

MINISTERIO DE EDUCACION DE LA NACION
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA CIUDAD EVA PERON

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA



**Coeficientes Aparentes de Transferencia de
Materia en Cinética Electroquímica**



Tesis presentada para optar al grado de Doctor en Química por
Ernesto Rodolfo de la Serna

*Trabajo realizado en el Laboratorio de Ensayo de Materiales e Investigaciones
Tecnológicas de la Provincia de Buenos Aires*



~~EVA PERON~~

• 1954 •

Padrino de tesis: Dr. JORGE J. RONCO

INTRODUCCION

Este trabajo no constituye sino una primera tentativa de aplicar los conceptos de transferencia de materia en sistemas heterogéneos ya estudiados en otros procesos, (evaporación, secado, etc.) al proceso de electrodo irreversible, considerando que éste como los antes citados, no son sino sistemas heterogéneos.

Así considerado el proceso de electrodo, pensamos que se hacía posible a la aplicación del concepto de película de difusión, ya muy conocidos por todos los que se dedican al campo de la tecnología.

Si hubiésemos conseguido en base al anterior concepto deducir coeficientes experimentales de transferencia, con su auxilio se podría intentar el cálculo de equipos en las operaciones de electroquímica.

Paralelamente al desarrollo de nuestro trabajo aparecieron estudios ya realizados en procesos discontinuos con electrolito estacionario y en procesos continuos a diferentes regímenes de circulación. Aunque todos ellos con un enfoque más científico y menos tecnológico que el que nosotros intentamos; ya que fueron realizados en condiciones de corriente límite y en presencia de suficiente cantidad de electrolito indiferente, para conducir el proceso de transferencia de materia, únicamente por difusión.

Nosotros intentaremos el estudio, en procesos discontinuos, a diferentes estados de agitación del electrolito, no limitándonos a las condiciones de corriente límite y sin recurrir al auxilio del electrolito soporte; es decir con un criterio más tecnológico.

Comenzaremos entonces para llegar al concepto de película de difusión por una revisión de los conceptos en que se basa el criterio de estado de movimiento de flúidos. Luego con una reseña de transferencia de materia en sistemas heterogéneos y ligado a él, el concepto de coeficiente de película. Como corolario de esta primera parte, sigue una correlación mediante análisis dimensional, del coeficiente de película y estado de agitación para llegar a una expresión general, la cual trataremos de aplicar luego a la transferencia de materia en el proceso electroquímico.

En lo que sería la segunda parte de este trabajo se considera el proceso de electrodo irreversible, propiamente dicho, y la aplicación

a él del concepto de película de difusión. A partir de él planearemos el cálculo del coeficiente aparente de película para el proceso electroquímico y lo trataremos de correlacionar con el de las distintas soluciones empleadas y los diferentes estados de agitación a que hemos sometido el electrolito.

A esto seguirá una somera relación de los detalles experimentales por nosotros seguidos; el detalle de los cálculos, las tablas confeccionadas, es decir todo lo indispensable para desembocar en el gráfico final, y de él, la expresión matemática de la correlación buscada.

Muchas dudas han surgido durante la realización de este trabajo que hemos incluido en el coeficiente aparente, por eso, como ya afirmamos, no se trata sino de un primer tanteo general. Los muchos problemas planteados esperamos, dentro de lo que está a nuestro alcance, tratar de solucionar en futuros estudios.

I - MOVIMIENTO DE FLUIDOS EN SISTEMAS DISCONTINUOS.

Consideremos el caso de un sistema fluido heterogéneo en estado de movimiento turbulento.

Se ha postulado (1-2) en lo que al movimiento se refiere, la existencia de tres zonas diferentes. La primera, sería la zona principal del fluido en estado de franca turbulencia; en esta región se realiza un mezclado desordenado de las masas de fluido.

Por efecto de la variación irregular de la velocidad del fluido en los diferentes puntos se realiza entre ellos una transferencia de momento en forma turbulenta.

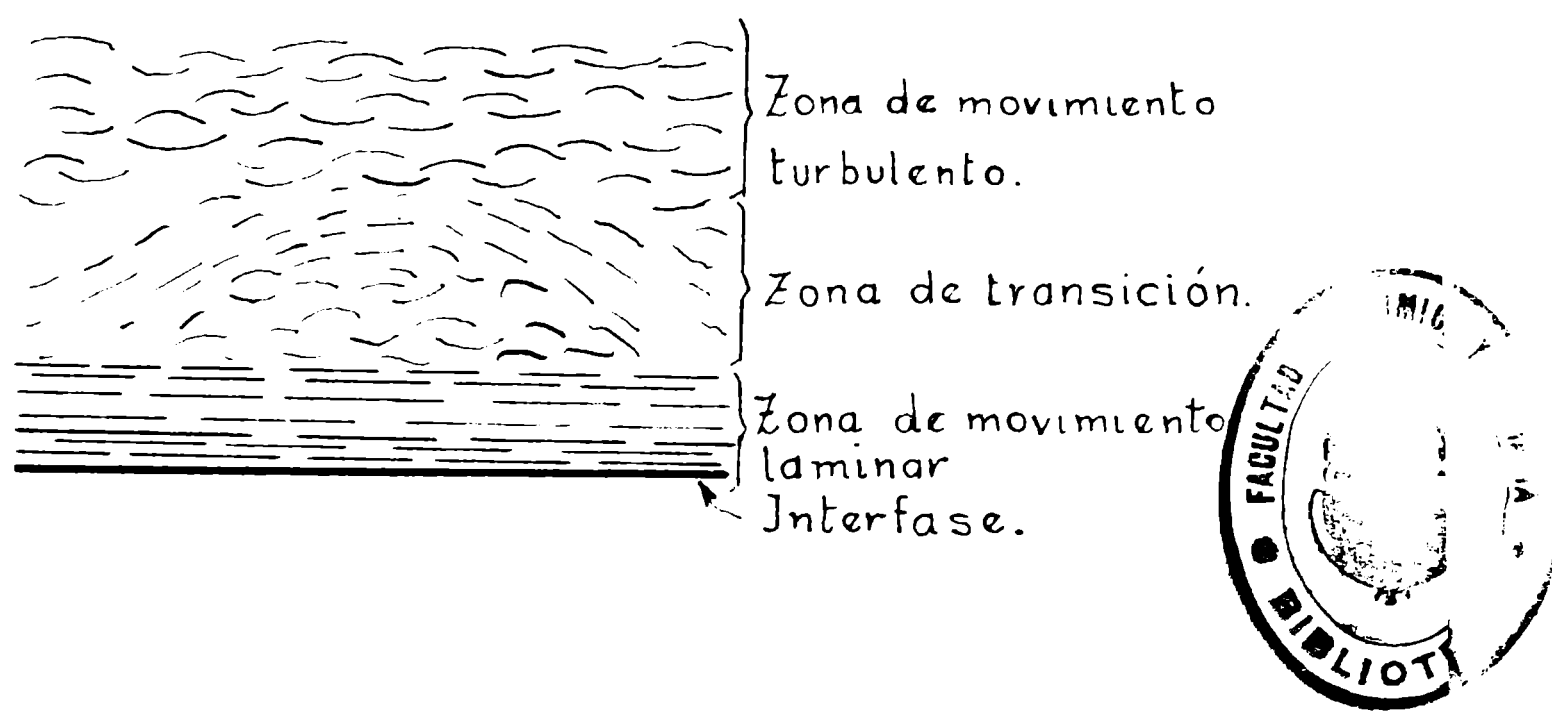


Fig. I

En la región adyacente a la pared donde existe una zona en la que predomina el movimiento laminar, la transferencia de momento entre las diferentes capas de fluido se lleva a cabo por un proceso lento cuya dirección es perpendicular a la dirección del movimiento.

Una tercera región, es lógicamente una zona intermedia donde coexistirán tanto la transferencia lenta como la que se realiza en forma turbulenta. Será entonces una zona de transición.

En la zona adyacente a la interfase el movimiento del fluido se realiza en forma laminar y (1-2) es en esta zona donde se establecen gradientes de ciertas propiedades. De manera que si estas propiedades son fuerzas impulsoras para las transferencias perpendiculares al plano de movimiento, esto indicaría que en la zona laminar se ofrecen resistencias a las transferencias.

En la zona de franca turbulencia, estos gradientes desaparecen, con lo cual tienden a eliminarse las resistencias a las transferencias.

Es por este motivo, que en la práctica, las operaciones tienden a realizarse en régimen turbulento. Cuando se trabaja en un sistema homogéneo, se consigue esto con una agitación adecuada si se trata de operación discontinua; o con un régimen de circulación por encima del Reynolds crítico, si es continua.

En sistemas heterogéneos, es difícil conseguir la anulación completa de las resistencias, aún trabajando en fuerte turbulencia, pues se localizan estas zonas adyacentes a la interfase. Quedan allí, zonas de movimiento laminar.

Como entre la zona de movimiento laminar y la de régimen turbulento no hay una separación definida, y, las resistencias sólo se producen en la primera; se define una película ideal de movimiento laminar, perfectamente delimitada de la región turbulenta, cuyo espesor, incluiría las resistencias de la zona laminar, y de la de transición.

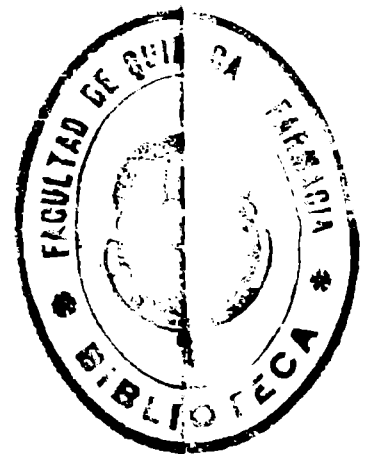
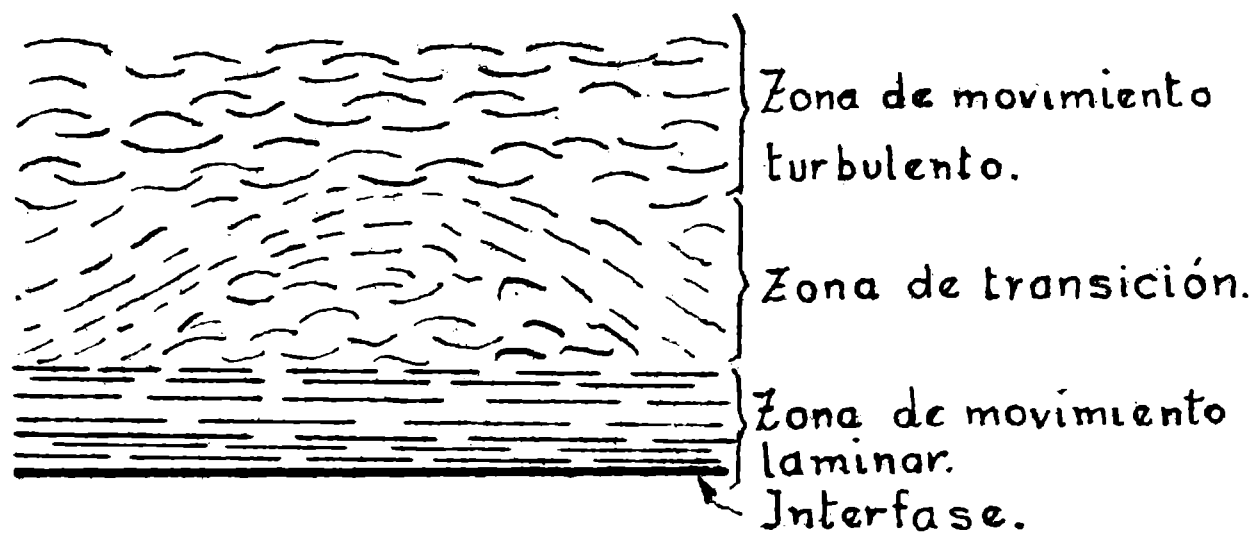


Fig.II

Al considerar una película ideal y no la real se producen diferencias que se incluyen en coeficientes experimentales; los que intervienen en las ecuaciones que utilizan este concepto de resistencia por intermedio de la película laminar.

El espesor de la película a través de la cual se producen -- los fenómenos de transferencia, está íntimamente relacionado con la ip

tensidad de la agitación o regimen de circulación. Es decir, que su espesor será función del estado de movimiento del fluido; cuando mayor sea este menor será el espesor de la película de movimiento laminar.

Nuestro próximo paso será entonces 1º) Llegar a definir el estado de agitación del sistema y 2º) Correlacionar el espesor de la película de movimiento laminar con los diferentes estados de agitación a que se someta el sistema.

Para conseguir el objeto que nos hemos propuesto, estudiaremos el problema con auxilio del análisis dimensional (3).

Comenzaremos con la clasificación de las variables que afectan el movimiento de un fluido, en tres categorías:

1) Variables lineales. Son las que delimitan la forma y dimensiones del sistema.

2) Las propiedades del fluido en agitación: ej: densidad, viscosidad.

3) Características cinéticas y dinámicas: Potencia consumida por el agitador, la velocidad de rotación del agitador, la fuerza de gravedad.

La velocidad de circulación de un fluido en operación discontinua, se puede considerar como función de la velocidad de rotación de la paleta del agitador $\delta \pi LN$, siendo L la longitud de esta y N el número de revoluciones por minuto de la misma. En síntesis la velocidad de circulación del fluido será proporcional a N, el número de revoluciones por minuto de una paleta de longitud definida.

La potencia P que consume el agitador se utiliza en producir el movimiento de la masa del fluido y en vencer la fuerza de gravedad.

Con estas bases interpretaremos el estado de movimiento del fluido siguiendo la técnica de Buckingham en el teorema π .

Este teorema afirma: que si una variable, en nuestro caso elegimos la potencia P consumida por el agitador, depende de un cierto número de variables independientes (siendo en el sistema que consideramos las que definían la forma de la cuba, las que daban las condiciones dinámicas y cinéticas, y las que expresaban las propiedades del fluido en agitación), tanto las variables independientes como las dependientes pueden expresarse en una relación tal como:

$$f(x_1, x_2, x_3, \dots, P) = 0 \tag{1}$$

Considerando que estas m variables puedan expresarse en términos de las tres dimensiones fundamentales M.L.T., toda la relación quedará expresada como función de $m-3$ términos, π , adimensionales.

Cada término π , es un producto independiente de algunas de las x , de $3 + 1$ en nuestro caso. Solamente una variable deberá cambiarse de término a término.

En resumen, si hay m variables físicas en un problema y 3 dimensiones fundamentales (longitud, masa y tiempo) las ecuaciones físicas pueden expresarse en forma de $(m-3)$ términos, π , adimensionales.

Estos términos adimensionales pueden ser resueltos de la siguiente manera: (4)

1) Seleccionando de entre la lista de variables un número de ellas igual al número de dimensiones fundamentales e incluyendo todas las dimensiones fundamentales.

2) Desarrollando las ecuaciones dimensionales combinando las variables seleccionadas en (1) con cada una de las otras en turno.

En nuestro caso es conveniente elegir una longitud, una velocidad y una densidad como tres de las cuatro variables y usar las restantes $m-3$ con el exponente 1, separadamente en los $m-3$ términos.

La ecuación queda así transformada en:

$$f(\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_{m-3}) = 0 \quad (2)$$

Usando como longitud característica, la longitud de la paleta del agitador, la velocidad de rotación de la misma y la densidad del fluido.

Resolveremos los términos π adimensionales; para ello comenzaremos haciendo una lista de las variables y sus dimensiones en el sistema (M.L.T.).

Variable	Símbolo	Dimensión
Energía disipada por unidad de tiempo $\frac{W}{\theta} = P$	P	M L ² T ⁻³
Velocidad del agitador.....	N	T ⁻¹
Longitud de la paleta.....	L	L
Altura del agitador.....	H ₁	L
Diámetro del recipiente.....	D	L
Densidad del fluido.....	ρ	M L ⁻³
Viscosidad.....	μ	M L ⁻¹ T ⁻¹
Aceleración de la gravedad..	g	L T ⁻²

Podríamos incluir algunas otras variables que definiesen la forma del recipiente y la posición del agitador dentro de él. Todas estas

tendrían como única dimensión una longitud, de modo que todas las agrupaciones dimensionales que las contengan tendrán una expresión similar.

De manera que sólo consideraremos 6 variables.

Tendremos así 6-3 = 3 agrupaciones π

$$\begin{aligned} \text{Para } \pi_1 &= L^{x_1} N^{y_1} \rho^{z_1} \mu \\ \pi_2 &= L^{x_2} N^{y_2} \rho^{z_2} p \\ \pi_3 &= L^{x_3} N^{y_3} \rho^{z_3} g \end{aligned}$$

$$\pi_1 = L^{x_1} (T^{-1})^{y_1} (ML^{-3})^{z_1} ML^{-1}T^{-1} = M^0 L^0 T^0$$

$$L) \quad x_1 - 3z_1 - 1 = 0$$

$$T) \quad -y_1 - 1 = 0$$

$$M) \quad z_1 + 1 = 0$$

Resolviendo encontramos

$$x_1 = -2$$

$$y_1 = -1$$

$$z_1 = -1$$

De manera que:

$$\pi_1 = L^{-2} N^{-1} \rho^{-1} \mu$$

$$\text{Su inversa o sea: } L^2 N \rho \mu^{-1} = Re$$

Es la expresión que se denomina número de Reynold's.

$$\text{Para } \pi_2 = L^{x_2} N^{y_2} \rho^{z_2} p$$

$$\pi_2 = L^{x_2} (T^{-1})^{y_2} (ML^{-3})^{z_2} (ML^2T^{-3}) = M^0 L^0 T^0$$

$$L) \quad x_2 - 3z_2 + 2 = 0$$

$$T) \quad -y_2 - 3 = 0$$

$$M) \quad z_2 + 1 = 0$$

Resolviendo encontramos

$$y_2 = -3$$

$$x_2 = -5$$

$$z = -1$$

$$\pi_2 = L^{-5} N^{-3} \rho^{-1} p = \frac{p}{L^5 N^3 \rho}$$

2 La agrupación $\frac{P}{L^5 N^3 \rho}$ se la denomina número de Potencia. N_p

$$\Pi_3 = L^{x_3} N^{y_3} \rho^{z_3} g$$

$$\Pi_3 = L^{x_3} (T^{-1})^{y_3} (ML^{-3})^{z_3} (LT^{-2}) = M^0 L^0 T^0$$

$$I) \quad x_3 - 3z_3 + 2 = 0 \quad x_3 = -1$$

$$T) \quad -y_3 - 2 = 0 \quad y_3 = -2$$

$$M) \quad z_3 = 0 \quad z_3 = 0$$

$$\Pi_3 = L^{-1} N^{-2} g = g L^{-1} N^{-2}$$

Su inversa $\frac{L N^2}{g}$ se denomina número de Froude Fr

$$\Pi_4 = L^{x_4} (T^{-1})^{y_4} (ML^{-3})^{z_4} L = M^0 L^0 T^0$$

$$I) \quad x_4 - 3z_4 + 1 = 0 \quad x_4 = -1$$

$$T) \quad -y_4 = 0 \quad y_4 = 0$$

$$M) \quad z_4 = 0 \quad z_4 = 0$$

$$\Pi_4 = L^{-1} D$$

Su inversa: $\frac{L}{D}$

Si considerásemos otras variables que definen la forma de la cuba de agitación y la posición del agitador dentro de él, así como el largo y el ancho de la paleta de agitación, etc., y sean estas variables H_1, H_2, H_3, H_4 obtendríamos agrupaciones adimensionales de la forma

$$\left(\frac{L}{H_1}\right), \left(\frac{L}{H_2}\right), \left(\frac{L}{H_3}\right), \left(\frac{L}{H_4}\right)$$

De esta manera la ecuación (2) se expresaría

$$f\left(\frac{L}{H_1}, \frac{L}{H_2}, \frac{L}{H_3}, \frac{L}{H_4}, \frac{L}{D}, Re, Fr, P\right) = 0$$

Considerando al número de Potencia variable dependiente por contener las características esenciales de la circulación, la ecuación anterior tomará la forma:

$$N_p = K (Re)^m (Fr)^n \left(\frac{L}{D}\right)^a \left(\frac{L}{H_1}\right)^b \left(\frac{L}{H_2}\right)^c \left(\frac{L}{H_3}\right)^d \quad (3)$$

Si todos los términos que se refieren a la geometría de la

cuba como a la posición y forma del agitador se mantienen fijos para una serie de experiencias, la ecuación (3) queda simplificada a:

$$N_p = K (Re)^n (Fr)^m$$

Para la delimitación (3) del movimiento del fluido en un tanque de mezclado, tendríamos que expresarlo según la velocidad, dirección y momento de cada uno de los puntos de la masa del fluido. Esto es imposible, por lo que, en los problemas hidráulicos e hidrodinámicos, se sigue otra técnica para expresar el régimen de agitación de un fluido.

En esta técnica se relacionan (18) las fuerzas que producen el movimiento. estas fuerzas aplicadas de la misma manera en recipientes dimensionalmente iguales producirán en puntos correspondientes el mismo estado de agitación.

Podríamos poner como ejemplo aclaratorio (4), la circulación de un fluido alrededor de un cuerpo tal como el A de la figura 3; y -- planteamos

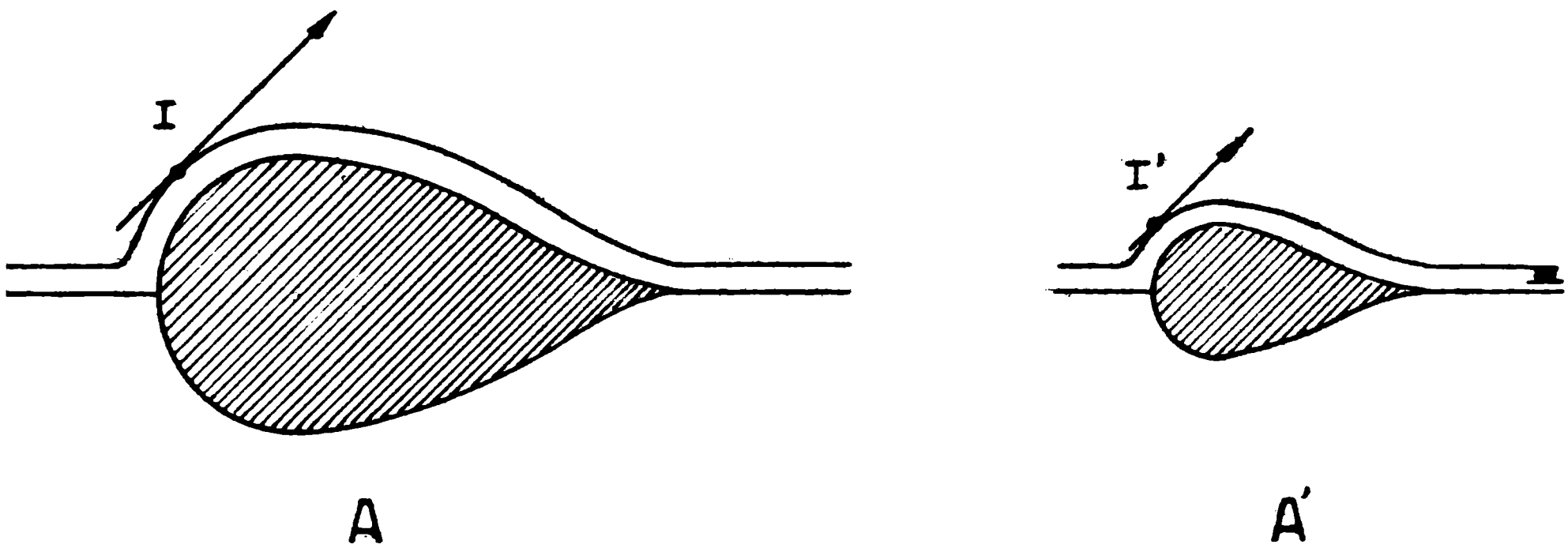


Figura III

el problema de averiguar bajo que condiciones la circulación del fluido que rodea al cuerpo A es mecánicamente igual a la que actúa sobre el -- cuerpo A'.

La circulación del fluido será similar, solamente si las formas de los dos cuerpos son similares. Pero esta es sólo condición necesaria, y no suficiente, ya que también debe cumplir la condición de similitud en cuanto al modelo de circulación.

Es decir, que para puntos correspondientes en los dos cuerpos, la dirección de la velocidad en ellos debe ser la misma. La dirección

de la velocidad, queda determinada completamente (4) por la relación de las fuerzas que actúan sobre una partícula de fluido en dicho punto.

En resumen, existirá similitud dinámica, cuando en los puntos correspondientes de los dos cuerpos la relación de las fuerzas sobre ellos actuante sea la misma. De esta manera se tendrán varias leyes de similitud que dependerán de las fuerzas actuantes, pudiendo ser estas: 1) fuerzas de inercia; 2) fuerzas viscosas; 3) fuerzas gravitacionales, etc.

Sea el caso de la circulación de un fluido a través de una cañería, donde la superficie libre de este no entra en consideración. (En recipientes cerrados las fuerzas gravitacionales están compensadas por las fuerzas de empuje). Aquí las fuerzas de inercia y las viscosas son las únicas que necesitan ser tomadas en cuenta.

Deduciremos el valor de ellas y luego expresaremos su relación.

Como ya conocemos, las fuerzas de inercia serán igual al producto de la masa por la aceleración o sea:

$$F_{inert} = \text{volumen} \times \text{densidad} \times \frac{\text{velocidad}}{\text{tiempo}}$$

es decir:

$$F_{inert} = \frac{L^3 \rho V}{t} = \frac{L^3 \rho V}{L/V} = L^2 \rho V^2$$

Donde V es una velocidad característica y L una longitud característica.

Las fuerzas viscosas o de fricción interna son proporcionales a μVL .

donde:

μ = viscosidad dinámica

V = velocidad de circulación del fluido

L = longitud característica en este caso longitud de la cañería.

Entonces la relación dimensional entre las fuerzas de inercia y las viscosas serían iguales a:

$$\frac{L^2 \rho V^2}{\mu VL} = \frac{\rho V L}{\mu} = \text{Número de Reynolds}$$

De esta manera la naturaleza de una circulación puede juzgarse por el valor del número de Reynolds. Para números de Reynolds bajos las fuerzas viscosas predominan, mientras que para valores elevados de éste son las fuerzas de inercia las que dominan.

En el primer caso la circulación será laminar; en el segundo turbulenta.

Para nuestro caso hemos tomado como velocidad característica la velocidad de la paleta del agitador (r.p.m.), y como longitud característica la longitud de la paleta del agitador. Hacemos esto pues hemos de trabajar en proceso discontinuo, a números de Reynolds variables, y en una cuba de dimensiones definidas.

Siendo la velocidad de la paleta del agitador igual a $\pi L.N.$, donde L es su longitud y N (r.p.m.); la velocidad V del fluido será proporcional a N y a L .

De modo que reemplazando el valor de V en la anterior expresión del número de Reynolds, por $L.N.$ tendremos:

$$Re = \frac{L^2 N \rho}{\mu}$$

que no es sino la expresión del número de Reynolds para procesos discontinuos.

que por otra parte no era sino uno de los números π , obtenidos mediante la técnica de Buckingham, al tratar de dar, mediante el empleo del análisis dimensional, un criterio para expresar el estado de movimiento de un fluido.

Pero solamente en el caso de circulación encerrada (cañerías, bombas, etc.), donde la superficie libre del fluido no se tenga en consideración, las dos únicas fuerzas actuantes serán las viscosas y las de inercia.

Las fuerzas de gravedad deberán tenerse en cuenta, siempre que las superficies libres jueguen un rol esencial. Y este será el caso presentado en nuestro ya que en él se ofrecerán superficies libres y la formación en esta de vórtices, Fig.IV.

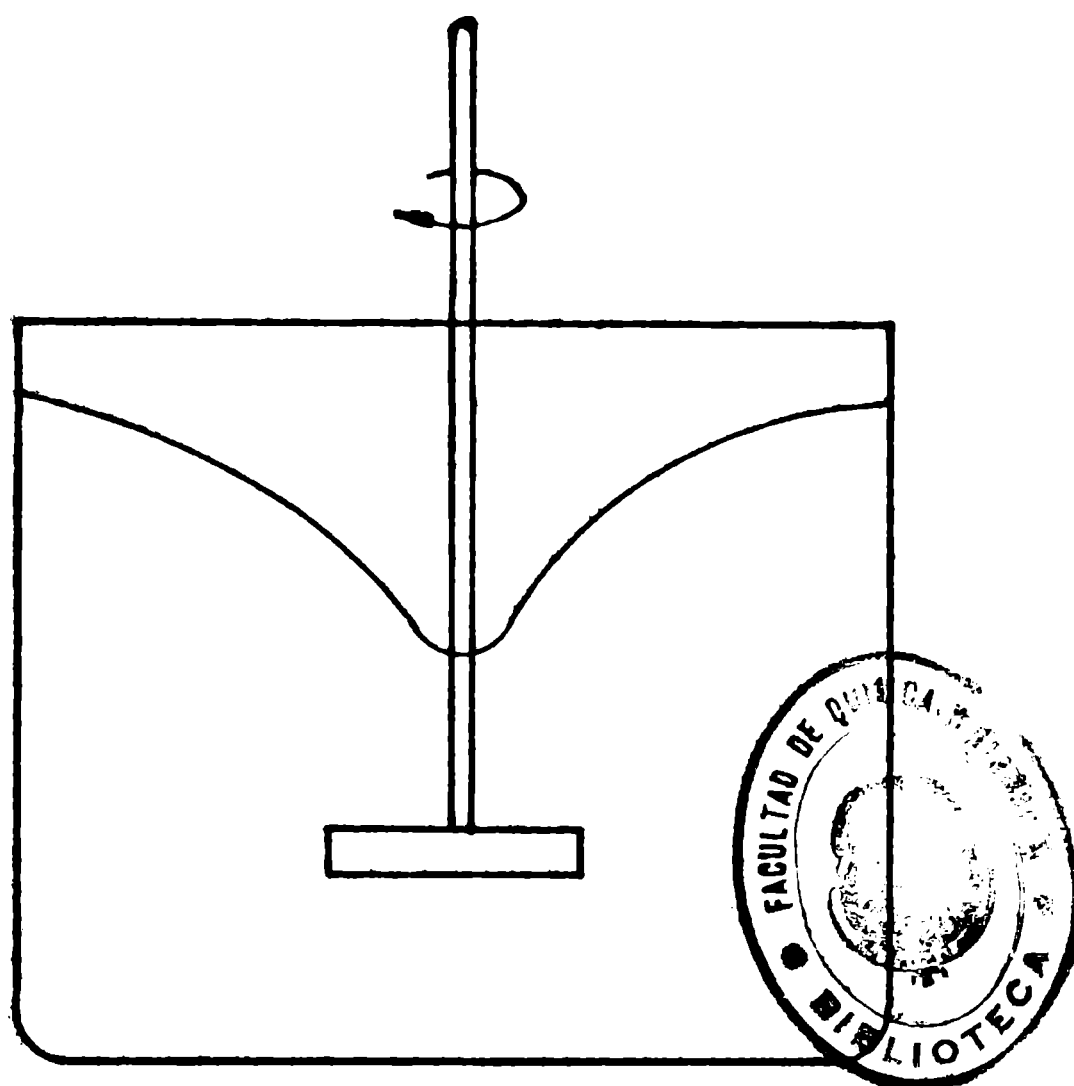


Figura IV.

Aquí las fuerzas de gravedad deben desempeñar un rol importante.

Por la rotación del fluido alrededor de un eje a una cierta velocidad angular, la superficie libre de este antes horizontal toma la forma de una parábola. En este caso la potencia del agitador debe vencer las fuerzas viscosas y las debidas a la acción de la gravedad.

En dos estados de agitación se reproducirá la forma de la superficie libre, si en puntos correspondientes, la relación entre las fuerzas de inercia y las de gravedad son las mismas.

La fuerza de gravedad para una partícula de fluido, es igual a la masa de la partícula por la aceleración de la gravedad g . La fuerza de gravedad, es entonces proporcional a $\rho l^3 g$, donde l es una longitud característica.

Es decir:

$$\frac{\text{Fuerzas de Inercia}}{\text{Fuerzas de Gravedad}} = \frac{l^2 \rho v^2}{\rho l^3 g} = \frac{v^2}{lg} = \text{no de Froude}$$

En nuestro caso la velocidad del fluido es proporcional a $L N$; donde L es la longitud de la paleta de agitación y N sus revoluciones por minuto. Reemplazando en la fórmula anterior tenemos:

$$\frac{L^2 N^2}{L \cdot g} = \frac{L N^2}{g} = Fr$$

Que no es sino otro de los números Π adimensionales llamado número de Froude.

Los otros términos adimensionales obtenidos mediante la técnica de Buckingham se refieren a las características geométricas de los recipientes de agitación y quedarían eliminados trabajando en sistemas dimensionalmente iguales o en un solo sistema de características geométricas definidas.

A la agrupación $\frac{P}{L^5 N^3 \rho}$ se la conoce con la denominación de número de potencia y contiene todas las características de la circulación. Se lo usará por este motivo como variable dependiente; de modo que como ya vimos la ecuación que relacione potencia, gravedad, velocidad del agitador, viscosidad y densidad del fluido, será de la forma:

$$N_{Po} = K (Re)^m (Fr)^n$$

Donde

$$N_{Po} = \frac{P}{N^3 L^5 \rho}$$

Cuando las fuerzas dominantes son las viscosas, no puede existir similitud cinemática de agitación en dos sistemas, si no tienen el mismo número de Reynolds.

La misma consideración tenemos que hacer, si las fuerzas dominantes son las de gravedad. En el caso de que ambas sean de tener en cuenta, que es el caso de nuestra agitación con vértice, debe existir constancia en los números de Reynolds y Froude para poder hablar de similitud en diferentes estados de agitación.

En el caso de una cuba o tanque de agitación con cortacorriente o "baffles", el número de Froude pierde influencia y la ecuación queda reducida a:

$$N_{Po} = K (Re)^m$$

Donde K y n son valores encontrados experimentalmente.

Hechas estas consideraciones sobre las manera de expresar el estado de agitación de un sistema, sobre la obtención, mediante análisis dimensional de agrupaciones adimensionadas que expresan la influencia de diferentes variables en este problema; y explicado el significado de cada una de estas agrupaciones, volveremos a nuestro primitivo problema.

Este era, el de relacionar el espesor de la película de fluido de movimiento laminar con el estado de agitación del sistema. Dado que trabajaremos en una cuba de dimensiones definidas, las condiciones de agitación quedarán perfectamente determinadas por los valores de los números de Reynolds y Froude.

Aplicaremos la técnica de Buckingham al estudio de la relación del espesor de la película en función del estado de agitación, es decir, lo mismo que hicimos anteriormente al relacionar la potencia consumida por el agitador, con el estado de movimiento por él producido.

Comenzaremos haciendo la lista de variables que intervendrán en nuestro problema:

Variable	Símbolo	Dimensiones de la variable
Espesor de la película.....	B	L
Longitud de la paleta.....	L	L
Revoluciones por minuto.....	N	T^{-1}
Densidad de la solución.....	ρ	$M L^{-3}$
Viscosidad de la solución.....	μ	$M L^{-1} T^{-1}$
Nivel de la solución	d	L
Longitud de la cuba.	H	L
Aceleración de la gravedad.....	g	$L T^{-2}$

En nuestro caso es conveniente elegir la velocidad (r.p.m.), una longitud (que sería el espesor de la película), y la densidad del fluido como tres de las cuatro variables de cada término y usar las reglas 8-3 con el exponente 1 en los 8-3 términos.

Es decir que tendríamos los siguientes Π términos:

- $\Pi_1) L^{x_1} N^{y_1} \rho^{z_1} \mu$
- $\Pi_2) L^{x_2} N^{y_2} \rho^{z_2} q$
- $\Pi_3) L^{x_3} N^{y_3} \rho^{z_3} \beta_2$
- $\Pi_4) L^{x_4} N^{y_4} \rho^{z_4} a$
- $\Pi_5) L^{x_5} N^{y_5} \rho^{z_5} H$

Resolviendo los exponentes x_1, y_1, z_1 , tenemos considerando las dimensiones de las cuatro variables en cada uno de los términos .

$$\text{Para } \Pi_1: L^{x_1} (T^{-1})^{y_1} (ML^{-3})^{z_1} (ML^{-1}T^{-1}) = L^0 T^0 M^0$$

Para la longitud:

$$L) x_1 - 3z_1 - 1 = 0$$

Para el tiempo:

$$T) -y_1 - 1 = 0$$

Para la masa:

$$M) z_1 + 1 = 0$$

Resolviendo el sistema:

$$x_1 = -2$$

$$y_1 = -1$$

$$z_1 = -1$$

De modo que la agrupación adimensionalada Π_1 estará constituida así:

$$\Pi_1 = \frac{\mu}{L^2 N \rho}$$

Su inversa:

$$\Pi_1 = \frac{L^2 N \rho}{\mu} = NR_e$$

que no es otra cosa que la agrupación denominada número de Reynolds.

$$\text{Para } \Pi_2: L^{x_2} (T^{-1})^{y_2} (ML^{-3})^{z_2} \cdot LT^{-2} = L^0 T^0 M^0$$

Donde:

$$L) x_2 - 3z_2 + 1 = 0$$

$$T) -y_2 - 2 = 0$$

$$M) z_2 = 0$$

Resolviendo el sistema:

$$x_2 = -1$$

$$y_2 = -2$$

$$z_2 = 0$$

Tenemos:

$$\pi_2 = \frac{\xi}{LN^2}$$

Su inversa:

$$\pi_2 = \frac{LN^2}{\xi} = Fr$$

Expresión del llamado número de Froude.

$$\text{Para } \pi_3 = L^{x_3} (T^{-1})^{y_3} (ML^{-3})^{z_3} L = L^0 M^0 T^0$$

Donde:

$$L) \cdot x_3 - 3z_3 + 1 = 0$$

$$T) - y_3 = 0$$

$$M) z_3 = 0$$

Resolviendo el sistema:

$$x_3 = -1$$

$$y_3 = 0$$

$$z_3 = 0$$

Tenemos:

$$\pi_3 = \frac{B_L}{L}$$

Su inversa:

$$\pi_3 = \frac{L}{B_L}$$

Expresiones similares a π_3 tendríamos cuando hacemos intervenir nivel del fluido en la cusa, dimensiones de la misma, etc., es decir variables cuya única dimensión es una longitud.

Todos los π términos quedarían relacionados en la expresión

$$\int (\pi_1 \cdot \pi_2 \cdot \pi_3 \dots \pi_{m-3}) = 0$$

Considerando al término π , $(\frac{L}{B_L})$ donde está incluido el espesor de la película laminar, como variable dependiente, éste quedaría expresado como el producto de otros términos π .

Es decir:

$$\frac{L}{B_L} = K \left(\frac{L^2 N \rho}{\mu} \right)^a \left(\frac{LN^2}{g} \right)^b \left(\frac{L}{d} \right)^c \left(\frac{L}{H} \right)^d$$

Donde K, a, b, c, d son valores que se encontrarán experimentalmente. Trabajando en cubas dimensionalmente iguales, o, como en nuestro caso en una sola cuba, quedarían eliminados los términos Γ que a ellas se refieren de manera que la expresión anterior se reduciría a:

$$\frac{BL}{L} = K \left(\frac{L^2 N \rho}{\mu} \right)^a \left(\frac{LN^2}{g} \right)^b$$

Luego llevaríamos a gráficos logarítmicos.

Como ejemplo podríamos poner los gráficos extraídos del trabajo de A. Nixon y S. Baum sobre Agitación (Industrial and Engineering Chemistry Vol.34 No 1, pág.120).

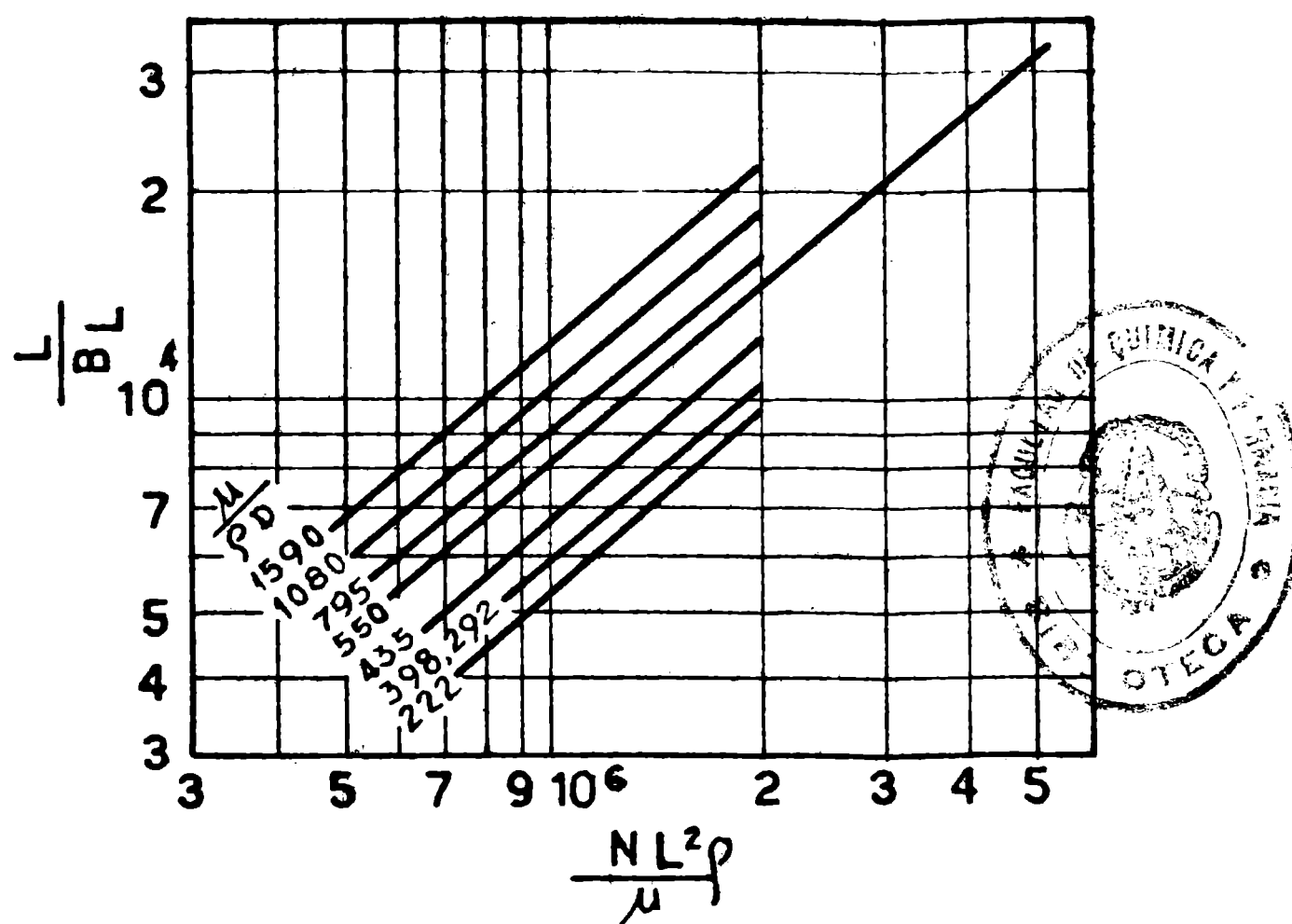


Gráfico 1

Se obtenían varias curvas, cada una correspondiente a una solución con diferentes propiedades (Gráfico 1). Para correlacionarlas en una sola curva, deberíamos hacer intervenir el número de Shmidt que relaciona densidad, viscosidad y coeficiente de difusión. Observamos esto en el Gráfico 2 del mismo trabajo.

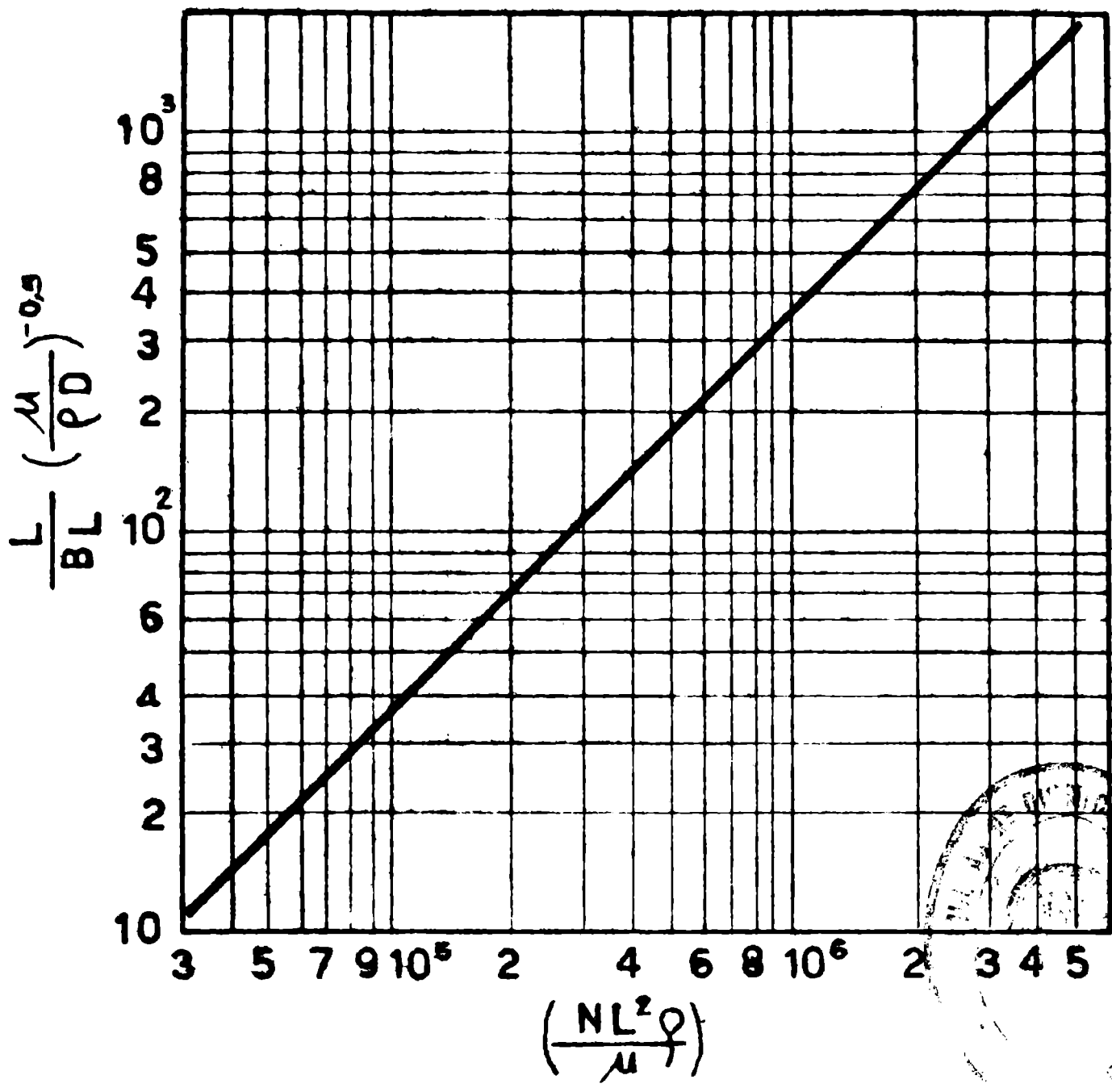


Gráfico 2

En estos gráficos no se ha tenido en cuenta la influencia del número de Froude por que se realizaron los trabajos en cubas con cortacorrientes.

II - TRANSFERENCIA DE MATERIA

Consideremos el caso de una mezcla donde en cada punto del sistema exista diferencias en la composición.

Se produce naturalmente una transferencia de materia hasta conseguir la uniformidad en la composición de todos los puntos de la mezcla.

Cuando esta transferencia de materia se produce solamente por el movimiento molecular del soluto a través del solvente, estamos en presencia de la difusión molecular. Cuando acompañando al movimiento del soluto, hay desplazamiento de la masa del solvente estaremos en el caso de la convección.

La convección será libre, si el desplazamiento del soluto y el solvente es causado solamente por la acción de la gravedad sobre las porciones de solución con diferentes densidades. Diferencias de densidades, que invariablemente acompañan a la diferencia de composición en los puntos del sistema, y a las diferencias de temperatura entre los mismos. Si el movimiento del sistema es causado ya no por la convección natural, sino mediante la agitación mecánica del mismo, estaremos en el caso de la convección forzada.

Resumiendo, cuando el fluido es estacionario o en movimiento laminar, es decir que su dirección esté en ángulo recto con la dirección de transferencia, esta se produce solamente por difusión molecular y su velocidad se calcula mediante la ley de Fick.

En el caso de convección forzada, cuando el movimiento es turbulento, la velocidad de transferencia no se puede calcular por métodos similares al caso anterior pues se desconocen las leyes que gobiernan la transferencia de materia a este régimen de agitación.

La difusión será sintetizando, la transferencia de materia que se produce por la acción de una fuerza impulsora que es la diferencia de concentración entre los puntos del sistema. La dirección de la difusión será desde los puntos de más alta hacia los de más baja concentración.

Si la difusión tiene solamente una dirección, será difusión lineal o simple.

Consideremos un cilindro ideal donde se esté realizando la

difusión (Figura V).

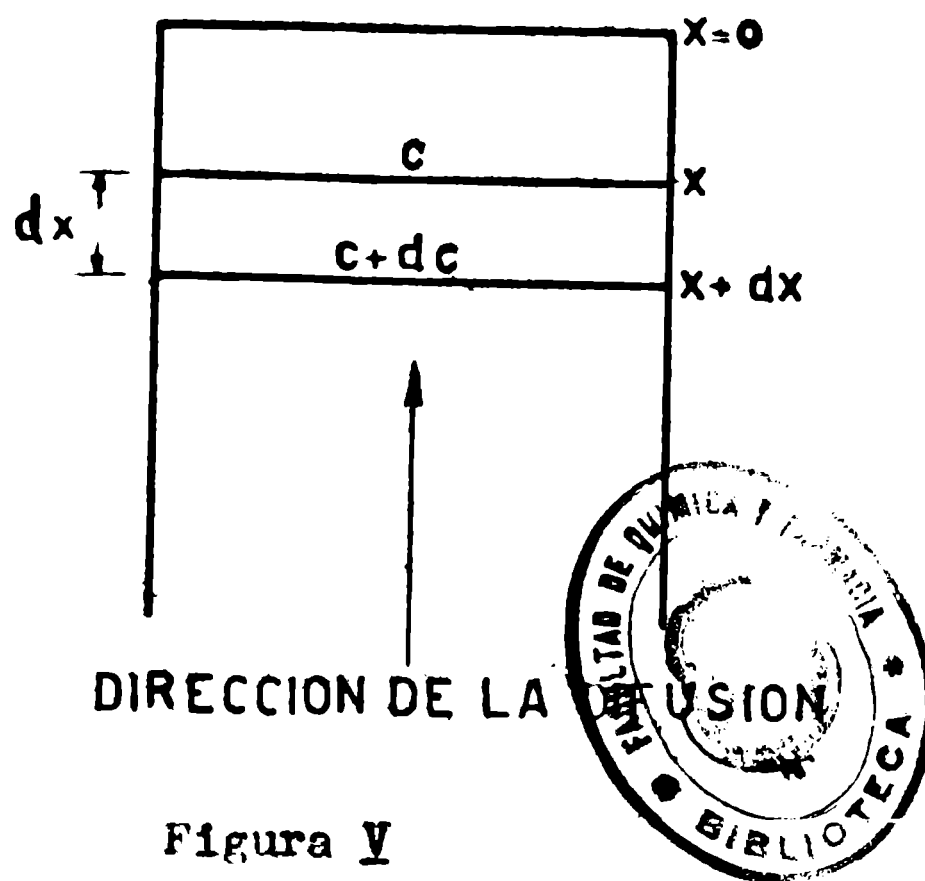


Figura V

La cantidad de soluto que atraviesa la sección del plano de área A en un intervalo de tiempo infinitesimal y bajo la acción de un gradiente de concentración infinitesimal está expresado por la relación:

$$dM = -DA \frac{\partial c}{\partial x} d\theta$$

Expresión de la ley de Fick.

Donde:

D = coeficiente de difusión

A = área a través de la cual ésta se realiza

c = concentración

x = distancia en la dirección de la difusión

θ = tiempo durante el cual se realiza

M = cantidad de soluto difundido

El coeficiente de difusión está afectado de signo negativo pues la difusión se realiza de la zona de más alta concentración hacia la de más baja.

Para el caso de una transferencia finita por integración de la expresión anterior se llega a:

$$\frac{M}{\theta} = -DA \frac{\partial c}{\partial x}$$

Donde:

M = cantidad de soluto difundido en el tiempo θ , gr

θ = tiempo de difusión seg

D = coeficiente de difusión $\text{cm}^2 \text{seg}^{-1}$

ϵ = valor de la fuerza impulsora gr/cm^3

x = distancia de la dirección de la difusión en

Debido a que el coeficiente de difusión es función de la fuerza impulsora o diferencia de concentración y ésta va variando con el tiempo, para una difusión llevada a cabo durante un tiempo finito, θ , debemos considerar un coeficiente de difusión medio D_m correspondiente a una fuerza impulsora media ΔC_1 .

$$\frac{M}{\theta} = - D_m A \frac{\Delta C_1}{\Delta x}$$

De modo que si el sistema es estático o en movimiento laminar, se ofrecen resistencias a la transferencia causadas por el gradiente de concentración. Cuando el régimen es turbulento estos gradientes desaparecen y es el motivo por el cual las operaciones tienden a realizarse en este régimen.

Si el sistema es homogéneo esto se consigue por agitación o adecuado régimen de circulación. Pero cuando hay interfases, es decir que el sistema es heterogéneo, no se llega nunca a la eliminación completa de las resistencias, puesto que éstas se localizan en las interfases.

Sea por ejemplo el caso de la disolución de un sólido en un solvente y el sistema esté sometido a régimen de agitación turbulenta.

Los gradientes de concentración a diferentes distancias de la interfase sólido-líquido no son conocidos, entonces es conveniente considerar una diferencia total de concentración $(C_1 - C_3)$, donde C_1 es la concentración en la interfase y C_3 la concentración en el seno de la solución. La concentración C_1 se considera para este propósito, como la concentración en el solvente que está en equilibrio con el sólido. La concentración C_3 se toma como el promedio de la concentración en la solución.

Por desconocimiento del aporte de vida a la difusión molecular, a través de la película de fluido en movimiento laminar y a la difusión turbulenta, en el resto de la solución, el primero junto con el espesor de la película son agrupados en forma de un coeficiente k_1 definido por la ecuación: (5)

$$M = k_1 A (C_1 - C_3)$$

Aunque de importancia teórica limitada, este concepto de transferencia de materia ha probado tener gran utilidad en el campo de la tecnología.

Desde el momento, que la difusión turbulenta es mucho mayor que la molecular, la resistencia principal al proceso de transferencia, yace en la región adyacente a la superficie del sólido o interfase.

Este hecho conduce al concepto de coeficiente de película, la cual ha sido concebida como una película de fluido estacionario o en movimiento laminar adyacente a la superficie del sólido, que representaría la resistencia total a la difusión.

En rigor la mayor parte de la resistencia está localizada en la interfase, pero la resistencia debida a la difusión turbulenta no es una fracción insignificante del total.

Según el concepto de película, la velocidad total de transferencia será proporcional al coeficiente de difusión o sea que:

$$M = \frac{D A}{\delta} (C_1 - C_2)$$

Donde:

M = cantidad de soluto difundida

A = área a través de la cual se realiza la difusión

δ = espesor de la película de difusión

$(C_1 - C_2)$ = fuerza impulsora del proceso de difusión

De modo que:

$$k_1 = \frac{D}{\delta}$$

El espesor δ de la película representa, el de una película de fluido estacionario, que ofrecería la misma resistencia a la difusión molecular, que la debida al proceso combinado de difusión turbulenta y laminar.

Las dimensiones de k_1 serán considerando la expresión anterior $\text{g seg}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Es conveniente para el estudio dimensional posterior usar como unidad de fuerza impulsora g/g en lugar de g/cm^3 .

$$\frac{M}{\theta} = k_1 A \Delta c$$

o sea que:

$$k_1 = \frac{M}{\theta A \Delta c} \left(\frac{\text{g}}{\text{seg cm}^2 \text{ g/g}} \right) \left(\frac{M}{T L^2} \right) \text{ (en sistema M.L.T.)}$$

Lógicamente cuando más severo es el estado de agitación del sistema menor será el espesor de ésta película de fluido laminar, y en consecuencia menor será la resistencia a la transferencia. De esta manera el coeficiente de película k_1 anteriormente definido será función del estado de agitación del sistema, es decir de los anteriormente citados números de Reynolds y Froude.

Nuestro próximo paso será, en consecuencia buscar la correlación del coeficiente de transferencia k_1 con el estado de agitación del sistema por medio del análisis dimensional.

Las variables de nuestro problema serán:

Variables	Símbolo	Dimensión
Longitud de la paleta de agitación	L	L
Velocidad del agitador en (r.p.m.)	N	T ⁻¹
Coeficiente de transferencia	k_1	M T ⁻¹ L ⁻²
Coeficiente de difusión	D	M L ⁻¹ T ⁻¹
Densidad de la solución	ρ	M L ⁻³
Viscosidad cinemática de la solución	ν	L ² T ⁻¹

Hacemos intervenir la variable viscosidad cinemática definida por la relación entre la viscosidad dinámica y la densidad del fluido. En la introducción de esta variable, en lugar de la viscosidad dinámica, encontramos un artificio para obtener en la correlación las agrupaciones adimensionales de Sherwood, Schmidt, y Reynolds conjuntamente.

Las variables que se refieren a la geometría de la cuba de agitación quedan eliminadas al hacer todas las mediciones usando una de dimensiones definidas.

Las variables que mantendremos fijas serán: longitud de la paleta, coeficiente de difusión y viscosidad cinemática.

De manera que Π_1 será igual a:

$$\Pi_1 = L^{x_1} D^{y_1} \nu^{z_1} N = L^{x_1} (ML^{-1}T^{-1}) (L^2T^{-1})^{z_1} T^{-1} = M^0 L^0 T^0$$

$$L) x_1 - y_1 + 2z_1 = 0$$

$$T) - y_1 - z_1 - 1 = 0$$

$$M) y_1 = 0$$

Resolviendo el sistema:

$$y_1 = 0$$

$$z_1 = -1$$

$$x_1 = 2$$

De modo que:

$$\Pi_1 = \frac{L^2 N}{\nu}$$

pero como $\nu = \frac{\mu}{\rho}$

$$\Pi_1 = \frac{L^2 \rho N}{\mu} = Re \text{ (número de Reynolds)}$$

$$\Pi_2 = L^{x_2} D^{y_2} \nu^{z_2} k_1 = L^{x_2} (M L^{-1} T^{-1})^{y_2} (L^2 T^{-1})^{z_2} (M L^{-2} T^{-1})$$

$$= M^0 L^0 T^0$$

$$L) x_2 - y_2 + 2z_2 - 2 = 0$$

$$T) -y_2 - z_2 - 1 = 0$$

$$M) y_2 + 1 = 0$$

resolviendo el sistema encontramos:

$$y_2 = -1$$

$$x_2 = 1$$

$$z_2 = 0$$

De modo que:

$$\Pi_2 = \frac{(L k_1)}{D}$$

Esta última es una agrupación adimensional recientemente denominada número de Sherwood (17) que es la relación entre la transferencia turbulenta de materia y la transferencia por difusión molecular.

$$\text{Para } \Pi_3 = L^{x_3} D^{y_3} \nu^{z_3} \rho =$$

$$= L^{x_3} (M L^{-1} T^{-1})^{y_3} (L^2 T^{-1})^{z_3} (M L^{-3}) = M^0 L^0 T^0$$

$$L) x_3 - y_3 + 2z_3 - 3 = 0$$

$$T) -y_3 - z_3 = 0$$

$$M) y_3 + 1 = 0$$

resolviendo el sistema encontramos:

$$x_3 = 0$$

$$y_3 = -1$$

$$z_3 = 1$$

De modo que:

$$\Pi_3 = \frac{\nu}{D} \text{ pero } \nu = \frac{\mu}{\rho}$$

Entonces:

$$\Pi_3 = \frac{\mu}{D \rho}$$

Agrupación adimensional llamada número de Schmidt que expresa la relación entre la transferencia de momento y la transferencia de materia por difusión.

Con estas agrupaciones adimensionales podemos escribir:

$$f(\pi_1, \pi_2, \pi_3) = 0$$

De donde:

$$\pi_2 = K (\pi_1, \pi_3)$$

Elegimos como variable dependiente π_2 que contiene el coeficiente de transferencia, reemplazándolo por sus valores tenemos:

$$\frac{L k_1}{D} = K \left(\frac{L^2 N \rho}{\mu} \right)^a \left(\frac{\mu}{D \rho} \right)^b$$

Siendo los valores numéricos de K, a y b determinados en forma experimental.

Ecuación que correlaciona coeficiente de transferencia o coeficiente de película con el estado de agitación del sistema expresado por el número de Reynolds.

Para nuestro caso agitación con vórtices, debemos corregir el número de Reynolds correlacionándolo con los valores correspondientes del número de Froude para ese mismo estado de agitación.

El número de Schmidt nos servirá para correlacionar soluciones de diferentes propiedades. Es decir que de varias curvas, cada una correspondiente a una solución, obtener una sola curva común para todas ellas.

Nuestra ecuación final sería:

$$\left(\frac{L k_1}{D} \right) \left(\frac{\mu}{D \rho} \right)^a = K \left(\frac{L^2 N \rho}{\mu} \right)^a \left(\frac{L N^2}{g} \right)^b$$

III - PROCESO DE ELECTRODO IRREVERSIBLE

Considerando que el proceso de electrodo no es sino una transferencia de materia que se produce bajo una fuerza impulsora, potencial eléctrica en el caso de la migración y, o diferencia de concentración en el caso de la difusión y proceso combinado, debemos nosotros estudiar ahora con cierto detenimiento el proceso de electrodo irreversible.

Sea el caso común de la deposición de un metal sobre la superficie de un electrodo.

La reacción de electrodo requiere dos etapas (10):

- 1º) El movimiento de los iones desde la solución a la interfase o superficie del electrodo.
- 2º) Los cambios físicos y químicos que tienen lugar en dicha superficie.

Cuando la primera etapa es un proceso lento ésta es entonces la que regula su velocidad, como resultado de ello se producen una serie de condiciones que se conocen con el nombre de sobrepotencial por concentración.

Si la concentración del ión reactante se mantiene sensiblemente constante en la solución, se puede alcanzar un estado de régimen en el cual la velocidad de transferencia desde la solución al electrodo es igual a la velocidad a la cual el ión es depositado sobre el mismo.

Estos cambios de concentración afectan al potencial de electrodo.

El sobrepotencial de un electrodo se define como la diferencia de potencial entre este electrodo y uno similar sin polarizar y reversible en la misma solución.

En la práctica este electrodo de referencia se sitúa fuera de la región afectada por los cambios de concentración. La medida de la diferencia de potencial entre los dos electrodos, es decir la medida del sobrepotencial puede de esta manera incluir un término debido a la diferencia de concentración.

Las causas principales de irreversibilidad (10) en las reacciones de electrodo son:

- 1º) Cambios de concentración, recién considerados, darán lugar a la polarización por concentración o sobrepotencial por concentración.
- 2º) Si el electrodo tiene gran energía de activación, tendríamos un sobrepotencial de diferente tipo, sobrepotencial de activación, ejemplos del cual lo serían el sobrepotencial de O_2 e H_2 .

3º) Si el electrolito cerca del electrodo, tiene una gran resistencia, el pasaje de corriente producirá una diferencia de potencial que obedecería a la ley de Ohm, sería el sobrepotencial de resistencia.

Una vez alcanzado el estado de régimen en un proceso de electrodo y en ausencia de gradientes considerables de temperatura y en caso que no exista agitación externa, sólo la que resulta de las fuerzas gravitacionales, los mecanismos de transferencia serán:

- 1º) Migración: que es la transferencia de materia hacia el electrodo bajo la influencia del campo eléctrico.
- 2º) Convección: que es la transferencia de materia causada por las corrientes de convección debidas a la diferencia de densidad entre una y otra parte de la solución. La transferencia por convección puede hacerse infinita por agitación mecánica de la solución.
- 3º) Difusión: que es la transferencia de materia causada por la fuerza impulsora, diferencia de concentración. En este caso sería causada por la diferencia de concentración que existe entre la interfase y el seno de la solución.

La cantidad de materia transportada por migración depende de:

- a) Si el reactante no es un ión (ejemplo cloro disuelto) no hay transporte por migración.
- b) Si el reactante es ionizado, pero la solución contiene exceso de algún electrolito extraño que no toma parte en la reacción, en este caso el transporte de la sustancia reactante por migración se considera despreciable.
- c) Si la solución tiene solamente dos especies de iones. En este caso el número de transporte es independiente de la concentración.

La velocidad total de transferencia de un componente en un punto dentro del seno de la solución, por unidad de área, perpendicular a la dirección de la transferencia, puede ser expresada por la ecuación

(4):

$$N_t = N_m + N_d + N_c$$

Donde:

N_t = velocidad total de transferencia g.iones o g.moles/cm² seg.

N_m = velocidad de transferencia por migración g.iones o g.moles/cm² seg.

N_d = velocidad de transferencia por difusión g.iones o g.moles/cm² seg.

N_c = velocidad de transferencia por convección g.iones o g.moles/cm² seg.

Los diferentes mecanismos de transferencia participan en grado variable en la transferencia de materia hacia el electrodo; la contribución de cada uno de ellos dependerá del proceso considerando, distancia entre electrodos, estado de agitación, forma de la célula y otras variables operacionables.

Para un proceso en estado de régimen es conveniente expresar la velocidad de migración como función del flujo de corriente por unidad de área es decir:

$$N_m = \frac{t_+ I_d}{nF} = C U \frac{\partial \phi}{\partial y}$$

Donde:

N_m = velocidad de transferencia por migración ión g. o g. mol/cm² seg.

t_+ = número de transporte del ión

I_d = densidad de corriente amp/cm²

n = valencia del ión

F = Faraday 96.500 amp.seg/g eq.

C = concentración del ión g ión/cm³ o g/g

U = movilidad del ión cm²/seg volt.

y = distancia en dirección de la transferencia

ϕ = POTENCIALES VOLTS

La velocidad de difusión se expresa por:

$$N_d = -D \frac{\partial c}{\partial y}$$

Donde:

N_d = velocidad de transferencia por difusión g.ión o g.mol/cm² seg.

D = coeficiente de difusión cm²/seg.

c = concentración del soluto a difundir mol/cm³ o g/g

y = distancia en la dirección de la difusión cm.

La convección, que involucra la transferencia de materia por el movimiento de la solución es un proceso más rápido que la difusión. La velocidad de transferencia por convección puede ser expresada por la relación:

$$N_c = V_y \cdot C$$

Donde:

N_0 = velocidad de transferencia por convección expresada en $\text{ión gramo o moles/cm}^2 \text{ seg.}$

V_y = velocidad del fluido en la dirección y cm/seg.

c = concentración del soluto en mol gramo/cm^3 o g/g.

En nuestro caso como trabajamos en convección forzada se considera que la velocidad de transferencia por convección es infinita, es decir que no ofrece este proceso ninguna resistencia y por lo tanto no se la considera en los cálculos.

Las expresiones anteriores son válidas siempre que el proceso sea unidireccional, de lo contrario las ecuaciones correspondientes tendrán que desarrollarse para los tres ejes. Son correctas también, si el proceso es estacionario. Para un proceso no estacionario en lugar de considerar los gradientes de potencial y de concentración, debemos derivar éstos con respecto al tiempo, es decir trabajar con las divergencias de estos gradientes.

Es muy difícil dar una solución completa de los problemas hidrodinámicos que involucren los procesos de difusión convección, más sencillo es proceder por métodos empíricos y aproximados. En conexión con esto el concepto de capa o película de difusión es muy útil (10).

El concepto de capa de difusión resultó de un desarrollo por parte de Nernst y Brunner (1906), de primitivas ideas expuestas por Noyes y Whitney (1897).

Para comprender este concepto debemos admitir que debido a la lentitud relativa de la difusión, la concentración y actividad de los iones es diferente, ya sea que se considere en la superficie de electrodo o en el seno de la solución. Se establecerá un gradiente de concentración entre estas zonas.

Lógicamente esta variación de concentración será gradual y se extenderá hasta una distancia considerable del electrodo.

En la figura VI esta variación paulatina estaría representada por la curva A B C. El valor C_0 sería la concentración sobre el electrodo y C_s en el seno de la solución.

Se considera este gradiente como matemáticamente equivalente al gradiente lineal A D, donde δ sería el espesor de la película de difusión.

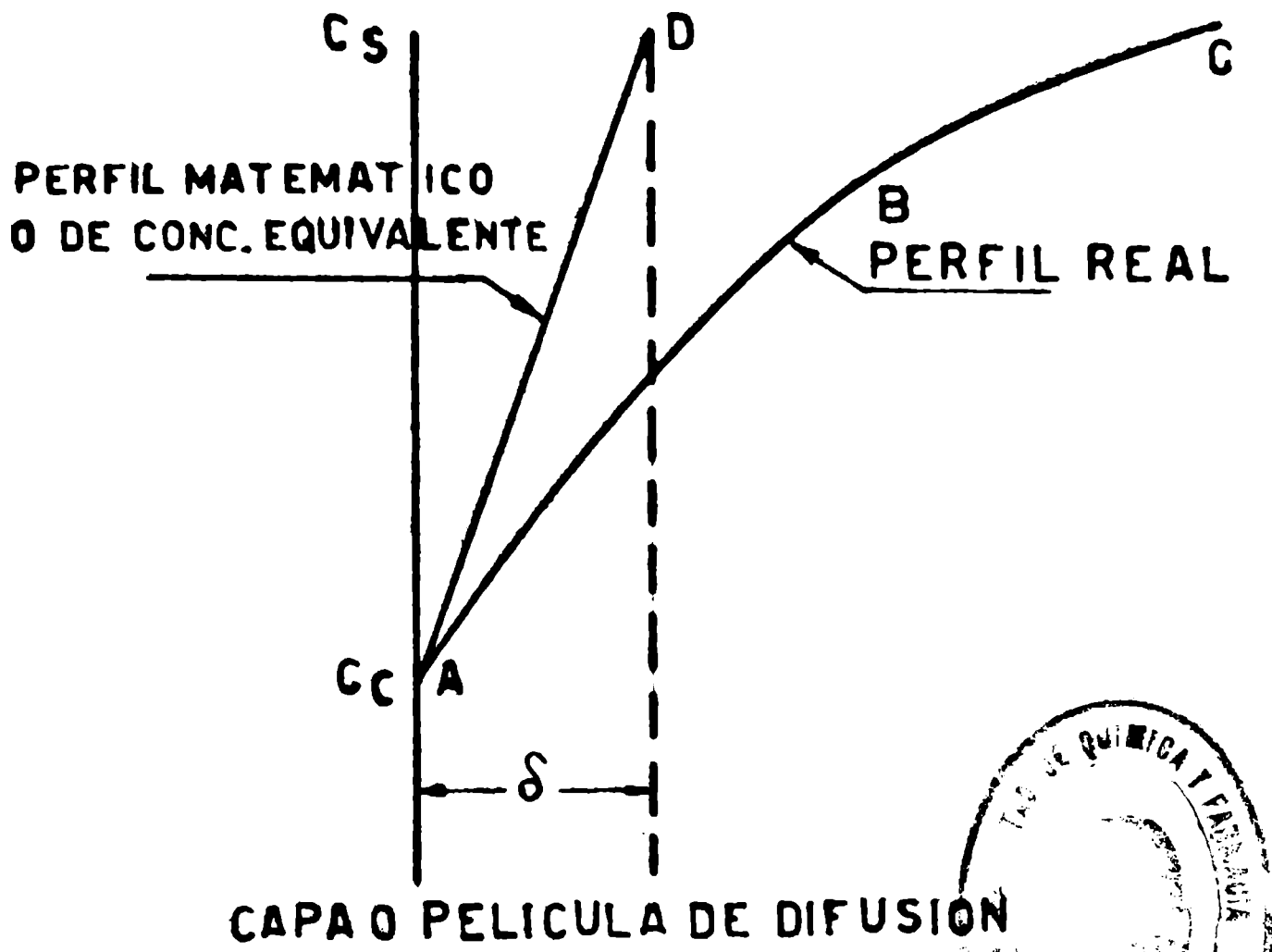


Figura VI

Este concepto de película de difusión, así considerado está ligado en la tecnología al concepto de película ya visto cuando se trató transferencia de materia en sistemas heterogéneos.

IV - TRANSFERENCIA DE MATERIA EN EL PROCESO DE ELECTRODO IRREVERSIBLE

Se tratará ahora de aplicar el concepto de película de difusión al proceso de electrodo irreversible.

Empezaremos recordando que la velocidad de difusión se calcula mediante la ecuación de Fick y aplicándola al caso de la difusión de un ión a través de dicha película, podemos escribir la siguiente expresión:

$$\frac{dM}{d\theta} = \frac{A \cdot D}{\delta} (a_s - a_e)$$

Donde:

A = Área del electrodo

D = Coeficiente de difusión del ión

δ = Espesor de la película hipotética de difusión

a_s = Actividad del ión en el seno de la solución

a_e = Actividad del ión en la superficie del electrodo

M = Cantidad de materia depositada

θ = Tiempo durante el cual se realiza el proceso

Cuando se alcanza el estado de equilibrio en el cátodo; la velocidad de descarga de los iones por la corriente será igual a la velocidad de difusión hacia el electrodo la que es expresada por la ecuación anterior.

De esta manera podemos escribir:

$$\frac{I_d}{nF} = \frac{D}{\delta} (a_s - a_e)$$

Siendo:

I_d = Densidad de corriente

n = Número de electrones puestos en juego

F = Faraday

En la deducción suponemos que el ión a descargarse ha llegado a la superficie del electrodo solamente por el proceso de difusión. Debemos considerar nosotros a todos los mecanismos presentes en el proceso de transferencia, que en nuestro caso son: difusión y transporte iónico.

Considerando que algunos de los cationes serán elevados al electrodo por el proceso de transporte iónico, siendo t_+ el número de transporte dentro de la capa de difusión, la velocidad a la cual los iones son llevados hacia el electrodo de unidad de área será:

$$\frac{t_+ I_d}{nF}$$

En el equilibrio la velocidad de descarga iónica es igual a las velocidades de difusión y transporte de manera que podemos escribir:

$$\frac{I_d}{nF} = \frac{D}{\delta} (a_s - a_e) + \frac{t_+ I_d}{nF}$$

Lo que es igual a:

$$\frac{I_d (1 - t_+)}{nF} = \frac{D}{\delta} (a_s - a_e)$$

Reemplazando a $(1 - t_+)$ por t_- , que representa la suma de los números de transporte de todos los otros iones excepto el que se descarga la ecuación se transformará en:

$$N_t = \frac{I_d}{nF} = \frac{D}{\delta t_-} (a_s - a_e)$$

Donde N_t es la velocidad total de transferencia expresada en g.moles/cm². seg.

Es conveniente expresar la velocidad de transferencia en términos de un coeficiente experimental de transferencia de materia que designamos con k_l en el que se agruparan D , δ y t_- , de modo que la ecuación anterior puede reducirse a

$$N_t = k_l \Delta (a_s - a_e)$$

Usando en lugar de actividades, propiedades de medida directa como lo son las concentraciones, el coeficiente de transferencia k_l incluirá también las correcciones por los factores de actividad.

De modo que la expresión anterior se transforma en:

$$N_t = k_l \Delta (C_s - C_e)$$

Como ya habíamos visto en lo referente a transferencia de materia en sistemas heterogeneos, el espesor de la película de difusión será función del estado de agitación del sistema. Cuando más severo sea este, menor será el espesor de la película y como lógica consecuencia aumentará el valor de k_l . De esta manera inferimos que a número de Reynolds crecientes, menor será la resistencia //

//ofrecida a la transferencia de materia de la solución al electrodo.

Como película de difusión, consideramos esa película de fluido estacionario o en movimiento laminar por medio de la cual todos los mecanismos de transferencia de materia se expresan como si fueran solamente una difusión.

Este concepto ha sido objeto de un estudio teórico por muchos autores, desde el punto de vista del análisis dimensional.

La teoría demuestra que (10):

1º) En soluciones agitadas δ , es independiente de la diferencia de concentración entre el seno de la solución y la superficie del electrodo y al igual aproximadamente independiente de la naturaleza del soluto en todos los casos.

2º) En soluciones sin agitar δ , no es enteramente independiente de la diferencia de concentración pero solamente varía poco con ésta. Es también prácticamente independiente de la naturaleza del soluto.

En base a conceptos hidrodinámicos, Prandtl define la capa de difusión límite, no siendo esta sino una generalización de la idea de Nernst (6). Los conceptos difieren en que el concepto de Prandtl, la velocidad de circulación en la zona de difusión no es necesariamente cero.

La capa de difusión límite (7) es análoga a la capa de difusión límite térmica en la transferencia de calor en líquidos, pero hay una importante diferencia cuantitativa entre las dos: la capa de difusión límite es varias veces más delgada que la capa térmica.

En resumen, mediante el coeficiente experimental de transferencia k_1 análogo al coeficiente de película estudiado en forma general en transferencia de materia en sistemas heterogéneos, es posible tener un criterio para el estudio de la velocidad de realización de un proceso electroquímico.

Sobrepotencial por concentración

Uno de los temas que debemos estudiar a fin de llegar a la solución de nuestro problema, (determinación del coeficiente experimental de transferencia k_1), es el sobrepotencial por variaciones de concentración (13)

Considerando que todos los procesos, con excepción al de difusión, son rápidos; el potencial del cátodo será idéntico al valor reversible para una actividad iónica igual a a_0 . De modo que el valor real en la interfase será:

$$E_0 = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_0$$

Cuando no fluye corriente el potencial reversible del electrodo está determinado por la actividad a_3 en el seno de la solución es decir:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln a_3$$

El valor del sobrepotencial por concentración será igual a:

$$\Delta E = E_0 - E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_3}{a_0}$$

Debiendo usar en lugar de las actividades propiedades de medida directa como lo son las concentraciones esta nos llevará a completar el concepto de sobrepotencial aparente que definiremos estrictamente según las condiciones de trabajo.

Es decir que la diferencia entre ΔE y ΔE aparente vendrá expresada por la influencia de varios factores entre los que encontramos los factores de actividad:

De esta manera podemos escribir:

$$\Delta E_{ap} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_3}{C_0}$$

Cuando consideramos en forma general la transferencia de materia en sistemas heterogéneos, correlacionamos el coeficiente de película incluido en una agrupación adimensional recientemente denominada número de Sherwood, con las denominadas números de Schmidt y Reynolds.

De manera que al tratar al proceso de electrodo irreversible como una transferencia de materia en sistema heterogéneo, pensamos que el coeficiente de película o coeficiente de transferencia k_1 , el cual hemos estado definiendo, sería también correlacionable con las agrupaciones Reynolds y Schmidt.

Paralelamente a nuestro trabajo aparecieron recientemente otros realizados en procesos discontinuos, con electrolito estacionario y en procesos continuos a diferentes regímenes de circulación, aunque los dos con un criterio más científico que el que nosotros intentamos.

En ellos se trabajó en condiciones de corriente límite pues de esta manera no es necesario el cálculo de la concentración sobre el electrodo, que bajo este régimen se supone cero.

Otra de las condiciones que cuidaron los autores fueron las de trabajar en presencia de suficiente exceso de electrolito indiferente, de manera de conducir la transferencia únicamente por difusión molecular.

Respecto al primero de ellos, con electrolito estacionario, en el que trabajaron Wilke, Tobias y Eisenberg (12,14), quienes desarrollaron cálculos de coeficiente de transferencia de materia en proceso de electrodo a convección natural, por analogía a los problemas de transferencia de calor en superficies verticales y a convección natural. Siguiendo el mismo camino que Squire y Eckert para transferencia de calor, han llegado a los siguientes resultados en forma de números adimensionales:

$$Nu' = 0,673 (Sc.Gr)^{1/4}$$

Donde:

Nu' = agrupación adimensional para la transferencia de materia análoga a la que nosotros utilizaremos y últimamente denominada número de Sherwood pues:

$$Nu' = \frac{k_1 \cdot x}{D}$$

Donde:

k_1 = coeficiente de transferencia de materia

x = altura sobre la superficie del electrodo

D = coeficiente de difusión del ión cúprico

$$S_c = \frac{\mu}{\rho D} \quad \text{(Número de Schmidt)}$$

μ = viscosidad de la solución

ρ = densidad de la solución (Promedio)

$$G_r = \frac{g (\rho_s - \rho_i) x^3}{\rho_i \mu^2} \quad \text{(Número de Grashof)}$$

ρ_s y ρ_i = densidad en el seno de la solución y en la superficie del electrodo.

g = aceleración de la gravedad

El número de Schmidt permitirá correlacionar soluciones de diferentes propiedades. El número de Grashof será el que exprese el estado de movimiento de la solución debido a la convección natural y que reemplazaremos nosotros por el de Reynolds trabajando en convección forzada.

Los resultados obtenidos por los autores se correlacionaron en el siguiente gráfico.

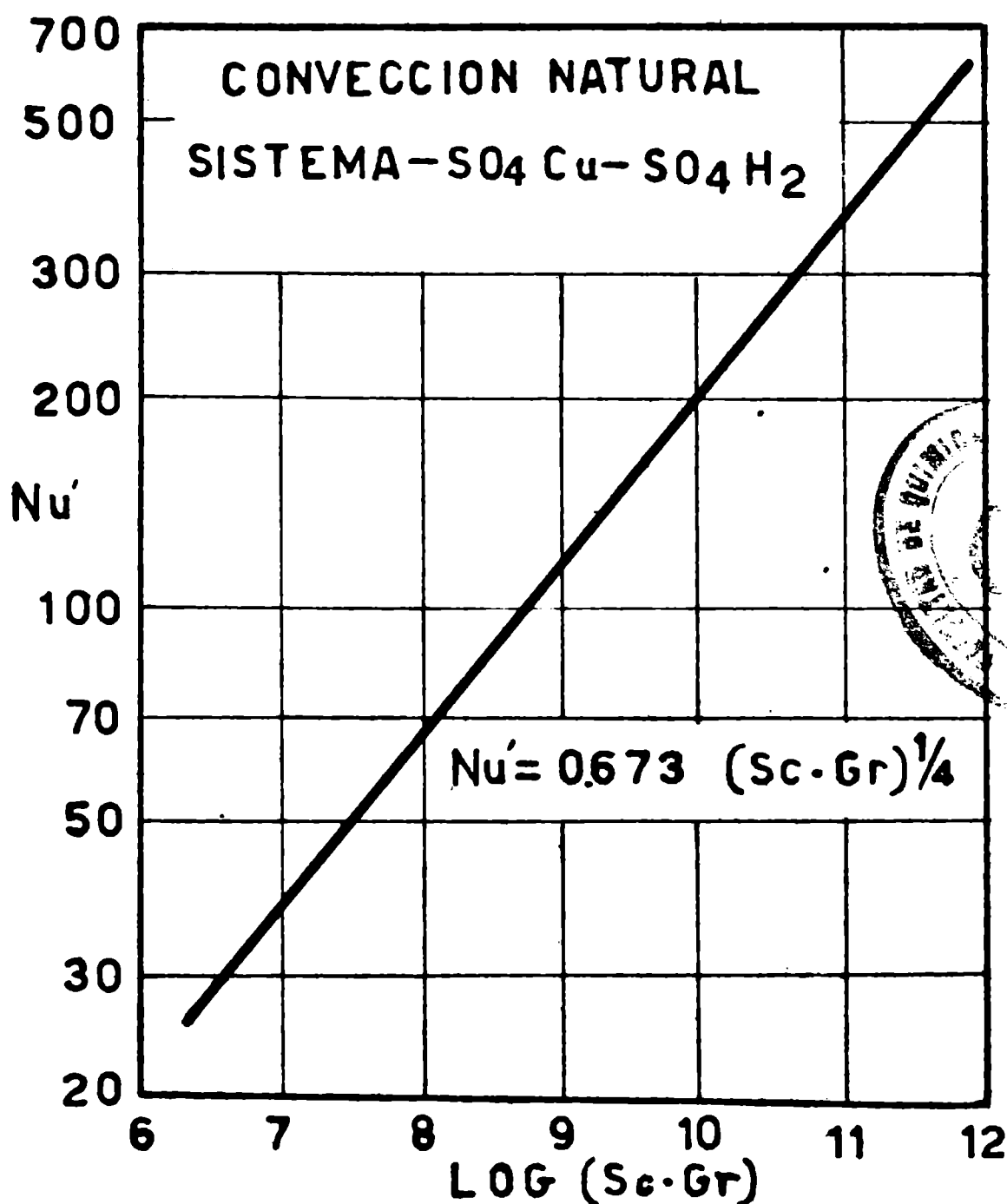


Gráfico 3

Un estudio similar pero trabajando en operación continua con soluciones a regímenes de circulación variables fué realizado por S.C. Lin, E.B.Denton, R.C.Gaskill y G.L.Putnam, en el cual midieron la velocidad de transferencia de materia, desde una solución, a distintos regímenes de circulación, hacia un electrodo.

Efectuaron mediciones de la velocidad de transferencia para la reducción catódica del ión ferricianuro, quinona y oxígeno, y para la oxidación anódica del ferrocianuro.

Las ecuaciones de Leveque y Chilton-Colburn para transferencia de calor adaptadas para el caso de transferencia de materia demostraron concordar con los resultados obtenidos. La primera, cuando se trabajaba a régimen de circulación laminar y la segunda a régimen turbulento.

En estos trabajos las mediciones fueron realizadas en condiciones de corriente límite y con la presencia de un electrolito indiferente.

En nuestro trabajo se tratará de no limitar la experiencia a tales condiciones y encerrar bajo un coeficiente aparente todos los efectos que puedan resultar de ese apartamiento.

Este coeficiente aparente será calculado en base a las medidas del sobrepotencial aparente.

En definitiva dado que desconocemos, o hemos omitido el estudio de las influencias reales o teóricas de determinados mecanismos, ellos han sido incluidos en el coeficiente experimental definido por la ecuación

$$Nt = k_l A(C_s - C_e)$$

Por ello el coeficiente de proporcionalidad de este modo definido se denomina coeficiente aparente. Este coeficiente aparente tendrá valor práctico si los mecanismos en él incluido son una función de las variables que han sido consideradas que condicionan el proceso. Esto será cumplido si se puede llegar a obtener una correlación sencilla para el coeficiente aparente y las variables que aceptamos condicionan la operación.

En los trabajos antes citados se efectuaron las mediciones bajo condiciones de corriente límite, pues a tal régimen la concentración sobre el electrodo se supone cero.

En nuestro caso efectuaremos un cálculo aparente de dicha concentración sobre el electrodo en base a una medida que definiremos como

Correspondiente sólo al sobrepotencial por concentración. De modo que mediante el empleo de la ecuación de Nernst y suponiendo la concentración en el seno de la solución constante durante toda la experiencia, resolvamos el problema. Con estos dos valores tendremos calculada la fuerza impulsora aparente que determina la velocidad del proceso.

La cantidad de materia transferida por todos los procesos estará indicada por la intensidad de la corriente que circula por el circuito.

Reducido de esta manera tal coeficiente aparente, estudiaremos su variación con los diferentes estados de agitación del sistema.

Dado que trabajaremos con soluciones de diferente concentración en ión reactante, lo que involucrará diferentes viscosidades y densidades, correlacionaremos los resultados mediante el análisis dimensional usando para ello una ecuación del tipo:

$$\left(\frac{L k_1}{D}\right) \left(\frac{\mu}{L \rho}\right)^a = K \left(\frac{L^2 N \rho}{\mu}\right)^c \left(\frac{L N^2}{g}\right)^d$$

Siendo: K, a, c, d valores a determinar experimentalmente.

Además:

- L = longitud de la paleta del agitador
- D = coeficiente de difusión del ión a depositar
- k_1 = coeficiente aparente de transferencia de materia
- μ = viscosidad de la solución
- ρ = densidad de la solución
- N = revoluciones por minuto del agitador
- g = valor de la aceleración de la gravedad

En la anterior ecuación están relacionados los números de Sherwood o de transferencia, con los de Schmidt, Reynolds y Froude.

Para el cálculo de los coeficientes y potencias de la ecuación, usaremos gráficos logarítmicos.

IV - TRABAJO EXPERIMENTAL

Nuestro sistema a estudiar es una solución de sulfato de cobre que electrolizaremos usando electrodos de cobre.

Los diferentes estados de movimiento de la solución se conseguirán mediante el empleo de un agitador con tres paletas intercambiables de: 40, 50 y 65 mm de longitud. El eje del agitador se introducirá perpendicularmente y en el centro de la cuba de electrólisis. (Fig.VII).

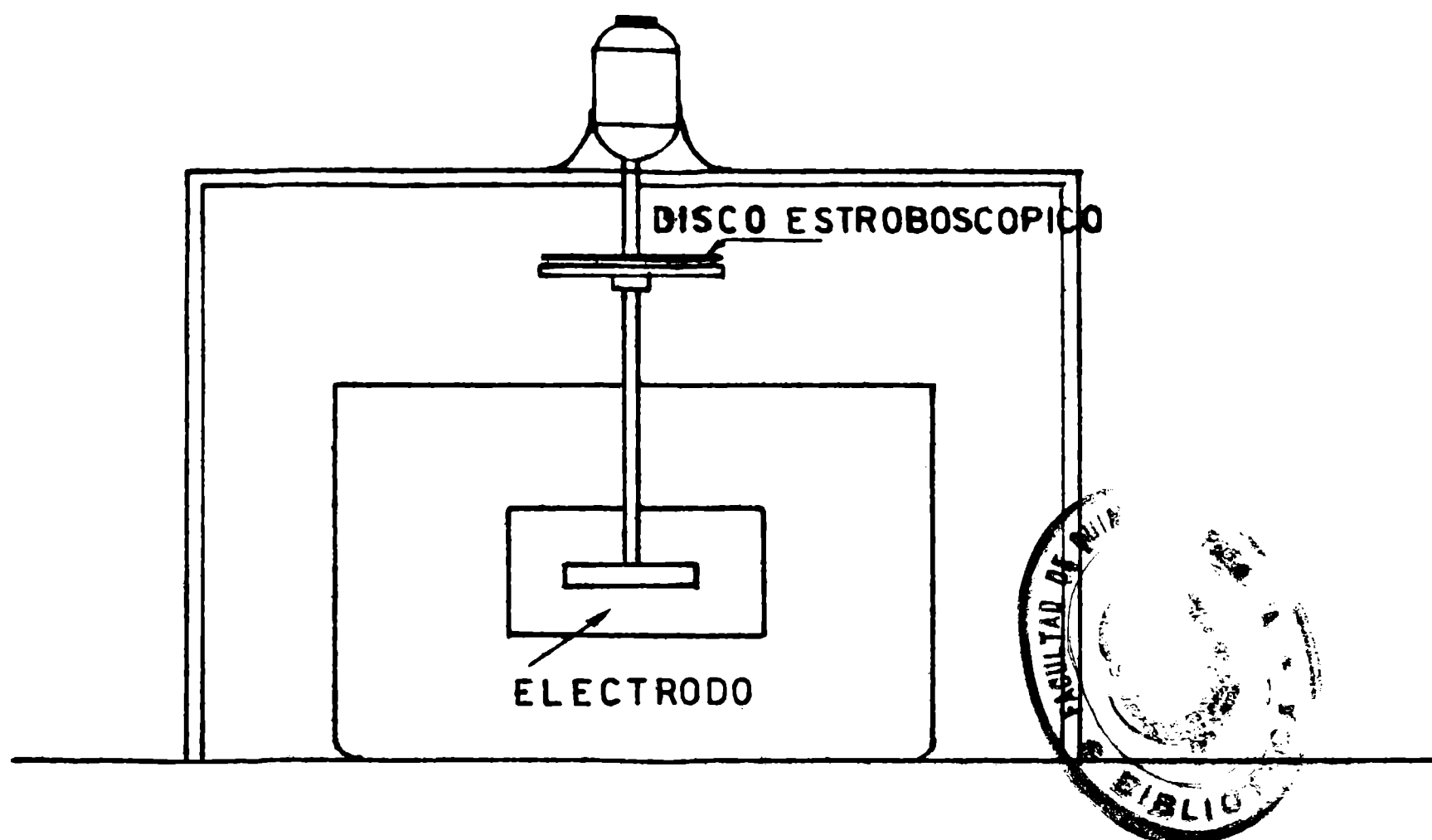


Figura VII.

El primer paso en nuestra determinación experimental será el cálculo de la fuerza impulsora aparente. Esta no es sino la diferencia entre la concentración de los iones reactantes, en el seno de la solución, que suponemos se mantiene constante durante el proceso, y la concentración aparente de los mismos sobre la superficie del electrodo.

La determinación de la concentración aparente de los iones sobre el electrodo se realiza con el auxilio de la ecuación de Nernst y la medida del sobrepotencial aparente.

Recordando que: (pág. 34)

$$\Delta E_0 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_0}{C_s}$$

Para nuestro caso:

$$\Delta E_{e \text{ ap}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{e \text{ ap}}}{C_s}$$

De donde:

$$\frac{\Delta E_{e \text{ ap.}} nF}{2,303RT} = \log \frac{C_{e \text{ ap.}}}{C_s}$$

Nuestro problema requiere entonces dos etapas:

- a) Medida de $E_{e \text{ ap.}}$
- b) Determinación de C_s .

Para la medida de $\Delta E_{e \text{ ap.}}$ procederemos de la siguiente manera:

Se preparó una hemi-pila constituida por la solución a electrolizar, y un pequeño electrodo de cobre de las mismas características del que servirá de cátodo, todo esto conectado a la otra hemi-pila, cátodo-solución a electrolizar, por medio de un puente constituido por un tubo elgado de vidrio terminado en capilar y lleno de la misma solución a electrolizar. Este capilar se apoyó sobre el cátodo, de esta manera al paso de la corriente, quedaba formada una pila de concentración cobre/solución // cátodo/solución interfacial. (Figs. VIII y IX).

Constituida así esta pila de concentración se conectaba los dos terminales con un potenciómetro y de esta manera medíamos el $\Delta E_{e \text{ ap.}}$

El valor de C_s se determinó analíticamente.

Aplicando la fórmula de Nernst obteníamos la relación $C_{e \text{ ap.}}/C_s$. Esta relación multiplicada por el valor de C_s nos daba el valor de $C_{e \text{ ap.}}$. La diferencia entre el valor de C_s y el de $C_{e \text{ ap.}}$ será entonces la fuerza impulsora aparente.

Analicemos la ecuación ya vista: (pág 37)

$$\frac{dM}{dt} = \frac{I}{nF} = \frac{AD}{t \delta} (C_s - C_e) = k_l A (C_s - C_e)$$

De manera que la intensidad leída en el amperímetro y dividida por el valor de nF , donde $n = n^{\circ}$ de electrones puestos en juego por la reacción y $F = \text{Faraday} = 96.500 \text{ coulombios/equiv.}$, da directamente el número de moles transferidos por segundo. Este valor multiplicado por el peso atómico del cobre expresará los gramos de cobre transferidos por unidad de tiempo.

Dividiendo esta última cantidad por el área de transferencia y por el valor de la fuerza impulsora aparente, ya calculada, nos dará directamente el valor del coeficiente aparente de transferencia de materia k_1

Es decir:

$$k_1 = \frac{I \cdot P.at \text{ Cu}}{nF A (C_s - C_e)}$$

Siendo:

I = Intensidad de la corriente Coulomb/seg.

$P.at \text{ Cu}$ = Atomo/gramo del cobre g.

n = Valencia del ión

F = Faraday Coulomb/equiv.

A = Area de transferencia cm^2

$(C_s - C_e)$ = Fuerza impulsora aparente g/g

k_1 = Coeficiente aparente de transferencia g/seg cm^2

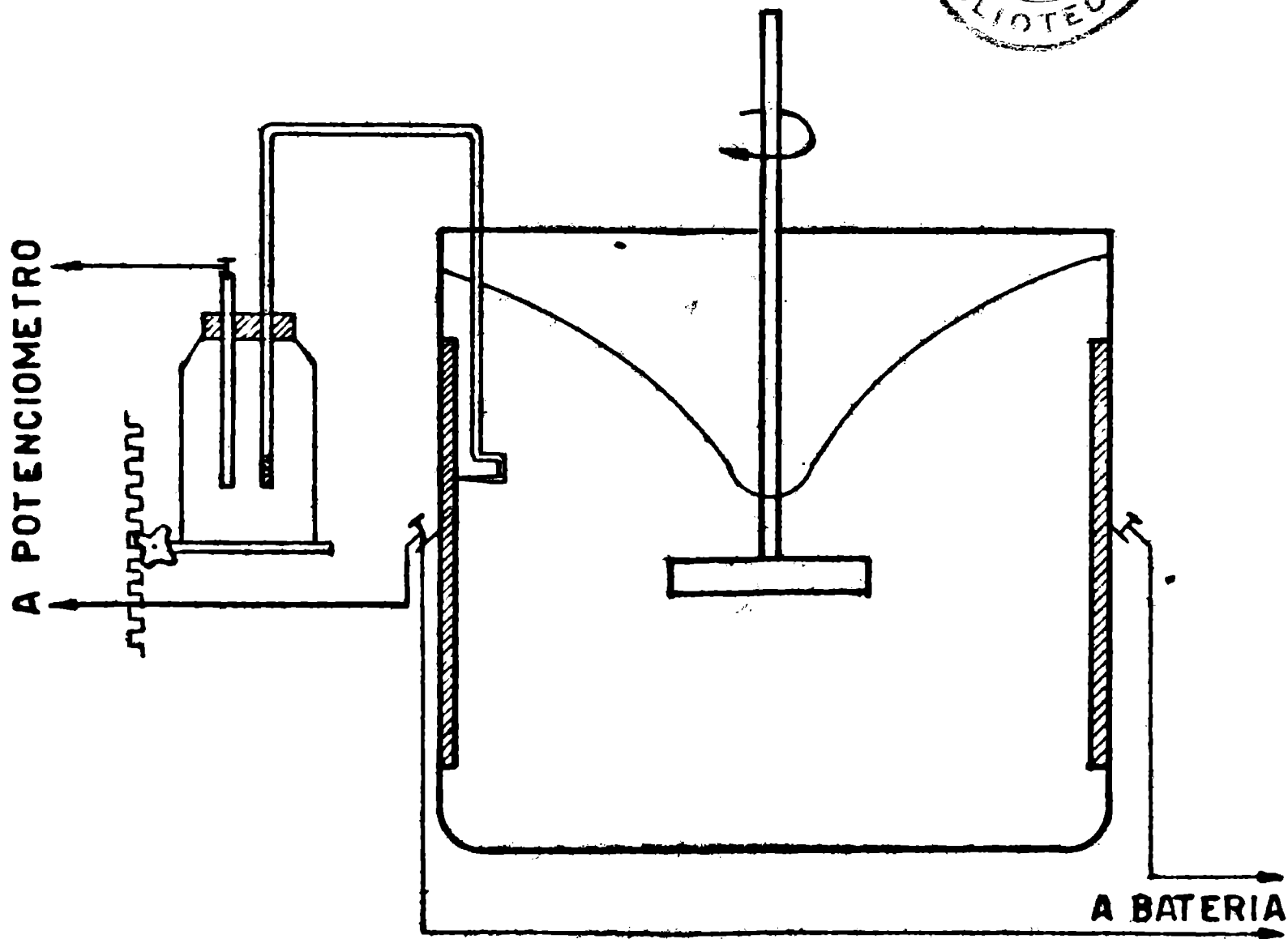
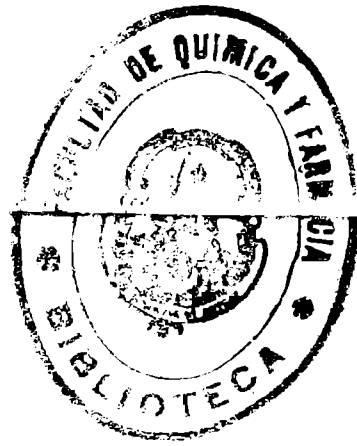


Figura VIII

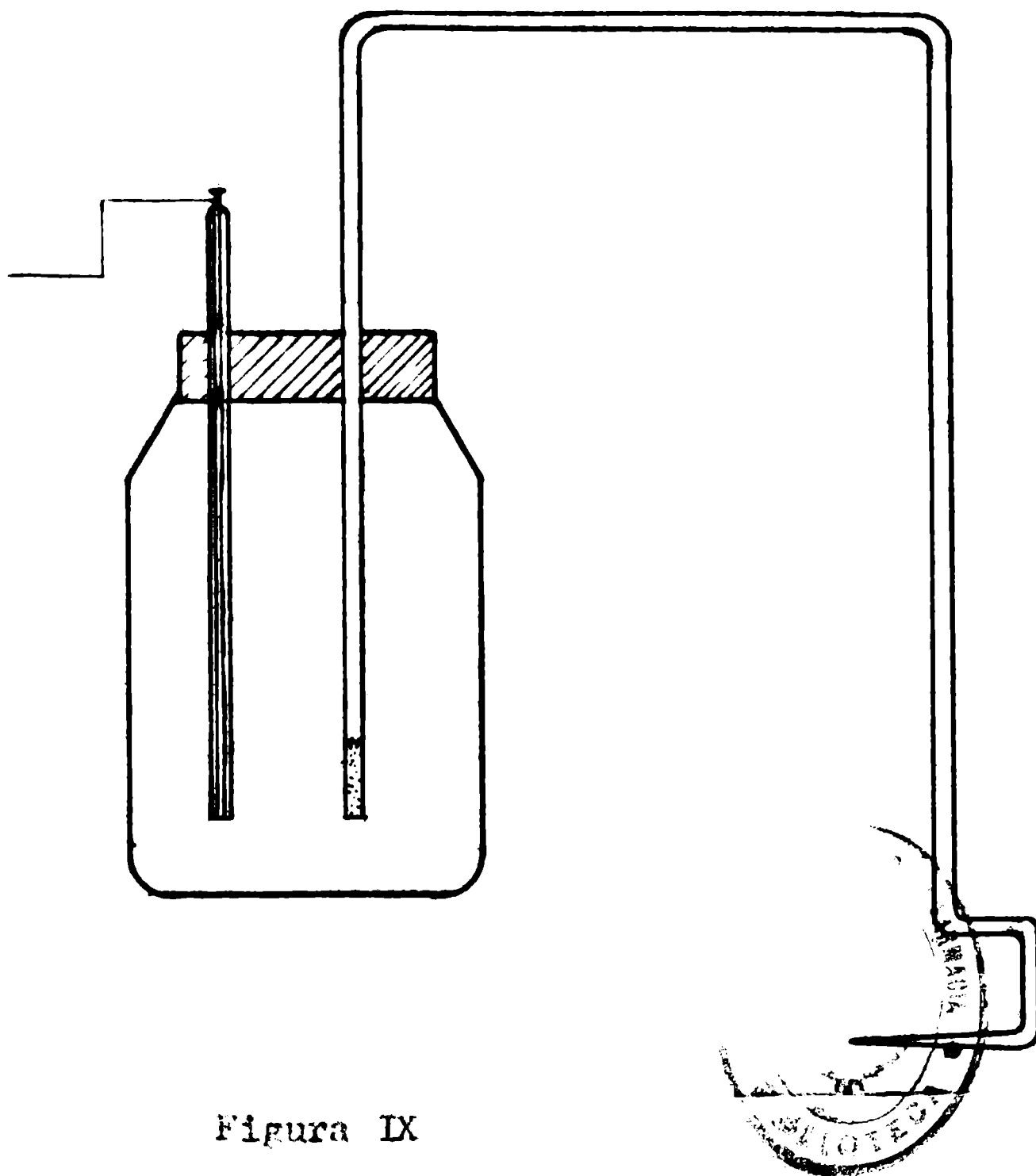


Figura IX

Otra parte de nuestro problema consistía en calcular la variación del coeficiente aparente con el estado de agitación del sistema. Para ello debíamos:

- a) medir la velocidad del agitador
- b) medir la variación del valor de ΔE_c ap. a los diferentes estados de agitación.

La medida de la velocidad del agitador debía hacerse, dada las características del motor del mismo, por medio de un mecanismo que no modificase la velocidad del eje, por ello se desechó el uso de taquímetro comunes y se utilizó el procedimiento de los discos estroboscópicos.

Para la medida de la variación de ΔE_c ap. con los diferentes estados de agitación, se hicieron las lecturas potenciométricas a las diferentes velocidades del agitador y luego de realizar una corrida a 200, 300, 400, 500 y 600 r.p.m., se cambiaba la paleta de agitación por otra de mayor longitud y así hasta llegar a cambiar las tres paletas.

Se trabajó con tres soluciones, de concentración diferente en cobre y lógicamente por diferentes viscosidades y densidades de manera de tratar luego de correlacionarlas en una sola expresión general.

Otro de los problemas que se presentó fue el de determinar el lugar de toda la superficie del electrodo donde debía colocarse la punta del capilar.

Se presentó este problema debido a que trabajando en condiciones fijas de agitación e intensidad de corriente los diferentes puntos

del electrodo daban valores diferentes en la medida del sobrepotencial aparente por concentración.

Para solucionar en lo posible este inconveniente, se hizo un estudio de la distribución de los potenciales en los diferentes puntos del electrodo. Como resultado de este estudio se notó que los valores se mantenían aproximadamente constantes en la región central del electrodo tomando en cambio valores elevados en los bordes y sus zonas adyacentes

Gráfico de distribución de potenciales en el cátodo. Los puntos a igual potencial se han unido en lo que serán líneas de equipotencial (Electrólisis realizada a 0,75 volts) (300 r.p.m.)

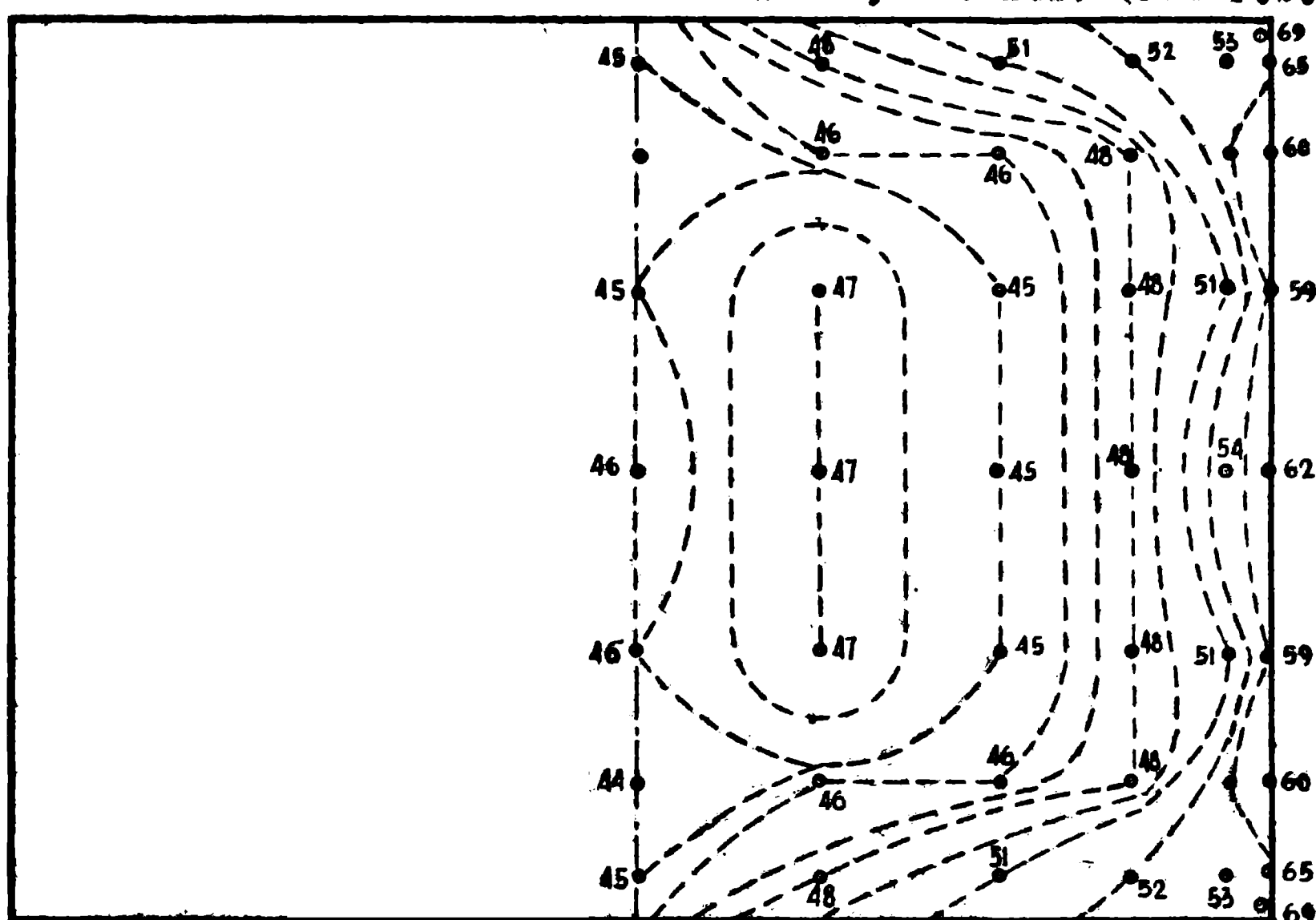


Gráfico 4

Nótese que en las zonas cercanas a los bordes se acentúan las diferencias de los potenciales entre los puntos.

Estos valores elevados en los bordes y sus zonas adyacentes, coincidían con un espesor en el depósito de cobre en estas zonas apreciablemente mayor que en la zona central, donde era aproximadamente constante (Gráfico 6).

Todos estos hechos nos condujeron a la conclusión de que debíamos trabajar en la zona central del electrodo.

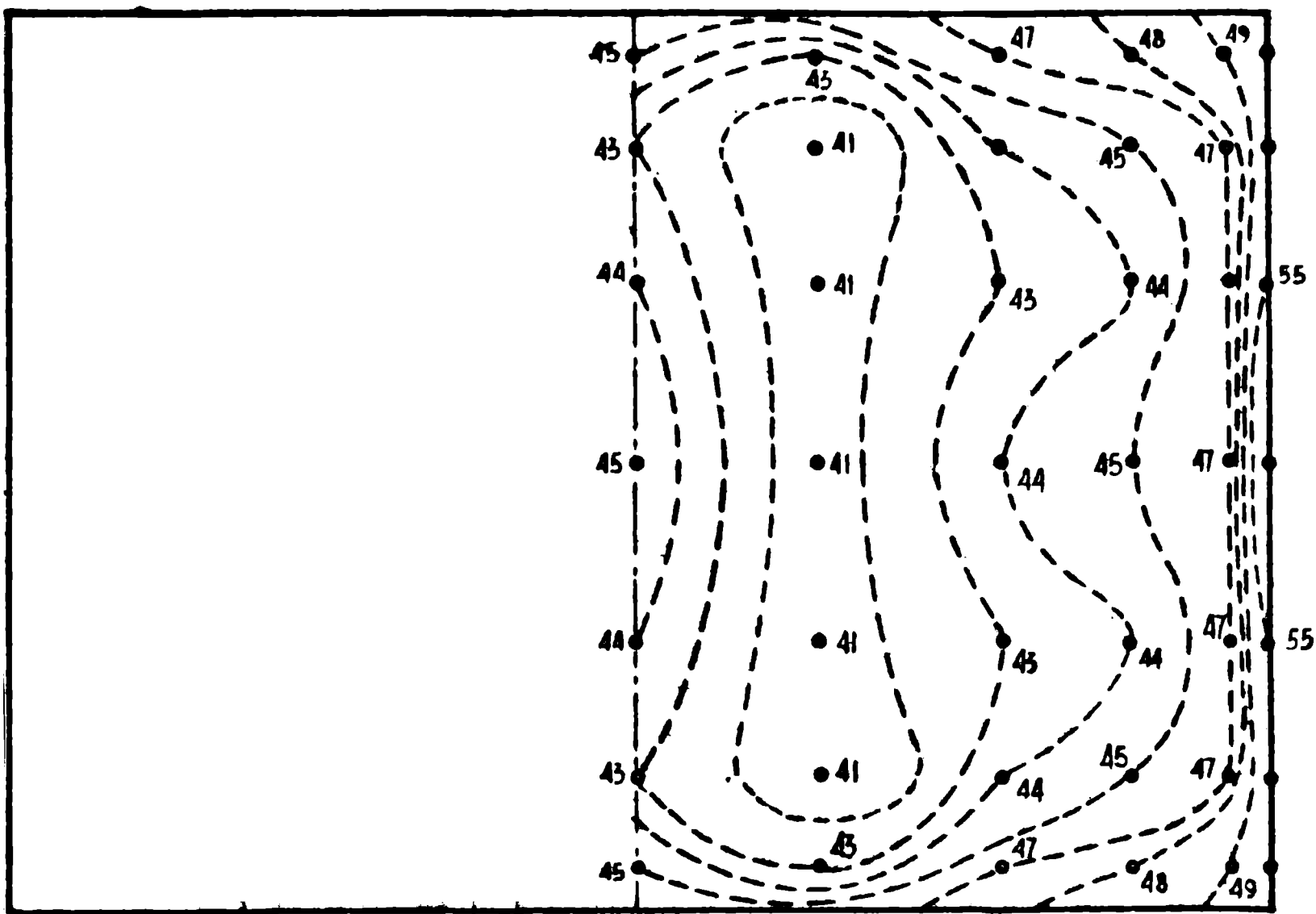


Gráfico 5

Distribución de potenciales y de espesores de depósito electrolisis realizada a 0,75 volts y 300 r.p.m. del agitador.

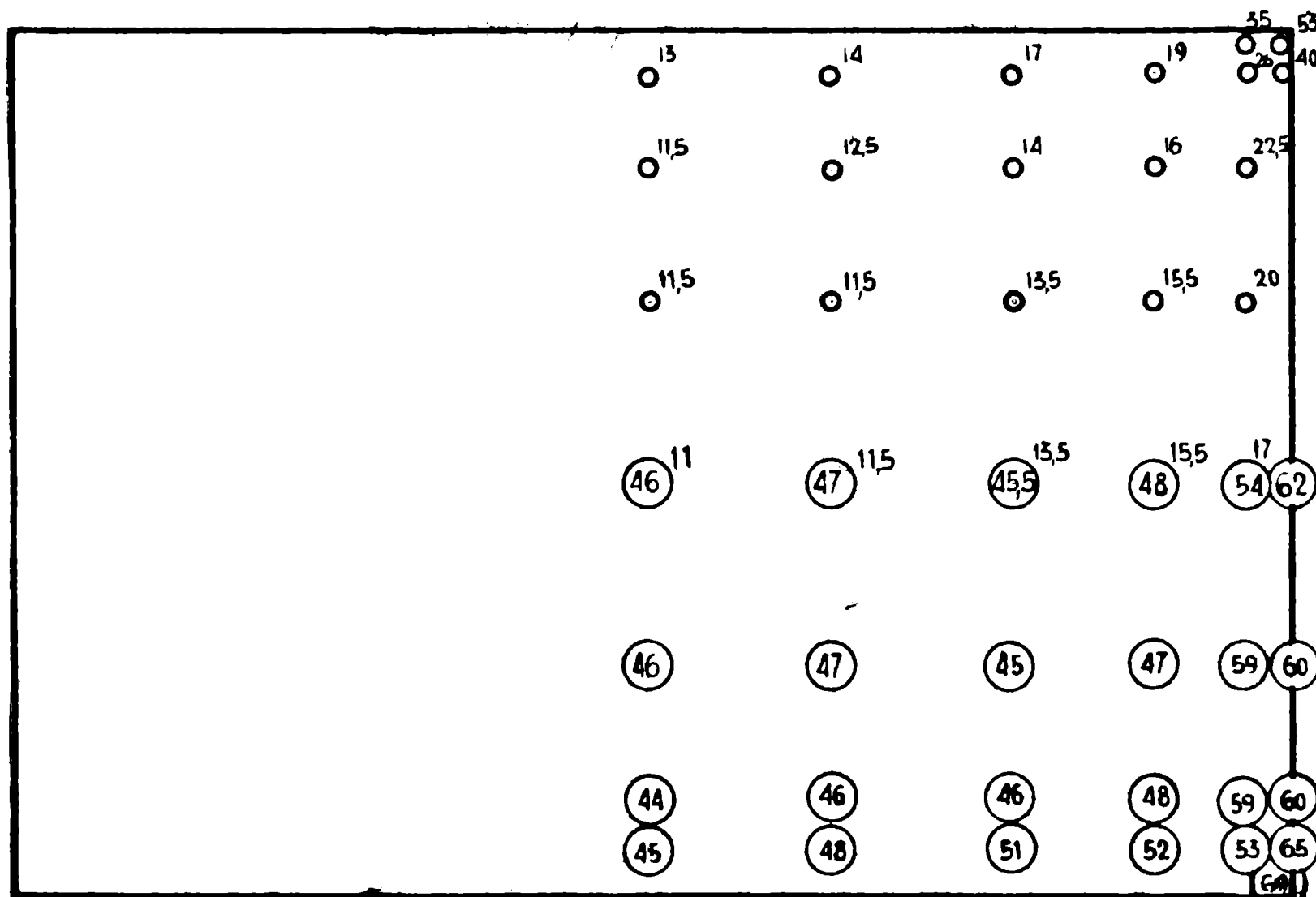


Gráfico 6

Valor recuadrado indica potenciales en m.volts

Valor sin recuadrar indica espesor del depósito en 0,1 mm

Se separa del total del electrodo, cortándola, una zona central, de manera que el resto del electrodo formará alrededor de ella una placa o marco de protección. Entre los bordes interiores del marco y los exteriores de la placa central se intercala una aislación.

Se cuidará que los bordes exteriores de la zona central y los interiores del marco de protección sean aproximadamente equipotenciales.

El área de la zona central la deducimos recurriendo al gráfico de distribución de potenciales sobre el electrodo. Debemos agregar que para hacer el estudio de la distribución de potenciales, sobre el electrodo, recurrimos a desplazar el capilar a lo largo de este en sentido longitudinal y vertical, facilitando esto último por el mecanismo a cremallera sobre el que iba montado el capilar.

Se aisló, entonces, un área central, separándola del resto del electrodo, el cual formaba alrededor de esta un marco de protección.

Para conseguir la aislación eléctrica de las dos secciones, se rodearon los bordes de la zona central por una plancha de plástico fenólico. Para mantener unidas mecánicamente las dos partes y completar la acción aislante del plástico, se ligaron estas mediante barniz aislante (Fig. X).

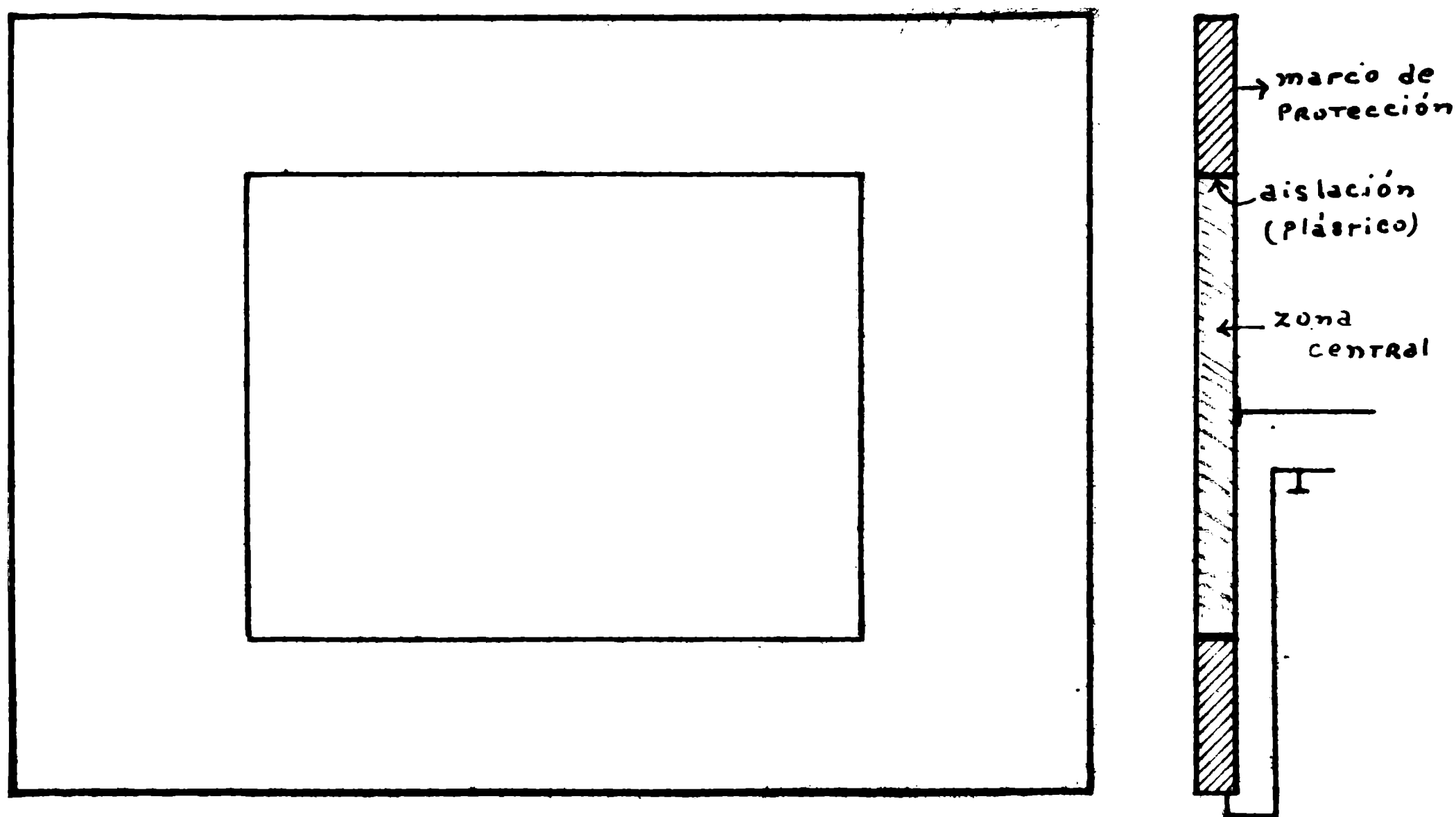


Figura X

De esta manera se trabajó con el área donde la distribución de potenciales indicaba mayor uniformidad.

Se adaptó el circuito de manera de que al hacer la medida de la diferencia de potencial entre ánodo y cátodo, sea esta la que existía entre la zona central del cátodo y ánodo. Lo mismo en cuanto a la medida de la intensidad de la corriente, se medía la que circulaba por la zona central del cátodo, zona de ensayo.

El potencial del borde interior del marco, es decir el adyacente al borde de la zona central, debía mantenerse al mismo potencial que al del borde de esta última. Trabajando en estas condiciones la distribución de los potenciales en la zona central era en toda el área aproximadamente constante.

Gráfico de distribución de potenciales en el cátodo. Con la placa de protección pero sin igualar los potenciales de los bordes interiores del marco y exteriores de la zona central.

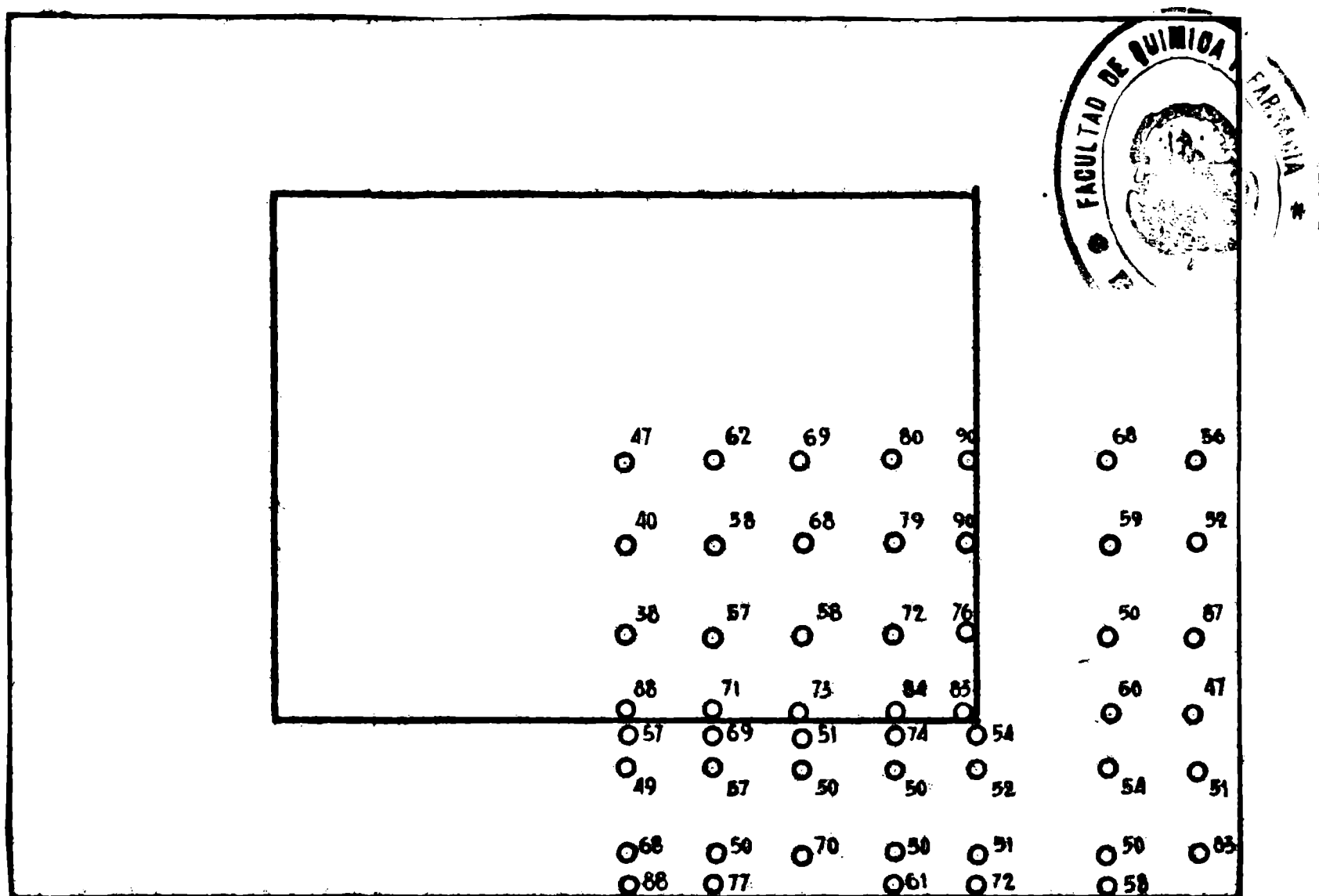


Gráfico 7

Electrólisis realizada a 1 volt y 300 r.p.m. del agitador.

Nótese que en estas condiciones persiste una distribución poco uniforme de los potenciales en la zona central.

Gráficos de distribución de potenciales en el cátodo. Igualando los potenciales en los bordes interno de la protección y externo de la zona central (Electrólisis a 1 volt y 300 r.p.m. del agitador).

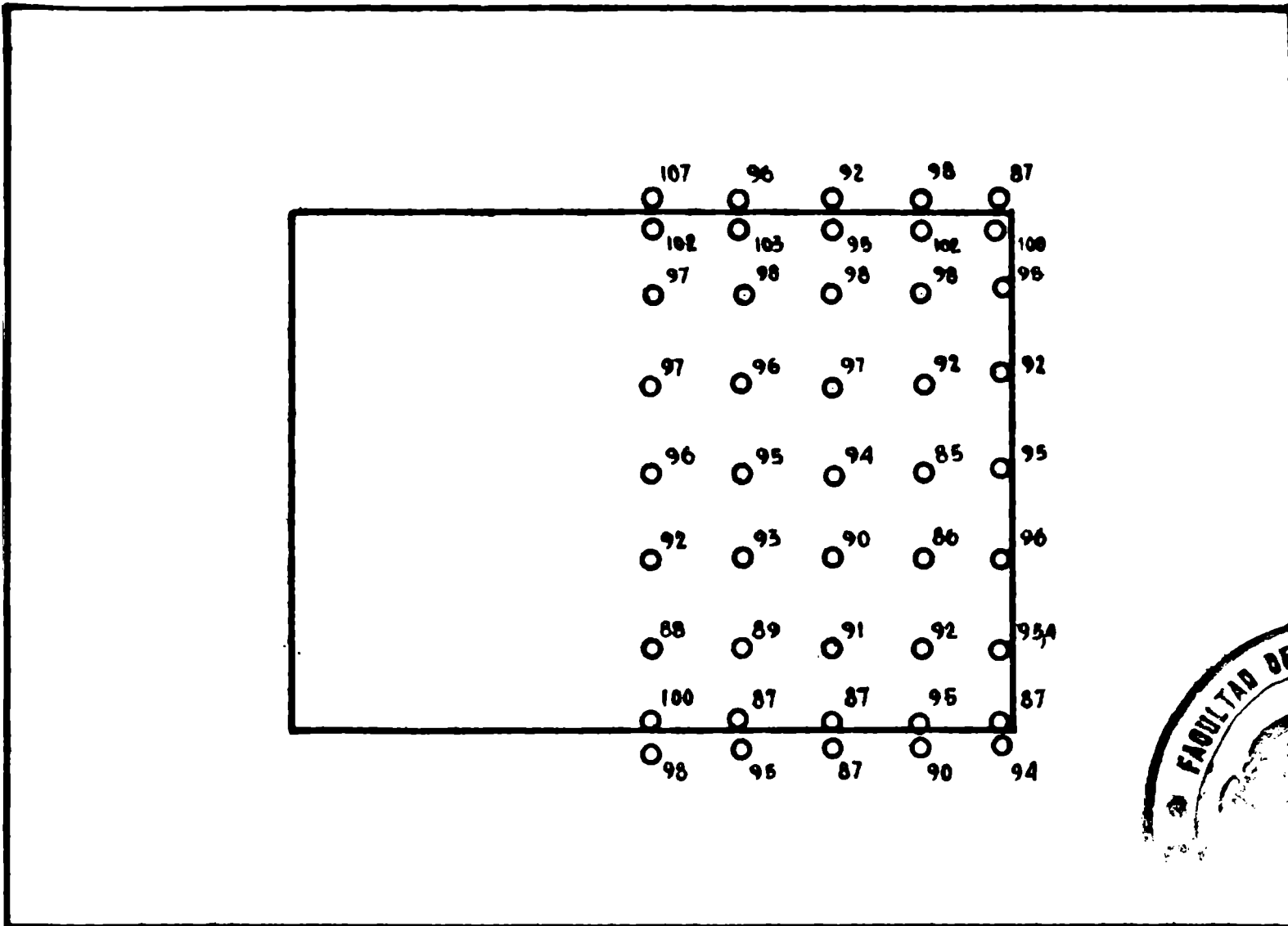


Gráfico 9

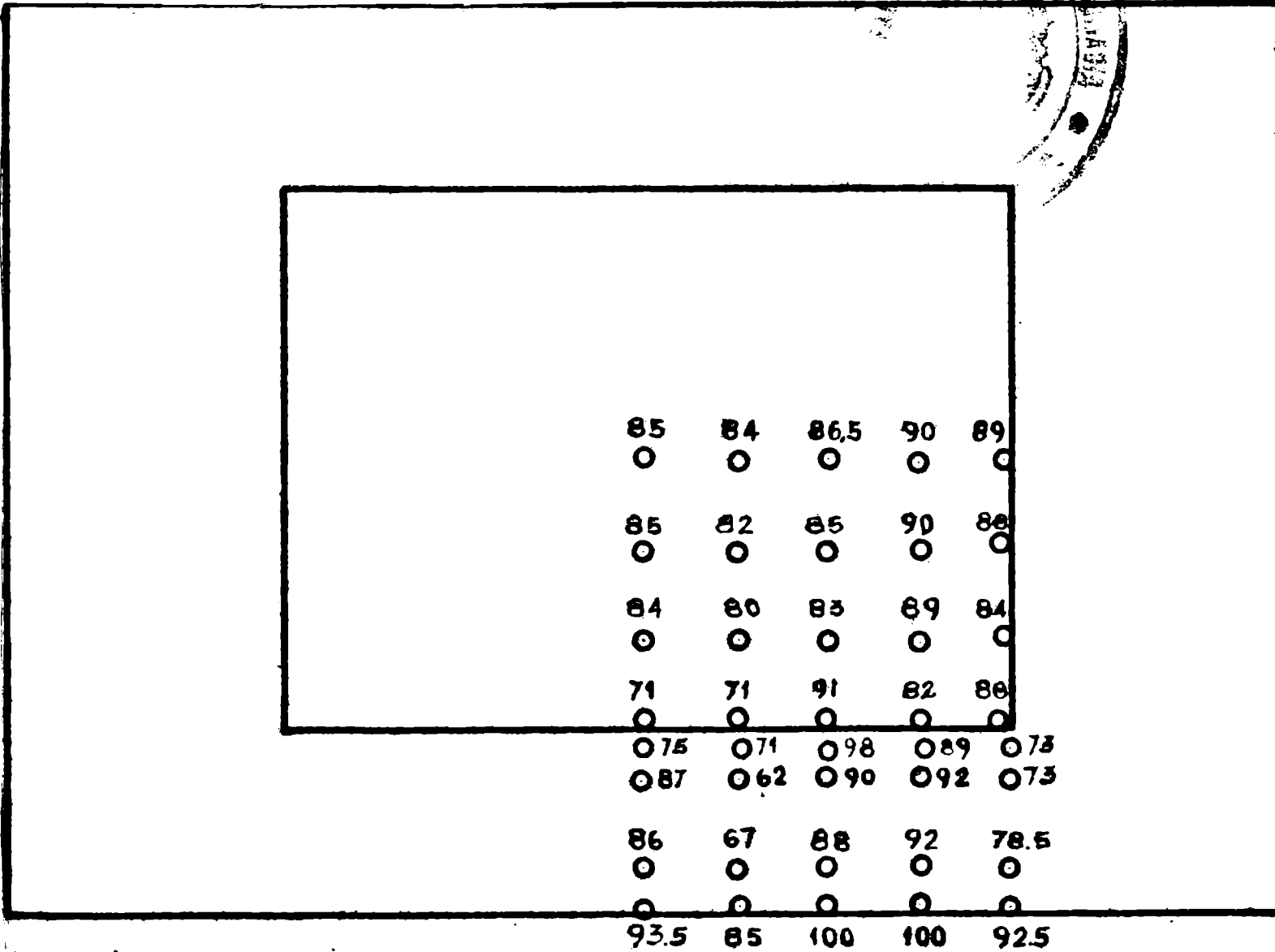


Gráfico 10

Electrólisis a 0,5 Volt y 300 r.p.m. del agitador.

Nótese que en estas condiciones se consigue una mayor uniformidad en la distribución de potenciales en la zona central.

Antes de iniciar una serie de lecturas del sobrepotencial aparente por concentración, debíamos asegurarnos de que este era el mismo en el borde interior del marco y el borde de la placa central adyacente al primero. Es decir, que no debía existir diferencia de potencial entre los dos electrodos; uno apoyado en el borde superior de la placa central de cuya constitución ya hablamos al referirnos al sistema de medida del sobrepotencial aparente por concentración; otro de la misma constitución de este pero cuyo capilar estaba apoyado en el borde interior del marco de protección y frente al primero. Entre los dos se conectaba un galvanómetro que por variación de resistencias tratábamos de llevar a cero para asegurarnos, que entre los bordes de la placa y el marco, no existía apreciable diferencia de potencial (Fig.XI).

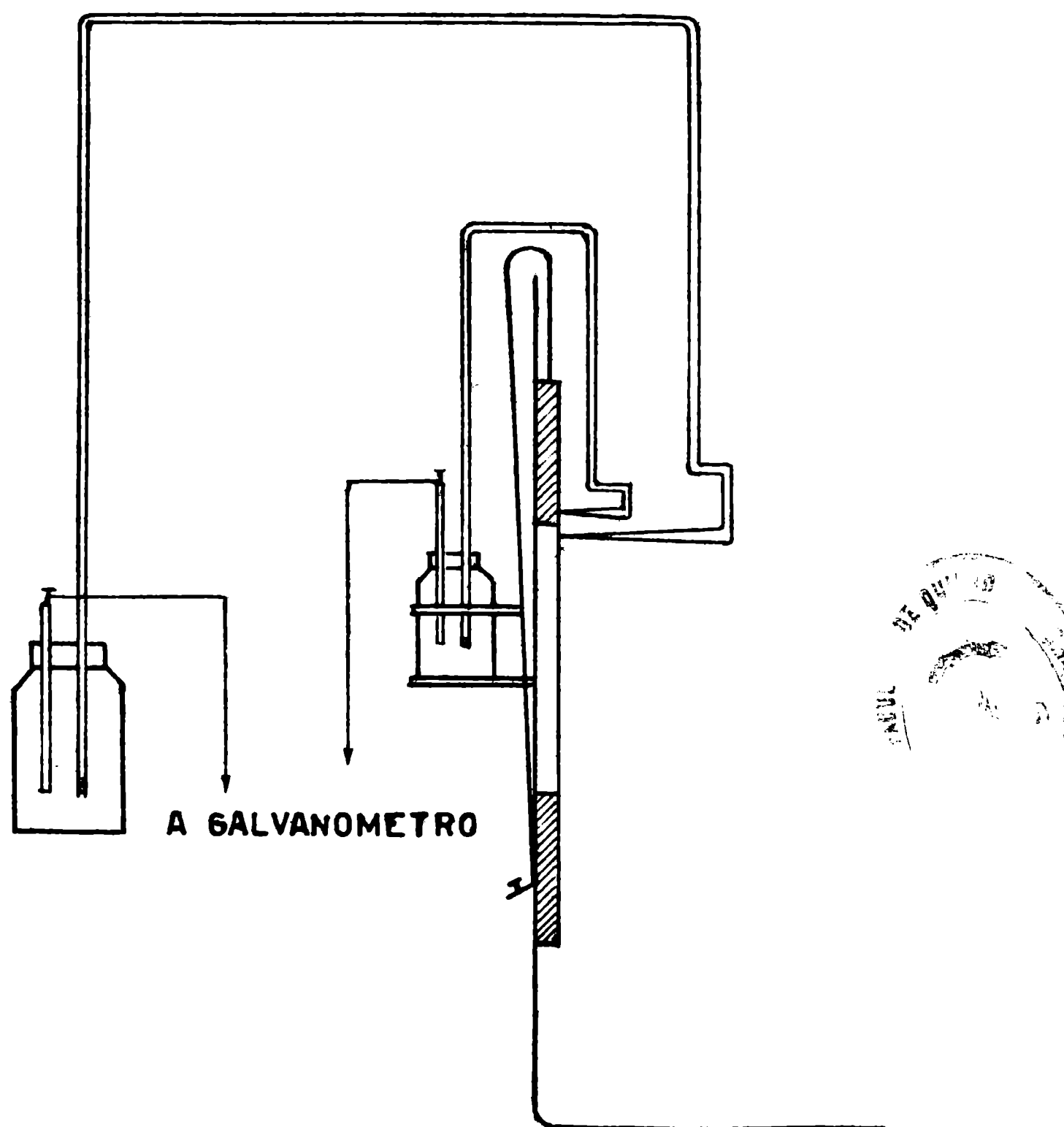


Figura XI

Las puntas de los capilares fueron ligeramente pulidas para asegurar un más perfecto contacto con los electrodos. No podemos lle-

gar a definir el grado de pulimiento que efectuamos, esta variable no fué tomada en cuenta, pero creemos que no ha de tener una gran influencia, lo mismo que en lo relativo al diámetro del capilar; ya que durante el trabajo experimental, debido a roturas, debimos trabajar con varios de ellos, en los que estas características no se controlaron sino a grandes rasgos sin que se notase diferencias en las lecturas efectuadas.

En cuanto al acercamiento entre electrodos y capilares, estos fueron presionados contra la superficie del primero quedando solamente separados por las distancias cruzadas debido a las mutuas irregularidades superficiales.

Del ánodo y cátodo se aislaron mediante el recubrimiento con barniz las caras posteriores y los bordes.

Considerando que trabajando en estas condiciones la distribución de potenciales era aproximadamente uniforme en toda el área central y dado que nuestro coeficiente es sólo aparente, definíamos, como lugar donde debía ir apoyado el capilar para la medida en el centro de la placa.

Preparado así el circuito (Fig. XII) se iniciaba la electrólisis a una intensidad de corriente fija, cualquier variación de esta debía ser inmediatamente corregida por la variación del valor de la resistencia intercalada.

Iniciábamos también, la electrólisis con una de las tres soluciones con que debíamos trabajar y agitándola a una velocidad de rotación del eje, que manteníamos fija. La velocidad de rotación con que iniciamos la experiencia fué la menor de las cinco a que sometíamos el sistema (200, 300, 400, 500 y 600 r.p.m.).

Antes de iniciar las medidas del sobrepotencial aparente debíamos asegurarnos de que el proceso hubiese alcanzado el estado de régimen es decir, cuando el valor del sobrepotencial leído en el potenciómetro tomara un valor aproximadamente constante.

Una vez conseguido este valor constante realizábamos la lectura potenciométrica a la primera velocidad del agitador y usando una de las tres diferentes paletas, que cambiábamos una vez alcanzada la velocidad mayor de agitación a que nos habíamos propuesto trabajar.

Realizada ya la primera lectura, variando la resistencia del

agitador imponíamos al sistema una agitación más intensa.

Es decir, debíamos pasar de las 200 r.p.m. del estado inicial a 300 r.p.m. de modo de realizar la nueva lectura a esta velocidad. La variación de velocidad involucraba un cambio en los discos estroboscópicos. Una vez fijada la nueva velocidad de agitación, hacíamos la nueva lectura potenciométrica, recién cuando hubiesen transcurrido aproximadamente 10 minutos en este nuevo estado de agitación, tiempo que observábamos experimentalmente que era necesario dejar transcurrir, pues inmediatamente de la variación de velocidad se producían aumentos bruscos en el potencial leído. Recién aproximadamente a los 10 minutos de electrólisis, en estas nuevas condiciones, se conseguía una relativa estabilización del valor.

Así continuábamos la operación hasta las 600 r.p.m. Llegados a esta situación, debíamos cambiar la paleta del agitador por otra de longitud mayor y repitiendo nuevamente los valores de la velocidad de rotación del eje del agitador.

Se intercambiaron así las tres paletas cuyas longitudes eran: 40, 50 y 65 mm.

Cumplido así el ciclo de lectura, y por duplicado, con las tres paletas y las tres velocidades, se lo repetía nuevamente pero ahora trabajando con otra solución de diferentes propiedades. Y así hasta utilizar en el trabajo tres soluciones que diferían en su concentración en ión cobre y lógicamente de diferentes viscosidades y densidades.

Calculada la variación de la concentración durante el tiempo de electrólisis en las condiciones dadas (0,04 amp.), se encontró que dicha variación, dentro de los errores de la técnica analítica, era nula.

Para la determinación analítica del cobre se siguió el método yodométrico (20).

Instrumental.

Potenciómetro milivoltíntrico PYE, sensibilidad un microvolt - Galvanómetro (del circuito potenciométrico) PYE, sensibilidad $5,3 \times 10^{-8}$ amperes/mm.

Galvanómetro Leeds and Northrup, sensibilidad un microampere/mm.

Voltímetros-Amperímetros múltiples. Exacta - Controle de Carpentier. Instrumento de error menor de 0,33 % - 3 mA - 6A ; 3V - 750 V.-

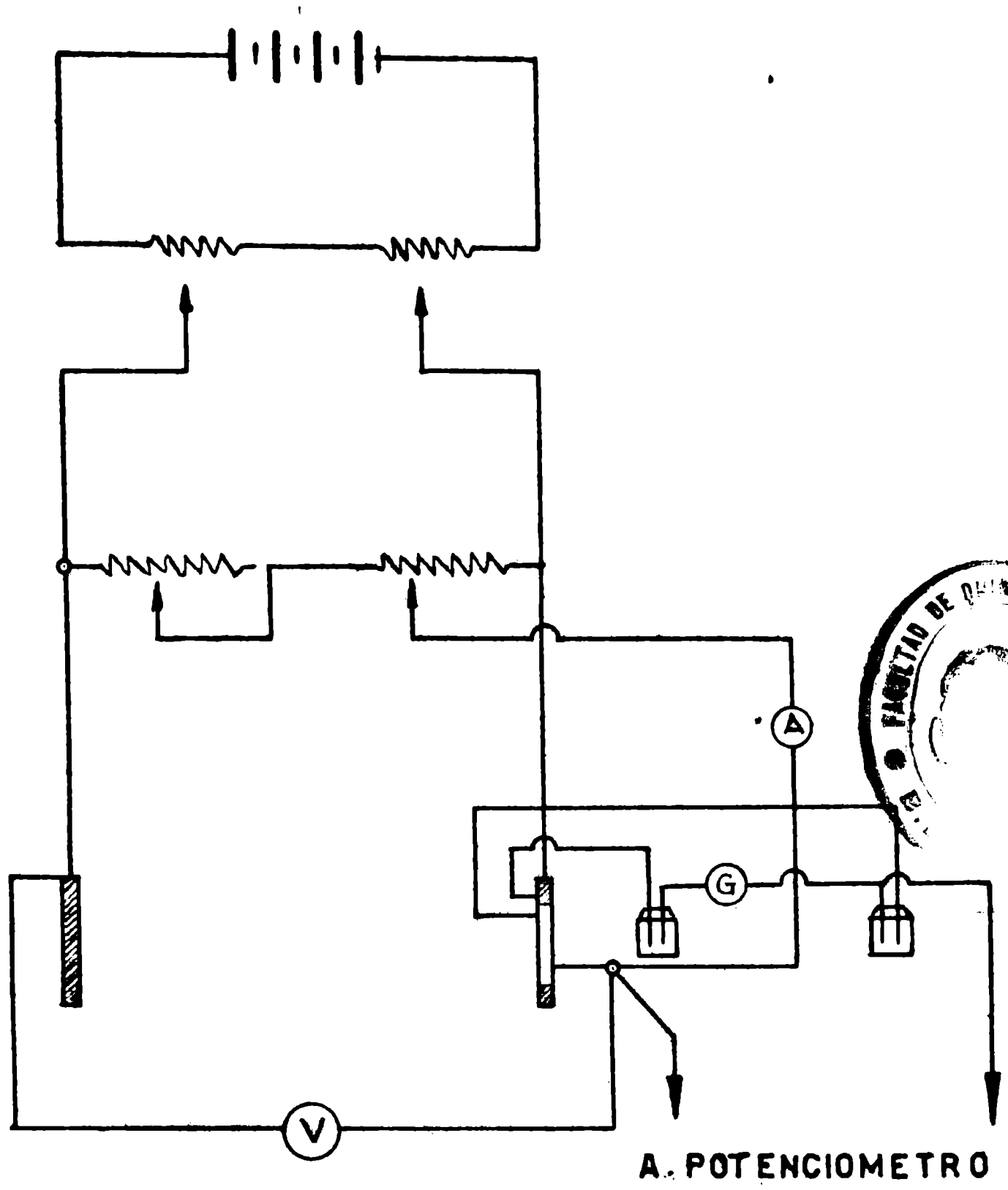


Figura XII

Esquema del circuito usado.

CALCULOS

Número de Reynolds.

$$\left(\frac{L^2 N \rho}{\mu} \right) = R_o$$

L = Se usó como longitud característica la de las tres paletas (40, 50 y 65 mm).

N = Revoluciones por minuto del agitador (200,300,400,500 y 600)

ρ = Densidad de la solución.

De solución I = 1,140 g.cm⁻³

" " II = 1,091 "

" " III= 1,063 "

μ = Viscosidad de la solución

De solución I = 0,017626 (g.cm⁻¹ sg⁻¹)

" " II = 0,01432 "

" " III= 0,012756 "

(Sección Tablas, pag. 1)

Número de Froude

$$\left(\frac{L N^2}{g} \right) = F_r$$

g = Aceleración de la gravedad 981 cm/sg²

(Sección Tablas, pag. 1)

Número de Sherwood

$$\left(\frac{L k_1}{D} \right) = Sh.$$

L = Longitud de las paletas

D = Coeficiente de difusión del ión cobre

k₁ = Coeficiente aparente de transferencia de materia.

Calculado conociendo las medidas de los diferentes valores de la concentración aparente sobre el electrodo y la concentración en el seno de cada solución.

Con la ecuación:

$$\frac{\Delta E_{cap.} nF}{RT. 2,303} = \log \frac{C_s}{C_{cap.}} \quad (\text{Tablas pag. 2,3,4,5})$$

pasando a los valores de:

$$\frac{C_s}{C_{cap.}}$$

y tomando la inversa de este valor, es decir:

$$\frac{C_{cap.}}{C_s}$$

Luego multiplicando por los valores de C_s determinados analíticamente para cada solución:

$$\text{Sol. I } C_s = 0,0536 \text{ g/g.}$$

$$\text{" II } C_s = 0,0372 \text{ "}$$

$$\text{" III } C_s = 0,0254 \text{ "}$$

$$\left(\frac{C_{cap.}}{C_s}\right) \cdot C_s = C_{cap.}$$

Efectuando la diferencia de:

$$C_s - C_{cap.} = \Delta C_{ap.}$$

tenemos así calculada la fuerza impulsora aparente del proceso electrolítico.

En base a la ecuación:

$$\frac{I \cdot P_{at} C_u}{nF} = w'$$

Donde:

$P_{at} C_u$ = Atomo-gramo de cobre 63,57 g.

I = Intensidad de la corriente 0,040 amp.

nF = Coulombios por mol depositado.

w' = Cantidad de materia transferida por seg. 0,000013 g.

Con la ecuación de transferencia:

$$w' = k_1 A (C_s - C_e)$$

aplicadas a nuestro problema:

$$w' = k_{1ap.} A \Delta C_{ap.}$$

$$k_{1ap.} = \frac{w'}{A \cdot \Delta C_{ap.}}$$

Donde:

k_{1ap} = coeficiente aparente de transferencia de materia.

A = Área del electrodo (placa central) 48 cm².

ΔCap = Fuerza impulsora aparente.

En cuanto al coeficiente de difusión, D , del ión cianuro se supone igual en valor al del sulfato de cobre pues el sulfato es el único anión presente (14)

Los valores numéricos fueron calculados por interpolación usando el gráfico del trabajo de Gordon y Cole (15). Los coeficientes de difusión usados serán los correspondientes a la concentración de ión cobre promedio entre la concentración en el seno de la solución y la concentración aparente en la interface, prácticamente cero.

Número de Schmidt

$$S_c = \left(\frac{\mu}{D \rho} \right)$$

Lo usaremos a fin de correlacionar los valores del número de Sherwood, al trabajar en soluciones de diferentes propiedades.

Solución I $S_c = 2719,5$

" II $S_c = 2221,9$

" III $S_c = 1972,7$

Después del cálculo de estas agrupaciones, llevamos a gráficos logarítmicos.

Los valores de los diferentes números de Reynolds en función de los correspondientes valores del número de Froude.

Gráficamente encontramos la potencia que los correlaciona. (gráfico 11)

$$R_e = k_1 (F_r)^{0,40}$$

Cosa similar hicimos entre números de Sherwood y Schmidt (gráfico 12)

$$S_h = k_2 S_c^{-2,83}$$

Finalmente realizamos la correlación de estas cuatro agrupaciones encontrando (gráfico 13) que:

$$S_h \cdot S_c^{2,83} = 1,33 \times 10^6 (R_e \cdot F_r^{-0,40})^{-0,64}$$

Ejemplo:

Solución I

$$\rho = 1,140 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\mu = 0,0176 \text{ g.cm}^{-1} \text{ seg.}^{-1}$$

$$N = 200 \text{ r.p.m. (min.}^{-1})$$

$$N = 3,333 \text{ seg.}^{-1}$$

$$g = 981 \text{ cm seg}^{-2}$$

$$L = 6,5 \text{ cm}$$

$$F_T = 0,045$$

$$R_0 = 3,450$$

Corrida la.

$$\Delta E_{\text{cap.}} = \frac{RT \cdot 2,303}{nF} \cdot \log \frac{C_s}{C_{\text{cap.}}}$$

$$\Delta \frac{E_{\text{cap.}} nF}{RT \cdot 2,303} = \log \frac{C_s}{C_{\text{cap.}}}$$

Medido en potenciómetro: $\Delta E_{\text{cap.}} = 0,0533 \text{ volt.}$

$$\log \frac{C_s}{C_{\text{cap.}}} = 1,8287$$

$$\frac{C_s}{C_{\text{cap.}}} = 67,40 \quad \frac{C_{\text{cap.}}}{C_s} = 0,0148$$

Analíticamente: $C_s = 0,0586 \text{ g/g.}$

$$\left(\frac{C_{\text{cap.}}}{C_s}\right) C_s = C_{\text{cap.}} = 0,00087 \text{ g/g.}$$

$$(C_s - C_{\text{cap.}}) = \Delta C_{\text{ap}} = 0,0577$$

Sabemos que:

$$\frac{I P_{\text{at}} C_u}{nF} = w' = 0,000013 \text{ g.}$$

w' = Cantidad de materia depositada por seg.

$$I = 0,040 \text{ amp.}$$

$$P_{\text{at}} C_u = 63,57 \text{ g.}$$

$$n = 2$$

$$F = 96.500 \text{ amp.seg.}$$

De la ecuación de transferencia:

$$w' = k_{1\text{ap.}} A (C_s - C_{\text{cap.}})$$

$$\frac{v'}{A \cdot (C_s - C_{s,ap})} = k_{1ap} = 472 \cdot 10^8$$

k_{1ap} = Coeficiente aparente de transferencia

A = Area del electrodo 48 cm²

$(C_s - C_{s,ap})$ = Cap = 0,0557 g/g

$$\frac{k_1 L}{D} = S_h$$

D = 5,7 · 10⁶ cm seg⁻¹ coeficiente de difusión

L = 6,5 cm.

k_1 = 472 · 10⁸

S_h = 5.379

$$\left(\frac{\mu}{D \cdot \rho} \right) = S_c$$

μ = 0,0176 g.cm⁻¹ seg⁻¹

ρ = 1,140 g.cm⁻³

D = 5,7 · 10⁶

S_c = 2712,5.

Graficamente encontramos que:

$$S_h \cdot S_c^{2,83} = Re \cdot Fr^{-0,49}$$

(Gráficos 11 y 12)

$$Re \cdot Fr^{-0,49} = 15.770$$

$$S_h \cdot S_c^{2,83} = 2,800 \cdot 10^{13}$$

Valores que llevaremos a gráfico logarítmicos.

Procediendo de igual manera para todas las lecturas potenciométricas, tendremos una serie de puntos. Luego por medio del método de los momentos trazaremos la recta.

Calculada su pendiente y su ordenada en el origen tendremos así determinada su ecuación.

Esta ecuación entonces, será la que relaciona los números de Sherwood, Schmidt con los de Froude y Reynolds

$$(S_h S_c^{2,83}) = 4,33 \times 10^{16} (Re \cdot Fr^{-0,49})^{-0,64}$$

(Gráfico 13)

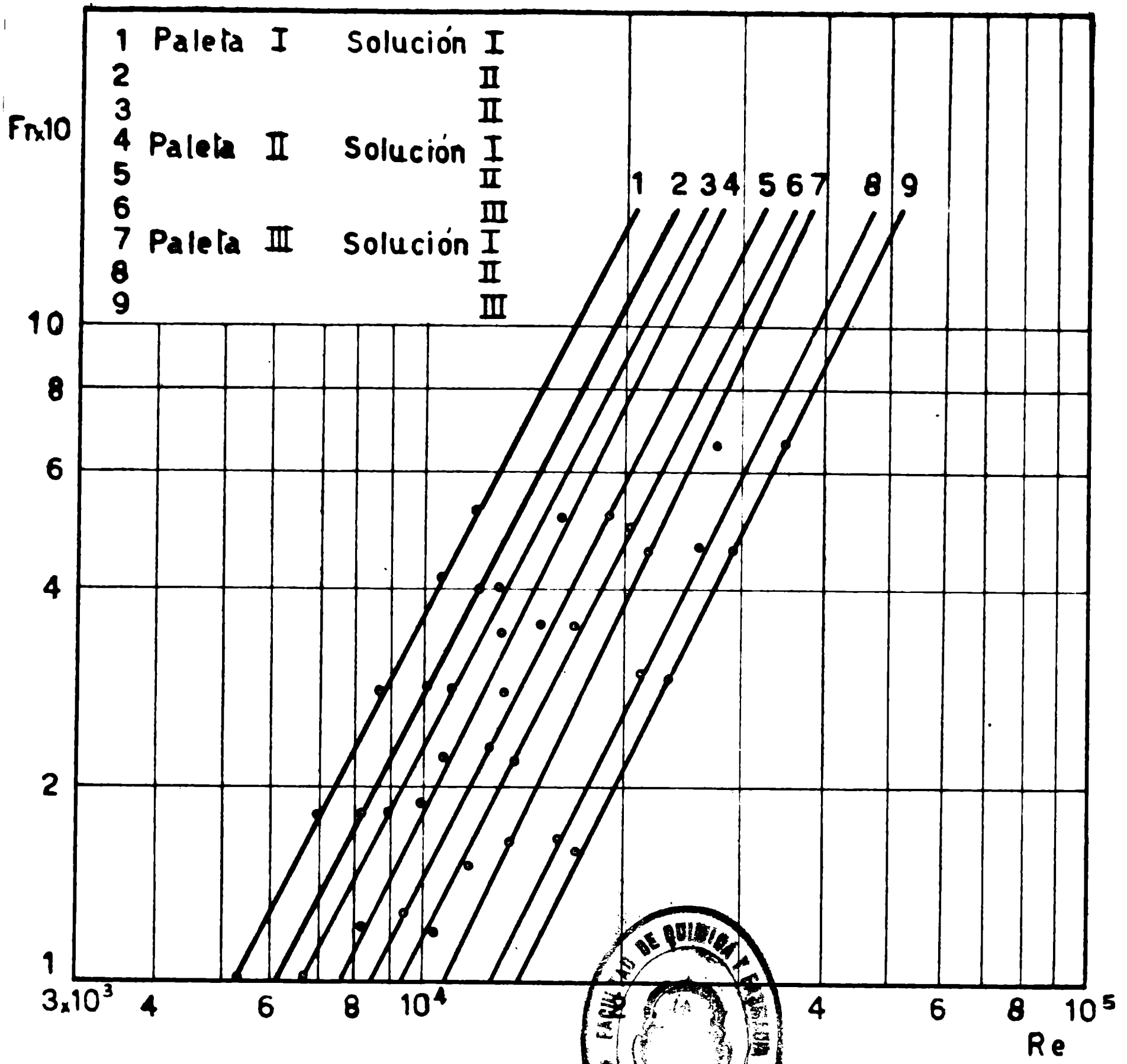


Gráfico 11

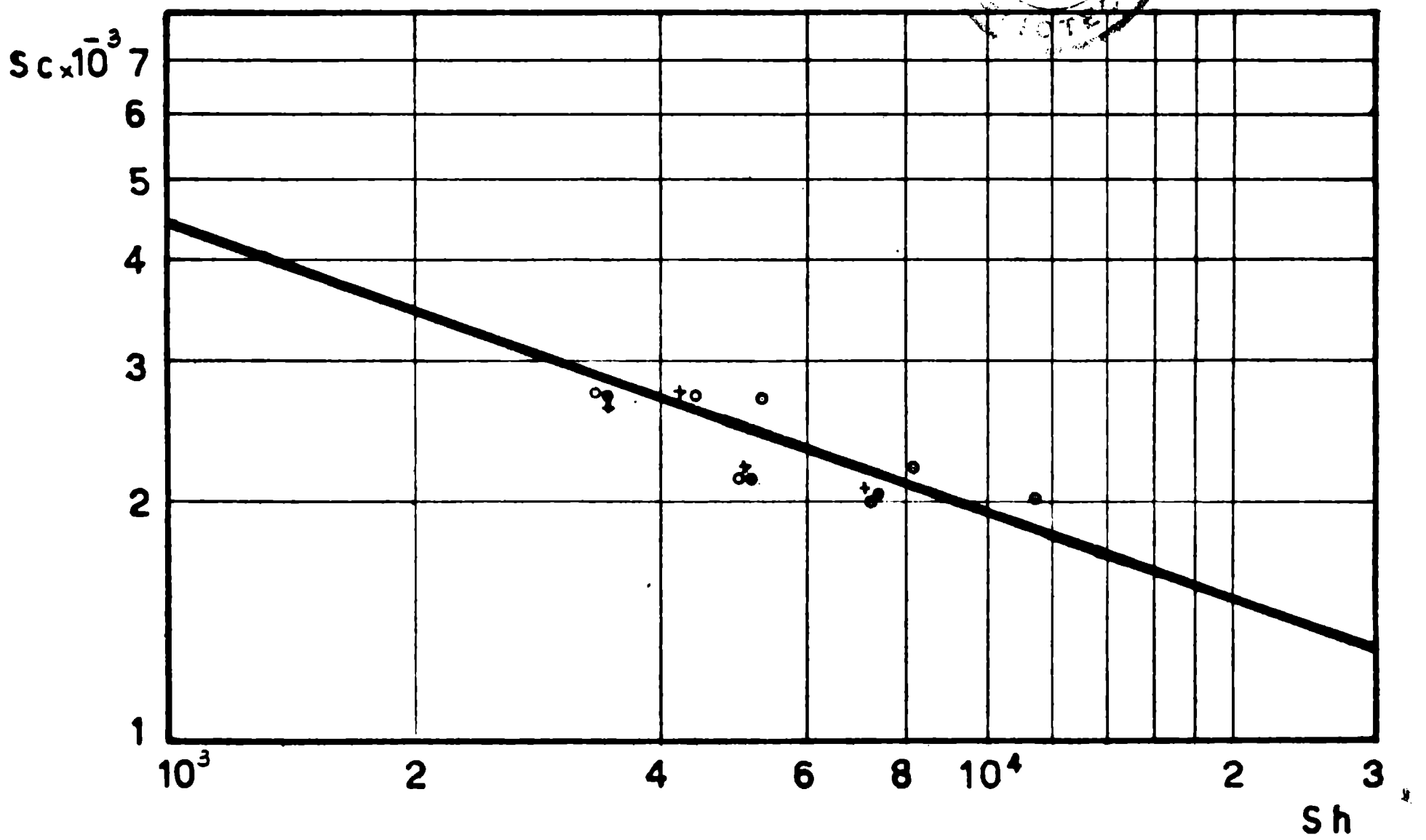
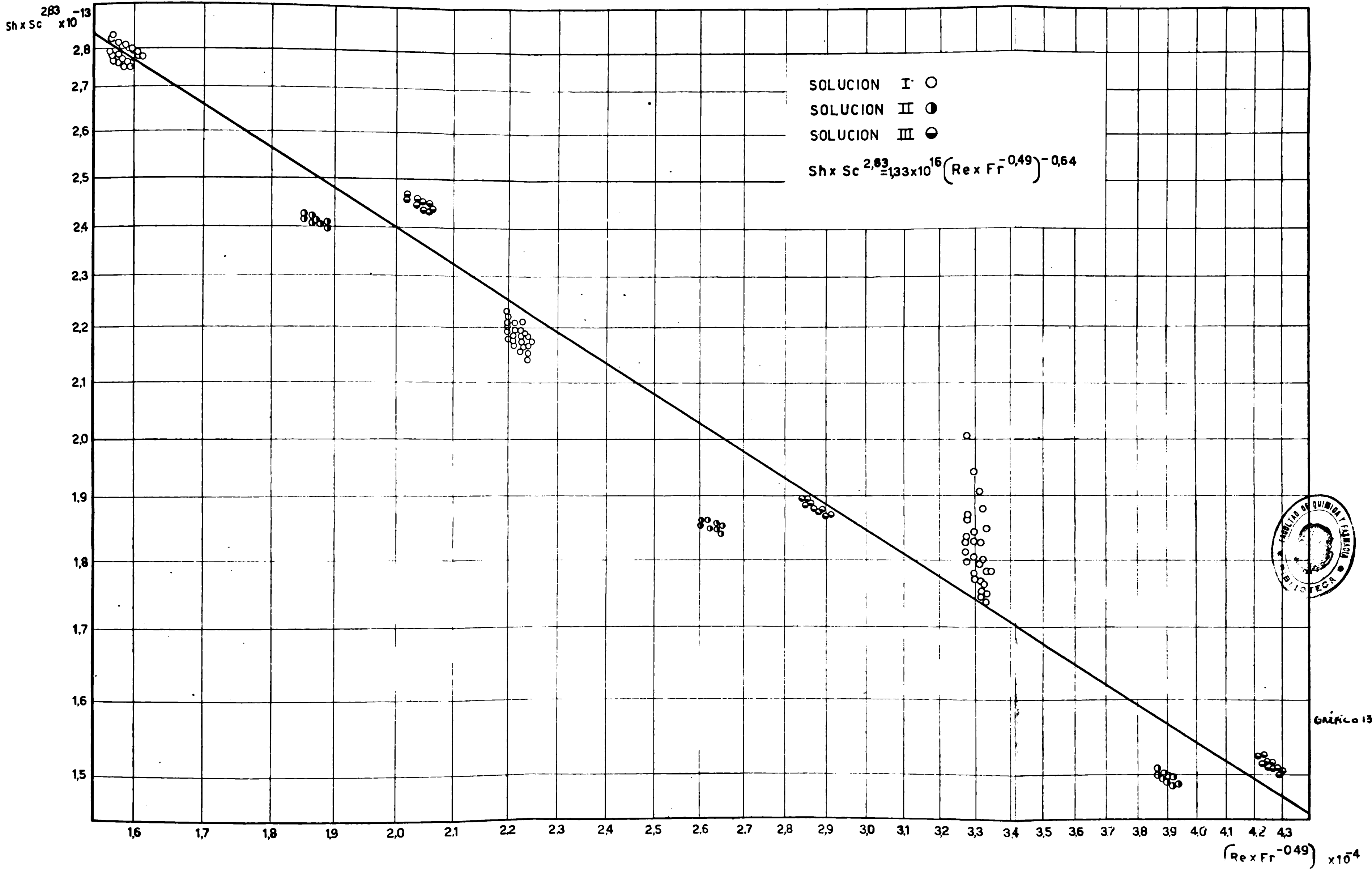


Gráfico 12



SOLUCION I - $\mu = 0,017626 \text{ (g.cm.}^{-1}\text{seg.}^{-1})$ $\rho = 1,140 \text{ (g. cm}^{-3})$

N (min. ⁻¹)	N (seg. ⁻¹)	L (cm)	F _r (adimen.)	R ₀ (adimen)
200	3,333	4,0	0,045	3,450
300	5,000	4,0	0,102	5,175
400	6,666	4,0	0,181	6,900
500	8,333	4,0	0,283	8,623
600	10,000	4,0	0,407	10,490
200	3,333	5,0	0,056	5,390
300	5,000	5,0	0,127	8,083
400	6,666	5,0	0,226	10,730
500	8,333	5,0	0,354	13,475
600	10,000	5,0	0,509	16,170
200	3,333	6,5	0,073	9,108
300	5,000	6,5	0,165	13,670
400	6,666	6,5	0,294	18,220
500	8,333	6,5	0,460	22,770
600	10,000	6,5	0,662	27,340

SOLUCION II - $\mu = 0,01432 \text{ (g.cm.}^{-1}\text{seg.}^{-1})$ $\rho = 1,091 \text{ (g. cm}^{-3})$

200	3,333	4,0	0,045	4,061
300	5,000	4,0	0,102	6,092
400	6,666	4,0	0,181	8,123
500	8,333	4,0	0,283	10,155
600	10,000	4,0	0,407	12,185
200	3,333	5,0	0,056	6,347
300	5,000	5,0	0,127	9,520
400	6,666	5,0	0,226	12,694
500	8,333	5,0	0,354	15,867
600	10,000	5,0	0,509	19,042
200	3,333	6,5	0,073	10,727
300	5,000	6,5	0,165	16,092
400	6,666	6,5	0,294	21,454
500	8,333	6,5	0,460	26,816
600	10,000	6,5	0,662	32,182

SOLUCION III - $\mu = 0,012756 \text{ (g.cm.}^{-1}\text{seg.}^{-1})$ $\rho = 1,063 \text{ (g. cm}^{-3})$

200	3,333	4,0	0,045	4,433
300	5,000	4,0	0,102	6,666
400	6,666	4,0	0,181	8,888
500	8,333	4,0	0,283	11,111
600	10,000	4,0	0,407	13,333
200	3,333	5,0	0,056	6,945
300	5,000	5,0	0,127	10,416
400	6,666	5,0	0,226	13,888
500	8,333	5,0	0,354	17,361
600	10,000	5,0	0,509	20,834
200	3,333	6,5	0,073	11,738
300	5,000	6,5	0,165	17,605
400	6,666	6,5	0,294	23,473
500	8,333	6,5	0,460	29,340
600	10,000	6,5	0,662	35,208

SOLUCION I - (Corrida 1a.)

L	H	$\Delta E_{cap.}$	$\log \frac{C_s}{C_{cap.}}$	$\frac{C_s}{C_{cap.}}$	$\frac{C_{cap.}}{C_s}$	$C_{cap.}$	ΔC_{ap}	$\Delta \Delta C_{ap}$	$K_1 \cdot 10^3$
6,5	200	0,0533	1,8287	67,40	0,0148	0,00087	0,0577	2,777	472
6,5	300	561	1,9248	84,10	0,0119	0,00070	0,0579	2,779	471
6,5	400	603	2,0689	117,22	0,0085	0,00050	0,0581	2,789	470
6,5	500	620	2,1272	134,02	0,0075	0,00044	0,0582	2,792	469
6,5	600	643	2,2061	160,80	0,0062	0,00036	0,0582	2,794	468
5,0	200	0,0455	1,5611	36,40	0,0275	0,00161	0,0570	2,736	479
5,0	300	404	1,6949	49,53	0,0202	0,00122	0,0574	2,755	475
5,0	400	529	1,8150	65,31	0,0153	0,00089	0,0577	2,770	473
5,0	500	546	1,8733	74,70	0,0134	0,00078	0,0578	2,774	472
5,0	600	573	1,9660	92,50	0,0108	0,00063	0,0580	2,778	471
4,0	200	0,0395	1,3552	22,65	0,0442	0,00259	0,0560	2,628	487
4,0	300	443	1,5199	33,11	0,0302	0,00177	0,0568	2,726	480
4,0	400	455	1,5611	36,40	0,0275	0,00161	0,0570	2,736	479
4,0	500	465	1,5954	39,40	0,0254	0,00149	0,0571	2,740	478
4,0	600	505	1,7327	54,04	0,0185	0,00108	0,0575	2,760	475

(Corrida 2a.)

6,5	200	0,0512	1,7565	57,10	0,0175	0,00103	0,0576	2,764	474
6,5	300	0552	1,8339	73,30	0,0128	0,00075	0,0578	2,774	472
6,5	400	-	-	-	-	-	-	-	-
6,5	500	610	2,0029	123,90	0,0081	0,00047	0,0581	2,789	470
6,5	600	645	2,2130	163,30	0,0061	0,00036	0,0582	2,793	469
5,0	200	0,0391	1,3415	21,95	0,0455	0,00267	0,0559	2,683	488
5,0	300	-	-	-	-	-	-	-	-
5,0	400	408	1,3998	25,10	0,0398	0,00233	0,0563	2,698	485
5,0	500	428	1,4685	29,42	0,0340	0,00199	0,0566	2,717	482
5,0	600	469	1,6091	40,75	0,0245	0,00144	0,0572	2,746	477
4,0	200	0,0302	1,0361	10,87	0,0920	0,00539	0,0532	2,557	512
4,0	300	323	1,1082	12,83	0,0780	0,00457	0,0540	2,592	505
4,0	400	335	1,1494	14,11	0,0710	0,00415	0,0544	2,611	502
4,0	500	359	1,2317	17,05	0,0587	0,00344	0,0552	2,650	494
4,0	600	385	1,3209	20,94	0,0478	0,00280	0,0558	2,678	489

(Corrida 3a.)

6,5	200	0,0515	1,7667	58,44	0,0171	0,00100	0,0576	2,765	474
6,5	300	531	1,8219	66,36	0,0151	0,00088	0,0577	2,774	472
6,5	400	558	1,9145	82,15	0,0122	0,00071	0,0579	2,780	471
6,5	500	580	1,9900	97,72	0,0102	0,00060	0,0580	2,784	470
6,5	600	615	2,1101	128,92	0,0077	0,00045	0,0581	2,789	470
5,0	200	0,0420	1,4410	27,60	0,0362	0,00212	0,0565	2,712	483
5,0	300	454	1,5577	36,12	0,0277	0,00162	0,0570	2,736	479
5,0	400	478	1,6400	43,65	0,0229	0,00134	0,0573	2,746	477
5,0	500	503	1,7298	53,67	0,0186	0,00109	0,0575	2,760	475
5,0	600	533	1,8287	67,40	0,0148	0,00087	0,0577	2,770	473
4,0	200	0,0330	1,1322	13,56	0,0737	0,00432	0,0546	2,606	503
4,0	300	352	1,2077	16,13	0,0620	0,00363	0,0550	2,640	496
4,0	400	368	1,2626	18,31	0,0546	0,00320	0,0554	2,660	492
4,0	500	418	1,4341	27,17	0,0368	0,00216	0,0564	2,707	483
4,0	600	438	1,5028	31,83	0,0314	0,00184	0,0567	2,726	480

SOLUCION I - (Corrida 4a.)

L	N	E _{cap.}	log $\frac{C_s}{C_{cap}}$	$\frac{C_s}{C_{cap}}$	$\frac{C_{cap}}{C_s}$	C _{cap.}	Δ C _{cap}	Δ ² C _{cap}	K ₁ · 10 ⁸
6,5	200	0,0535	1,8256	68,48	0,0146	0,00085	0,0577	2,770	473
6,5	300	556	1,9076	80,83	0,0124	0,00072	0,0579	2,779	471
6,5	400	568	1,9488	88,88	0,0112	0,00066	0,0579	2,780	471
6,5	500	593	2,0346	108,30	0,0092	0,00054	0,0581	2,789	470
6,5	600	623	2,1375	137,30	0,0073	0,00043	0,0582	2,794	470
5,0	200	0,0410	1,4067	25,51	0,0392	0,00230	0,0563	2,702	485
5,0	300	427	1,4650	29,17	0,0343	0,00200	0,0566	2,719	482
5,0	400	447	1,5337	34,17	0,0297	0,00171	0,0570	2,731	480
5,0	500	460	1,5783	37,87	0,0264	0,00155	0,0570	2,736	479
5,0	600	491	1,6846	48,38	0,0206	0,00121	0,0574	2,755	475
4,0	200	0,0310	1,0636	11,53	0,0863	0,00506	0,0535	2,563	510
4,0	300	334	1,1459	13,92	0,0715	0,00419	0,0544	2,611	502
4,0	400	348	1,1940	15,63	0,0640	0,00375	0,0548	2,630	498
4,0	500	367	1,2592	18,16	0,0551	0,00323	0,0554	2,659	493
4,0	600	390	1,3331	21,77	0,0459	0,00369	0,0559	2,683	488

(Corrida 5a.)

6,5	200	0,0680	2,3351	215,40	0,0046	0,00027	0,0583	2,798	468
6,5	300	690	2,3674	233,00	0,0043	0,00025	0,0583	2,800	468
6,5	400	712	2,4429	277,20	0,0036	0,00021	0,0584	2,802	467
6,5	500	747	2,5630	365,60	0,0027	0,00016	0,0585	2,803	467
6,5	600	-	-	-	-	-	-	-	-
5,0	200	0,0392	1,3381	21,78	0,0459	0,00269	0,0559	2,683	488
5,0	300	405	1,3895	24,51	0,0408	0,00239	0,0562	2,698	485
5,0	400	426	1,4616	28,96	0,0345	0,00202	0,0566	2,717	482
5,0	500	444	1,5234	33,38	0,0300	0,00175	0,0568	2,726	480
5,0	600	451	1,5474	35,28	0,0283	0,00166	0,0569	2,736	479
4,0	200	0,0238	0,8166	6,56	0,1523	0,00806	0,0496	2,381	550
4,0	300	262	0,8889	7,92	0,1262	0,00739	0,0512	2,458	533
4,0	400	276	0,9469	9,86	0,1130	0,00662	0,0520	2,496	525
4,0	500	295	1,0121	10,29	0,0972	0,00589	0,0529	2,539	516
4,0	600	318	1,0910	12,33	0,0811	0,00475	0,0538	2,532	507

(Corrida 6a.)

6,5	200	0,0492	1,6881	48,77	0,0245	0,00120	0,0574	2,755	475
6,5	300	539	1,8492	70,68	0,0141	0,00083	0,0577	2,774	472
6,5	400	619	2,1238	132,90	0,0075	0,00044	0,0581	2,789	470
6,5	500	639	2,1924	155,70	0,0064	0,00038	0,0582	2,793	469
6,5	600	679	2,3297	213,70	0,0047	0,00027	0,0583	2,798	469
5,0	200	0,0415	1,4239	26,64	0,0375	0,00220	0,0564	2,707	484
5,0	300	449	1,5405	34,72	0,0288	0,00169	0,0569	2,731	480
5,0	400	483	1,6572	45,41	0,0220	0,00129	0,0573	2,750	476
5,0	500	515	1,7670	58,48	0,0170	0,00100	0,0576	2,765	474
5,0	600	548	1,8802	75,90	0,0132	0,00077	0,0578	2,774	472
4,0	200	0,0360	1,2008	15,88	0,0630	0,00369	0,0549	2,635	497
4,0	300	388	1,3312	21,44	0,0466	0,00273	0,0559	2,683	488
4,0	400	411	1,4101	25,71	0,0389	0,00228	0,0563	2,702	485
4,0	500	440	1,5096	32,33	0,0310	0,00181	0,0568	2,726	480
4,0	600	471	1,6160	41,30	0,0242	0,00142	0,0572	2,745	477

4

SOLUCION II - (Corrida 7a.)

L	N	$\Delta E_{cap.}$	$\log \frac{C_s}{C_{cap}}$	$\frac{C_s}{C_{cap}}$	$\frac{C_{cap}}{C_s}$	C_{cap}	ΔC_{ap}	$\Delta \Delta C_{ap}$	$K_1 \cdot 10^8$
6,5	200	0,0544	1,8665	73,53	0,0136	0,00051	0,0366	1,7611	744
6,5	300	560	1,9214	83,43	0,0120	0,00045	0,0367	1,7640	743
6,5	400	577	1,9737	95,44	0,0105	0,00039	0,0368	1,7664	742
6,5	500	597	2,0483	111,80	0,0090	0,00033	0,0369	1,7692	741
6,5	600	614	2,1066	127,80	0,0078	0,00029	0,0369	1,7712	740
5,0	200	0,0539	1,8493	70,68	0,0141	0,00053	0,0367	1,7602	744
5,0	300	548	1,8802	75,90	0,0132	0,00049	0,0367	1,7621	743
5,0	400	557	1,9111	81,49	0,0123	0,00046	0,0367	1,7635	743
5,0	500	572	1,9625	91,72	0,0110	0,00040	0,0368	1,7659	742
5,0	600	605	2,0758	119,10	0,0084	0,00031	0,0369	1,7702	740
4,0	200	0,0467	1,6023	40,02	0,0250	0,00003	0,0363	1,7410	752
4,0	300	492	1,6881	48,77	0,0205	0,00076	0,0364	1,7486	749
4,0	400	504	1,7292	53,60	0,0186	0,00069	0,0365	1,7520	748
4,0	500	522	1,7910	61,80	0,0162	0,00060	0,0366	1,7563	746
4,0	600	550	1,8871	77,10	0,0130	0,00068	0,0367	1,7621	743

(Corrida 8a.)

6,5	200	0,0555	1,9042	80,20	0,0125	0,00046	0,0368	1,7530	743
6,5	300	575	1,9728	93,92	0,0106	0,00039	0,0368	1,7664	742
6,5	400	590	2,0243	105,80	0,0095	0,00035	0,0368	1,7683	741
6,5	500	610	2,0929	123,90	0,0081	0,00030	0,0369	1,7712	740
6,5	600	628	2,1547	142,80	0,0070	0,00026	0,0369	1,7731	739
5,0	200	0,0520	1,7841	60,83	0,0164	0,00061	0,0366	1,7558	746
5,0	300	540	1,8527	71,23	0,0140	0,00052	0,0367	1,7606	744
5,0	400	568	1,9488	88,88	0,0113	0,00042	0,0368	1,7654	742
5,0	500	590	2,0243	105,75	0,0095	0,00035	0,0368	1,7683	741
5,0	600	605	2,0758	119,10	0,0084	0,00031	0,0369	1,7702	740
4,0	200	0,0487	1,6709	46,87	0,0213	0,00079	0,0364	1,7472	750
4,0	300	525	1,8013	63,29	0,0158	0,00059	0,0366	1,7573	745
4,0	400	550	1,8871	77,10	0,0130	0,00048	0,0367	1,7621	743
4,0	500	560	1,9214	83,43	0,0120	0,00044	0,0367	1,7640	742
4,0	600	570	1,9557	90,30	0,0111	0,00041	0,0368	1,7659	742

SOLUCION III - (Corrida 9a.)

L	H	$\Delta E_{cap.}$	$\log \frac{C_s}{C_{cap}}$	$\frac{C_c}{C_{cap}}$	$\frac{C_{cap}}{C_s}$	C_{cap}	ΔC_{ap}	$\Delta \Delta C_{ap}$	$K_1 \cdot 10^8$
6,5	200	0,0560	1,0214	83,43	0,0120	0,00030	0,0251	1,2043	1088
6,5	300	0 595	2,0415	110,00	0,0091	0,00024	0,0252	1,2082	1084
6,5	400	613	2,1632	126,80	0,0079	0,00020	0,0252	1,2096	1083
6,5	500	635	2,1787	150,90	0,0060	0,00017	0,0252	1,2110	1082
6,5	600	652	2,2370	172,60	0,0058	0,00015	0,0253	1,2120	1082
5,0	200	0,0533	1,3287	67,40	0,0149	0,00038	0,0250	1,2010	1091
5,0	300	547	1,3768	75,30	0,0133	0,00034	0,0251	1,2029	1089
5,0	400	570	1,0557	90,30	0,0111	0,00028	0,0251	1,2058	1086
5,0	500	590	2,0243	105,80	0,0094	0,00024	0,0252	1,2077	1084
5,0	600	603	2,0689	117,20	0,0085	0,00022	0,0252	1,2086	1083
4,0	200	0,0507	1,7395	54,89	0,0182	0,00046	0,0250	1,1866	1094
4,0	300	513	1,7601	57,65	0,0173	0,00044	0,0251	1,1976	1093
4,0	400	535	1,8356	68,48	0,0146	0,00037	0,0251	1,2014	1091
4,0	500	555	1,9042	80,20	0,0125	0,00032	0,0252	1,2038	1088
4,0	600	590	2,0243	105,30	0,0094	0,00024	0,0252	1,2077	1084

(Corrida 10a.)

6,5	200	0,0540	1,8527	71,23	0,0140	0,00036	0,0250	1,2019	1090
6,5	300	563	1,9317	85,43	0,0117	0,00030	0,0251	1,2048	1087
6,5	400	582	1,9969	99,20	0,0101	0,00026	0,0251	1,2067	1085
6,5	500	600	2,0586	114,50	0,0087	0,00022	0,0252	1,2086	1083
6,5	600	617	2,1169	130,70	0,0076	0,00019	0,0252	1,2101	1082
5,0	200	0,0523	1,7044	62,28	0,0160	0,00041	0,0250	1,1995	1092
5,0	300	539	1,8493	70,68	0,0141	0,00036	0,0250	1,2019	1090
5,0	400	550	1,8871	77,10	0,0130	0,00033	0,0251	1,2034	1089
5,0	500	577	1,9797	95,44	0,0105	0,00026	0,0251	1,2062	1086
5,0	600	590	2,0243	105,80	0,0094	0,00024	0,0252	1,2077	1085
4,0	200	0,0490	1,7121	51,54	0,0174	0,00049	0,0249	1,1952	1096
4,0	300	513	1,7601	57,55	0,0174	0,00044	0,0250	1,1981	1093
4,0	400	535	1,8356	68,48	0,0146	0,00037	0,0250	1,2014	1090
4,0	500	552	1,8939	78,32	0,0128	0,00032	0,0251	1,2034	1089
4,0	600	570	1,9557	90,30	0,0111	0,00028	0,0251	1,2058	1086

SITUACION I - (Corrida 1a.)

N	L	$K_{1ap} \cdot 10^8$	Sh
200	6,5	472	5.379
300	6,5	471	5.375
400	6,5	470	5.356
500	6,5	469	5.350
600	6,5	468	5.347
200	5,0	479	4.200
300	5,0	475	4.170
400	5,0	473	4.143
500	5,0	472	4.142
600	5,0	471	4.127
200	4,0	487	3.420
300	4,0	480	3.372
400	4,0	479	3.360
500	4,0	478	3.355
600	4,0	475	3.330

(Corrida 2a.)

200	6,5	474	5.404
300	6,5	472	5.384
400	6,5	-	-
500	6,5	470	5.356
600	6,5	469	5.348
200	5,0	488	4.282
300	5,0	-	-
400	5,0	485	4.258
500	5,0	482	4.229
600	5,0	477	4.184
200	4,0	512	3.595
300	4,0	505	3.546
400	4,0	502	3.521
500	4,0	494	3.469
600	4,0	489	3.432

(Corrida 3a.)

200	6,5	474	5.402
300	6,5	472	5.385
400	6,5	471	5.373
500	6,5	470	5.365
600	6,5	470	5.356
200	5,0	483	4.237
300	5,0	479	4.200
400	5,0	477	4.184
500	5,0	475	4.163
600	5,0	473	4.148
200	4,0	502	3.527
300	4,0	496	3.482
400	4,0	492	3.456
500	4,0	489	3.396
600	4,0	480	3.372

SOLUCION I - (Corrida 4a.)

<u>H</u>	<u>L</u>	<u>K_{1ap.} 10⁸</u>	<u>Sh</u>
200	6,5	473	5,393
300	6,5	471	5,376
400	6,5	471	5,373
500	6,5	470	5,356
600	6,5	470	-
200	5,0	485	4,253
300	5,0	482	4,226
400	5,0	480	4,207
500	5,0	479	4,200
600	5,0	475	4,170
200	4,0	510	3,590
300	4,0	502	3,571
400	4,0	498	3,495
500	4,0	493	3,457
600	4,0	483	3,426

(Corrida 5a.)

200	6,5	468	5,328
300	6,5	468	5,335
400	6,5	467	5,331
500	6,5	467	5,329
600	6,5	-	-
200	5,0	488	4,282
300	5,0	485	4,259
400	5,0	482	4,229
500	5,0	480	4,215
600	5,0	479	4,200
200	4,0	550	3,861
300	4,0	553	3,740
400	4,0	525	3,683
500	4,0	516	3,620
600	4,0	507	3,590

(Corrida 6a.)

200	6,5	475	5,422
300	6,5	472	5,385
400	6,5	470	5,356
500	6,5	469	5,348
600	6,5	463	5,340
200	5,0	484	4,245
300	5,0	480	4,208
400	5,0	476	4,179
500	5,0	474	4,155
600	5,0	472	4,142
200	4,0	497	3,488
300	4,0	488	3,426
400	4,0	485	3,402
500	4,0	480	3,372
600	4,0	477	3,349

SOLUCION II - (Corrida 7a)

N	L	K _{1ap.} 10 ⁸	Sh
200	6,5	744	8.132
300	6,5	743	8.167
400	6,5	742	8.153
500	6,5	741	8.144
600	6,5	740	8.135
200	5,0	744	6.297
300	5,0	743	6.290
400	5,0	743	6.286
500	5,0	742	6.275
600	5,0	740	6.261
200	4,0	752	5.002
300	4,0	749	5.009
400	4,0	748	5.061
500	4,0	746	5.049
600	4,0	743	5.032

(Corrida 8a.)

200	6,5	743	8.172
300	6,5	742	8.153
400	6,5	741	8.149
500	6,5	740	8.135
600	6,5	739	8.125
200	5,0	746	6.311
300	5,0	744	6.293
400	5,0	742	6.279
500	5,0	741	6.268
600	5,0	740	6.266
200	4,0	750	5.075
300	4,0	745	5.056
400	4,0	743	5.032
500	4,0	742	5.026
600	4,0	742	5.021

SOLUCION III - (Corrida 9a.)

N	L	$K_{1ap.} \cdot 10^8$	Sh
200	6,5	1088	11.631
300	6,5	1084	11.588
400	6,5	1083	11.573
500	6,5	1082	11.567
600	6,5	1082	-
200	5,0	1091	8.972
300	5,0	1089	8.955
400	5,0	1086	8.931
500	5,0	1084	-
600	5,0	1083	8.906
200	4,0	1094	7.197
300	4,0	1093	7.191
400	4,0	1091	7.177
500	4,0	1088	7.158
600	4,0	1084	7.131

(Corrida 10a.)

200	6,5	1090	11.653
300	6,5	1087	11.621
400	6,5	1085	11.599
500	6,5	1083	11.578
600	6,5	1082	11.567
200	5,0	1092	8.980
300	5,0	1090	8.964
400	5,0	1089	8.955
500	5,0	1086	8.931
600	5,0	1085	8.923
200	4,0	1096	7.210
300	4,0	1093	7.191
400	4,0	1090	7.171
500	4,0	1089	7.164
600	4,0	1086	7.144

SOLUCION I - (Corrida 1a.)

L	N	Sh	$\frac{Sh \cdot S_c^{2,33}}{10^{13}}$	Re	Fr	$Re \cdot Fr^{-0,49}$
6,5	200	5,379	2,800	3,450	0,045	15,770
6,5	300	5,375	2,798	5,175	0,102	15,840
6,5	400	5,356	2,788	6,900	0,181	15,940
6,5	500	5,350	2,785	8,623	0,283	16,010
6,5	600	5,347	2,783	10,490	0,407	-
5,0	200	4,700	2,186	5,390	0,056	22,170
5,0	300	4,170	2,171	8,083	0,127	22,220
5,0	400	4,148	2,149	10,780	0,226	22,340
5,0	500	4,142	2,156	13,475	0,354	22,410
5,0	600	4,127	2,148	16,170	0,509	22,510
4,0	200	3,420	1,780	9,108	0,073	32,840
4,0	300	3,372	1,755	13,670	0,165	33,050
4,0	400	3,360	1,749	18,220	0,294	33,190
4,0	500	3,355	1,746	22,770	0,460	33,310
4,0	600	3,330	1,743	27,340	0,662	33,460

(Corrida 2a.)

6,5	200	5,404	2,813	3,450	0,045	15,770
6,5	300	5,354	2,803	5,175	0,102	15,840
6,5	400	-	-	6,900	0,181	-
6,5	500	5,356	2,788	8,623	0,283	16,010
6,5	600	5,348	2,784	10,490	0,407	16,280
5,0	200	4,282	2,229	5,390	0,056	22,130
5,0	300	-	-	-	-	-
5,0	400	4,258	2,217	10,780	0,226	22,340
5,0	500	4,229	2,178	13,475	0,354	22,410
5,0	600	-	-	-	-	-
4,0	200	3,505	1,871	9,108	0,073	32,840
4,0	300	3,546	1,846	13,670	0,165	33,050
4,0	400	3,521	1,833	18,220	0,294	33,190
4,0	500	3,469	1,866	22,770	0,460	33,310
4,0	600	3,432	1,787	27,340	0,662	33,460

(Corrida 3a.)

6,5	200	5,402	2,812	3,450	0,045	15,774
6,5	300	5,335	2,803	5,175	0,102	15,840
6,5	400	5,373	2,797	6,900	0,181	15,940
6,5	500	5,365	2,793	8,623	0,283	16,010
6,5	600	5,356	2,788	10,490	0,407	16,280
5,0	200	4,227	2,205	5,390	0,056	22,130
5,0	300	4,200	2,186	8,083	0,127	22,220
5,0	400	4,184	2,178	10,780	0,226	22,340
5,0	500	4,163	2,167	13,475	0,354	22,410
5,0	600	4,143	2,159	16,170	0,509	22,510
4,0	200	3,527	1,836	9,108	0,073	32,840
4,0	300	3,482	1,812	13,670	0,165	33,050
4,0	400	3,456	1,799	18,220	0,294	33,190
4,0	500	3,396	1,767	22,770	0,460	33,310
4,0	600	3,372	1,755	27,340	0,662	33,460

(Corrida 4a.)

L	H	Sh	$Sh \cdot S_0^{2,83}$ $\frac{X}{10^{13}}$	R_0	F_F	$R_0 \cdot F_F^{-0,49}$
6,5	200	5,393	2,807	3,450	0,045	15,770
6,5	300	5,376	2,798	5,175	0,102	15,840
6,5	400	5,373	2,797	6,900	0,181	15,940
6,5	500	5,356	2,783	8,623	0,283	16,010
6,5	600	-	-	-	-	-
5,0	200	4,253	2,214	5,300	0,056	22,130
5,0	300	4,226	2,199	8,083	0,127	22,220
5,0	400	4,207	2,190	10,780	0,226	22,340
5,0	500	4,200	2,186	13,475	0,354	22,410
5,0	600	4,170	2,171	16,170	0,509	22,510
4,0	200	3,530	1,863	9,108	0,073	32,840
4,0	300	3,521	1,832	13,670	0,165	33,050
4,0	400	3,495	1,850	18,220	0,294	33,190
4,0	500	3,457	1,799	22,770	0,460	33,310
4,0	600	3,426	1,783	27,340	0,662	33,460

(Corrida 5a.)

6,5	200	5,328	2,778	3,450	0,045	15,770
6,5	300	5,335	2,776	5,175	0,102	15,840
6,5	400	5,331	2,775	6,900	0,181	15,940
6,5	500	5,329	2,773	8,623	0,283	16,010
6,5	600	-	-	-	-	-
5,0	200	4,232	2,229	5,300	0,056	22,130
5,0	300	4,230	2,217	8,083	0,127	22,220
5,0	400	4,229	2,201	10,780	0,226	22,340
5,0	500	4,215	2,194	13,475	0,354	22,410
5,0	600	4,200	2,186	16,170	0,509	22,510
4,0	200	3,861	2,009	9,108	0,073	32,840
4,0	300	3,740	1,946	13,670	0,165	33,050
4,0	400	3,683	1,917	18,220	0,294	33,190
4,0	500	3,620	1,884	22,770	0,460	33,310
4,0	600	3,560	1,853	27,340	0,662	33,460

(Corrida 6a.)

6,5	200	5,422	2,322	3,450	0,045	15,770
6,5	300	5,385	2,303	5,175	0,102	15,840
6,5	400	5,356	2,288	6,900	0,181	15,940
6,5	500	5,343	2,284	8,623	0,283	16,010
6,5	600	5,340	2,279	10,490	0,407	16,230
5,0	200	4,245	2,209	5,300	0,056	22,130
5,0	300	4,203	2,190	8,083	0,127	22,220
5,0	400	4,179	2,175	10,780	0,226	22,340
5,0	500	4,155	2,163	13,475	0,354	22,410
5,0	600	4,142	2,156	16,170	0,509	22,510
4,0	200	3,438	2,816	9,108	0,073	32,840
4,0	300	3,426	1,783	13,670	0,165	33,050
4,0	400	3,402	1,770	18,220	0,294	33,190
4,0	500	3,372	1,775	22,770	0,460	33,310
4,0	600	3,349	1,743	27,340	0,662	33,460

SOLUCION II - (Corrida 7a.)

L	N	S _h	$S_h \cdot S_o \frac{2,83}{10^{13}}$	R _o	F _F	$R_o \cdot F_F^{-0,49}$
6,5	200	8.182	2,401	4.061	0,045	18.560
6,5	300	8.167	2,417	6.092	0,102	18.650
6,5	400	8.158	2,414	8.123	0,181	18.770
6,5	500	8.144	2,410	10.155	0,283	18.850
6,5	600	8.135	2,407	12.185	0,407	18.910
5,0	200	6.297	1,863	6.347	0,056	26.060
5,0	300	6.290	1,861	9.530	0,127	26.170
5,0	400	6.286	1,860	12.604	0,226	26.310
5,0	500	6.275	1,857	15.867	0,354	26.390
5,0	600	6.261	1,853	19.042	0,509	26.510
4,0	200	5.092	1,507	10.727	0,073	38.630
4,0	300	5.069	1,500	16.092	0,165	38.910
4,0	400	5.061	1,497	21.454	0,294	39.100
4,0	500	5.049	1,494	26.816	0,460	39.230
4,0	600	5.032	1,489	32.132	0,662	39.390

(Corrida 8a.)

6,5	200	8.172	2,419	4.061	0,045	18.560
6,5	300	8.158	2,415	6.092	0,102	18.650
6,5	400	8.149	2,411	8.123	0,181	18.770
6,5	500	8.135	2,407	10.155	0,283	18.850
6,5	600	8.125	2,404	12.185	0,407	18.910
5,0	200	6.311	1,868	6.347	0,056	26.060
5,0	300	6.293	1,862	9.530	0,127	26.170
5,0	400	6.279	1,858	12.604	0,226	26.310
5,0	500	6.268	1,855	15.867	0,354	26.390
5,0	600	6.266	1,854	19.042	0,509	26.510
4,0	200	5.075	1,502	10.727	0,073	38.630
4,0	300	5.046	1,493	16.092	0,175	38.910
4,0	400	5.032	1,489	21.454	0,294	39.100
4,0	500	5.026	1,487	26.816	0,460	39.230
4,0	600	5.021	1,486	32.132	0,662	39.390

SOLUCION III - (Corrida 9a.)

6,5	200	11.631	2,462	4.423	0,045	20.260
6,5	300	11.538	2,453	6.666	0,102	20.400
6,5	400	11.573	2,451	8.883	0,181	20.540
6,5	500	11.567	2,449	11.111	0,283	20.620
6,5	600	-	-	-	-	-
5,0	200	8.972	1,899	6.945	0,056	28.510
5,0	300	8.955	1,896	10.416	0,127	28.640
5,0	400	8.931	1,890	13.883	0,226	28.780
5,0	500	-	1,885	17.361	0,354	28.880
5,0	600	8.906	-	-	-	-
4,0	200	7.197	1,523	11.738	0,073	42.290
4,0	300	7.191	1,522	17.605	0,165	42.560
4,0	400	7.177	1,519	23.473	0,294	42.760
4,0	500	7.153	1,515	29.340	0,460	42.930
4,0	600	7.131	1,509	35.208	0,662	43.100

(Corrida 10a.)

L	H	S_h	$S_h \cdot S_c^{2,83} \times 10^{13}$	R_0	F_T	$R_0 \cdot F_T^{-0,49}$
6,5	200	11.653	2,467	4.433	0,045	20.260
6,5	300	11.621	2,460	6.666	0,102	20.400
6,5	400	11.519	2,455	8.828	0,151	20.540
6,5	500	11.573	2,451	11.111	0,203	20.620
6,5	600	11.507	2,448	-	0,407	20.690
5,0	200	8.980	1,901	6.945	0,056	28.510
5,0	300	8.964	1,897	10.416	0,127	28.640
5,0	400	8.955	1,895	13.818	0,226	28.700
5,0	500	8.981	1,891	17.361	0,354	28.830
5,0	600	-	-	-	-	-
4,0	200	7.210	1,526	11.738	0,073	42.200
4,0	300	7.191	1,522	17.605	0,165	42.560
4,0	400	7.171	1,518	23.473	0,294	42.760
4,0	500	7.164	1,517	29.340	0,460	42.930
4,0	600	7.144	1,512	35.208	0,662	43.100

RESUMEN Y CONCLUSIONES

1) Se desarrollan técnicas para representar matemáticamente el estado de movimiento en operaciones discontinuas, utilizando como criterio de expresión la ecuación adimensional:

$$N_p = k. (R_e)^n (F_r)^m \left(\frac{L}{H_n} \right)^p$$

Para convección forzada.

2) Se estudia la variación del espesor de la película laminar, en función de las variables de la operación llegando a la ecuación:

$$\frac{L}{B_1} = k' (R_e)^{n'} (F_r)^{m'} \left(\frac{L}{H_n} \right)^{p'}$$

3) Se desarrolla el estudio de la transferencia de materia en los sistemas antes indicados, en los cuales el coeficiente individual de película está correlacionado por la ecuación.

$$S_n \cdot S_e^{-n} = k R_e^m F_r^m$$

4) Se estudian los procesos de electrodo irreversible, considerando las causas de irreversibilidad, los mecanismos de transferencia de materia en el electrodo y el concepto de película de difusión.

5) Se estudia la transferencia de materia en el proceso de electrodo irreversible, utilizando el concepto de película de difusión y aplicando a ella la ecuación de Fick.

Se estudia el sobrepotencial por concentración y se hace una relación bibliográfica de técnicas similares, llegándose a la definición en una fuerza impulsora aparente del proceso.

6) Se calcula la fuerza impulsora aparente en base a la concentración de iones de la solución y con la aplicación de la ecuación de Nernst, al sobrepotencial determinado experimentalmente.

Esto exige definir la técnica de medida de este sobrepotencial.

Se estudia la distribución de potenciales sobre el electrodo y se construye un electrodo de medida con electrodo de protección con equipotenciales en su zonas límites. En el se determina

///constancia de potenciales. El potencial medido en el centro de la placa dará lugar al sobrepotencial general que luego conducirá al cálculo de la fuerza impulsora aparente.

Se determinan los valores de esta para cada velocidad, longitud de paleta y solución.

Se correlacionan los valores de los números de Sherwood, Schmidt, Reynolds y Froude calculados, llegando a la ecuación:

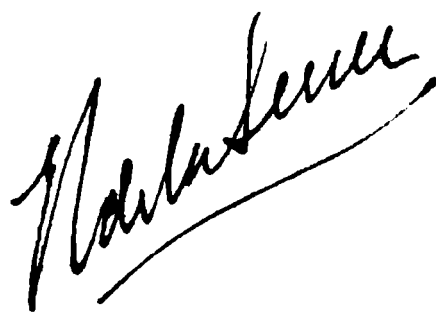
$$Sh \times Sc^{2,83} = 1,33 \times 10^{16} (Re \times Fr^{-0,49})^{-0,64}$$

Aceptada la definición del coeficiente aparente, el fin primordial es verificar si las simplificaciones hechas en dicha definición; agrupación del coeficiente de difusión, espesor de la película, coeficiente de actividad y las características del movimiento frente al punto definido para dicha medida, conducían a una ecuación de fácil correlación.

Ello se verificó, ya que se obtenía la ya expresada correlación:

$$Sh \times Sc^{2,83} = 1,33 \times 10^{16} (Re \times Fr^{-0,49})^{-0,64}$$

Este estudio realizado dentro de los rangos $Sh = 3.300-8.200$; $Sc = 1970-2700$; $Re = 3.400-35.200$ y $Fr = 0,045-0,662$ demuestra, junto con los trabajos de otros autores, citados ya en el presente trabajo y realizados en convección natural y en movimiento continuo turbulento, que el estudio de la cinética electroquímica puede ser encarado desde el punto de vista tecnológico en base a los conceptos de coeficiente de película, con el objeto de poder dimensionar equipos de electroquímica en forma sencilla y similar a los demás equipos de la tecnología química, cosa que con las actuales técnicas es imposible, permitiendo esperar que con mayor número de datos y experiencia se pueda llegar a ecuaciones generales tan sencillas como las que utilizan los denominados factores j ; generales para cualquier operación dinámica de la tecnología química.



BIBLIOGRAFIA

- 1) Carberry, J.J.; Chem. Eng. 59 N° 9, 144, (1952).
 - 2) Ronco J.J.; Métodos de Cálculo en operaciones difusionales - I Teoría Básica. Publicaciones del LEMIT, Serie II, N° 49 (1952).
 - 3) Rushton, J.H; Costich, E.W. y Everett, H.J.; Chem. Eng. Prog. 46 N° 8, 395, (1950).
 - 4) Bindor, Fluid Mechanics, pags. 59, 63. Prentice-Hall. 1943.
 - 5) Sherwood, T.K; Pigford. RL; Absorption and Extraction Mc Graw-Hill, pag. 51, 1952.
 - 6) Levich, B; Discuss Faraday Soc. N° 1, 37 (1947).
 - 7) Agar, J.N; Discuss Faraday Soc. N° 1, 26 (1947).
 - 8) Keulegan, G.H; J. Research. Nat. Bur Stand 47, 156 (1951).
 - 9) Hixon, A.W.; Bam. S.J.; Ind. Eng. Chem. 34 N° 1, 120, (1942).
 - 10) Agar y Bowden, Proc. Roy. Soc. 169 A, 206, (1938).
 - 11) Wilke, C.R; Tobias, C.W; Eisenberg M, Chem. Eng. Prog. 49 N° 12, 663, (1953).
 - 12) Tobias, C.W; Eisenberg M, Wilke C.R.J; Electrochem. Soc. 22; N° 12; 359 (1952).
 - 13) Glasstone, Introduction to Electrochemistry Van Nostrand, pag. 444 (1942).
 - 14) Wilke, C.R; Tobias, C.W; Eisenberg M.J.; Electrochem. Soc. 100, N° 11, 513, (1953).
 - 15) Lin, C.S.; Denton, E.B; Gaskill, H.S.; Putnam, G.L; Ind. Eng. Chem. 43, N° 9, 2136, (1951).
 - 16) Cole, A.F.; Gordon, A.R.; J. Physical Chem. 40, 733, (1936).
 - 17) Sage, B.H; Chem. Eng. Prog. 49, N° 7, 4 (1953).
 - 18) Rushton, J.H; Chem. Eng. Prog. 47, 485, (1951).
 - 19) Rius, Polo, Llopis, Anales Real Soc. Española y Química, Julio-Agosto 1949.
 - 20) Kolthoff y Sandell; Tratado de Química Analítica Cuantitativa, pag. 757, Editorial Rigar (1943).
-