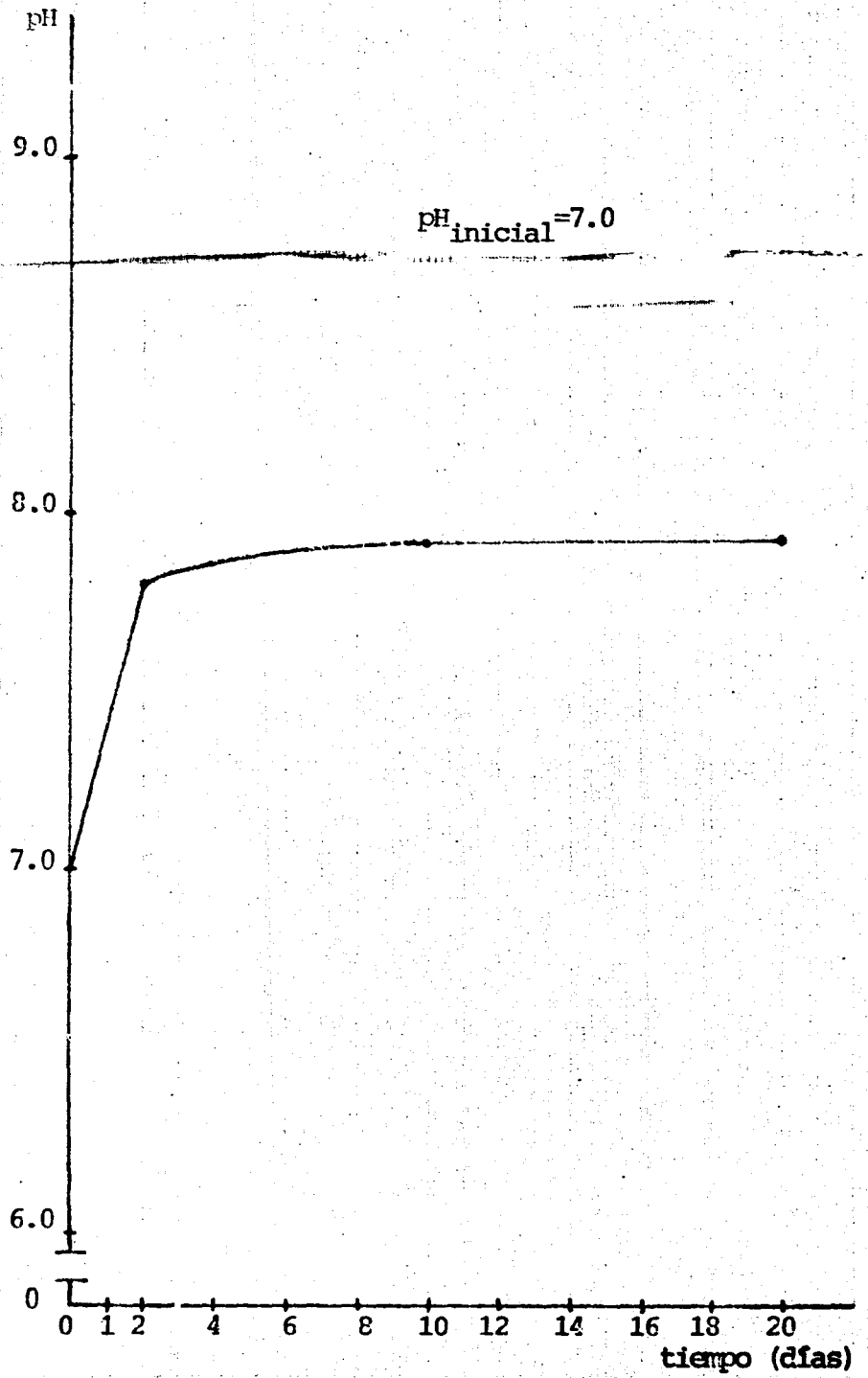
IRLDR PP S1 S2 S3 S4 S5 S6 FORT.LB .TITL F4INTG

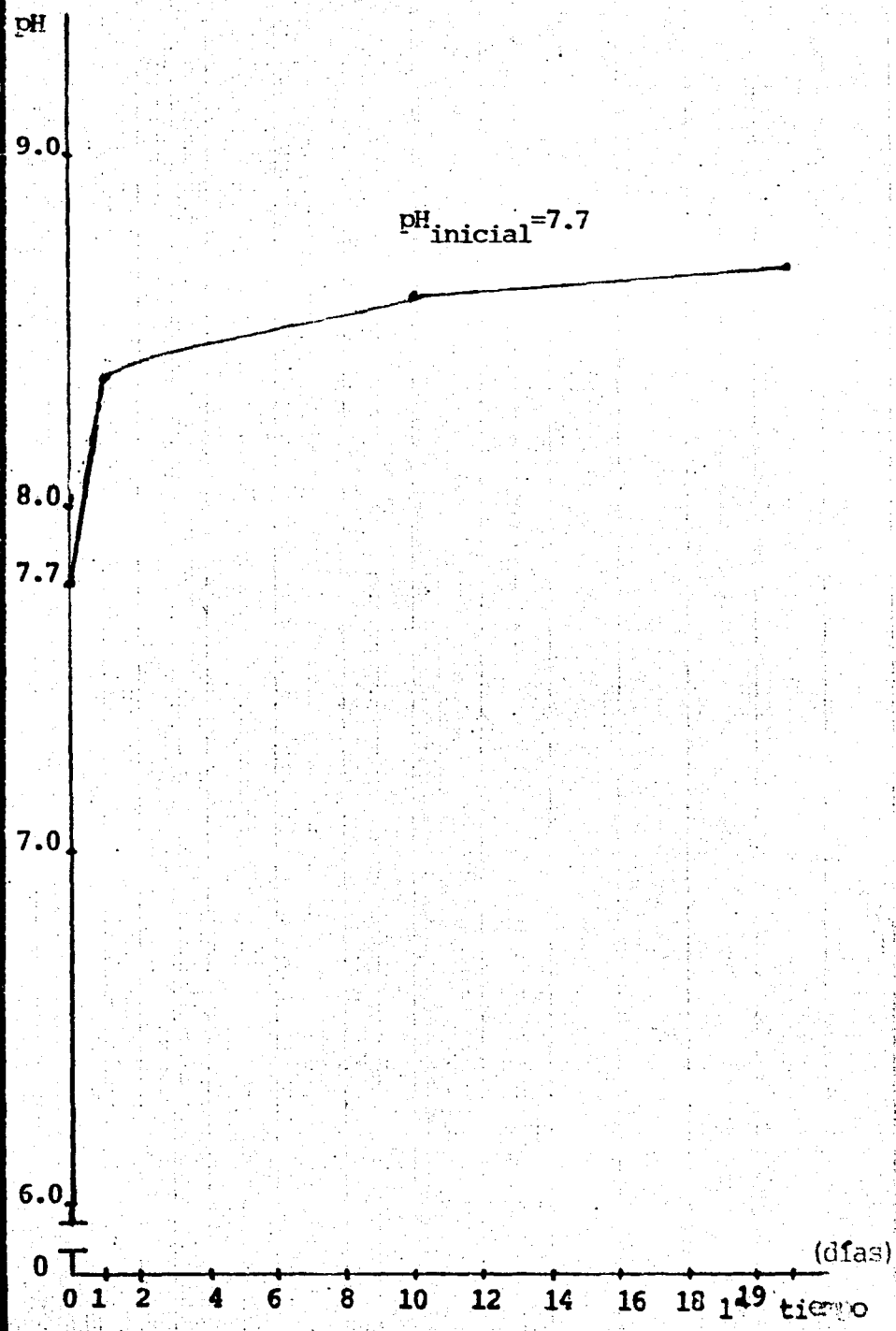
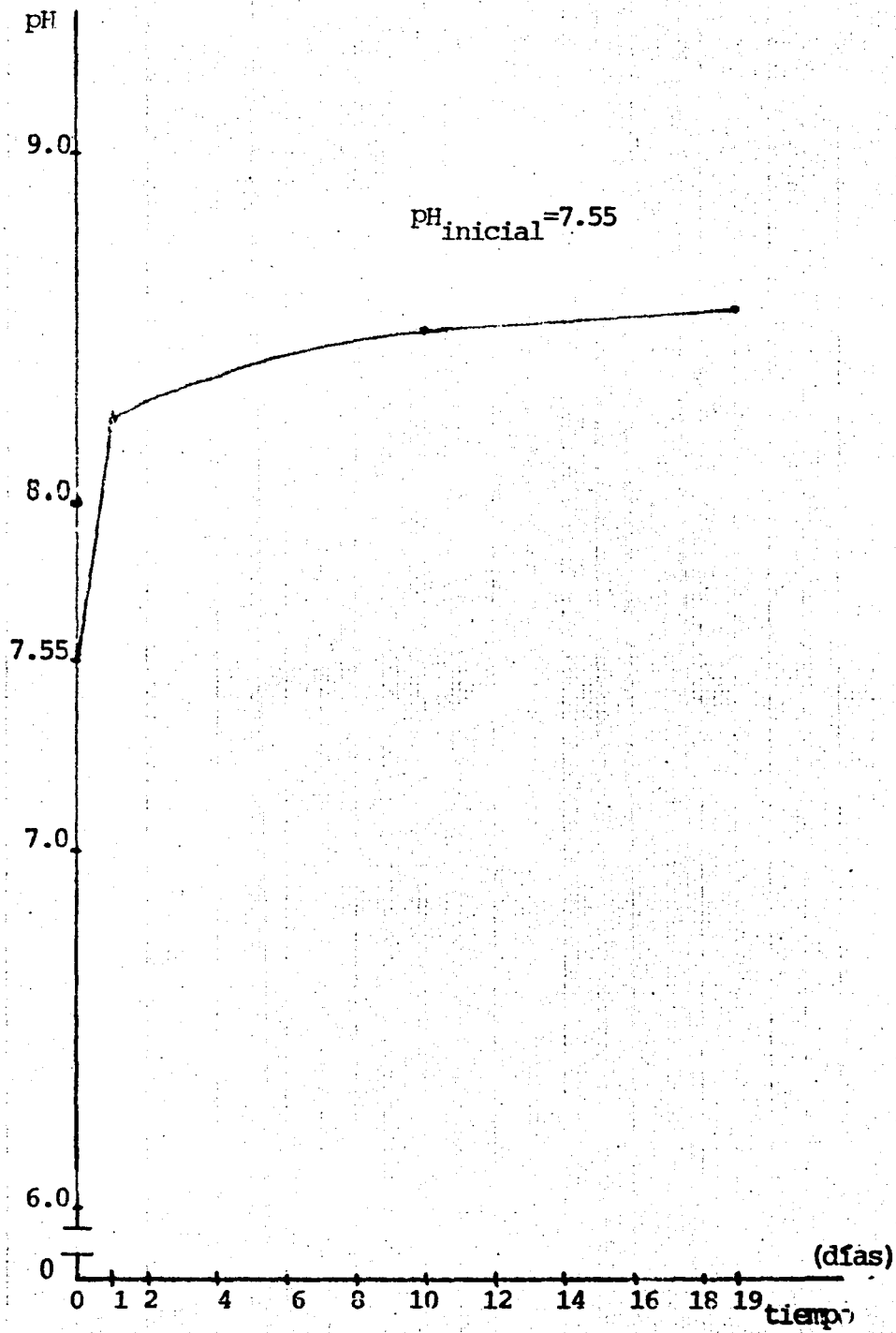
APENDICE NO. 3

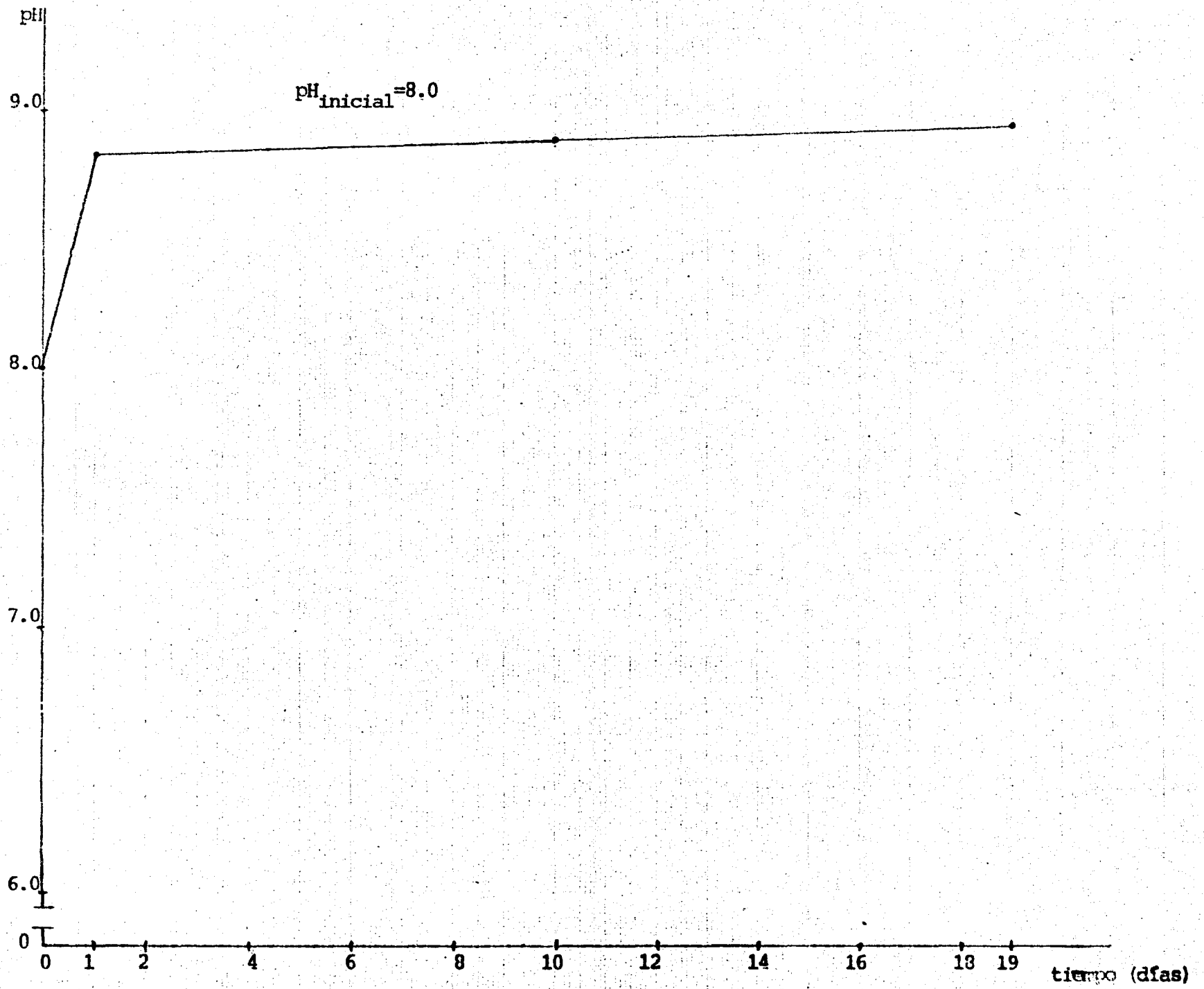
GRAFICAS DE LA TABLA NO. 5.1

VARIACION DEL pH DE UN GEL DURANTE LA SINEPESIS









7 BIBLIOGRAFIA GENERAL.

1. Henisch, H. K., Crystal Growth in Gels, The Pennsylvania State, University Press, 1970.
2. Dennis, J.; Henisch, H. K.; and Hanoka J.. J. Phys. - Chem. Solids. 26:493 (1965).
3. Brenner, W.; Blank, Z.; and Okomato, Y.. Nature. 212: 392 (1966).
4. Nickl, J., and Henisch, H. K.. J. Electrochem. Soc. - 116:1258 (1969).
5. Cotton, F. A., y Wilkinson, G., Química Inorgánica -- Avanzada, Editorial Limusa, México, 1975.
6. Mills, D. R.; Perrott, C. M.; and Fletcher, N. H.. -- Journal of Crystal Growth. 6:266 (1970).
7. O'Connor, J. J., and Armington, A. F.. Nature. 212:63 (1966).
8. Nickl, J.; Henisch, H. K.; and Halberstadt E. S. Nature. 216:574 (1967).
9. Hurd, C. B. Chem. Reviews. XXII,403 (1938).
10. Shaw, D. J., Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 2nd. edition, Butterworths, England, 1970.
11. Barrow, G. M., Physical Chemistry, 2nd. edition, International Student Edition, Japan, 1961.
12. Alexander, G. B. J. Amer. Chem. Soc. 75:5655 (1953).

13. Gruner, E., and Elod, J.; Z. anorg. allgem. Chem. 203: - 317 (1932).
14. Hurd C. B., and Marotta A. J. J. Amer. Chem. Soc. 62: - 2767 (1940).
15. Hurd, C. B., and Letteron, H. A. J. Phys. Chem. 36:604_ (1932).
16. Plank C. J. J. Colloid Science. 2:413 (1947).
17. Hurd, C. B. J. Phys. Chem. 40:21 (1936).
18. Hurd, C. B., and Griffeth, R. L. J. Phys. Chem. 29:1155 (1935).
19. Hurd, C. B. J. Phys. Chem. 36:2194 (1932).
20. Jost, W. Diffusion, Academic Press, London, 1960.
21. Bockris, J., and Reddy, A. K. N., Modern Electrochemis-
try, Volume 1, Plenum/Rosetta Edition, USA, 1970.
22. Frank, F. C. Proc. Roy. Soc. 201A:586 (1950).
23. Henisch, H. K.; Hanoka, J. I.; and Dennis, J. J. Elec--
trochem. Soc. 112:627 (1965).
24. Faust, J. W. Pennsylvania State University, personal co
mmunication (1968).
25. Dennis, J., and Henisch H. K. J. Electrochem. Soc. 114:
263 (1967).
26. Plank, C. J., and Drake L. C. J. Colloid Science. 2:399
(1947).
27. Smith, J. M. Chemical Engineering Kinetics, 2nd. edi---
tion, International Student Edition, Japan, 1970.
- 28, Kurihara, H., and Higuchi H. R. Bull Chem. Soc. Japan.-
35:1740 (1962).
29. Stonham, J. P., and Kragh, A. M. J. Photog. Science. --
14:97 (1966).
30. Courant, R., and Hilbert, D., Methods of Mathematical -
Physics, Vol. I and II, Interscience Publishers, New --
York, 1937.