

Tesis de Posgrado

Velocidad de disolución (influencia de la forma del cuerpo utilizado y la temperatura)

Baidembbaum de Petroni, Ana

1947

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Baidembbaum de Petroni, Ana. (1947). Velocidad de disolución (influencia de la forma del cuerpo utilizado y la temperatura). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0501_BaidembbaumdePetroni.pdf

Cita tipo Chicago:

Baidembbaum de Petroni, Ana. "Velocidad de disolución (influencia de la forma del cuerpo utilizado y la temperatura)". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1947. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0501_BaidembbaumdePetroni.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

VELOCIDAD DE DISOLUCIÓN

(Influencia de la forma del cuerpo utilizado y la temperatura)

Trabajo de Tesis
presentado para optar al título de Doctor en Química
por la ex-alumna

ANA BAIDEMBAUM de PETRONI

Septiembre de 1947

-2-

Desco dejar expresa constancia de mi agradecimiento al profesor Dr. Carlos E. Prélat quien ha inspirado y alentado la realización de este trabajo y me ha facilitado la labor proporcionándome su extensa bibliografía sobre el tema.

VELOCIDAD DE DISOLUCION

Prólogo

Esta tesis forma, desde el punto de vista general expositivo, una unidad con la de la ex-alumna Sta. Elvira Gómez ya que tanto su tesis como ésta se refieren a un mismo tema general: la velocidad de disolución de solutos sólidos en fases líquidas formadas por agua o por soluciones acuosas. Además han sido realizadas en el mismo laboratorio, utilizándose los mismos aparatos e instalaciones y en ocasiones en este trabajo se han utilizado conclusiones del otro y viceversa. A pesar de esto constituyen dos trabajos distintos, aun cuando íntimamente relacionados, por cuanto ambos tratan aspectos netamente diferenciados de un mismo tema general. Por este motivo, y por su gestión de quien ha dirigido estos trabajos se ha redactado una parte común: la que corresponde a la exposición general teórica y bibliográfica del tema ya que sería ocioso redactar por separado dichas partes pues el contenido no podría diferir mucho de uno a otro. Donde ha sido necesario se han hecho exposiciones teóricas por separado de algunos aspectos del problema.

Generalidades

Experiencias sencillas enseñan que cuando se ponen en contacto un sólido con un líquido en el cual aquél es soluble, se produce una disminución de la masa de la fase sólida y un aumento de la masa de la fase líquida, que no es otra cosa que la solución resultante. Este proceso de disolución llega a un equilibrio cuando la solución obtenida es una solución saturada. La experiencia, así como ciertos razonamientos teóricos permiten llegar a la conclusión de que para cada par de sustancias (una líquida y otra sólida), a temperatura constante, la concentración de la solución saturada es una constante; esto es, el equilibrio en los procesos de disolución a los que nos hemos referido se alcanza cuando

$$C_s = k(T) \quad (1)$$

siendo C_s la concentración de la solución saturada.

La experiencia diaria también enseña que, como sucede con los equilibrios químicos, el equilibrio expresado por la ecuación (1) puede, para el mismo par de sustancias y en las mismas condiciones, ser alcanzado con diferentes velocidades, es decir, dado un mismo sistema inicial formado por un sólido (solute) y un líquido (solvente) el tiempo que transcurre antes de que el

proceso de disolución llegue a un equilibrio varía con las distintas circunstancias.

Es evidente que el proceso de disolución no se limita al caso citado, pues se tienen, casos de líquidos y líquidos, gases y líquidos y gases y gases (velocidad de difusión); pero en nuestro trabajo limitaremos las consideraciones al caso mencionado. De modo que en lo que sigue, cuando se habla de disolución se debe entender, a menos de decirse expresamente lo contrario, que nos referimos a formación de soluciones de sólidos en líquidos.

Para describir este hecho, se presenta como un recurso muy natural la definición de una velocidad de disolución que, como sucede en el caso de su análoga, la velocidad de reacción, puede definirse de varias maneras diferentes, dependiendo, en gran medida, la definición, del problema concreto que se tenga planteado y se desee resolver. Así, por ejemplo, podemos definir las siguientes velocidades:

$$-\frac{dm}{dt} \quad (a) \quad -\frac{dn}{dt} \quad (b) \quad \text{y} \quad \frac{dc}{dt} \quad (c) \quad (2)$$

siendo (a) m la masa de la fase sólida, (b) n el número de moles de soluto contenidos en la fase sólida y (c) c la concentración de la solución en contacto con la fase sólida. Aquí se presentan nuevas posibilidades de expresión de la velocidad de disolución por cuanto c puede expresarse en moles/litro, equivalentes gramo/litro, gramos por 100 ml, etc. En todos los casos t es el tiempo. Los signos menos de (a) y (b) son obvios, por cuanto conviene que la velocidad definida sea positiva. En la literatura referente a velocidades de disolución se han utilizado las tres definiciones no pudiendo decirse cuál de las tres goza de preferencia entre los autores.

La primera etapa en el estudio del problema de la velocidad de disolución consiste en idear métodos experimentales para medirla y encontrar, así, experimentalmente, la dependencia cuali y cuantitativa entre la velocidad de disolución y los diversos factores que la modifican.

Métodos de medida de la velocidad de disolución.

Los diversos investigadores que se han ocupado del problema han utilizado distintos métodos adaptados, como siempre sucede, a las condiciones en que debían trabajar y a las peculiaridades del problema.

En realidad, todos los métodos experimentales deben permitir hallar o bien una función empírica

$$m = m(t); \quad n = n(t) \quad \text{ó} \quad c = c(t) \quad (3)$$

o bien trazar una curva de las funciones \underline{m} , \underline{n} o \underline{c} en función de \underline{t} . Tanto en un caso como en otro deben precisarse las condiciones en las que se llevó a cabo la medición de las \underline{m} , las \underline{n} o las \underline{c} .

Examinando la literatura se encuentra que los métodos utilizados pueden clasificarse en dos grandes grupos, a saber: A) Determinaciones de la masa de fase sólida en contacto con la solución a intervalos de tiempo establecidos y B) Determinaciones de concentraciones de la solución en contacto con la fase sólida, también a intervalos de tiempo predeterminados.

Es evidente que según el grupo al que pertenezca el método utilizado resultará más cómoda la definición de velocidad de disolución 2(a) o la 2(c), pero es evidente que conociendo el volumen \underline{V} de la solución al tiempo \underline{t} y el peso molecular del soluto se puede pasar fácilmente, por cálculos, del valor numérico de una de las velocidades a otra. En efecto, llamando v_m, v_n y v_c a las velocidades definidas mediante las expresiones 2 (a, b y c) respectivamente, utilizando la concentración \underline{C} (moles/litro) y llamando μ al peso molecular del soluto tenemos, numéricamente,

$$v_m = \mu v_n ; \quad v_c = -\frac{1}{V} v_n = -\frac{1}{\mu V_t} v_m, \text{ etc.} \quad (4)$$

Como veremos más adelante el método utilizado en este trabajo no pertenece a ninguno de los grupos mencionados.

Como ejemplos de métodos pertenecientes al grupo A) citaremos los utilizados por G.W. Gleeson. En uno de ellos, se colocaban varios cubos de cloruro de sodio (soluto), presumiblemente idénticos, en un soporte apropiado dentro de un recipiente con agua (solvente). Al cabo de intervalos de tiempo $\underline{\Delta t}$ predeterminados, se sacan sucesivamente los distintos cubos, se secan y pesan. En este método se supone que la masa del cubo que se pesa en la n -ésima operación es la misma que la que hubiese tenido el cubo que se pesó en la operación $(n-1)$ ésima si hubiese permanecido en contacto con el agua del recipiente un tiempo $\underline{\Delta t}$ más del que realmente estuvo. Según el otro método, se suspende del platillo de una balanza, dentro del solvente, una cestilla con el soluto, en forma de cubo y se va equilibrando la balanza con pesas en el otro platillo a intervalos de tiempo, $\underline{\Delta t}$, predeterminados también. Para obtener el equilibrio debe suspenderse la agitación. Con el peso de las pesas necesarias para equilibrar la balanza y con datos complementarios (densidad del soluto y de la solución, peso de la cestilla, etc.)

resulta fácil calcular la masa del soluto al instante t .

Los métodos del grupo B) han sido los más utilizados y entre ellos citaremos el de Noyes y Whitney² que consiste en hacer girar rápidamente cilindros de soluto en el solvente haciendo determinaciones de la concentración a Δt establecidos; el de R. Marc³ quien utiliza "pastillas" (obtenidas por compresión de polvo cristalino), agitando violentamente, determinando la concentración de la solución por toma de muestra o, directamente, por conductividad eléctrica mediante pequeños pares de electrodos distribuidos en la solución. Métodos del mismo tipo, aun cuando más refinados son los adoptados por M. Wilderman⁴ y otros autores para medir velocidades de disolución de una cara individual de un cristal.

Como puede comprenderse la dificultad principal que se halla en ambos grupos de métodos es la imposibilidad de determinar con precisión el Δt , dificultad mayor en el grupo A) de métodos que en el B). Es precisamente esta dificultad la que procuraremos resolver con el método que hemos adoptado, después de algunos ensayos y comprobaciones.

Resultados experimentales. La medición de muchas velocidades de disolución ha conducido a establecer la dependencia entre la velocidad de disolución y algunas propiedades y variables de estado. Es así que desde los clásicos trabajos de Guldberg y Waage⁵ y Spring⁶, pasando por los de Noyes y Whitney, ya citados, y los de Brunner y St. Tolloczko⁷ hasta llegar a los más modernos, por ejemplo, de Hixson y Wilkens⁸ y de Wilhelm, Conklin y Sauer⁹ se ha podido establecer que la velocidad de disolución depende de la temperatura, creciendo con ésta, de la superficie de separación de las fases sólida y líquida, creciendo también con ésta, de la concentración del soluto en la fase líquida en contacto, disminuyendo con ella y de las condiciones de agitación. Con respecto a la agitación el problema es bastante difícil de resolver, en general, dadas las dificultades que se presentan para expresar de una manera cuantitativa las condiciones de agitación aun cuando existen algunas interesantes tentativas referentes a este punto expuestas en el ya citado trabajo de Hixson y Wilkens⁸ y en otro de Hixson y Crowell¹⁰. La dificultad experimental introducida por la agitación, se suele salvar determinando velocidades de disolución "en condiciones de agitación constantes" lo cual sería perfectamente correcto si dichas "condiciones" estuviesen bien precisadas, lo que no siempre ocurre.

Como consecuencia de los diversos resultados experimentales se han llegado a establecer algunas fórmulas que relacionan la velocidad de disolución con la superficie de la interfase y las concentraciones, a temperatura constante, y otras que establecen la dependencia entre velocidad de disolución y temperatura. Todo esto en "condiciones de agitación constantes". En cuanto a la dependencia entre velocidad de disolución y agitación se tienen algunas fórmulas empíricas. Así, por ejemplo, Hixson y Crowell¹⁰ establecieron que la velocidad de disolución era proporcional en condiciones restantes idénticas, a una cierta potencia x del número de revoluciones, por minuto, de un agitador "standard" utilizado por ellos. El valor de x variaba entre $2/3$ y 1 adquiriendo, con frecuencia, los valores $3/5$ y $4/5$, según el par soluto-solvente considerado.

En el caso de experiencias realizadas con el objeto de investigar la influencia de la estructura cristalina en la velocidad de disolución se ha llegado a conclusiones del tipo de la siguiente: la velocidad de disolución varía con la cara del cristal en contacto con la fase líquida, pudiendo las distintas velocidades, para un mismo cristal, estar entre sí como $1:6$. (Wildermann⁴). Se ha encontrado (R. Marc) que tienen, también, gran influencia sobre la velocidad de disolución pequeñas cantidades de sustancias, en especial colorantes, adsorbidas por las superficies de las interfases^{11;12}.

En cuanto a la dependencia entre velocidad de disolución y temperatura se han establecido fórmulas empíricas del tipo de la conocida de Arrhenius para la velocidad de reacción.

En el estudio ^{de las teorías de} la velocidad de disolución expondremos algunos otros resultados experimentales, ya que las investigaciones correspondientes han sido sugeridas por estudios teóricos previos con el objeto de comprobar o refutar algunas conclusiones de los mismos.

Teorías de la velocidad de disolución.- Aun cuando desde el punto de vista químico una disolución y una reacción química son procesos distintos, por cuanto en el primer caso no hay variaciones de las masas de las sustancias que intervienen en el proceso, en el segundo sí. A pesar de ello, existe una estrecha analogía formal entre el proceso de disolución que estamos considerando y las reacciones en las cuales intervienen dos sustancias que inicialmente se hallan en sistemas heterogéneos con fases sólidas y l

quidas y una de las sustancias reaccionantes se halla formando una fase sólida y la otra forma parte de la fase líquida. Como ejemplo de este tipo de reacciones tenemos los casos de reacción de un ácido en solución acuosa y un metal (hierro, cinc, etc.), un óxido sólido (óxido de calcio, de magnesio, etc.) o un carbonato (carbonato de calcio, etc.), entre un halógeno disuelto en un solvente acuoso (yodo en solución de yoduro de potasio) y metales etc. En efecto dichas reacciones y la disolución producen la disminución de la masa de la fase sólida y el aumento de la líquida; la parte de la fase sólida que "desaparece" se "incorpora" a la solución acuosa que se halla en contacto con ella. La analogía formal es, aun, más estrecha por cuanto el proceso - paso de sustancia de la fase sólida a la solución en un caso y transformación química en el otro - tiene lugar en una capa delgada inmediata a la "superficie" de separación de una fase sólida y una líquida. Es presumible que en la "capa delgada" en la cual tienen lugar los procesos en cuestión el proceso llegue más o menos rápidamente a un equilibrio (saturación de la solución en un caso, equilibrio de transformaciones químicas contrarias en el otro) razón por la cual la continuación del mismo está supeditada a un proceso físico: la difusión. En efecto, si en la "capa superficial" se ha llegado a un equilibrio las concentraciones de las distintas sustancias no son las mismas que las que se tienen en el interior de la fase líquida, razón por la cual se produce la difusión, proceso durante el cual varía la composición de la "capa superficial" en sentido contrario a la variación producida por la disolución o por la transformación química. Es evidente que en los casos reales ambos procesos: la difusión por una parte y la disolución o la transformación química, por otra, se producirán simultáneamente y la velocidad del proceso total estará determinada por la velocidad del proceso parcial más lento. Demás está decir que en caso de existir agitación en el sistema, la velocidad del proceso total aumentará siempre que la velocidad de difusión sea la que determina el proceso.

No es de extrañar, pues, que una de las teorías del proceso de disolución sea completamente similar a la de la velocidad de reacción en los sistemas heterogéneos del tipo de los ejemplos citados. En ella se postula que en la superficie de separación de ambas fases existe una "capa" en la cual la concentración de soluto cae desde C_s , esto es, la concentración de la

solución saturada hasta C_s , la concentración instantánea del soluto en el interior de la solución, supuesta homogénea fuera de la "capa" mencionada. Ahora bien, si llamamos δ al espesor de dicha "capa" tenemos que, en virtud de las leyes de la difusión, el número de moles de soluto que pasan por segundo de la "capa" a la solución será:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{QD}{\delta} (C_s - C) \quad (5)$$

donde D es el coeficiente de difusión del soluto en las condiciones en que se realiza el proceso y Q es la superficie de la interfase, pues se supone que la "capa" de concentración ^{variable} y espesor δ se forma en toda la superficie de separación del sólido y la solución.

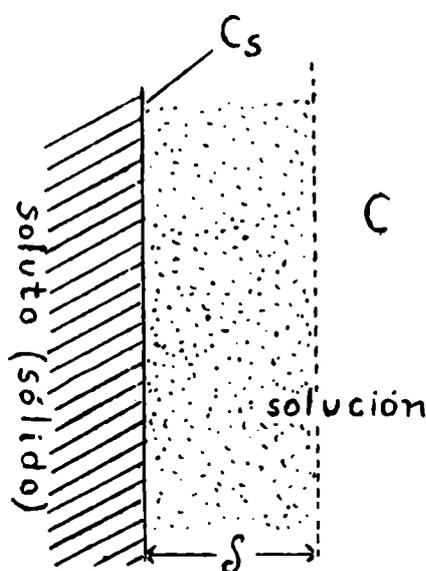


Figura 1

Es evidente que en la fórmula (5) se han hecho dos suposiciones simplificadoras: a) la caída de concentración en la "capa" de espesor δ es lineal y por lo tanto el gradiente de concentración es $(C_s - C)/\delta$, b) la concentración instantánea en el interior de la solución es la misma en toda la solución. Veremos más adelante la legitimidad de estas suposiciones, en general, y en algunos casos particulares. Es evidente que si el número

de moles que por unidad de tiempo pueden pasar de la fase sólida a la "capa" de espesor δ es mayor que dn/dt de (5) la velocidad del proceso total estará dada por dicha ecuación. Pero, en general, no puede hacerse esta suposición y, por lo tanto, es menester considerar el tema desde un punto de vista más general. Para ello, supongamos que la concentración en la capa que rodea la fase sólida caiga desde C_0 , valor que tiene en la región de solución en contacto con el soluto sólido (en general $C_0 \neq C_s$) hasta C , valor de la concentración "homogénea". En ese caso, valdrá, en primer lugar la fórmula (5) a condición de sustituir en ella C_s por C_0 . En segundo lugar debemos considerar con cierto detenimiento cómo se establece en un dado sistema el valor de C_0 . Si suponemos que C_0 es independiente del tiem-

(*) Llamaremos así, para abreviar, a la concentración que se tiene en el interior de la solución, esto es, fuera de las regiones de inhomogeneidad.

po ello significa que es el resultado de la igualación de las velocidades de dos procesos de sentido contrario, en este caso la disolución (estrictamente el pasaje de moléculas de soluto de la fase sólida a la superficie de solución en contacto inmediato con ella) y la cristalización, esto es el depósito de moléculas de soluto que están en solución en las superficies del cristal.

Se demuestra en teoría cinética elemental que si el número de moléculas de soluto por centímetro cúbico es \underline{N} y es $\underline{\bar{w}}$ la velocidad media de ellas, el número de moléculas que choca por segundo y por centímetro cuadrado de superficie está dado por $\frac{1}{4} \underline{\bar{w}} / \underline{N}$. Si suponemos que una fracción β de las moléculas que chocan se depositan en la superficie tenemos que la velocidad de cristalización, en moles por unidad de tiempo es

$$v_{cr} = \frac{1}{4} \underline{O} \underline{\bar{w}} \frac{\underline{N}}{\underline{N}_A} \beta \quad (6)$$

siendo \underline{N}_A el número de Avogadro y \underline{O} la superficie de la interfase, Teniendo en cuenta la notación utilizada por nosotros:

$$v_{cr} = \frac{1}{4} \underline{O} \underline{\bar{w}} \underline{c}_0 \beta = k \underline{O} \underline{c}_0 \quad (7)$$

donde $\underline{k} = \frac{1}{4} \underline{\bar{w}} \beta$ es constante a temperatura constante y concentraciones \underline{c}_0 no muy grandes, pues la constancia de β y de $\underline{\bar{w}}$ sólo puede admitirse en soluciones diluidas en las condiciones mencionadas. Ahora bien en caso de tratarse de una solución saturada ($\underline{c}_0 = \underline{c}_s$) la velocidad del proceso estricto^(*) de disolución es igual a la de cristalización. Entonces

$$v_{dis} = k \underline{O} \underline{c}_s \quad (8)$$

En consecuencia, en general, la velocidad neta de pasaje de soluto de la fase sólida a la película líquida en contacto con ella o viceversa

(*) Llamamos proceso estricto de disolución, para distinguirlo del total, al pasaje de soluto de la fase sólida a la película líquida en contacto con él, de concentración \underline{c}_0 .

está dada por

$$\frac{dn}{dt} = v_{\text{dis.}} - v_{\text{cris.}} = k_0 (C_0 - C_s) \quad (9)$$

Es evidente que, en condiciones estacionarias, en la capa total de espesor δ tenemos que las velocidades expresadas por las ecuaciones (5) - de difusión- y (9) - estricta de disolución- se igualan y entonces tenemos:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{OD}{\delta} (C_0 - C) = k_0 (C_s - C_0) \quad (*) \quad (10)$$

Eliminaremos de esta igualdad la concentración C_0 en la película que se halla contra la superficie. Para ello de (10) obtenemos

$$\left(\frac{D}{\delta} C + k C_s \right) = C_0 \left(k + \frac{D}{\delta} \right)$$

de donde

$$C_0 = \frac{\frac{D}{\delta} C + k C_s}{k + \frac{D}{\delta}} \quad (11)$$

Llevando esto a (10) se tiene, después de pequeñas transformaciones algebraicas, para la velocidad del proceso total de disolución

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D O}{\frac{D}{k} + \delta} (C - C_s) \quad (12)$$

en moles por unidad de tiempo. El coeficiente de $(C - C_s)$ es idénticamente igual a

$$\frac{\frac{k D}{\delta}}{\frac{D}{\delta} + k} \cdot O$$

(*) Según lo ya dicho debemos utilizar en este caso la (5) con $C_s = C_0$

La teoría elemental que nos condujo a la ecuación (12) ha sido desarrollada principalmente por Noyes y Whitney², Burger y Barthoud¹³ y la hemos tomado de la exposición que de la misma hace Jellinek¹⁴.

Se pueden hacer a la misma algunas objeciones. En primer lugar se hace en ella la k de velocidad de disolución estricta igual a la k de velocidad de cristalización. Esto sólo se verifica en caso de ser independiente de la concentración, circunstancia que no se verifica según puede demostrarse teóricamente. Pero la influencia de dicha suposición incorrecta no es apreciable en el resultado final (12) si se trata de soluciones no muy concentradas, aun cuando sean saturadas o casi saturadas (solubilidades pequeñas). Otra objeción se basa en el hecho de que la k utilizada puede ser válida para una dada cara de un cristal o para otra equivalente pero variará, seguramente, con la cara considerada pues es un hecho conocido que la velocidad de cristalización varía mucho de una cara a otra de un mismo cristal. Para evitar esta dificultad en el caso de tratarse de cristales rodeados enteramente por fase líquida deberá utilizarse un valor \bar{k} que será un valor medio de las diversas k_i para cada uno de los i grupos de caras equivalentes.

Haremos ahora una discusión de la fórmula (12) entendiendo que se trata de la expresión de una velocidad "media" en el sentido de todas las caras de cristales de una misma sustancia. De aquí en adelante, y a menos de decir expresamente lo contrario, nos referiremos a esta velocidad "media".

En dicha fórmula aparecen dos magnitudes δ y k que son desconocidas. De modo que para aplicar la fórmula debemos o bien calcularlas por métodos independientes o hacer suposiciones acerca de sus valores, constancia, dependencia de condiciones experimentales, etc. que nos permitan manejar la fórmula en cuestión. En primer lugar podemos considerar el caso, muy general, en el que la velocidad de disolución estricta es mucho mayor que la de difusión ($D \ll k$). En este caso podemos despreciar D/k frente a δ y escribir

$$\frac{dn}{dt} = \frac{D}{\delta} O(C - C_s) \quad (13)$$

En este caso es evidente que $C_0 = C_s$ pues al ser mucho más rápida la disolución que la difusión el primero de los procesos llega al equilibrio y permanece en él durante toda la experiencia. Tal era el caso supuesto en razonamientos teóricos hechos por Noyes y Whitney (l.c.).

Si en estas condiciones consideramos una velocidad constante de agitación o, en general, condiciones de agitación constantes, tendremos una δ constante pues es evidente que el espesor de la capa en la cual la concentración cae de C_0 a C disminuye al aumentar la velocidad de la agitación como puede demostrarse en base a las ecuaciones de la viscosidad: al aumentar el "gradiente" de velocidad aumenta el gradiente de concentración, esto es disminuye δ y viceversa. Entonces, si tenemos δ constante podemos escribir

$$\frac{dn}{dt} = K_0 (C - C_s) \quad (14)$$

Volveremos más adelante sobre esta igualdad.

En caso de ser la velocidad de difusión grande respecto de la de disolución la ecuación (12) nos permite escribir la ecuación aproximada

$$\frac{dn}{dt} = k_0 (C - C_s) \quad (15)$$

Como puede verse, en este caso la velocidad del proceso total es independiente de la agitación (esto es de δ) y contrariamente a lo que sucede en el caso anterior, la concentración $C = C_0$ pues el proceso que está en equilibrio es ahora el de difusión.

La experiencia puede decidir en presencia de que caso se está en un caso particular pues aparte del criterio de la dependencia o independencia entre la velocidad de disolución y la de agitación se tiene que en el caso de ser aplicable la ecuación (14) la variación de la velocidad de disolución con la temperatura será prácticamente la de D pues $K = D / \delta$ y esta variación se conoce.

Tomando el caso, que es el más frecuente, de la ecuación (14) podemos modificar dicha ecuación de modo que se preste a aplicaciones prácticas directas. Si durante el proceso de disolución la variación de la superficie es despreciable respecto de la superficie inicial y si se supone una velocidad de agitación constante podemos escribir

$$\frac{dn}{dt} = K' (C - C_s)$$

Esta velocidad es la que, con signo contrario, hemos llamado v_n . Vamos a introducir ahora v_c . Según (4) $v_c = - \frac{1}{V_t} v_n$. Por lo tanto

$$v_c = \frac{dc}{dt} = - \frac{1}{V_t} K' (C - C_s) \quad (16)$$

donde V_t es el volumen de solución al tiempo t . Integrando la ecuación diferencial (16) como es costumbre hacerlo en cinética química se llega a

$$\frac{V_t}{t} \ln \frac{C_s - C^0}{C_0 - C} = K' \quad (17)$$

siendo C^0 la concentración al instante cero. Bajo la forma de la ecuación (17) la teoría elemental desarrollada se ha comprobado bastante satisfactoriamente por numerosos autores, entre los cuales citaremos M. Wildermann⁴, Brunner y St. Tolloczko⁷ y R. Marc⁸. En el caso de este último autor citado se comprobó la corrección de la teoría respecto de la influencia de \mathcal{J} (esto es de la velocidad de agitación) sobre la velocidad de disolución, por lo menos desde un punto de vista groseramente cuantitativo.

Se obtiene una fórmula bastante utilizada por ciertos autores en el caso de emplearse para medir la velocidad de disolución cuerpos de formas geométricas para los cuales se verifica que la superficie es proporcional a la potencia $2/3$ del volumen. Esto sucede, en particular, en el cubo y en la esfera. En este caso si multiplicamos ambos miembros de (14) por μ (peso molecular del soluto) y sustituimos Q por

Tomando el caso, que es el más frecuente, de la ecuación (14) podemos modificar dicha ecuación de modo que se preste a aplicaciones prácticas directas. Si durante el proceso de disolución la variación de la superficie es despreciable respecto de la superficie inicial y si se supone una velocidad de agitación constante podemos escribir

$$\frac{dn}{dt} = K' (C - C_s)$$

Esta velocidad es la que, con signo contrario, hemos llamado v_n . Vamos a introducir ahora v_c . Según (4) $v_c = - \frac{1}{V_t} v_n$. Por lo tanto

$$v_c = \frac{dc}{dt} = - \frac{1}{V_t} K' (C - C_s) \quad (16)$$

donde V_t es el volumen de solución al tiempo t . Integrando la ecuación diferencial (16) como es costumbre hacerlo en cinética química se llega a

$$\frac{V_t}{t} \ln \frac{C_s - C^0}{C_0 - C} = K' \quad (17)$$

siendo C^0 la concentración al instante cero. Bajo la forma de la ecuación (17) la teoría elemental desarrollada se ha comprobado bastante satisfactoriamente por numerosos autores, entre los cuales citaremos M. Wildermann⁴, Brunner y St. Tolloczko⁷ y R. Marc⁸. En el caso de este último autor citado se comprobó la corrección de la teoría respecto de la influencia de \mathcal{J} (esto es de la velocidad de agitación) sobre la velocidad de disolución, por lo menos desde un punto de vista groseramente cuantitativo.

Se obtiene una fórmula bastante utilizada por ciertos autores en el caso de emplearse para medir la velocidad de disolución cuerpos de formas geométricas para los cuales se verifica que la superficie es proporcional a la potencia $2/3$ del volumen. Esto sucede, en particular, en el cubo y en la esfera. En este caso si multiplicamos ambos miembros de (14) por μ (peso molecular del soluto) y sustituimos 0 por

su expresión en función del volumen expresando éste por m/d (m masa de soluto no disuélto y d densidad del mismo) tenemos

$$\mu \frac{dn}{dt} = \mu K K'' \frac{m^{2/3}}{d^{2/3}} (C - C_s)$$

Teniendo en cuenta las igualdades (4) y reuniendo en una constante B todo lo que es constante en el segundo miembro tenemos:

$$\frac{dm}{dt} = B m^{2/3} (C - C_s) \quad (18)$$

Si m_0 es la masa inicial del soluto sólido se tiene $C = (m_0 - m)/V\mu$ y $C_s = m_s/V\mu$, llamando m_s a la masa de soluto que a la temperatura de la experiencia satura el volumen V de solvente. Si la variación del volumen total de la fase líquida durante la experiencia es pequeña respecto del volumen mismo se puede escribir:

$$\frac{dm}{dt} = A m^{2/3} (m_0 - m - m_s)$$

siendo $A = B/V\mu$. La diferencia $m_0 - m_s$ es una constante para una dada experiencia y la podemos representar por g . Tenemos así

$$\frac{dm}{dt} = A m^{2/3} (g - m) \quad (19)$$

Si la teoría es correcta el valor de la integral

$$\int_{m_0}^m \frac{dm}{m^{2/3} (g - m)} \quad (20)$$

para m correspondiente al tiempo t debe ser proporcional a t , pues dicha integral resulta igual a

$$A \int_0^t dt \quad (21)$$

En algunos trabajos, por ejemplo el ya citado de Gleeson¹ se calcularon gráficamente los valores de la integral (20) y luego se representaron, también gráficamente, dichos valores en función de los tiempos t . Se obtuvieron rectas cuyas pendientes permiten calcular A de la integral (21). Esto representa una comprobación satisfactoria de la teoría expuesta que permite llegar a la ecuación (14).

Comprobaciones análogas se encuentran citadas en el trabajo de Hixson y Crowell¹⁰ en el cual se utilizó un método analítico en lugar del gráfico para comprobar la ecuación (19).

Kossel¹⁵, Volmer y Weber¹⁶ y otros autores han desarrollado una teoría de las velocidades de disolución y cristalización en base a consideraciones termodinámicas y de estructuras cristalinas. Dicha teoría, aun cuando satisfactoria desde varios puntos de vista estaría fuera de lugar en un trabajo como éste ya que no la hemos utilizado en ningún razonamiento de nuestras experiencias y, además, por su carácter demasiado profundo sale fuera del alcance del trabajo que nos hemos propuesto.

En cuanto a la influencia de la temperatura sobre la velocidad de disolución es poco lo que se ha hecho. Parecería ser que la constante de velocidad de disolución depende de la temperatura según una ecuación de las que rigen la dependencia entre constantes de velocidad de reacción y temperatura, a saber

$$\log K = \alpha - \lambda/T \quad (22)$$

siendo α y λ constantes características del par soluto-solvente y T la temperatura absoluta. Esta ecuación es propuesta por M. Tovbin¹⁷. Según dicho autor los datos experimentales concuerdan bastante bien con ecuaciones del tipo de la (22). Hemos hecho los cálculos correspondientes utilizando los datos del trabajo de Wildermann ya mencionado referentes a la variación de K^* con T en el caso de la disolución del ácido oxálico en agua. En ese caso también resulta ser satisfactoria una ecuación del tipo de la (22). Esto está en contradicción con la hipótesis de la preponderancia del coeficiente de difusión D en el valor de α . En efecto, las variaciones de D son directa-

mente proporcionales a las variaciones de T cosa que no sucede de ningún modo para K. El hecho de que sea aplicable (22) abogaría más bien en favor de una preponderancia del valor de k en la K del proceso total ya que esta k tiene un carácter similar a las constantes de velocidad de reacción.

Dada la teoría que hemos expuesto se explica bien la gran influencia que sobre la velocidad de disolución tienen pequeñas cantidades de sustancias (en especial colorantes) adsorbidos por las superficies cristalinas. En efecto basta con considerar que dichas sustancias adsorbidas modifican, como es presumible que lo hagan, el valor de β^{VE} la ecuación (6).

Todo lo que antecede es un resumen de las exposiciones teóricas y de los estudios experimentales del tema que nos ocupa que hemos podido hallar en la literatura química. Los aspectos particulares del tema general que nos propusimos abordar responden a la circunstancia de que dichos aspectos presentan interés aun en la actualidad por cuanto o no han sido satisfactoriamente resueltos o han sido poco estudiados. En efecto, dichos aspectos son: 1) Estudio de un método práctico y de fácil ejecución para medir la velocidad de disolución en distintas condiciones. 2) Influencia de la temperatura sobre la velocidad de disolución.

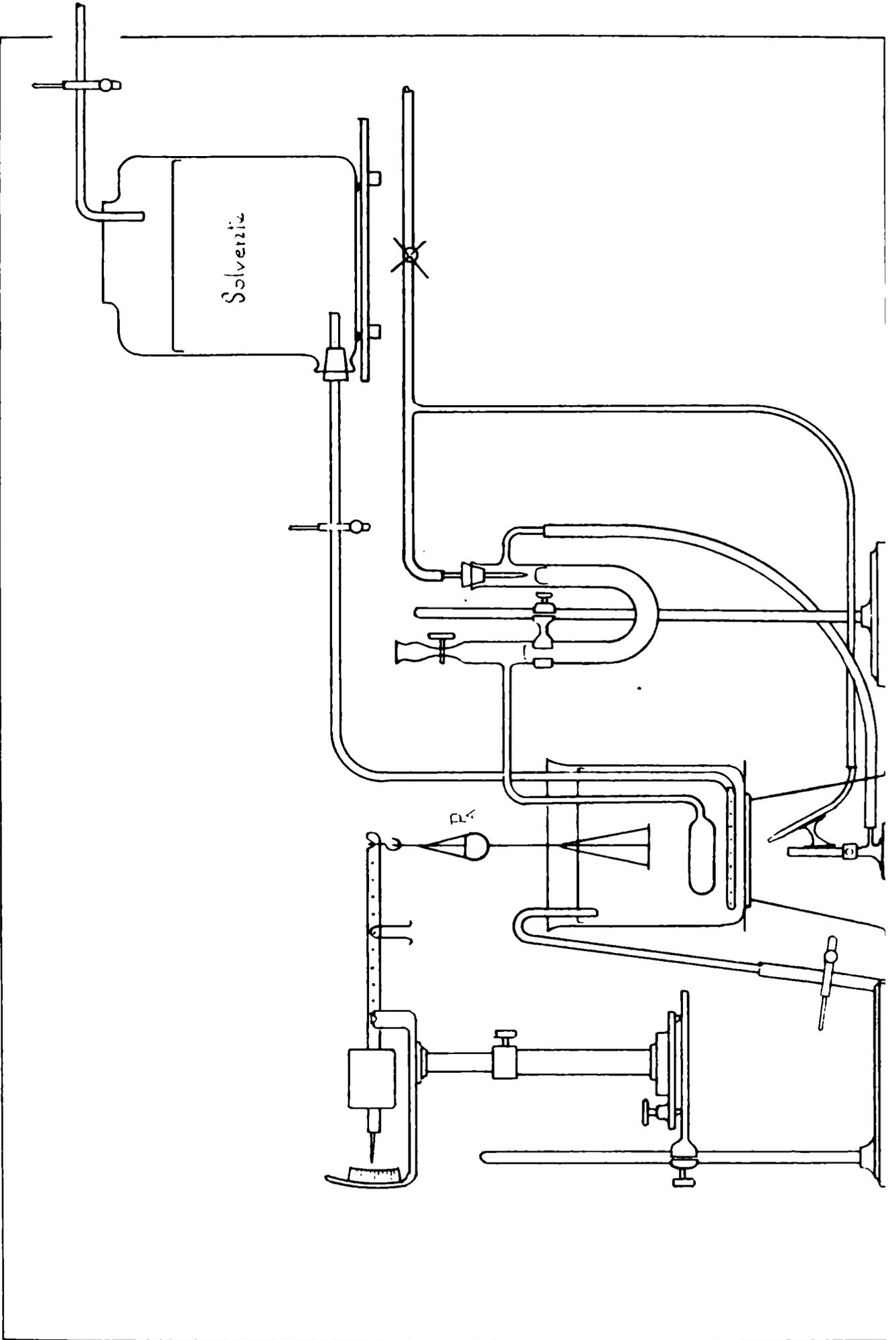
Método experimental utilizado (*).- Los métodos empleados para medir velocidades de disolución utilizaban el recurso de determinar masas de soluto o concentraciones de las soluciones al cabo de sucesivos intervalos de tiempo predeterminados. Estos métodos tienen en general el inconveniente de que la determinación del instante en el cual se hace la pesada o se determina la concentración es bastante indeterminado, porque se deben realizar operaciones que requieren cierto tiempo, lo cual introduce la indeterminación mencionada. Se pueden presentar además dificultades referentes a la homogeneidad de la fase líquida ya que se toma una muestra o se determina la conductividad eléctrica en "un punto" del sistema y se trata de una fase en la cual se está produciendo continuamente una difusión.

(*) Al establecimiento de este método ha contribuido la labor experimental de la Sta. Elvira Gómez quien ha realizado, como ya se dijo implícitamente en prólogo, estudios de algunas de las condiciones particulares del mismo, estudios cuyas conclusiones han sido utilizadas aquí.

En cuanto al método de utilizar muchos cuerpos presumiblemente idénticos, sumergidos en el solvente al instante cero y luego ir sacando y pesando sucesivamente los diversos cuerpos presenta, además de inconvenientes prácticos, el que surge de la imposibilidad de asegurar condiciones "idénticas" para los diversos cuerpos utilizados. Por otra parte el método de utilizar una balanza y suspender de uno de sus platillos un sistema que soporte el soluto en el interior de la fase líquida, presenta dificultades de instalación.

Por los motivos expuestos, y después de varios ensayos preliminares, adoptamos un método que difiere de los anteriormente citados en dos aspectos de cierta importancia : Se utiliza una balanza de Westphal y se miden los intervalos de tiempo (Δt) necesarios para obtener una disminución de masa (Δm) predeterminada. Con esto se consigue, como veremos, que los instantes final e inicial de un Δt estén mejor determinados que en los otros métodos.

En la figura 2 aparece un esquema del dispositivo utilizado. Como se ve, en el lugar destinado al buzo en la balanza de Westphal se halla suspendida una cestilla hecha con alambre muy delgado (0,1 mm) de "nicrom" en la cual se coloca el cuerpo del soluto cuya velocidad de disolución se va a determinar sumergido en la fase líquida que actúa de solvente. El platillo auxiliar PA sirve para colocar municiones con el objeto de conseguir el equilibrio inicial sin utilizar muchas pesas de la balanza pues éstas pueden hacer falta luego y además resultan molestas para el manejo ulterior del aparato. Conseguido el equilibrio con el cuerpo sumergido suspendido de la cestilla se corre una pesa de masa conocida (de 0,1 g por ejemplo) un cierto número de lugares (uno o dos generalmente) hacia el extremo del brazo del cual está suspendida la cestilla. Con esto el equilibrio desaparece pero el proceso de disolución lleva nuevamente la balanza al equilibrio. Se puede determinar con precisión el instante en que se llega a dicho equilibrio pues el indicador de la balanza se mueve sobre la escala de la misma y el instante del pasaje del mismo por el cero se puede determinar con comodidad y precisión. Inmediatamente de alcanzado el equilibrio se corre nuevamente la pesa uno o dos lugares hacia el extremo libre del brazo de la balanza y se repite la operación de deter-



minar el instante del nuevo equilibrio. Es evidente que el Δt transcurrido entre dos instantes correspondientes a dos equilibrios sucesivos es, precisamente, el intervalo de tiempo necesario para que la masa del cuerpo formado por el soluto varíe en el Δm predeterminado por la masa de la pesa que se corre y condiciones de la experiencia, como veremos enseguida. Por otra parte la masa inicial del cuerpo utilizado se determina por pesada previa en una balanza analítica ordinaria.

Fórmula a aplicar para el cálculo del Δm . - Aun cuando el cálculo en cuestión no es muy complicado conviene utilizar una fórmula de fácil manejo. Para llegar a ella hagamos

\underline{m}_0 = masa del cuerpo utilizado en el instante cero.

\underline{m} = masa instantánea, variable con \underline{t} , del cuerpo utilizado.

\underline{d} = densidad del soluto sólido.

\underline{d} = densidad del líquido utilizado a la temperatura de la experiencia (agua o soluciones acuosas en nuestras experiencias).

\underline{W} = masa de la pesa de la balanza que se corre de un lugar a otro durante la experiencia.

\underline{N} = número de la división del brazo en el que se halla la pesa de masa \underline{W} .

$\underline{W}_1, \underline{W}_2, \dots, \underline{W}_1 \dots \underline{W}_n$ = masas de las pesas (o contrapesos) colocadas en las divisiones $n_1, n_2 \dots n_1 \dots n_n$. En éstas están incluidas las masas del platillo PA y de las municiones colocadas en él. Para ellas $n_i \neq 10$.

\underline{M} = momento del contrapeso \underline{P} , fijo, de la balanza respecto del punto de apoyo de la misma.

\underline{g} = aceleración de la gravedad en el lugar de la experiencia.

Si llamamos m_1 a la masa del cuerpo en disolución en el instante t_1 y m_2 a la masa del mismo en el instante t_2 tenemos en los equilibrios respectivos, (utilizando el subíndice 1 o 2 según corresponda):

$$\left(m_1 - \frac{m_2}{\underline{d}}\right) \underline{g} + \frac{\underline{g}}{10} \left(\sum_{i=1}^{i=n} \underline{W}_i n_i + \underline{W} N_1\right) = \underline{M} \quad (23)$$

$$\left(m_2 - \frac{m_2}{\delta} d\right) g + \frac{g}{10} \left(\sum_{i=1}^{i=n} W_i n_i + W N_2 \right) = M \quad (24)$$

Dividiendo los miembros de ambas igualdades por g , factorizando por \underline{m}_1 y \underline{m}_2 respectivamente y haciendo $G = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{i=n} W_i n_i$ tenemos:

$$m_1 \left(1 - \frac{d}{\delta}\right) + G + \frac{W N_1}{10} = \frac{M}{g} \quad (25)$$

$$m_2 \left(1 - \frac{d}{\delta}\right) + G + \frac{W N_2}{10} = \frac{M}{g} \quad (26)$$

Restando (25) de (26) y haciendo, como es costumbre $\Delta m = m_2 - m_1$ tenemos:

$$-\Delta m \left(1 - \frac{d}{\delta}\right) = \frac{W}{10} (N_2 - N_1)$$

y finalmente, después de transformar convenientemente

$$-\Delta m = \frac{\delta}{\delta - d} \frac{W}{10} (N_2 - N_1) \quad (27)$$

Fórmula que aplicaremos directamente. El cálculo con la misma resulta facilitado por ser \underline{W} una fracción decimal sencilla del gramo y $N_2 - N_1 = 1; 2; 3 \dots$

Además, en caso de tratarse de experiencias durante las cuales la concentración de la solución no se aleja mucho de la constancia, esto es, en los casos en los cuales las $\Delta \underline{m}_i$ son pequeñas frente al volumen de líquido utilizado, se tiene que el valor $\frac{\delta}{\delta - d}$ es constante para una misma experiencia.

Detalle de las condiciones en las que realizamos las experiencias.

a) Balanza utilizada.- La balanza utilizada es una balanza de Westphal de construcción más cuidada que el tipo corriente, lo cual asegura, como hemos podido comprobarlo, precisión y sensibilidad mayores. Esta última llega a un valor de una división de la escala (*) para 0,005 g de modo que se puede apreciar con facilidad $< 0,002$ g, sensibilidad suficiente para lo que nos proponíamos ya que las Δm observadas son del orden de 0,1 g y se tiene entonces que la sensibilidad de nuestro dispositivo nos permite observar masas hasta del 2% del valor total medido o menores. En cuanto a la precisión, ésta depende de la relación de masas de las pesas de sucesivos órdenes y de las masas de las mismas, así como de la relación entre las longitudes del brazo que separa los sucesivos soportes de las pesas que debe ser 1:1. Pesadas cuidadosas de las pesas en una balanza analítica y comprobaciones realizadas con las mismas en la misma balanza con el objeto de verificar la relación de longitudes mencionada condujeron a la conclusión de que podían considerarse como correctas las masas asignadas a las pesas (**) así como la relación entre las distancias que separan dos soportes sucesivos de pesas, dentro de los errores que hubiésemos podido apreciar con la sensibilidad de nuestra balanza.

b) Termostatación.- Como el solvente utilizado en todos los casos fué agua o soluciones acuosas, el mismo líquido solvente servía de líquido termostático. El termorregulador utilizado era, como puede verse en la figura 2, del tipo habitual de tolueno-mercurio para gas. Dada la gran cantidad de agua o solución utilizada la termostatación era fácil y se podía llegar a temperaturas constantes $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Naturalmente, este ajuste al $0,1^{\circ}\text{C}$ sólo se usó en los casos que fué necesario (Influencia de la temperatura sobre la velocidad de disolución). Cuan-

(*) Como detalle, esta balanza posee una escala sobre la cual se mueve el indicador, contrariamente a lo que sucede en las balanzas comunes que sólo tienen una pieza cónica muy delgada frente al indicador.

(**) Utilizamos dos juegos de pesas: 10g, 1g, 0,1g, 0,01g y 5g, 0,5g y 0,05g correspondientes a dos buzos de 10 cm^3 y 5 cm^3 respectivamente.

do no interesaba un ajuste preciso de la temperatura se trabajó a temperatura constante $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ hasta $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

c) Agitación. - Como hemos visto en la parte teórica este factor tiene una gran influencia en los valores que se hallan para la velocidad de disolución. Ensayamos en primer lugar la agitación mecánica y luego la agitación por insuflación de aire en el fondo, mediante un tubo en forma de espiral plana como puede verse en la figura 2. Ambos sistemas debieron desecharse por cuanto para poder equilibrar la balanza era menester suspender la agitación. Análoga dificultad encontró en circunstancias semejantes Gleeson¹ al realizar medidas de velocidad de disolución. En vista de esto, recurrimos al sistema de circulación de agua (o del medio solvente empleado) utilizando para ello la misma espiral que utilizamos previamente en las tentativas de agitación con aire. Para hacer circular el agua o el solvente utilizamos un recipiente colocado a una mayor altura que nuestro termostato en el cual teníamos además un tubo por el cual salía continuamente líquido que era vuelto al recipiente superior, a mano. Se procuró que en todas las experiencias el caudal del líquido circulante fuese el mismo. Es natural que cuando se trataba de termostatizaciones al $0,1^{\circ}\text{C}$ la temperatura del líquido del recipiente superior era elevada a un valor muy próximo a la temperatura requerida antes de hacerlo circular. Con el dispositivo mencionado conseguimos mantener el líquido del recipiente de disolución en condiciones de homogeneidad suficiente para las finalidades requeridas, tal como lo comprobamos en algunos ensayos previos a los que luego haremos referencia.

d) Cuerpos utilizados. - Dadas las finalidades propuestas tuvimos necesidad de disponer de cuerpos de diversas formas geométricas sencillas formados por distintos solutos. Para ello, después de varias tentativas y ensayos infructuosos utilizamos alternativamente uno de los siguientes métodos: 1) Fusión del soluto y vaciado en un molde apropiado y 2) Tallado y pulido del cuerpo requerido en una masa cristalina de tamaño mayor. El método 1) requirió el estudio y solución de algunos problemas prácticos bastante fastidiosos. Como ejemplos citaremos dos: I) con los primeros moldes contruidos se tenían casos de sustancias que una vez solidificadas dentro del molde no se podían sacar de

él y II) en algunos casos los sólidos geométricos obtenidos presentaban en su interior cavidades tales que hacían imposible su utilización. Estas dificultades se resolvieron parcialmente con moldes del tipo de los que aparecen representados en la figura 3. Pero a pesar de ello el problema de las "cavernas" interiores no pudo resolverse en todos los casos y debimos abandonar la decisión de utilizar las

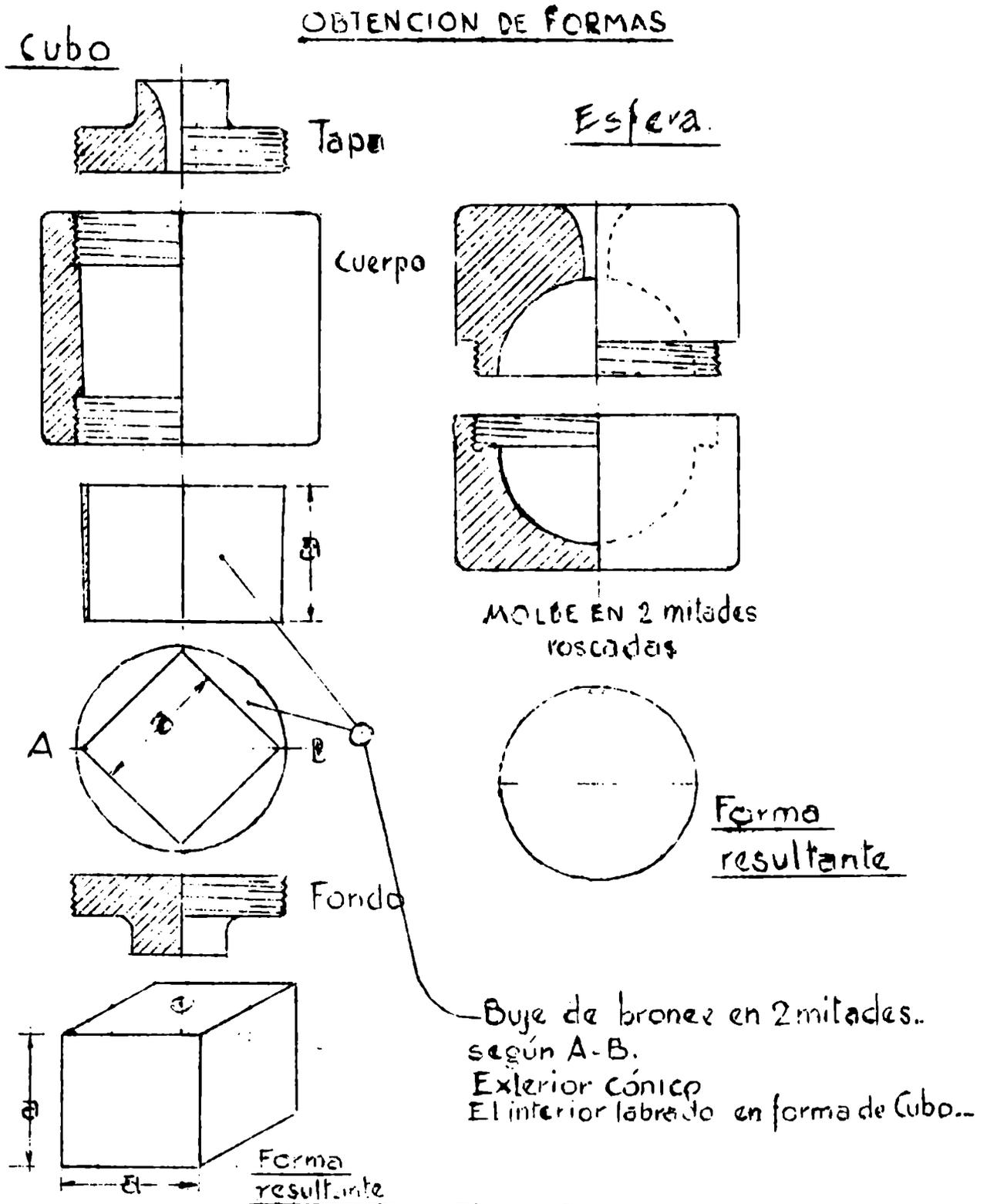


Figura 3

sustancias que se comportaban así.

En cuanto al método del "tallado" y pulido sólo ofrece dificultades manuales que se resolvieron con relativa facilidad.

OBTENCION DE FORMAS

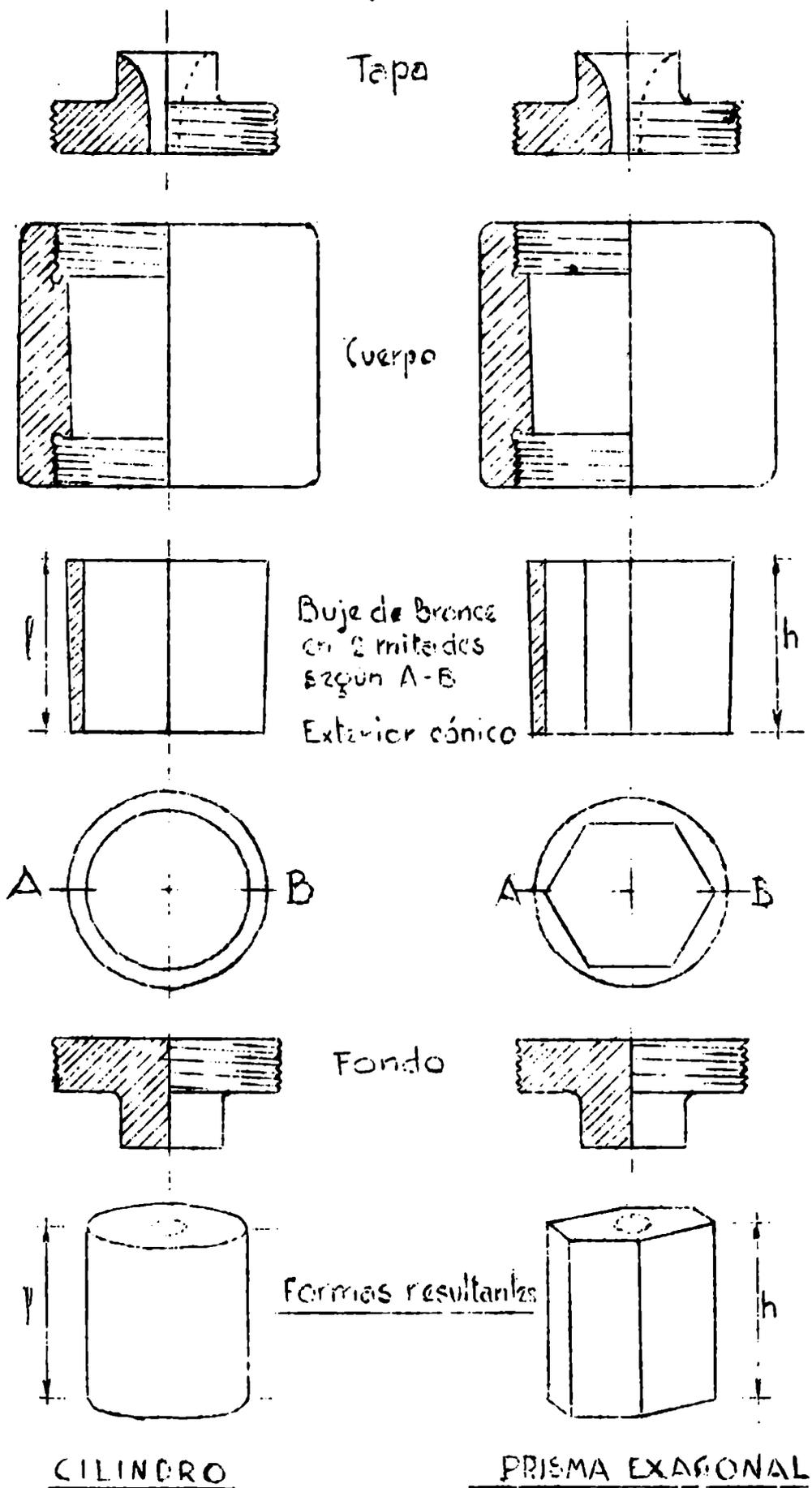


Figura 3a

Las formas geométricas utilizadas constan más adelante.

e) Agua utilizada.- Dado que experiencias previas, que constan más adelante, demostraron que, en las condiciones en que trabajábamos era indiferente utilizar agua destilada o agua corriente en la casi totalidad de las experiencias utilizamos ésta última. De todos modos, de tanto en tanto, repetimos determinaciones en igualdad de las restantes condiciones, utilizando una vez agua destilada y otra agua corriente. Los resultados fueron siempre concordantes dentro de los errores propios del método.

d) Drogas utilizadas.- Realizamos también experiencias previas comparando resultados obtenidos utilizando drogas "pro analysi" y drogas "puras". No hallamos diferencias apreciables y utilizamos, siempre después de una comparación previa, drogas "puras".

f) Cestilla.- En primer lugar construimos una cestilla de alambre de hierro relativamente grueso que luego fué cromada. Resultó demasiado pesada y debió utilizarse un contrapeso adicional para equilibrar la balanza. Esto, aparentemente, no era una dificultad; pero condujo a una gran disminución de la sensibilidad de la balanza pues en el tipo de balanzas al que pertenece la que utilizamos la sensibilidad disminuye mucho con la carga. Por este motivo debimos utilizar una cestilla muy liviana. Como debe además ser inalterable en las condiciones de trabajo recurrimos para su construcción a un alambre de nicrom de 0,1 mm de diámetro. Con esto se soluciona la dificultad mencionada.

g) Medición de los Δt .- La determinación de los Δt fué hecha mediante un cronómetro común a escape ("top watch") que permitió determinar los instantes de equilibrio de la balanza de Westphal utilizada. Como los Δt a medir son bastante grandes (del orden de los 40 segundos o más) no nos preocupamos de controlar nuestro cronómetro o de corregir las lecturas directas hechas con el mismo.

Condiciones en las que operamos.- Los volúmenes de los cuerpos de solutos empleados eran tales que aun supuestos enteramente disueltos en el volumen total de líquido utilizado la variación de la concentración no hubiese sido apreciable. Pero, como las masas disueltas en las experiencias no sobrepasaban nunca los 2 g y los volúmenes de líquido utilizado no fueron nunca inferiores a los 500 ml las variaciones de

concentraciones que se tienen durante las experiencias no llegan nunca al 0,4 % , razón por la cual podemos afirmar que nuestras experiencias se han realizado, cada una de ellas, a concentración constante.

Consideremos el caso de un cubo cuya masa inicial es 15 g y cuya superficie es O_0 (caso representativo y típico en nuestras experiencias). Supongamos, que durante la experiencia la variación de la masa es de 2 g (valor mayor encontrado en nuestras experiencias) la variación de superficie será:

$$\frac{\Delta O}{O_0} = \sqrt[3]{\left(\frac{2}{15}\right)^2}$$

siendo $\Delta O/O_0$ la variación de superficie por unidad de superficie inicial. Dicho valor es de 0,25, aproximadamente, esto es, durante nuestras experiencias la superficie del cuerpo utilizado disminuye en una cuarta parte o menos de su valor inicial. Claro que el razonamiento anterior es válido sólo en el caso en que el cuerpo conserve durante su disolución parcial la forma inicial, es decir, que se tengan sucesivamente cuerpos semejantes con el primitivo. En ensayos realizados con la finalidad de comprobar esta cuestión se verificó que dentro de $\left| \frac{\Delta v_m}{v_{m_0}} \right| \leq \frac{2}{15}$ no hay variaciones apreciables de v_m debido a las variaciones de O . De modo que podemos reputar correcto el razonamiento anterior. Hasta qué punto esta variación de superficie puede considerarse sin influencia apreciable sobre la velocidad de disolución, sólo lo puede decidir la experiencia directa. En todo caso sólo tomaremos en consideración la velocidad de disolución en el intervalo de tiempo durante el cual la variación de superficie no tiene influencia sobre el valor de aquélla. De modo que nuestras velocidades serán, en cada experiencia, medidas a concentración del líquido acuoso y superficie de la interfase constantes. (Ver más adelante discusión de la influencia de la superficie).

Ejecución de las medidas y cálculo de la velocidad de disolución.

Una vez pesado el cuerpo a utilizar se lo colocaba en la cestilla y en el instante cero (es decir cuando se su ergía la cestilla con el cuerpo) se ponía en marcha el cronómetro. Inmediatamente se equili-

braba la balanza lo cual se conseguía hacer rápidamente pues por cálculos o experiencias previas se sabía muy aproximadamente cuantas pesas y dónde debían agregarse al brazo para conseguir equilibrio con el cuerpo sumergido una vez obtenido previamente el equilibrio con el cuerpo en el aire. En realidad, se agregaban pesas en ligero exceso de modo que instante t_1 era el instante en el que se conseguía el primer equilibrio. Antes de sumergir el cuerpo en el solvente se hacía funcionar el mecanismo de circulación de solvente. Una vez obtenido el primer equilibrio corríamos la pesa conveniente (generalmente la de 1 g o la de 0,5 g) un lugar o dos hacia el extremo libre del brazo, con lo cual la balanza se desequilibraba y determinábamos el instante t_2 en el cual se obtenía nuevamente equilibrio y así sucesivamente. Los Δt se obtienen, evidentemente, haciendo las diferencias $t_i - t_{i-1}$ representando i el número de orden de un dado equilibrio. En cuanto a los Δm ya hemos visto anteriormente cómo los calculábamos. Representábamos, entonces, gráficamente $m_0 - W/10(N - N_0)$ (*) en función de t . (Ver en pág. 21 el significado de esta expresión y de los símbolos que en ella figuran). Los valores representados realmente eran $-W/10(N - N_0)$ pero la extrapolación hasta $t=0$ nos da la ordenada correspondiente a m_0 , de modo que el gráfico completado resulta ser $m_0 - W/10(N - N_0)$ en función de t . En realidad dicha extrapolación, (aun cuando fácil de realizar pues sólo utilizamos datos obtenidos en condiciones tales que la representación gráfica mencionada daba como resultado una recta) no era necesaria pues la v_m que debíamos calcular era directamente la pendiente de la curva mencionada multiplicada por $\frac{\delta}{\delta - d}$ (ver pág. 21). Determinada dicha pendiente, expresada en g/seg sólo nos restaba multiplicarla por el factor de las densidades $\frac{\delta}{\delta - d}$ para obtener v_m que era el resultado primero de nuestras determinaciones. A partir de él podíamos calcular otras magnitudes que presentasen interés.

A título de ejemplos reproducimos algunos de los gráficos obtenidos y utilizados para el cálculo, gráficos que son representativos de todos los restantes.

(*) El subíndice 0 representa valores en el instante inicial.

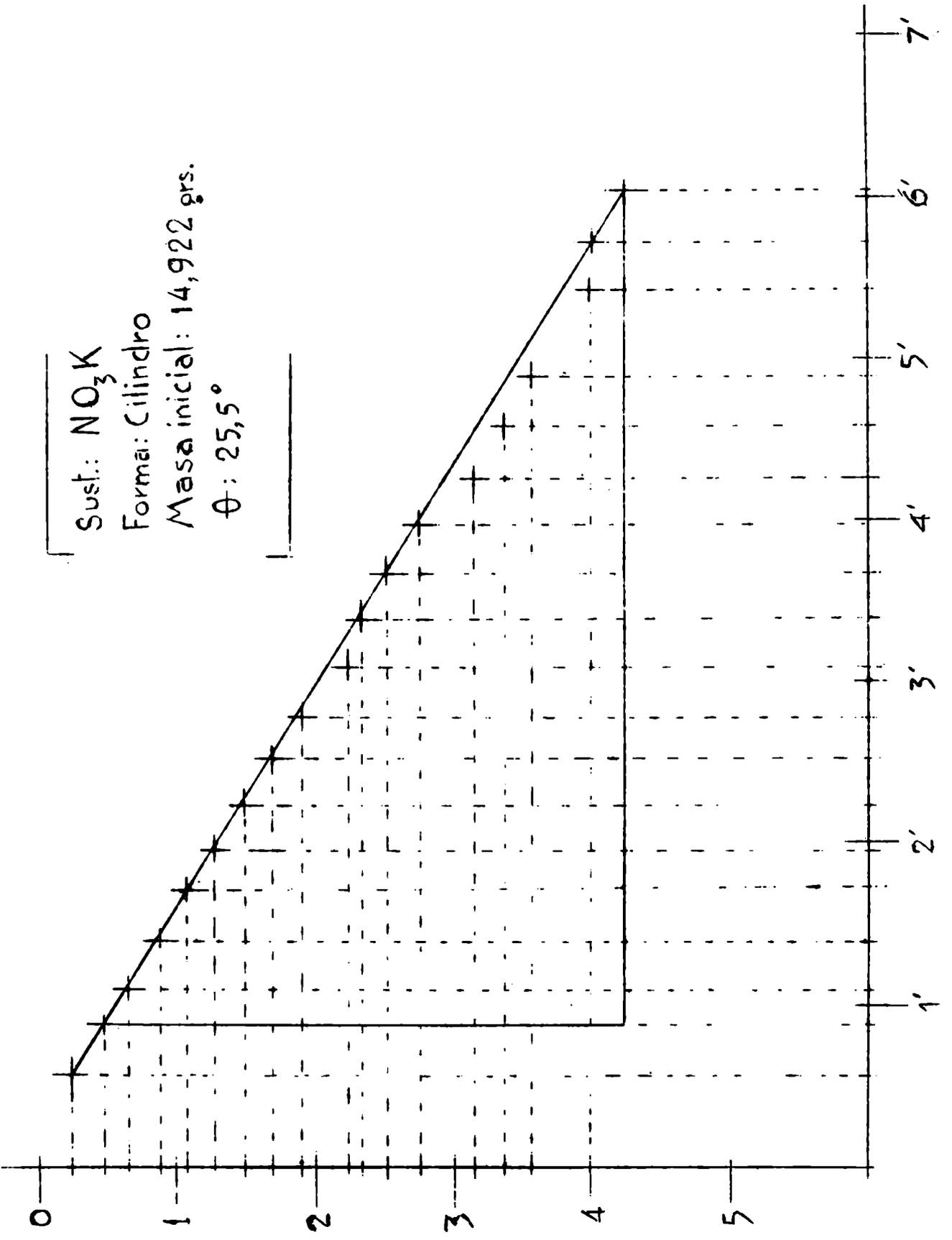


Figura 4a

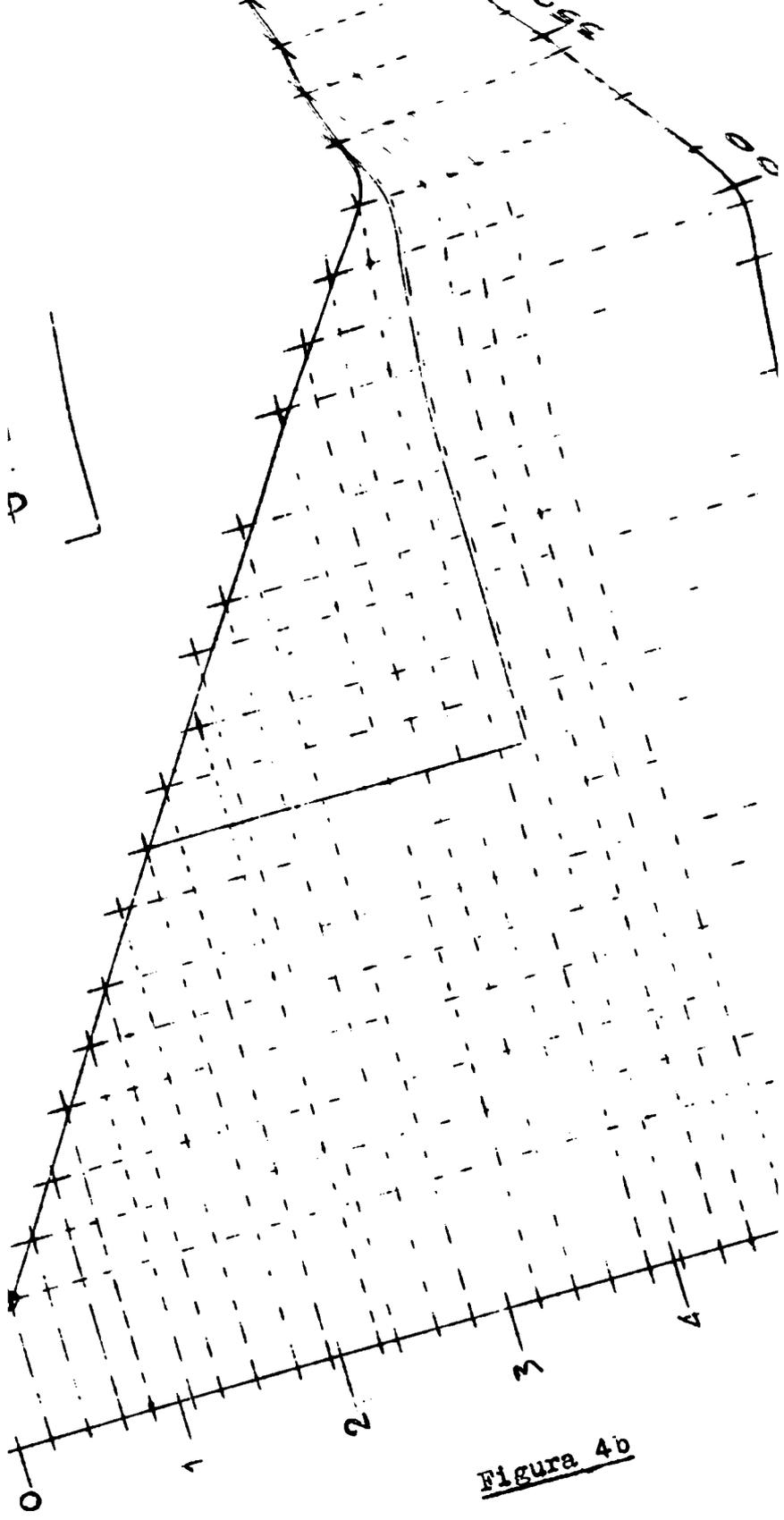


Figura 4b

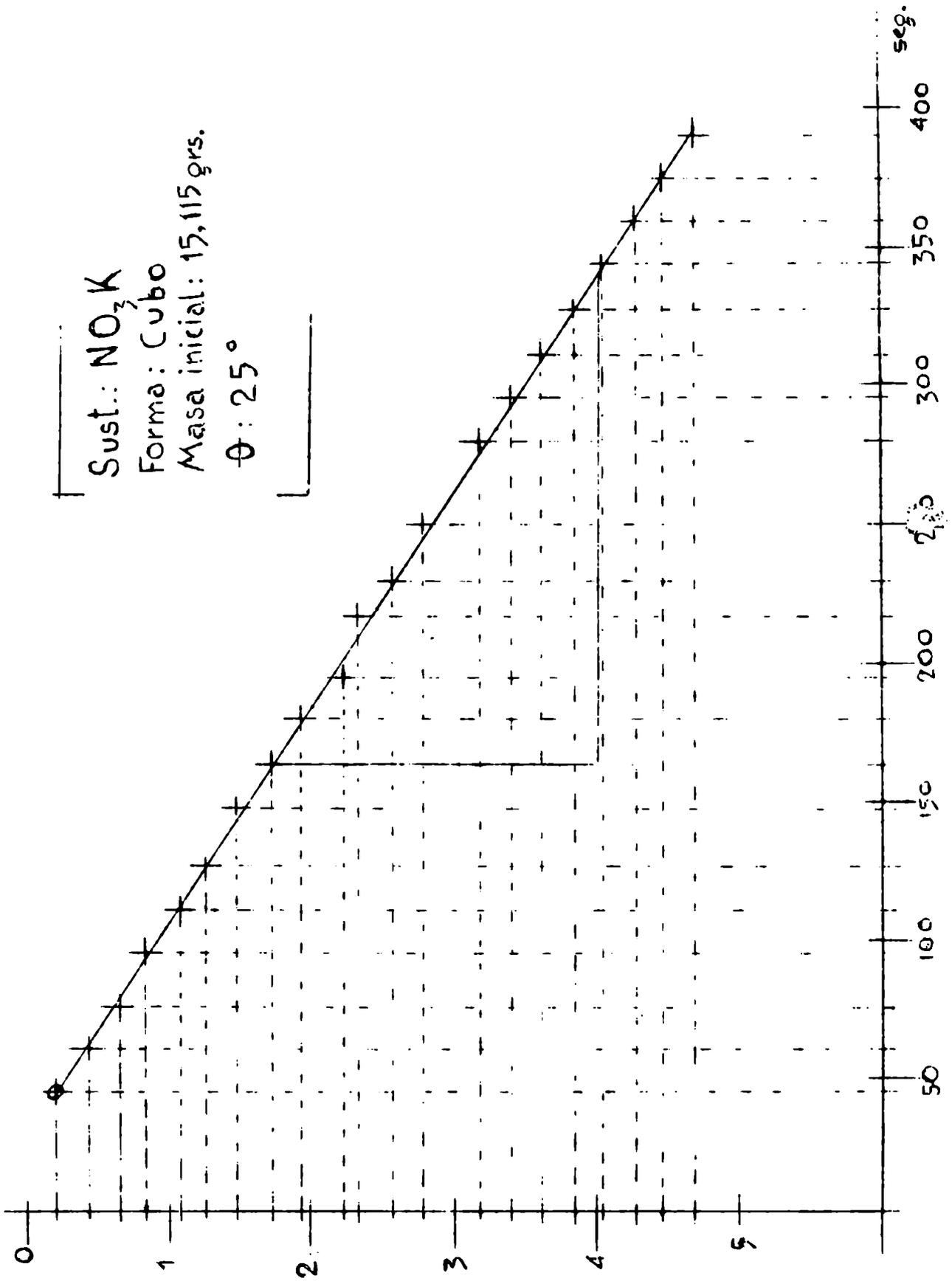


Figura 4b

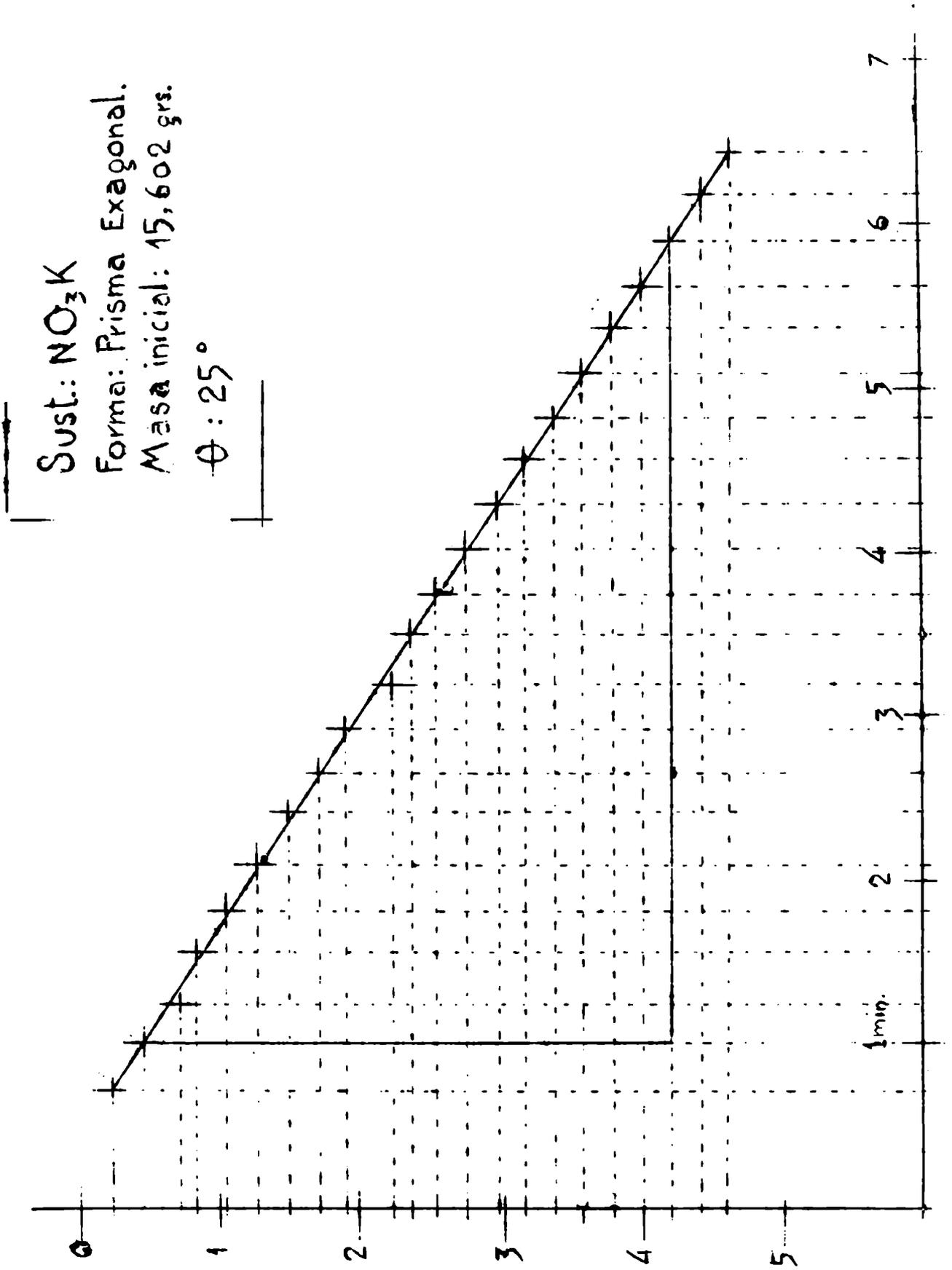


Figura 4c

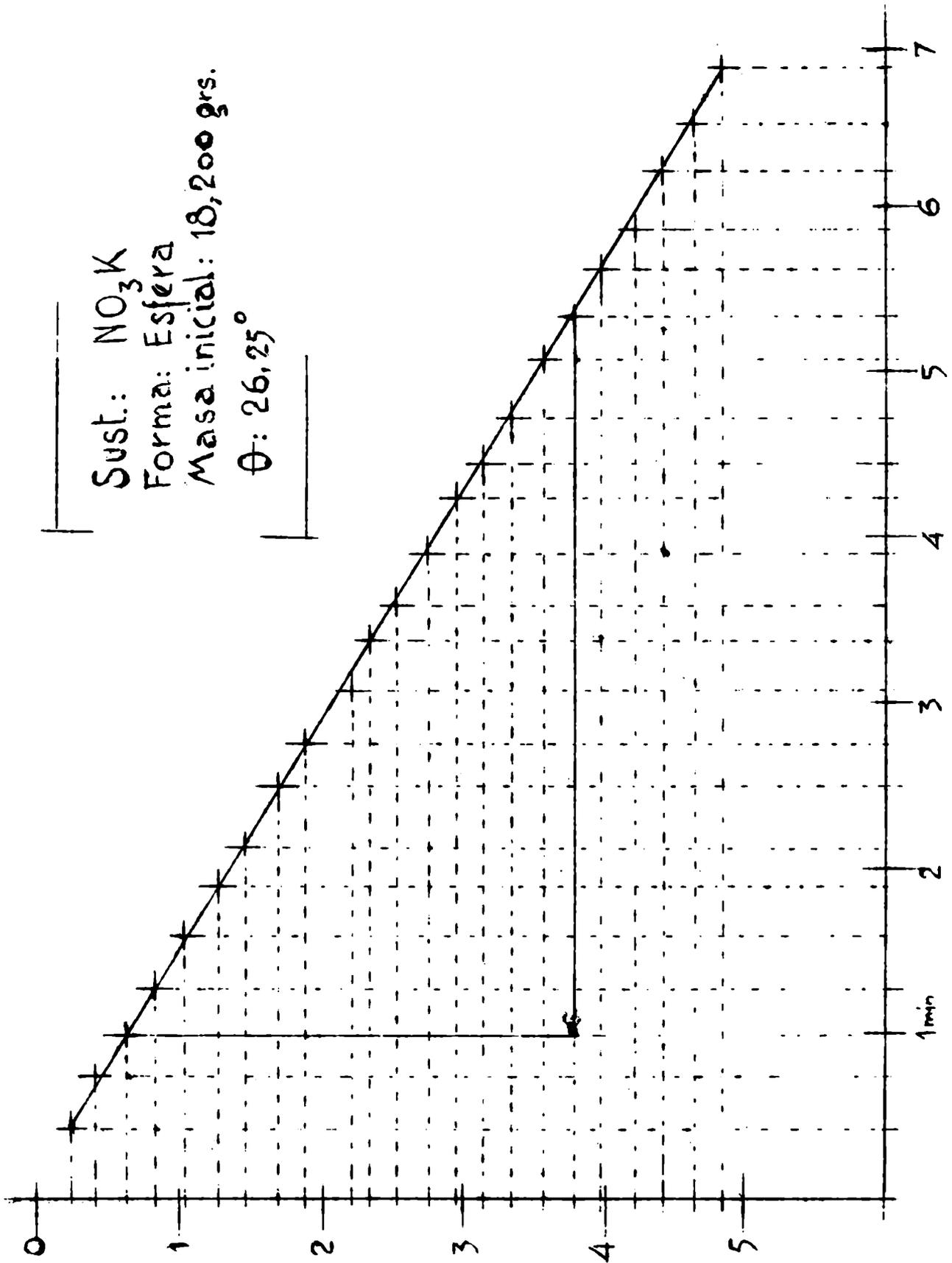


Figura 4d

Ensayos previos.- Antes de utilizar la instalación tal como la usamos en las mediciones definitivas realizamos con ella algunas experiencias previas con el objeto de determinar la influencia de algunos factores que luego se tuvieron en cuenta o no según que la influencia fuese apreciable o no.

En primer lugar procedimos a determinar la "reproducibilidad" de los datos obtenidos con nuestra instalación. A tal efecto, fijando condiciones: temperatura, solvente, soluto, forma y masa inicial (*) del cuerpo y velocidad de circulación del solvente determinamos v_m . Los resultados aparecen en la tabla adjunta:

TABLA I

Temperatura: 25°C

Solvente	Soluto	m_0	forma	v_m : valores obtenidos en distintas determinaciones
agua	NO ₃ K	15,117 g	cúbica	0,0105
		14,941 g	"	0,0107
		15,115 g	cilindro	0,0108
		14,987 g	esfera	0,0106

Como se ve, la reproducibilidad es buena.

A continuación consideramos la influencia de la velocidad de circulación del solvente y no encontramos diferencias apreciables en los respectivos v_m para las variaciones de velocidad de circulación que presuntamente se podrían producir espontáneamente por irregularidades en la apertura de las llaves, diferencias de nivel variables, etc.

Luego consideramos la influencia del uso de agua corriente en lugar de destilada. Los resultados son los siguientes:

(*) A menos de diferencias pequeñas originadas en la no reproducibilidad perfecta de cuerpos por vaciado en los moldes.

TABLA II

Temperatura: 25°C

Soluto	m ₀	forma	Solvente	
			Agua dest.: v _m	Agua corr.: v _m
NO ₃ K	15,146 g	cubo	0,0100	0,0101
"	15,062 g	cilindro	0,0110	0,0107
"	13,332 g	esfera	0,0100	0,0098
(SO ₄) ₂ Al ₂ K ₂ ·24H ₂ O	13,048 g	cubo	0,0016	0,0016
"	13,054 g	"	0,0016	0,0016

No hay pues influencia apreciable de las sustancias disueltas en el agua corriente.

Según dijimos, repetimos esta comparación varias veces en el transcurso del trabajo con idéntico resultado. En consecuencia el solvente "agua" utilizado fué el "agua corriente" en la mayor parte de las mediciones.

También se consideró la posibilidad de utilizar drogas "puras" en lugar de "pro analysis". La comparación se realizó una vez para todas las drogas que se utilizaron y en ningún caso se encontró diferencias apreciables.

A.- INFLUENCIA DE LA FORMA DEL CUERPO DE SOLUTO

Este aspecto de la cuestión tiene particular interés en el método utilizado por nosotros ya que los filetes de la corriente de circulación del solvente llegan al cuerpo desde la parte inferior y la relación entre la superficie "atacada" por estos filetes y la total depende de la forma. Bien es cierto que la distancia entre el tubo en espiral y el cuerpo en disolución es lo suficientemente grande como para que, presumiblemente, el líquido en contacto con las distintas porciones de la superficie del cuerpo sea de igual composición; pero si esa distancia es suficiente o no sólo lo puede determinar la experiencia. Por este motivo realizamos mediciones de velocidades de disolución con diversas sustancias y con cuerpos de formas diversas aunque siempre sencillas desde el punto de vista geométrico. En caso

de tratarse de formas de escasa simetría se midieron velocidades con cuerpos de igual forma pero colocados en distintas posiciones en la cestilla respecto de los filetes líquidos ascendentes. En estas experiencias todos los cuerpos utilizados fueron obtenidos por vaciado en los moldes a los que hemos hecho referencia (figura 3).

En la tabla III aparecen los resultados obtenidos cada uno de los cuales es el promedio de varias determinaciones concordantes.

TABLA III

Influencia de la forma del cuerpo constituido por el soluto sobre la velocidad de disolución

Solvente: agua.; $t^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}$

Soluto	m_0	Forma	Superficie S_0	v_m	Observaciones
NO_3K	14,6086	cubo	2400 mm^2	0,01172	arista del cubo: 20 mm
NO_3K	14,992	cilindro	1632,8 mm^2	0,01015	radio de la base: 10 mm altura: 25 mm
NO_3K	15,6472	prisma exagonal	2688 mm^2	0,01115	lado de la base: 14 mm apotoma: 12 mm altura: 20 mm
NO_3K	18,342	esfera	2289,06 mm^2	0,01080	radio de la esfera: 13,5 mm

Conclusión: La forma del cuerpo utilizado no tiene influencia apreciable en la velocidad de disolución, medida en las condiciones de nuestras experiencias.

B). VARIACIÓN DE LA VELOCIDAD DE DISOLUCION

CON LA TEMPERATURA

Este aspecto del problema presenta un gran interés pues puede prestarse a una verificación o rechazo de la teoría de la influencia preponderante de la difusión en el proceso total de disolución. Además, la literatura es magra en cuanto se refiere a datos al respecto y aun dichos datos están en contradicción con algunos razonamientos y deduc-

ciones que se hallan en la literatura mencionada.

Dadas las verificaciones que realizamos en nuestras experiencias previas y los resultados de las mediciones de v_m para distintas formas, utilizamos en esta parte de nuestro trabajo cubos de NO_3K obtenidos por vaciado en moldes. La arista de los cubos utilizados era cm.

En la tabla IV aparecen los resultados obtenidos.

TABLA IV
VARIACION DE LA VELOCIDAD DE DISOLUCION
CON LA TEMPERATURA

Soluto: NO_3K ; solvente: agua ; forma: cubo ; $m_0 = 15$ g aprox.

$t^\circ\text{C}$	v_m (*)	$1/T$	$\log k$
25°	0,0108	0,00335	$\bar{2},03342$
30°	0,0144	0,00330	$\bar{2},15836$
35°	0,0189	0,00324	$\bar{2},27646$
40°	0,0234	0,00319	$\bar{2},36922$
45°	0,0279	0,00314	$\bar{2},44560$
50°	0,0351	0,00309	$\bar{2},54531$

(*) Estos valores son el promedio de varias determinaciones concordes.

Dado que, según hemos visto en la parte teórica (página 16) se ha dado para la variación de la velocidad de disolución con la temperatura una expresión del tipo de la ecuación de Arrhenius para la constante de velocidad de reacción, representamos $\log k$, esto es logaritmo de la constante de velocidad de disolución en función de $1/T$. Esta constante es, en nuestro caso, directamente v_m dadas las condiciones en las que hemos realizado las mediciones. El resultado de esta representación aparece en la figura 5.

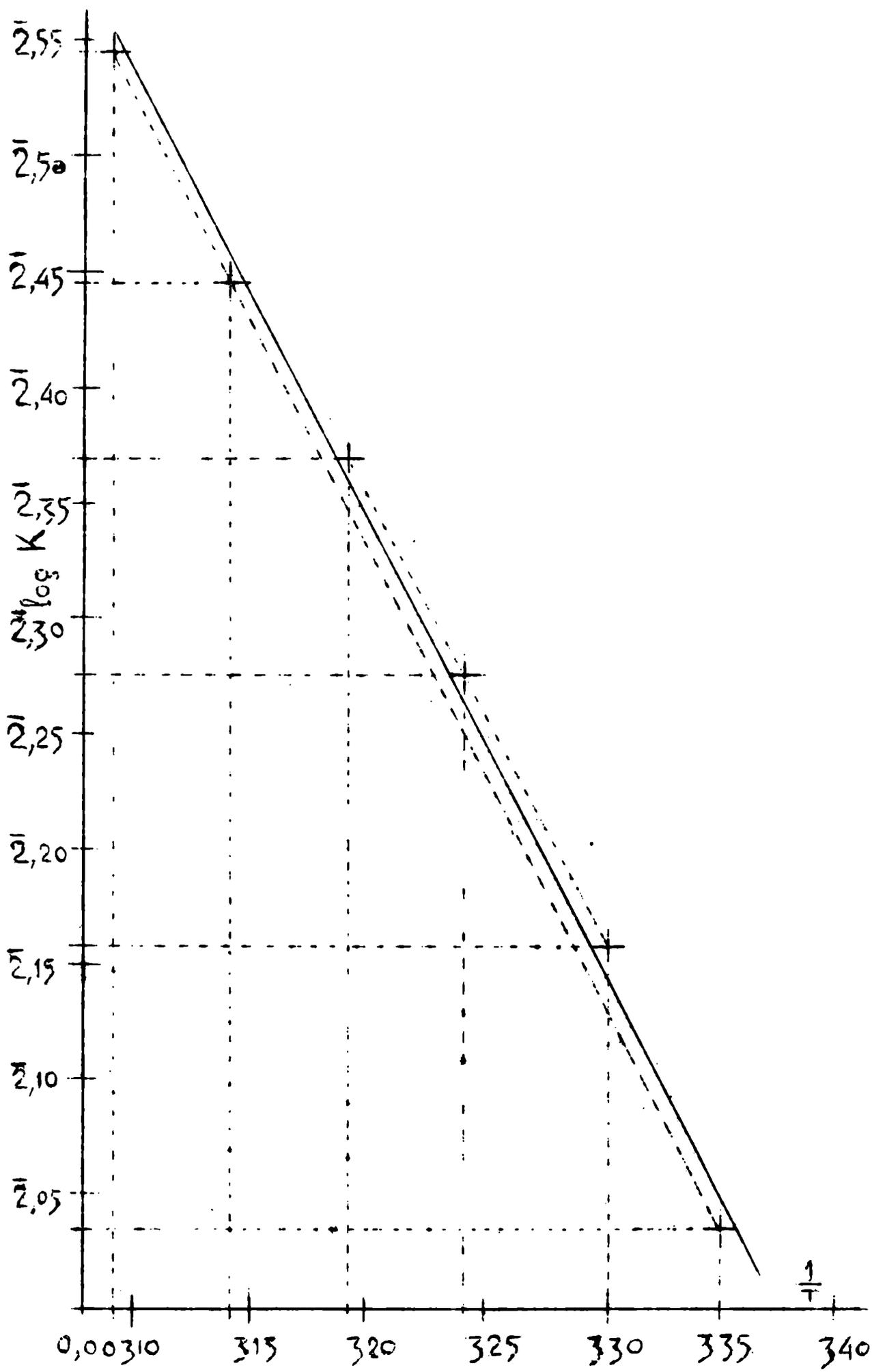


Figura 5

Resumen y conclusiones.

En el presente trabajo se ha estudiado un método para medir velocidades de disolución. Se han establecido las condiciones en que el mismo da resultados reproducibles.

Se han estudiado las influencias que sobre la velocidad de disolución tienen a) la forma del cuerpo utilizado para determinarla y b) la temperatura.

a) En lo que se refiere a la forma, limitándonos a los casos ensayados (esfera, cubo, prisma hexagonal y cilindro) podemos concluir que la forma no tiene influencia apreciable con nuestro método en la velocidad de disolución.

b) Las variaciones de la velocidad de disolución con la temperatura que hemos obtenido experimentalmente confirman la fórmula propuesta por Tovbin¹⁷ (ver página 16) , fórmula del tipo de la de Arrhenius para la k de velocidad de reacción, ya que el gráfico de $\log k$ en función de $1/T$ resulta ser una recta con la aproximación que puede esperarse en experiencias como las que hemos realizado. Esta conclusión apoya la hipótesis según la cual la velocidad de disolución estricta es preponderante respecto de la de difusión.

BIBLIOGRAFIA

- (1) J. Chem. Ed. 15, 187 (1938)
- (2) Z. physik. Chem. 23, 689 (1897)
- (3) Z. physik. Chem. 61, 385 (1908); 67, 470 (1909)
- (4) Z. physik. Chem. 66, 448 (1909)
- (5) W. Ostwald. Klassiker der Exakt. Wiss. No. 104
- (6) Z. physik. Chem. 2, 13 (1888)
- (7) Z. physik. Chem. 35, 283 (1900)
- (8) Ind. Eng. Chem. 25, 1196 (1933)
- (9) Ind. Eng. Chem. 33, 453 (1941)
- (10) Ind. Eng. Chem. 23, 923 (1931)
- (11) Z. physik. Chem. 79, 71 (1912)
- (12) H. Freundlich, Kapillarchemie. Tomo I, ed. 1930
- (13) J. Chim. phys. 10, 633 (1912)
- (14) Lehrbuch der physikalischen Chemie. Tomo V, ed. 1937
- (15) Ann. d. Phys. (5) 21, 457 (1934)
- (16) Z. physik. Chem. 119, 277 (1926)
- (17) Univ. état Kiev, Bull. Sci., Rec. chim. No. 4 155 (1939) (cita encontrada en C. A. año 1941, pág. 1296⁵)