

7

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN



"SIMULACION DE ELEMENTO FINITO DE UN  
PROCESO ELECTROLITO CONTROLADO POR  
TRANSFERENCIA DE CARGA"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

YESSICA CASTRO PRIEGO

ASESOR: I.Q. GILBERTO ATILANO AMAYA VENTURA

CUAUTITLAN IZCALLI, ESTADO DE MEXICO

2002



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
 UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

UNIVERSIDAD NACIONAL  
 AUTÓNOMA DE  
 MÉXICO

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.  
 FACULTAD DE ESTUDIOS  
 SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de  
 Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
 PRESENTE

AT'N: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
 Jefe del Departamento de Exámenes  
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Simulación de Elemento Finito de un Proceso Electrolítico  
Controlado por Transferencia de Carga.

que presenta la pasante: Yessica Castro Priego.  
 con número de cuenta: 8702262-9 para obtener el TITULO de:  
Ingeniera Química.

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

ATENTAMENTE.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 28 de Marzo de 2002.

PRESIDENTE I. Q. Gloria Borjón Apan

VOCAL Dr. Adolfo Obaya Valdivia

SECRETARIO I. Q. Gilberto Atilano Amaya Ventura

PRIMER SUPLENTE M. en C. Ricardo P. Hernández García

SEGUNDO SUPLENTE Dra. Suemi Rodríguez Romo

## DEDICATORIAS.

### A JOSÉ LUIS :

Por ser la persona que más me ha apoyado en mi vida, por su amor y comprensión que es lo que me motiva a ser mejor cada día.

### A DIANA Y ANGÉLICA :

Por ser las personitas más importantes de mi vida.

### A MI MAMÁ :

Por darme la vida y todo lo que soy.

### A MIS HERMANOS Y PAPÁ :

Por estar compartiendo momentos importantes en mi vida.

## RECONOCIMIENTOS :

### A GILBERTO :

Por ser además de mi asesor, un gran amigo y sin su ayuda no hubiera terminado esta tesis, por su tiempo y todos los conocimientos que me ha transmitido.

## INTRODUCCIÓN:

En este trabajo se presenta un algoritmo computacional basado en el método de los elementos finitos por principio variacional para la resolución de la ecuación de Laplace, que es el modelo matemático que se aplica a la evaluación del potencial de campo eléctrico en un proceso electrolítico controlado por transferencia de carga en soluciones homogéneas diluidas y régimen isotérmico estacionario.

La magnitud y dirección del vector de densidad de corriente primaria se evalúa a partir de la distribución del campo eléctrico, calculando el gradiente de potencial. El flux molar y por lo tanto la cantidad de material que habrá de adherirse a la superficie de los electrodos se determina en forma analítica para geometrías simples (que corresponden a una celda de Hull) y simultáneamente por el método de los elementos finitos. Una vez comprobada la exactitud del método numérico, se utiliza en la determinación del potencial eléctrico para diferentes configuraciones geométricas de los electrodos, que pudieran corresponder a casos reales a encontrar en procesos electrolíticos de escala industrial, como el galvanizado.

Se utilizan funciones de aproximación lineales con parámetros ajustables para hallar la solución de la ecuación de Laplace, que es una ecuación diferencial de segundo orden lineal en derivadas parciales. La aplicación del principio variacional asegura obtener los parámetros óptimos de la función de aproximación en el dominio de cada uno de los elementos finitos en que se discretiza el espacio. Se hace una comparación de la solución numérica con las soluciones analíticas desarrolladas por medio de series de Fourier.

El algoritmo computacional es flexible y puede ser aplicable a diferentes arreglos geométricos de los electrodos simplemente por la definición de las coordenadas nodales; dicha flexibilidad permite que cualquier usuario pueda ejecutarlo fácilmente.

Este trabajo está enfocado hacia la optimización de las condiciones de operación de procesos industriales como la electrorrefinación, el galvanizado y la producción electroquímica de metales.

En esta tesis se considera un modelo simplificado de los procesos electrolíticos, pero se dan las directrices de como proceder bajo condiciones de soluciones concentradas, no homogéneas y régimen no isotérmico.

El problema de la no estacionariedad de las condiciones de operación involucra derivadas temporales. También se hacen algunos comentarios de como aplicar el método de los elementos finitos, en conjunción con el de diferencias finitas, para caracterizar este tipo de procesos.

## OBJETIVOS.

- Construir un algoritmo computacional basado en la técnica de elementos finitos variacionales para el cálculo del potencial eléctrico en el interior de una solución electrolítica, que sea aplicable a procesos de electrólisis controlados por transferencia de carga en soluciones diluidas homogéneas y en condiciones de régimen estacionario isotérmico. El programa debe ser flexible para poder ser utilizado en diferentes configuraciones geométricas de los electrodos y manejar las condiciones de frontera también con flexibilidad.

- Desarrollar la solución analítica de la ecuación de Laplace en diferentes geometrías para probar la exactitud del algoritmo de cómputo, comparando los resultados que se obtienen con ambas soluciones. El Laplaciano del potencial eléctrico igual a cero es la ecuación que caracteriza la electrodeposición en procesos electrolíticos controlados por transporte de carga en disoluciones diluidas.

FES-CUAUTILÁN

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

**SIMULACIÓN COMPUTACIONAL  
VÍA ELEMENTO FINITO DE UN  
PROCESO ELECTROLÍTICO  
CONTROLADO POR  
TRANSFERENCIA DE CARGA**

JESSICA CASTRO PRIEGO

## ÍNDICE

### INTRODUCCIÓN.

#### UNIDAD 1. "FUNDAMENTOS".

- 1.1. Fundamentos de la Electroquímica de Electrodeposición de Metales. 1
- 1.2. Ecuaciones de Transporte para Electrolitos Diluidos. 3
- 1.3. Ecuaciones para Transporte de Carga Eléctrica. 6
- 1.4. Ecuaciones para Procesos Electrolíticos Controlados por Transporte de Masa. 10
- 1.5. Condiciones de Frontera. 13

#### UNIDAD 2. "ECUACIONES DE TRANSPORTE PARA ELECTROLITOS CONCENTRADOS"

- 2.1. Ecuaciones Básicas. 17
- 2.2. Electrolito Binario. 18

#### UNIDAD 3. "TRANSPORTE DE CALOR EN SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS".

- 3.1. Ecuaciones Básicas. 25

#### UNIDAD 4. "DISTRIBUCIÓN DE DENSIDAD DE CORRIENTE EN REACTORES ELECTROQUÍMICOS CON PROCESOS ELECTRÓDICOS CONTROLADOS POR TRANSFERENCIA DE CARGA ELÉCTRICA".

- 4.1. Balances de Voltaje para Electrolizadores y Celdas Galvánicas. 31
- 4.2. Celda de Hull y Otros Dispositivos. 37

#### UNIDAD 5. "CONDICIONES DE FRONTERA".

- 5.1. Condiciones de Frontera en Celdas Electroquímicas. 41

#### UNIDAD 6. "DISTRIBUCIÓN PRIMARIA DE DENSIDAD DE CORRIENTE".

- 6.1. Consideraciones Básicas. 47

#### UNIDAD 7. "MODELOS ANALÍTICOS PARA LA DISTRIBUCIÓN DE POTENCIAL ELÉCTRICO EN PROCESOS ELECTROLÍTICOS CONTROLADOS POR TRANSFERENCIA DE CARGA.

- 7.1. Solución Analítica de la Ecuación de Laplace Unidimensional en Coordenadas Cilíndricas. 54
- 7.2. Solución Analítica de la Ecuación de Laplace Bidimensional en Coordenadas Cartesianas. 55
- 7.3. Solución Analítica para la Distribución de Potencial Eléctrico entre dos Electrodo Cuadrangulares. 58

<b>UNIDAD 8. "ELEMENTOS FINITOS".</b>	
8.1. Introducción.	63
8.1.1. Notas Históricas.	64
8.2. Descripción del Método.	67
8.3. Clasificación de los Métodos de los Elementos Finitos.	67
8.4. Método del Principio Variacional.	68
8.4.1. Ecuación de Euler-Lagrange.	69
8.5. Métodos de Residuos Ponderados.	73
8.5.1. Método de Colocación por Puntos.	73
8.5.2. Método de Colocación por Subdominios.	74
8.5.3. Método de Mínimos Cuadrados.	74
8.5.4. Método de Galerkin (Bubnov-Galerkin).	75
8.6. Ejemplo de la Técnica de Elementos Finitos por Residuos Ponderados.	76
8.6.1. Método de Mínimos Cuadrados.	76
<b>UNIDAD 9. "APLICACIONES DE ELEMENTOS FINITOS A LA ELECTRODEPOSICIÓN"</b>	
9.1. Ejemplo de Aplicación. Solución de la Ecuación de Laplace para el Potencial Eléctrico.	80
9.2. Ventajas y Desventajas del Método de Elementos Finitos.	88
<b>UNIDAD 10. "ALGORITMO COMPUTACIONAL PARA LA CARACTERIZACIÓN DE PROCESOS DE ELECTRODEPOSICIÓN POR EL MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS".</b>	
10.1. Descripción del Algoritmo Computacional.	89
10.2. Ciclo para el Dimensionamiento de Arreglos Matriciales.	90
10.3. Ciclo para la Representación Gráfica de la Topología del Sistema	91
10.4. Ciclo para la Formulación de las Ecuaciones Locales y de la Ecuación Global del Método de Elementos Finitos.	94
10.5. Ciclo para la Resolución del Sistema de Ecuaciones Simultáneas Lineales	95
10.6. Ciclo para la Representación Gráfica de los Resultados	96
10.7. Aplicación a Diferentes Configuraciones Geométricas de Electrodo	99
10.8. Aplicación a Diferentes Condiciones de Frontera.	100
<b>UNIDAD 11. "RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS".</b>	
11.1. Resultados.	101
11.2. Análisis de Resultados.	104
11.2.1. Análisis de los Resultados Obtenidos al Ejecutar el Algoritmo para un Electrodo Circular.	104
11.2.2. Análisis de los Resultados Obtenidos al Ejecutar el Algoritmo para una Celda de Hull.	105
<b>CONCLUSIONES.</b>	108
<b>BIBLIOGRAFÍA.</b>	109

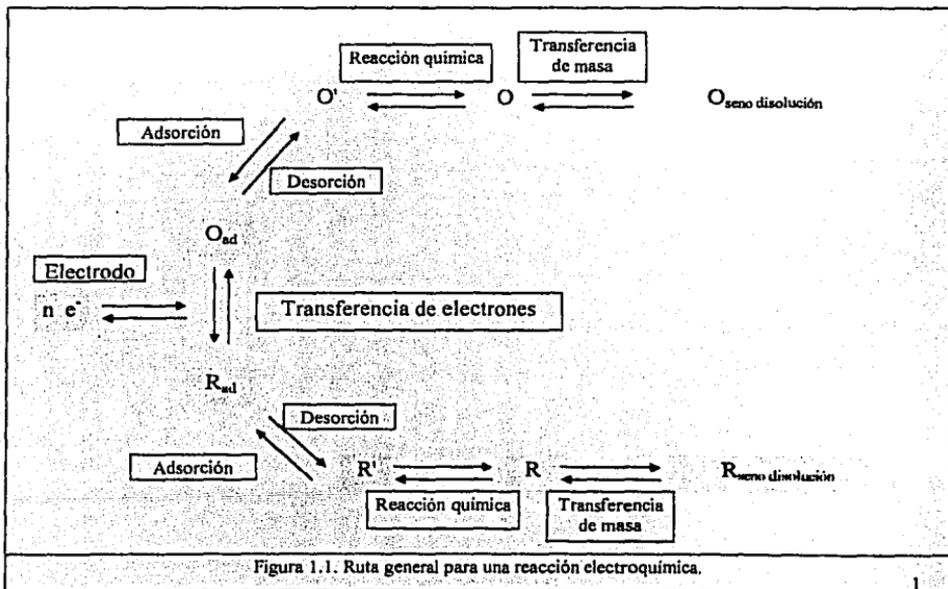
# 1. FUNDAMENTOS.

## 1.1. Fundamentos de la Electroquímica de Electrodeposición de Metales.

Los procesos de electrodeposición de metales involucran al menos una reacción electroquímica de óxido reducción que puede tomar lugar en varias etapas. En general, cualquier reacción electroquímica es un conjunto de fenómenos en serie que permiten separar una especie o conjunto de especies de sus soluciones en fase líquida hacia otra fase (sólida en la mayoría de los casos, o líquida como en polarografía), por medio de la imposición de un potencial eléctrico en el seno de la solución y la movilización iónica resultante de las interacciones Coulombianas.

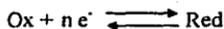
De los fenómenos involucrados algunos son de naturaleza física, tales como la difusión molecular debido a la existencia de gradientes de concentración, la atracción Coulombiana de los electrodos sobre los iones de carga opuesta, la posible fisisorción y fisidesorción de las especies iónicas en los electrodos, y la conducción de los electrones o corriente eléctrica en el interior de la fase electródica, cualquiera que esta sea. Otros de los fenómenos que pueden estar presentes en un proceso global de electrodeposición son de naturaleza química e involucran la posibilidad de reacciones químicas en el seno de la solución y la quimisorción o quimidesorción de las especies electroactivas en la superficie electródica.

El esquema que se presenta a continuación representa de manera general el conjunto de pasos en serie mencionado en el párrafo anterior.



Por lo tanto, los modelos matemáticos que se utilicen para caracterizar el proceso global deben considerar los fenómenos de transporte, los fenómenos de superficie, la cinética química, la teoría electromagnética, y, dependiendo del enfoque clásico o cuántico, la física del estado sólido. Deben tomarse en cuenta los fenómenos que ocurren en el interior de electrodos metálicos o en su superficie, ya que la forma de la masa electrodepositada (que puede ser homogénea, dendrítica, localizada o con picaduras) depende de la cristalografía involucrada y de los mecanismos de formación de los cristales.

En general las reacciones electroquímicas involucran la transferencia de carga en la interfase conductor electrónico / conductor iónico. Esta interfase forma lo que se conoce como electrodo, aunque es muy común utilizar este término para hacer referencia a la parte de conducción electrónica únicamente. Por ejemplo, si se considera la siguiente reacción electroquímica sencilla:



Donde Ox es una especie oxidante que se reduce a una especie reductora, Red, al ganar  $n$  electrones, por lo menos cinco etapas separadas ocurren en la conversión de Ox en Red:

1. Transporte de Ox desde el seno del conductor iónico hasta la interfase, por efectos de difusión molecular o migración iónica.
2. Adsorción de Ox en la interfase, que puede ser de naturaleza física o química.
3. Transferencia de carga en la interfase para formar Red.
4. Desorción de Red de la interfase, física o química.
5. Transporte de Red desde la interfase hasta el seno del conductor iónico, por difusión molecular y repulsión Coulombiana.

Los pasos 4 y 5 podrían no ocurrir y en lugar de ellos, las sustancias electrolíticas depositadas empezarían a formar una capa sobre la superficie electródica.

Las etapas 2 a 4 son comúnmente referidas como los procesos de activación, mientras que las etapas 1 y 5 son conocidas como procesos de transporte de masa.

El proceso global de electrodeposición de metales consiste en la descarga de un ion metálico solvatado presente en el seno de la disolución y su incorporación al electrodo en forma de átomo metálico.

Cuando el proceso tiene lugar en un electrodo líquido la cinética de la reacción suele ser controlada por la difusión molecular de los iones hacia el electrodo o por la transferencia de carga.

La dinámica de la electrodeposición en electrodos sólidos es más complicada pues los átomos metálicos originados deben incorporarse a la fase superficial sólida para formar parte de una red ordenada y estable. Esto lleva consigo la necesidad de tener en cuenta una serie de factores que no se presentan en las reacciones electroquímicas ordinarias pero que son fundamentales en el desarrollo de la electrodeposición.

## 1.2. Ecuaciones de transporte para electrolitos diluidos.

Iniciando con el marco teórico, en este capítulo se considerarán tres tipos de ecuaciones de transporte para los electrolitos diluidos estas son:

- Ecuaciones Básicas.
- Ecuaciones para procesos controlados por Transporte de Carga Eléctrica.
- Ecuaciones para procesos controlados por Transporte de masa.

Primeramente se discutirán las ecuaciones básicas ya que son esenciales para entender las ecuaciones para procesos controlados por transporte de carga eléctrica y por transporte de masa.

Para empezar considérese un sistema isotérmico que consista de un solvente sin disociar y  $n$  sustancias o especies iónicas disueltas.

La densidad de flujo molar (flux molar) del  $i$ ésimo componente,  $J_i$  (mol / m<sup>2</sup> seg), puede representarse como una suma de vectorial de tres términos: difusión, migración y convección.

$$J_i = -D_i \nabla C_i - C_i u_i \nabla \phi + C_i v_o \quad (1.2.1.)$$

donde:

-  $D_i \nabla C_i$  representa la densidad de flujo molar del  $i$ ésimo componente, debido a la difusión molecular, es decir, a la existencia de un gradiente de concentraciones de la especie  $i$  en el interior de la solución. Este término corresponde a la ley de Fick de la difusión.

-  $C_i u_i \nabla \phi$  representa la densidad de flujo molar del  $i$ ésimo componente, debido a la migración iónica, es decir a la influencia del campo eléctrico de la solución sobre las especies cargadas. Este término corresponde a la ley de Coulomb en las interacciones eléctricas.

-  $C_i v_o$  es el término que representa el flux molar convectivo del  $i$ ésimo componente, correspondiente a la cantidad de las sustancias electrolíticas que son arrastradas por el fluido que se mueve con velocidad  $v_o$ .

En esta ecuación:

- $D_i$  denota el coeficiente de difusión molar del  $i$ ésimo componente en la solución.
- $u_i$  es la velocidad de migración de la  $i$ -ésima partícula dividida por la intensidad de campo eléctrico (denominada también movilidad eléctrica o electroquímica).
- $\phi$  es el potencial eléctrico de la solución.
- $v_o$  es la velocidad del solvente con respecto a un sistema de coordenadas fijo.

Por simplicidad, se usará la convención de que el signo de  $u_i$  es idéntico al de la carga del  $i$ -ésimo ion. Consecuentemente para un ion sin disociar y en general para cualquier partícula sin carga eléctrica  $u_i = 0$ .

La densidad del flujo molar del *i*ésimo componente,  $J_i$ , es un vector normal al área de la sección transversal de flujo.

La velocidad de movimiento del solvente generalmente se puede calcular resolviendo la ecuación hidrodinámica de Navier-Stokes. En casos especiales dicha velocidad puede ser constante y los fluxes  $J_i$  pueden ser referidos convenientemente a un sistema de coordenadas que se mueve con el solvente, es decir, podemos definir  $J_i' = J_i - C_i v_0$  (lo cual es esencialmente lo mismo que establecer  $v_0=0$ )

La ecuación (1.2.1) indica que la densidad de flujo de difusión molar con respecto al solvente está siempre dirigido en la dirección de concentración decreciente, es decir en sentido inverso al gradiente de concentraciones. Por lo tanto este proceso de difusión actúa con la tendencia de disminuir el gradiente, buscando la homogeneidad de la solución, y cesa en el momento en que la distribución de las especies en la solución es homogénea.

La cantidad  $\phi$  es el potencial interno de una fase dada; la diferencia de  $\phi$  entre dos puntos se denomina diferencia de potencial galvánico, el cual puede ser medido exactamente solo si consideramos una diferencia de potenciales internos entre dos fases químicamente idénticas. Esta medida se lleva a cabo con un electrodo de referencia adecuado y utilizando un puente salino. Al trabajar con una solución de composición variable, el éxito de la medición depende de la eficiencia en la eliminación de la diferencia de potencial entre el extremo del puente salino y la solución.

Las cantidades  $D_i$  y  $U_i$  son linealmente interdependientes. Para soluciones iónicas muy diluidas, su interdependencia se describe mediante la relación de Nernst-Einstein:

$$D_i = R T u_i / z_i F \quad (1.2.2)$$

- $z_i$  es el número de carga iónica, es decir, la carga del *i*ésimo ion referida a la carga del protón. También se le denomina "número de transporte".
- $F$  es la constante de Faraday en Coulombios/mol.

De acuerdo a la convección de que el signo de  $u_i$  es idéntico al de  $z_i$ , el lado derecho de esta ecuación es siempre positivo.

La ecuación anterior (1.2.2) es exacta únicamente cuando las concentraciones de las sustancias electrolíticas son bajas (menor  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Pero su validez solo es aproximada en el intervalo de concentraciones que pueden ser consideradas como prácticas ( $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  o más). Esto es debido al hecho de que la dependencia de  $D_i$  con la concentración es similar a la de  $u_i$ . Sin embargo, la movilidad iónica relacionada a la difusión es menos dependiente de la concentración que la movilidad iónica relacionada a las fuerzas Coulombianas. Esta diferencia se debe a que por efectos difusionales todos los iones se mueven en la misma dirección, en cambio durante la migración, por la influencia del campo eléctrico externo, los iones con cargas opuestas se mueven en direcciones opuestas. Por esta razón, su interacción es en cierto modo diferente en los dos casos.

Por otra parte, la ecuación básica (1.2.1) mediante las cuales se definen las cantidades  $D_i$  y  $u_i$ , mantiene su exactitud solamente para soluciones muy diluidas. Por lo tanto, los valores de  $D_i$  calculados a partir de la ecuación (1.2.2) a concentraciones arriba de  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  solamente sirve como orientación; los errores son especialmente grandes en el caso de electrolitos no univalentes.\*

La corriente que fluye a través del electrolito es debida al movimiento de los iones. La densidad de flujo de los iones  $J_i$  es comúnmente expresada en  $\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ , pero otra forma de expresarlo es en  $\text{A cm}^{-2}$ , la cantidad resultante puede ser convenientemente llamada *densidad parcial de corriente* de las especies  $i$  y está dada por:

$$j_i = F z_i J_i \quad (1.2.3)$$

La densidad total de corriente se obtiene por la suma de la corriente transportada por todas las especies cargadas:

$$j = F \sum_{i=1}^n z_i J_i \quad (1.2.4)$$

Como caso especial, el vector de densidad de corriente  $j$ , podría tener solamente un componente diferente de cero, cuyo signo dependería de la dirección del eje de coordenadas. Esto correspondería al caso unidimensional, en donde el campo eléctrico en la solución sería homogéneo.

Otra ecuación básica es el balance de masa para las especies  $i$ . En notación vectorial tiene la siguiente forma:

$$\partial C_i / \partial t = -(\nabla \cdot J_i + \delta_i) \quad (1.2.5)$$

Que indica que la rapidez con la que aumenta la concentración de la especie  $i$  en el interior de una superficie Gaussiana dentro de la solución es igual a la diferencia entre los flujos molares de (entrada - salida) de dicha especie por difusión molar más la (producción - consumo) de dicha especie por alguna reacción química homogénea que se esté llevando a cabo en el interior de la solución. Literalmente:

$$(\text{Almacenamiento}) = (\text{Entrada}) - (\text{Salida}) + (\text{Producción}) - (\text{Consumo})$$

El último término de la ecuación (1.2.5) tiene significancia especial en la teoría de electrodos porosos, si es negativo, entonces el proceso concierne con la formación de las especies  $i$ , si es positivo se tendrá un consumo de especies. Los tres términos tienen naturalmente las mismas dimensiones ( $\text{mol cm}^{-3} \text{s}^{-1}$  o  $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ).

\* En tablas fisicoquímicas, encontramos la llamada conductividad equivalente limite a dilución infinita, la cual es igual a  $F |u_i|_{(C \rightarrow 0)}$ , algunas veces menos apropiadamente llamadas "movilidades ionicas".

Finalmente, la ecuación que sirve como complemento a las anteriores, es la condición de electroneutralidad:

$$\sum_{i=1}^n z_i C_i = 0 \quad (1.2.6)$$

La cual es exacta en regiones del electrolito sin gradientes de concentración y además exhibe alta precisión en el seno de la solución dentro de superficies Gaussianas con gradientes de concentración diferentes de cero. Sin embargo no es aplicable en la región de doble capa, es decir en la vecindad de la superficie del electrodo, una región de 1 a 10 nanómetros de espesor.

Afortunadamente la influencia de la doble capa comúnmente es despreciable en los cálculos de transporte de sustancias electrolíticas. Dicha región es frecuentemente identificada geoméricamente con la superficie del electrodo para efectos de simulación computacional, por lo que no representa un problema crítico.

El conjunto de ecuaciones básicas dadas (1.2.1) y (1.2.4-6) permiten realizar los cálculos de las densidades de flujo de masa y carga así como llevar a cabo la determinación de la distribución de concentraciones en espacio y tiempo. La primera de ellas aplica, por supuesto, solo a procesos isotérmicos. En un caso más general podría ser necesario considerar también la difusión térmica con una fuerza impulsora  $\nabla T$ , lo cual representa, sin embargo, solo una corrección que se añadiría al flux másico debido a la difusión isotérmica.

### 1.3. Ecuaciones para transporte de carga eléctrica.

Al sustituir la ecuación (1.2.1)

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla C_i - C_i u_i \nabla \phi + C_i \mathbf{v}_o$$

en (1.2.4)

$$\mathbf{j} = F \sum_{i=1}^n z_i \mathbf{J}_i$$

Obtenemos:

$$\mathbf{j} = -F \sum_{i=1}^n D_i z_i \nabla C_i - F \sum_{i=1}^n C_i u_i z_i \nabla \phi + F \mathbf{v}_o \sum_{i=1}^n z_i C_i \quad (1.3.1)$$

El último término de esta ecuación es cero debido a la condición de electroneutralidad, lo cual es equivalente a considerar que el movimiento del líquido no contribuye a la densidad de corriente, ya que no se encuentra disociado y por lo tanto no posee carga eléctrica.

Para un sistema sin gradientes de concentración, la ecuación (1.3.1) se simplifica de la siguiente forma:

$$j = -\chi \nabla \phi \quad (1.3.2)$$

donde se ha introducido la cantidad:

$$\chi = F \sum_{i=1}^n c_i u_i z_i \quad (1.3.3)$$

denominada conductividad electrolítica (o formalmente conductancia específica del electrolito) y tiene las siguientes dimensiones:  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  o  $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ; su recíproco es la resistividad,  $\rho$ , que en los primeros años del desarrollo de la teoría electroquímica se le denominó resistencia específica. En el caso de una solución de un solo electrolito, a la suma  $F |u_1| + F |u_2|$  se le conoce como conductividad equivalente.

Un parámetro auxiliar frecuentemente usado es el número de transporte (número de Hittorf, número de transferencia o número de migración),  $t_i^0$ , definido como el cociente de la corriente soportada por las especies iónicas dividida entre la corriente total en una solución isotérmica sin gradientes de concentración y en la ausencia de convección (el superíndice "0" se usa para indicar que se utiliza un sistema de coordenadas fijo con respecto al solvente).

$$t_i^0 = j_i / j \quad (1.3.4)$$

Los símbolos  $j_i$  y  $j$  representan en esta ecuación los valores absolutos de los correspondientes vectores. Al reemplazar el subíndice  $i$  por  $j$  y substituyendo las ecuaciones (1.2.3) y (1.3.1) obtenemos:

$$t_i^0 = C_j u_j z_j / \sum_{i=1}^n C_i u_i z_i \quad (1.3.5)$$

A partir de esta ecuación es evidente que el número de transferencia depende generalmente de la concentración de todos los iones en solución. En el caso de un electrolito binario ( $n=2$ ) el número de transferencia  $t_i^0$  no depende explícitamente de la concentración y es igual a  $u_1/(u_1 - u_2)$ ; en realidad, sin embargo, los resultados de las mediciones revelan pequeños cambios de  $t_i^0$  con la concentración debido a variaciones desiguales de  $u_1$  y  $u_2$ . Por esta razón, los números de transferencia deben ser usados con cautela en cálculos si los cambios de concentración son profundos.

En un sistema de coordenadas que es fijo con respecto a la celda, la velocidad del solvente,  $v_n$ , es generalmente diferente de cero, causando un cambio en el número de transferencia. Procediendo en forma similar al de la derivación de la ecuación (1.3.5), llegamos a la ecuación:

$$t_i^0 = \frac{C_j z_i (u_j + \chi v_0 / j)}{\sum_{i=1}^n C_i u_i z_i} \quad (1.3.6)$$

La comparación de las 2 últimas ecuaciones, permite observar que la diferencia  $t_i^0 - t_j$  es directamente proporcional al cociente de la velocidad de la solución entre la densidad de corriente,  $v_0 / j$ . En este caso, también se utilizan los valores absolutos a los vectores).

El gradiente de potencial en la solución no necesariamente es igual a cero. Aún cuando no fluya corriente eléctrica a través de la solución, los gradientes de concentración provocan el denominado potencial de difusión o potencial de unión líquida. Para calcularlo, reescribimos la ecuación (1.3.1) como sigue:

$$\nabla \phi = -\frac{j}{\chi} - \frac{F}{\chi} \sum_{i=1}^n D_i z_i \nabla C_i \quad (1.3.7)$$

Si no fluye corriente a través de la solución, esta ecuación se simplifica a la siguiente forma:

$$\nabla \phi = -\frac{F}{\chi} \sum_{i=1}^n D_i z_i \nabla C_i \quad (1.3.8)$$

Por simplicidad, asumiremos que el gradiente de concentración (y por lo tanto la frontera entre dos soluciones) es plano, de manera que cuando escogemos el eje de coordenadas  $x$  perpendicular a esta frontera, los gradientes de concentración tienen solamente un componente que no es cero. Entonces obtenemos usando las ecuaciones (1.2.2) y (1.3.3):

$$d\phi = -\frac{RT \sum_{i=1}^n C_i u_i d \ln C_i}{F \sum_{i=1}^n C_i u_i z_i} \quad (1.3.9)$$

y finalmente con el uso de la ecuación (1.3.5) llegamos a:

$$d\phi = -\frac{RT}{F} \sum_{i=1}^n \frac{t_i^0}{z_i} d \ln C_i \quad (1.3.10)$$

Esta es la ecuación básica de la teoría del potencial de unión (recuerda a la fórmula de Henderson o a la fórmula de Planck). Para electrolitos binarios, los valores de  $t_i^0$  en esta ecuación pueden ser considerados constantes; sin embargo en el caso general son funciones de las concentraciones y por lo tanto también de la coordenada  $x$ .

La ecuación (1.3.7) muestra instructivamente que en la región en la cual son considerables los gradientes de concentración existentes, la diferencia de potencial entre dos puntos está dada no solamente por la densidad de corriente y por la conductividad, sino también por los gradientes de concentración. Por consiguiente, no es posible aplicar la ley de Ohm en tales casos.

Consideremos ahora el balance de materia (1.2.5). Al multiplicar dicha ecuación por  $Z_i F$  y sumar sobre todas las especies iónicas, tomando en cuenta la condición de electroneutralidad (1.2.6), obtenemos:

$$F \sum_{i=1}^n z_i \nabla \cdot \mathbf{J}_i + F \sum_{i=1}^n z_i \delta_i = 0 \quad (1.3.11)$$

Debido a que la neutralidad eléctrica de la solución debe ser preservada, es necesario que la producción total de carga en cualquier elemento de volumen (el segundo término de la ecuación anterior) sea igual a cero. Por lo tanto arribamos a la condición de la preservación de carga eléctrica:

$$F \sum_{i=1}^n Z_i \nabla \cdot \mathbf{J}_i = \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (1.3.12)$$

Si combinamos este resultado con la ecuación (1.3.1), obtenemos una ecuación modificada de Laplace para el potencial en el electrolito bajo la presencia de gradientes de concentración:

$$\sum_{i=1}^n C_i u_i z_i \nabla^2 \phi + \nabla \phi \cdot \sum_{i=1}^n D_i z_i \nabla C_i + \sum_{i=1}^n D_i z_i \nabla^2 C_i = 0 \quad (1.3.13)$$

La cual, con la introducción de la conductividad eléctrica (1.3.3), puede ser rearreglada de la forma:

$$\chi \nabla^2 \phi + \nabla \chi \cdot \nabla \phi + F \sum_{i=1}^n D_i Z_i \nabla^2 C_i = 0 \quad (1.3.14)$$

En el caso de concentraciones constantes de todos los iones, esta se reduce a la ecuación común de Laplace.

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (1.3.15)$$

La cual es aplicable a soluciones de electrolitos diluidos isotérmicos en ausencia de gradientes de concentración; la ecuación (1.3.2) puede ser considerada como su forma integrada.

Similarmente, la forma integrada de la ecuación (1.3.14) es (1.3.7), o después de introducir la conductividad eléctrica:

$$\chi \nabla \phi + F \sum_{i=1}^n D_i z_i \nabla C_i = -j \quad (1.3.16)$$

En seguida podemos derivar una forma de la ecuación de Laplace válida para concentraciones constantes, pero en la presencia de un campo no homogéneo de temperaturas. En este caso deben tomarse en cuenta la dependencia con la temperatura de la movilidad iónica  $u_i$  y consecuentemente de la conductividad electrolítica. Por substitución de la ecuación (1.3.2) en (1.3.12) Obtenemos:

$$\nabla^2 \phi + \frac{\partial \ln \chi}{\partial T} \nabla T \cdot \nabla \phi = 0 \quad (1.3.17)$$

Quando se usa esta ecuación, debe notarse que la expresión matemática (1.2.1) no contiene un término que involucre al coeficiente de difusión térmica, de manera que la ecuación (1.3.17), que está basada esencialmente en (1.2.1), no es completamente adecuada. Sin embargo, ya que podemos asumir que el término  $\nabla T$  es constante en la región de interés, entonces el término  $\nabla^2 T$  que aparece en la ecuación exacta es igual a cero y la ecuación (1.3.17) puede ser tomada como una buena aproximación.

#### 1.4. Ecuaciones para Procesos Electroquímicos Controlados por Transporte de Masa

En el siguiente desarrollo se asumirá que los coeficientes de difusión y las movilidades son independientes de las concentraciones y que los líquidos son incomprensibles, por lo tanto, a partir de la ecuación de continuidad:  $\nabla \cdot \mathbf{v}_0 = 0$ .

Empezando con la ecuación (1.2.5) y expresando los flujos por medio de la ecuación (1.2.1), obtenemos:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + u_i \nabla \cdot (C_i \nabla \phi) - v_0 \cdot \nabla C_i - \delta_i \quad (1.4.1)$$

Una simplificación considerable tiene lugar si la solución electrolítica contiene un exceso del llamado electrolito soporte, el cual incrementa considerablemente la conductividad electrolítica de la solución, pero no participa en la difusión (un caso típico de polarografía y métodos relacionados). De acuerdo con la ecuación (1.3.8) el gradiente de potencial decrece al incrementar la conductividad, de modo que, como una primera aproximación, podemos desprestigiar el segundo término del lado derecho de la ecuación (1.4.1) para obtener:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i - v_0 \cdot \nabla C_i - \delta_i \quad (1.4.2)$$

Cuyo significado físico puede ser expresado de la siguiente manera:

$$[\text{Acumulación}] = [\text{Entrada} - \text{Salida}]_{\text{por difusión molecular}} + [\text{Entrada} - \text{Salida}]_{\text{por difusión convectiva}} + [\text{producción} - \text{consumo}]_{\text{por reacción química}}$$

En la ausencia de reacciones químicas ( $\delta_i = 0$ ) esta expresión conduce a la ecuación de difusión convectiva.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i - \mathbf{v}_0 \cdot \nabla C_i \quad (1.4.3)$$

y esto a su vez conduce, en ausencia de convección ( $\mathbf{v}_0 = 0$ ), a la segunda Ley de Fick.:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i \quad (1.4.4)$$

En un caso de importancia práctica, la concentración de el ion que se difunde es independiente del tiempo (caso estacionario). Esto ocurre, por ejemplo, en un electrodo de disco rotatorio. La (ecuación 1.4.3) entonces toma la forma:

$$D_i \nabla^2 C_i - \mathbf{v}_0 \cdot \nabla C_i \quad (1.4.5)$$

Otra simplificación importante de la ecuación (1.4.1) está relacionada a las soluciones de electrolitos binarios. En este caso, ni el gradiente de potencial ni la contribución de migración del flujo total pueden ser menospreciados; es, sin embargo necesario establecer  $\delta_i=0$ , dado que una reacción química podría producir una tercera especie iónica, de manera que el electrolito no podría ser por mucho tiempo binario.

En el texto que sigue, el subíndice 1 se refiere al catión y 2 al anión.

Consideremos un electrolito binario, el cual disocia en  $\nu_1$  cationes y  $\nu_2$  aniones. Su concentración  $C$ , cumple la condición:

$$C = \frac{C_1}{\nu_1} = \frac{C_2}{\nu_2} \quad (1.4.6)$$

La cual junto con la relación (1.4.1) nos da las siguientes ecuaciones diferenciales parciales no lineales:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \nabla^2 C + u_1 \nabla \cdot C \nabla \phi - \mathbf{v}_0 \cdot \nabla C \quad (1.4.7) \text{ y } (1.4.8)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \nabla^2 C + u_2 \nabla \cdot C \nabla \phi - \mathbf{v}_0 \cdot \nabla C$$

Sustrayendo la última ecuación de la primera, obtenemos:

$$\nabla \cdot C \nabla \phi = - \frac{D_1 - D_2}{u_1 - u_2} \nabla^2 C \quad (1.4.9)$$

Que corresponde a un caso especial de la ecuación (1.3.13).

Al sustituir el término  $\nabla \cdot (C \nabla \phi)$  de (1.4.9), (1.4.7) o (1.4.8) obtenemos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C - v_0 \cdot \nabla C \quad (1.4.10)$$

donde :

$$D = \frac{D_2 u_1 - D_1 u_2}{u_1 - u_2} \quad (1.4.11)$$

es el coeficiente de difusión del electrolito ( o sal ). La ecuación (1.4.10) es formalmente idéntica a (1.4.3) y describe la difusión convectiva del electrolito como un todo.

Si consideramos la dependencia de D con la concentración, podemos reemplazar el término  $D \nabla^2 C$  por  $\nabla \cdot D \nabla C$ . Es evidente a partir del desarrollo realizado, que la ecuación (1.4.10) es válida también durante el paso de una corriente eléctrica a través de la solución. Al resolverla obtenemos la concentración C como una función de las coordenadas espaciales y el tiempo, que puede ser usada en cálculos de la distribución del potencial eléctrico. Con tal propósito, usamos la ecuación (1.4.9), o preferentemente su forma integrada:

$$(D_1 - D_2) \nabla C + C(u_1 - u_2) \nabla \phi = - \frac{j}{F z_1 v_1} \quad (1.4.12)$$

La cual es un caso especial de la ecuación (1.3.1).

Los gradientes de potencial y concentración son por lo tanto mutuamente dependientes: en la ausencia de corriente ( $j=0$ ) son aún proporcionales el uno al otro. La ecuación (1.4.12) permite calcular el potencial de difusión para  $j=0$  en una solución de electrolitos binarios diluidos.

## 1.5. Condiciones de Frontera

Debido a la gran diversidad de problemas electroquímicos, daremos solamente algunas indicaciones generales importantes de como proceder en la derivación de las condiciones de frontera de las ecuaciones diferenciales mencionadas anteriormente.

Dado que el potencial en un electrolito se mide contra un electrodo de referencia disponible, y solamente las diferencias de potencial son accesibles a la medición, podemos seleccionar el potencial de referencia en cualquier punto arbitrario; por ejemplo, podemos colocar  $\phi=0$  en una región donde las concentraciones alcanzan valores constantes. Similarmente es posible preestablecer los valores de la concentración en un cierto espacio o plano. Si una corriente eléctrica fluye a través de la solución, entonces la densidad de corriente en una superficie dada, con la ayuda de la ecuación (1.4.12) nos da otra condición de frontera. Esto aplica especialmente en el caso de reacciones electródicas. Si asumimos, por ilustración, que el ion "1" de un electrolito binario sufre una reacción electródica en una superficie (subíndice s), podemos expresar los componentes normales de los fluxes usando las ecuaciones (1.2.1) y (1.2.3) como:

$$J_{1n,s} = \frac{J_{n,s}}{z_1 F} = -C_1 u_1 \left( \frac{\partial \phi}{\partial n} \right)_s - D_1 \left( \frac{\partial C_1}{\partial n} \right)_s, \quad (1.5.1)$$

$$J_{2n,s} = 0 = -C_2 u_2 \left( \frac{\partial \phi}{\partial n} \right)_s - D_2 \left( \frac{\partial C_2}{\partial n} \right)_s, \quad (1.5.2)$$

donde n se refiere a la dirección normal. De acuerdo a la ecuación (1.4.6), podemos introducir la concentración del electrolito, C. La ecuación final conduce a una relación simple entre los gradientes de superficie:

$$\left( \frac{\partial \phi}{\partial n} \right)_s = - \frac{D_2}{u_2} \left( \frac{\partial \ln C}{\partial y} \right)_s, \quad (1.5.3)$$

Con ayuda de la cual eliminamos el gradiente de potencial en la ecuación (1.5.1) para obtener:

$$\frac{J_{n,s}}{z_1 n_1 F} = - \frac{D}{t_2^0} \left( \frac{\partial C}{\partial y} \right)_s, \quad (1.5.4)$$

El número de transferencia del anión para un electrolito binario es  $t_2^0 = -u_2/(u_1+u_2)$  y el coeficiente de difusión está dado por la ecuación (1.4.11).

Puesto que el espesor de la doble capa es despreciable en comparación con la capa de difusión de Nernst, no es necesario considerar dicha doble capa en el cálculo de los fluxes molares de las especies iónicas. Bajo esta consideración, la condición de electroneutralidad es correcta en toda la capa de difusión. El flux de partículas que no participan en el proceso electroquímico es naturalmente igual a cero en la superficie del electrodo, mientras que los fluxes de otras partículas están dados por expresiones del tipo de la ecuación (1.5.1).

En el caso de una reacción de electroquímica, las ecuaciones anteriores se reemplazan por una relación entre la densidad superficial de corriente en un electrodo de,  $j_{n,e}$ , y el potencial de electrodo o sobrevoltaje electroquímico. En aplicaciones técnicas, esta relación es comúnmente ajustada a una relación de proporcionalidad lineal.

Elucidaremos ahora la relación entre los potenciales del electrodo y el electrolito.

El potencial de equilibrio del electrodo,  $E_r$ , se define como la fuerza electromotriz de una celda galvánica, en la que uno de cuyos electrodos es el electrodo bajo consideración y el otro es un electrodo standard de hidrógeno. Esta cantidad tiene un significado termodinámico de gran relevancia ya que se refiere a un estado de equilibrio.

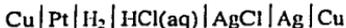
El potencial electroquímico,  $E$ , durante el paso de una corriente eléctrica (generalmente en estado estacionario) se define como la diferencia de potencial eléctrico entre una corriente metálica asociada al electrodo bajo consideración y una corriente a través del mismo material asociada al electrodo de referencia. Lo último se escribe en el lado izquierdo en un esquema de celda galvánica. La cantidad  $E$  entonces puede ser definida como el "potencial del electrodo referido a un electrodo de referencia". Esta terminología, por supuesto, no significa que los potenciales de los electrodos individuales sean medibles.

El sobrepotencial (o sobrevoltaje),  $\eta$ , es la diferencia entre el potencial de electrodo medido durante el paso de corriente y el potencial de equilibrio del electrodo, (es decir:  $\eta = E - E_r$ ).

Algunas veces, sin embargo, el valor de  $E_r$ , no es experimentalmente accesible y tiene que ser calculado por datos termodinámicos.

Para hacer más claras algunas otras relaciones, debe notarse que:

- El potencial de electrodo  $E$  es un caso especial de la diferencia de potencial eléctrica de una celda galvánica para el caso donde el electrodo se escribe en el lado izquierdo del esquema. Por ejemplo, la celda:



es considerada como el electrodo de referencia que se encuentra en su estado de equilibrio.

- La fuerza electromotriz de una celda galvánica es el valor límite de su diferencia de potencial eléctrico para el caso donde no pasa la corriente a través de ella y tanto las reacciones químicas como las electródicas en la celda están en equilibrio.

Para nuestros propósitos, es conveniente ubicar el electrodo de referencia (estructurado como un capilar de Luggin) tan cerca como sea posible del electrodo de medición. Entonces cuando se puede decir que el potencial de electrodo  $E$  referido al electrodo de referencia es -sin considerar una constante aditiva desconocida- igual a la diferencia entre el potencial interno  $\phi_m$  del electrodo y el potencial interno  $\phi$  del electrolito ubicado justo en la frontera exterior de la doble capa eléctrica (o posiblemente capa de difusión). Es decir:

$$E = \phi_m - \phi_s + \text{const.} \quad (1.5.5)$$

Donde el subíndice  $s$  se refiere a el valor de  $\phi$  en la superficie del electrodo.

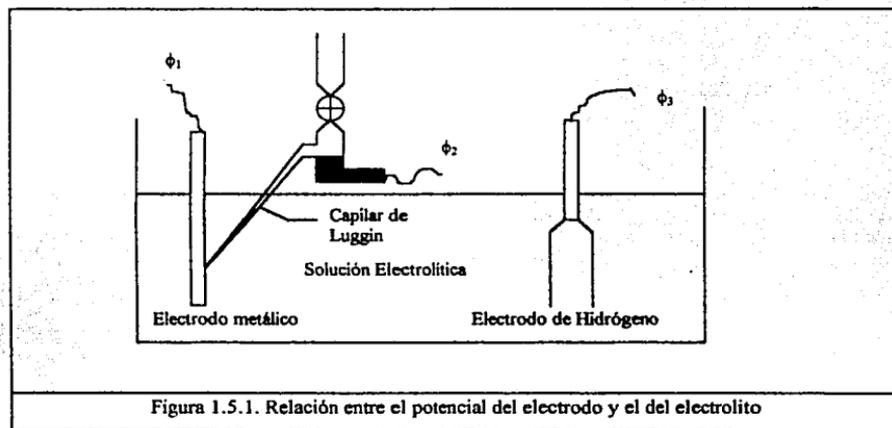


Figura 1.5.1. Relación entre el potencial del electrodo y el del electrolito

El potencial interno  $\phi_m$  es generalmente diferente al potencial de la corriente conducida  $\phi_1$  (figura anterior), primero debido a la caída de potencial óhmico en el cuerpo del electrodo (dependiente de las coordenadas) y, en segundo lugar debido a la caída de potencial entre el alambre conductor y el electrodo ( si ellos son hechos de diferentes materiales). Sin embargo, el último valor puede ser incluido en la constante aditiva desconocida.

El potencial interno del electrolito,  $\phi$ , en un punto cualquiera generalmente depende de las coordenadas y de la concentración del electrolito. Con el fin de medirlo introducimos otro electrodo de referencia HE ( es decir, de hidrógeno) colocándolo en la región donde la concentración del electrolito no cambia. Si denotamos por  $\phi_3$  el potencial interno de la corriente conducida, entonces tenemos en la superficie del electrodo indicador  $\phi_s = \phi_2 - \phi_3 + \phi_0$ , donde

la diferencia de  $\varphi_2 - \varphi_3$  es una cantidad medible (definida termodinámicamente) y la constante  $\varphi_0$  puede ser adicionada a las constantes ya mencionadas. Con respecto a la ecuación (1.5.5), también tenemos  $E = \varphi_m - \varphi_2 + \varphi_3 + \text{const.}$

El potencial interno  $\varphi_3$  del electrodo de referencia HE el cual no está cargado con corriente, puede ser incluido en la constante, de aquí que  $E = \varphi_m - \varphi_2 + \varphi'_0$ . Como antes se mencionó, generalmente no es posible identificar el valor de  $\varphi_m$  con el potencial del alambre, de manera que se puede establecer:

$$\varphi_m = \varphi_1 + \Delta\varphi_m + \text{const.} \quad (1.5.6)$$

Donde el término  $\Delta\varphi_m$  simboliza las pérdidas óhmicas de potencial en el volumen del electrodo. Entonces:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2 + \Delta\varphi_m + \varphi''_0. \quad (1.5.7)$$

La diferencia  $\varphi_1 - \varphi_2$  es directamente medible y la constante  $\varphi''_0$  puede ser definida arbitrariamente en base a una convención adecuada.

Estrictamente hablando, hemos asumido en la discusión anterior que todas las corrientes se conducen a través del mismo metal y que el potencial de difusión entre el electrodo de referencia y la solución se ha eliminado.

En el caso de sistemas no estacionarios, es necesario indicar las condiciones iniciales, es decir, las concentraciones en el tiempo  $t = 0$ , para llevar a cabo la integración de las ecuaciones diferenciales.

## 2. ECUACIONES DE TRANSPORTE PARA ELECTROLITOS CONCENTRADOS

### 2.1. Ecuaciones Básicas

En esta capítulo consideraremos una teoría fenomenológica más adecuada del transporte de iones en soluciones electrolíticas (sin tomar en cuenta las propiedades moleculares de los componentes). Con esta finalidad, es necesario abandonar la asunción básica de la teoría de transporte en electrolitos diluidos, referente a la difusión independiente de todos los componentes en solución. De hecho, en una solución que contiene dos electrolitos diferentes, se pueden formar dos gradientes de concentración distintos, entre los cuales no hay una relación simple como en el caso de un electrolito binario sencillo, y el flux de difusión de cada componente puede ser influenciado por ambos gradientes. En términos generales, se pueden esperar interacciones de todos los componentes (solventes y iones) uno con otro. Estas interacciones son tomadas en cuenta por la teoría de transporte basada en la termodinámica de procesos irreversibles.

Consideraremos un sistema isotérmico consistente en un solvente (concentración  $C_0$  y velocidad  $v_0$ ) y en  $n$  especies disueltas (iones o sustancias no electrolíticas, con concentraciones  $C_j$  hasta  $C_n$  y velocidades  $v_j$  hasta  $v_n$ ). Los fluxes individuales se expresan de acuerdo a la termodinámica irreversible como funciones lineales o fuerzas "termodinámicas",  $X_j$ .

$$j_i = C_i v_i = \sum_{j=1}^N l_{ij} X_j \quad (2.1.1)$$

Los fluxes molares son referidos al solvente, por lo tanto  $v_0=0$ ;  $l_{ij}$  son coeficientes de transporte fenomenológicos, los cuales cumplen con las relaciones reciprocas de Onsager.

$$l_{ij} = l_{ji}, \quad i, j = 1, 2, \dots, n \quad (2.1.2)$$

Las fuerzas termodinámicas  $X_j$  son expresadas en términos de potenciales químicos o electroquímicos, como campos de fuerzas conservativos:

$$X_j = -\nabla \mu_j \quad (2.1.3)$$

y son linealmente dependientes de acuerdo a la relación de Gibbs-Duhem

$$\sum_{i=0}^n C_i X_i = 0 \quad (2.1.4)$$

Todas las propiedades de transporte de una solución dada, es decir, la conductividad eléctrica, los números de transferencia, y los coeficientes de difusión, pueden ser calculadas a partir de los coeficientes  $l_{ij}$  y viceversa, es decir, a partir de dichas propiedades de transporte

se pueden determinar los coeficientes  $I_{ij}$ . Sin embargo, estos cálculos se hacen cada vez más complicados conforme incrementa el número de especies  $n$ ; y solamente los casos de electrolitos binarios y ternarios se hallan reportados en la literatura.

Por razones prácticas, se han introducido otros parámetros de transporte,  $D_{ij}$ , por analogía a los coeficientes de difusión. Para mostrar su significado, se resuelve el sistema de ecuaciones (2.1.1.) con respecto a  $X_i$ . Después de reorganizar obtenemos:

$$\nabla \mu_j = \sum_{i=1}^n \frac{C_i RT}{C_i D_{ij}} (v_j - v_i), \quad i = 0, 1, \dots, n \quad (2.1.5)$$

Donde  $C_i = \sum C_i$ , y  $D_{ij} = D_{ji}$  son parámetros de transporte de dimensión igual a las de los coeficientes de difusión, que caracterizan las interacciones entre las especies  $i$  y  $j$ . Ellos son definidos solamente para  $i \neq j$  y son independientes del sistema de coordenadas desde el cual las velocidades  $v_i$  son referidas, debido a que la ecuación (2.1.5) involucra solamente las diferencias de velocidades.

## 2.2. Electrolito Binario

Consideremos un sistema que contiene tres especies: el solvente ( $i=0$ ), los cationes ( $i=1$ ), y los aniones ( $i=2$ ). Dado que el sistema de ecuaciones (2.1.5.) es linealmente interdependiente, debemos eliminar una ecuación, digamos para  $i=0$ . Entonces tendremos solamente dos ecuaciones, a partir de las cuales se pueden calcular las velocidades  $v_1$  y  $v_2$  o los fluxes  $J_1$  y  $J_2$ . Debido a que los potenciales electroquímicos cumplen con la relación (2.1.4), la solución puede ser escrita en la siguiente forma:

$$v_i = v_0 \frac{D_i}{RT} \nabla \mu_i + \frac{D_0}{RT} \nabla \mu_0, \quad i = 1, 2, \quad (2.2.1)$$

Donde los nuevos coeficientes de difusión  $D_i$  son definidos como:

$$D_i = \frac{C_1 D_{0i} D_{12}}{C_0 D_{12} + C_1 D_{02} + C_2 D_{01}}, \quad i = 1, 2, \quad (2.2.2)$$

$$D_0 = \frac{C_1 D_{0i} D_{02}}{C_0 D_{12} + C_1 D_{02} + C_2 D_{01}}, \quad i = 1, 2, \quad (2.2.3)$$

Adicionalmente podemos obtener una expresión para la densidad de corriente en la solución,  $j = c_1 F z_1 (v_1 - v_2)$ .

$$j = -\frac{\chi}{F} \left( \frac{t_1^0}{z_1} \nabla \mu_1 + \frac{t_2^0}{z_2} \nabla \mu_2 \right) \quad (2.2.4)$$

Donde la conductividad específica de el electrolito,  $\chi$ , está relacionada con los parámetros  $D_j$  por la ecuación:

$$\chi = -z_1 z_2 C_1 D_{12} \frac{F^2}{RT} \frac{C_1 D_{02} + C_2 D_{01}}{C_0 D_{12} + C_1 D_{02} + C_2 D_{01}} \quad (2.2.5)$$

$z_1$  y  $z_2$  denotan las cargas del catión y el anión en unidades de carga del protón (los llamados números de carga) y  $t_1^0$  y  $t_2^0$  son los números de transferencia de Hittorf del catión y el anión.

$$t_1^0 = 1 - t_2^0 = \frac{z_1 D_{01}}{z_1 D_{01} - z_2 D_{02}} \quad (2.2.6)$$

La expresión matemática 2.2.4 es un caso especial de una ecuación más general para la densidad de corriente en una solución que contiene  $n$  especies iónicas; en este caso los dos términos en el lado derecho se reemplazan por la suma de  $n$  términos de la forma  $(t_i^0 / z_i) \nabla \mu_i$ . Una ecuación de este tipo hace posible el estudio de los cambios del potencial electroquímico,  $\mu_j$ , de un ion específico respecto a la variación de la composición de la solución. Esto es obvio a partir de la siguiente relación:

$$\nabla \mu_j = -j \frac{F}{\chi} z_j - \sum_{i=1}^n \frac{t_i^0}{z_i} (z_j \nabla \mu_i - z_i \nabla \mu_j) \quad (2.2.7)$$

Los términos entre paréntesis corresponden a combinaciones electroneutras de iones (para "moléculas" de sales) y son independientes del potencial eléctrico en la solución. Para una composición constante de la solución, los términos  $z_j \nabla \mu_i - z_i \nabla \mu_j$  son igual a cero y la ecuación 2.1.7 se simplifica a la ley de Ohm, ya que en este caso:

$$\nabla \mu_j = z_j F \nabla \phi, \quad C_j = \text{const.} \quad (2.2.8)$$

La movilidad eléctrica  $u_i$  de un ion (es decir, su velocidad en un campo eléctrico de intensidad unitaria) se define por la ecuación:

$$v_i - v_0 = -u_i \nabla \phi \quad C_i = c t t e \quad (2.2.9)$$

$u_i$  es referido al solvente. Debido a la condición  $c = c t t e$ , la ecuación 2.2.8 es aplicable; esta se sustituye en la ecuación 2.2.1 y se compara el resultado con la ecuación 2.2.9, entonces obtenemos:

$$u_i = \frac{D_i F z_i}{RT} \quad (2.2.10)$$

Este resultado es formalmente idéntico con la ecuación de Nernst-Einstein, sin embargo el coeficiente  $D_i$  es ahora definido por la ecuación 2.2.1, válida para soluciones de concentraciones arbitrarias; para soluciones muy diluidas esta ecuación llega a ser idéntica con la ecuación de difusión (1.2.1)

Puede derivarse una ecuación que describa el transporte del electrolito como un todo. Para ello, asumimos que una molécula del electrolito se disocia en  $\nu_1$  cationes y  $\nu_2$  aniones, en total  $\nu$  partículas, y se introduce el potencial químico del electrolito,  $\mu_e = \nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2$ . Al multiplicar la ecuación (2.2.1) por el cociente de  $\nu_i / D_i$ , y sumar para  $i=1$  y  $2$ , reorganizando obtenemos

$$C_1 \nu_1 = C_1 \nu_0 - \frac{C_1 D}{RT \nu} \nabla \mu_e + \frac{C_1 D_0}{RT} \nabla \mu_0 + \frac{j}{F z_1} t_1^0 \quad (2.2.11)$$

Ambos gradientes pueden ser unificados usando la ecuación de Gibbs-Duhem en la forma  $C \nabla \mu_e + C_0 \nabla \mu_0 = 0$ , y después podemos reorganizarla obteniendo (con la ayuda de las ecuaciones 2.2.2, 2.2.3, y 2.2.14):

$$C_1 \nu_1 = C_1 \nu_0 - \frac{C_1 C_0}{C_0 RT \nu} \nabla \mu_e + \frac{j}{F z_1} t_1^0 \quad (2.2.12)$$

al aplicar la divergencia e introducir la concentración del electrolito  $C = C_1 / \nu_1$ , obtenemos (asumiendo  $\nabla \cdot j = 0$ ) la siguiente ecuación de transporte:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{RT \nu} \nabla \cdot \left( \frac{C_1 C}{C_0} \mathcal{D} \nabla \mu_e \right) - \frac{j \cdot \nabla t_1^0}{F z_1 \nu_1} - \nabla \cdot (C \nu_0) \quad (2.2.13)$$

Los coeficientes de difusión  $D$  y  $\mathcal{D}$ , que se definen por expresiones formalmente similares:

$$D = \frac{D_1 D_2 (z_1 - z_2)}{D_1 z_1 - D_2 z_2} \quad (2.2.14)$$

$$\mathcal{D} = \frac{D_{01} D_{02} (z_1 - z_2)}{D_{01} z_1 - D_{02} z_2} \quad (2.2.15)$$

son diferentes en que el primero de los términos caracteriza solamente la difusión de la sal, mientras que el segundo caracteriza la difusión de la sal corregida por la difusión del solvente. Mientras  $D$  depende explícitamente de la concentración del electrolito a través de la ecuación (2.2.2), la expresión para  $\mathcal{D}$  no involucra la concentración y los parámetros de

transporte  $D_{oi}$  dependen de la concentración del electrolito solo ligeramente como se puede comprobar a partir de las mediciones de difusión. (Estrictamente hablando, el término  $C_i \mathcal{D} / C_0$  en la ecuación (2.2.12) debería ser considerado como el coeficiente de difusión, por analogía a  $D$  en la ecuación (2.2.11).

Debido a que las variaciones del número de transporte con la concentración son comúnmente pequeños aún en el caso de altas concentraciones, podemos establecer  $\nabla t_1 \approx 0$  en la ecuación (2.2.13). La cantidad  $\nabla \cdot v_0$  también es despreciable si los cambios de la densidad de la solución son suficientemente pequeños.

Cuando se mide la rapidez de difusión en una solución electrolítica, se utiliza una celda apropiada con la finalidad de que las velocidades de las especies,  $v_i$ , sean referidas a un sistema de coordenadas fijo con respecto a la celda. Para tal caso, el desarrollo teórico conduce a la ecuación:

$$C_1 v_1 = C_1 v_0 - \frac{C_1 D_v}{RT v} \nabla \mu_e + \frac{C_1 D_{0v}}{RT} \nabla \mu_0 + \frac{j}{F z_1} t_{1v} \quad (2.2.16)$$

la cual es formalmente idéntica a la ecuación (2.2.11), pero ahora  $D_v = C_0 D \underline{V}_0$ ,  $D_{0v} = C_0 D_0 \underline{V}_0$ , y  $t_{1v}$  es el número de transferencia del catión "a volumen constante", dado como:

$$t_{1v} = (1 - C_1 V_1) t_1^0 + C_2 V_2 t_2^0 \quad (2.2.17)$$

y  $\underline{V}_i$  denota el volumen parcial molar de las especies  $i$ . Nuevamente es posible usar la ecuación de Gibbs-Duhem para unificar ambos gradientes, con lo cual obtenemos una relación análoga con la ecuación (2.2.12):

$$C_1 v_1 = - \frac{C_1 \mathcal{D}}{RT v} C_1 v_0 \nabla \mu_e + \frac{j}{F z_1} t_{1v} \quad (2.2.18)$$

Al aplicar a esta expresión el operador  $\nabla$  vía divergencia, llegamos a una ecuación similar a la ec. (2.2.13), la cual difiere en que  $\mathcal{D}$  es reemplazado por  $C_0 D \underline{V}_0$ ,  $t_1^0$  por  $t_{1v}$ , y el término de convección está ausente. Naturalmente, no fluye corriente a través de la celda durante la medición de la difusión, de manera que  $j=0$ ,  $v_1 = v_2 = v$ . Por lo tanto, en un caso unidimensional, la ecuación 18 puede ser simplificada a la forma

$$C v = - \mathcal{D} C_1 v_0 \left( 1 + \frac{d \ln y_{\pm}}{d \ln C} \right) \frac{dC}{dx} \quad (2.2.19)$$

donde  $y_{\pm}$  denota el coeficiente de actividad molar media del electrolito.

La ecuación elemental de la difusión molar (primera ley de Fick), sobre cuyas bases se evalúan los resultados de las mediciones, es:

$$C_v = -D_{\text{exp}} \frac{dC}{dx} \quad (2.2.20)$$

Se deduce por comparación que el coeficiente experimental de difusión  $D_{\text{exp}}$  está relacionado a las cantidades termodinámicas de la manera siguiente:

$$D_{\text{exp}} = \mathcal{D} \frac{C_1}{C_0} \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln C} \right) C_0 V_0 \quad (2.2.21)$$

Al incrementarse la concentración del electrolito, los términos  $C_1 / C_0$  y  $C_0 V_0$  se aproximan a la unidad y  $d \ln \gamma_{\pm} / d \ln C$  se aproxima a cero, de manera que  $D_{\text{exp}}$  se aproxima al valor de  $\mathcal{D}$ .

En lugar del coeficiente de actividad  $\gamma_{\pm}$ , podemos introducir el coeficiente de actividad media molar  $\gamma_{\pm}$  el cual está reportado en tablas fisicoquímicas como una función de la concentración molar,  $m$ .

Al usar la relación  $(1 + d \ln \gamma_{\pm} / d \ln C) c_0 V_0 = 1 + d \ln \gamma_{\pm} / d \ln m$ . Obtenemos:

$$D_{\text{exp}} = \mathcal{D} \frac{C_1}{C_0} \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_{\pm}}{d \ln m} \right) \quad (2.2.22)$$

Las ecuaciones (2.2.11) y las que le siguen son útiles porque no involucran a los potenciales electroquímicos de los iones individuales, los cuales actualmente no son accesibles a medición. Sin embargo, La ecuación (2.2.4) para la densidad de corriente, aún necesita ser transformada a cantidades medibles. Hay dos posibles caminos para esto:

Primero, podemos descomponer los potenciales electroquímicos en sus partes "química" y "eléctrica".

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + Fz_i\phi \quad (2.2.23)$$

y reemplazar la actividad del ion en la expresión por el potencial químico de el ion,  $\mu_i^{\circ}$ , por la actividad molar media. Los posibles errores debido a este procedimiento se cancelan naturalmente en todas las relaciones en las que los potenciales químicos de los iones individuales se combinan para dar el potencial químico del electrolito. La finalidad de los cálculos es obtener cantidades medibles, y dichas cantidades no pueden depender de la actividad de un solo ion; si lo opuesto fuera cierto, sería posible calcular esta actividad a partir de ellas, y esto, como es bien conocido, no es posible en base a la teoría termodinámica. La aplicabilidad de la descomposición lineal (2.2.23) puede ser objeto de comentarios críticos, sin embargo las más recientes consideraciones teóricas parecen darle buen fundamento.

La ecuación (2.2.8) nos trae un problema de un carácter más serio, el cual merece por lo menos una breve discusión. La diferencia en los potenciales eléctricos de un simple ion en dos diferentes fases corresponde al trabajo debido a una transferencia reversible de un mol de iones desde una fase a la otra a temperatura y volumen constante. Por lo tanto, depende del estado eléctrico de las fases involucradas, cada uno de los cuales puede ser caracterizado por el potencial interno de la fase,  $\phi$ . Este sin embargo, es exactamente medible solamente en un medio de composición constante. En el caso general, de composición variable de la solución electrolítica, la ecuación (2.2.8) y la descomposición del potencial electroquímico (ecuación 2.2.23) no tiene por tanto un significado físico claro.

La medición de  $\phi$  está sujeta a error debido al conocimiento imperfecto del potencial de unión líquida entre el electrodo estándar con un puente salino y la solución medida.

Sin embargo, si eliminamos el potencial de difusión al usar una electrodo de referencia, estaremos exentos de esos inconvenientes. Entonces tenemos un segundo método de transformación de la ecuación (2.2.4):

Introduciremos el potencial  $E_R$ , de un electrodo de referencia en un punto dado en la solución, medido contra el mismo electrodo de referencia en un punto fijo donde la concentración de la solución no cambia. Naturalmente, tenemos en mente un electrodo sin un puente salino, es decir, un electrodo del segundo tipo en la misma solución. El estado de equilibrio del electrodo debe involucrar al menos la concentración de uno de los dos iones del electrolito ( $M_1$  y  $M_2$ ) y quizá también la del solvente ( $M_0$ ). La reacción en el electrodo puede ser formalmente escrita como:



y de acuerdo a la termodinámica, una ecuación análoga es válida para los potenciales electroquímicos:

$$s_0 \mu_0 + s_1 \mu_1 + s_2 \mu_2 = \eta \mu_e \quad (2.2.25)$$

El potencial electroquímico de los iones,  $\mu_e$ , es de acuerdo a esta definición, igual al trabajo debido a la transferencia de un mol de electrones desde el estado estándar hasta el potencial del electrodo  $E_R$ . Por lo tanto  $\mu_e = \mu_e^\circ - E_R F$ . Al sustituir esta expresión en (2.2.25) y aplicar el operador  $\nabla$  como función gradiente, se obtiene:

$$s_0 \nabla \mu_0 + s_1 \nabla \mu_1 + s_2 \nabla \mu_2 = - \eta F \nabla E_R \quad (2.2.26)$$

Esta es una ecuación auxiliar importante que permite eliminar los gradientes de los potenciales electroquímicos de iones individuales a partir de la ecuación (2.2.4). (2.2.26) puede ser rearmada para este propósito por introducción del potencial químico del electrolito  $\mu_e = v_1 \mu_1 + v_2 \mu_2$

$$j = -\frac{\chi}{F} \left( \frac{t_1^0}{z_1 \nu_1} \nabla \mu_e + \frac{1}{z_2} \nabla \mu_2 \right)$$

El término  $\nabla \mu_0$  en la ecuación (2.2.26) puede ser expresado por la ecuación de Gibbs-Duhem (como en el caso de la ecuación 2.2.11) y  $\nabla \mu_1$  puede eliminarse en una forma similar a la derivación de la ecuación (2.2.27), con esto obtenemos:

$$\frac{s_2 - s_1 \nu_2}{\nu_1} \nabla \mu_2 + \left( \frac{s_1}{\nu_1} - \frac{C s_0}{C_0} \right) \nabla \mu_e = -nF \nabla E_R. \quad (2.2.26)$$

El término  $\nabla \mu_2$  puede ser eliminado de las dos últimas ecuaciones y la condición de preservación de carga para la reacción (2.2.24),  $s_1 z_1 + s_2 z_2 = -n$ , puede ser para simplificar. Entonces, se obtiene la ecuación final para la densidad de corriente:

$$j = -\chi \nabla E_R - \frac{\chi}{F z_1 \nu_1} \nabla \mu_e \left( \frac{s_1 z_1}{n} + t_1^0 - \frac{C_1 s_0 z_1}{C_0 n} \right).$$

La cual involucra solamente parámetros termodinámicamente bien definidos y por lo tanto, cantidades medibles.

A concentraciones constantes de los iones la cantidad  $E_R$  es idéntica al potencial interno de fase,  $\phi$ , como se puede ver fácilmente a partir de la ecuación (2.2.26) usando la ecuación (2.2.8) y la condición de conservación de carga.

Las ecuaciones generales mencionadas parecen algo complicadas. Sin embargo, se pueden simplificar en casos especiales tales como la teoría de transporte de ácido sulfúrico.

En sistemas donde los procesos alrededor de los electrodos juegan un papel tan importante como los procesos de transporte, es necesario introducir, además del potencial  $E_R$  del electrodo de referencia, el potencial  $E$  en el electrodo de trabajo. Para prevenir dificultades en la búsqueda de una relación entre esas cantidades, es preferible referir el potencial del electrodo de trabajo a un electrodo del mismo tipo que el usado al analizar los procesos de transporte.

## 3. TRANSFERENCIA DE CALOR EN SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS

### 3.1. Ecuaciones Básicas.

Las ecuaciones básicas para la transferencia simultánea de masa y calor en procesos electrolíticos, tienen la misma forma que para soluciones no electrolíticas y en general su resolución puede presentar cierto grado de complejidad. Sin embargo, para aplicaciones prácticas, tales como problemas que conciernan con electrolizadores, las ecuaciones diferenciales pueden ser simplificadas despreciando ciertos términos.

La densidad de flujo de calor en electrolitos puede ser expresada como:

$$\mathbf{q} = -k_T \nabla T + \sum \underline{H}_i \mathbf{J}_i' + \mathbf{q}^{(k)}, \quad (3.1)$$

donde el primer término en el lado derecho especifica el flux de calor debido a la conducción y  $k_T$  denota la conductividad térmica. El segundo término corresponde a la transferencia de calor asociada al flujo másico.  $\mathbf{J}_i' = \mathbf{J}_i + C_i \mathbf{v}$ , es la densidad de flujo relativa, tomando como referencia la velocidad promedio  $\mathbf{v}$ , dentro del campo de velocidades, y  $\underline{H}_i$  es la entalpia molar parcial de la especie  $i$ . El último término de la ecuación (3.1) representa la denominada "densidad de flujo de energía de Dufour", que corresponde a un fenómeno inverso a la difusión térmica y será despreciado en nuestras consideraciones.

El balance de energía térmica, despreciando los términos de disipación viscosa, y los cambios de densidad con la temperatura, tiene la forma:

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T \right) = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \sum_{i=1}^n \bar{H}_i \left( \nabla \cdot \mathbf{J}_i' + \delta_i \right) \quad (3.2)$$

donde  $C_p$  es la capacidad calorífica a presión constante. Si  $\mathbf{q}$  se expresa a partir de la ecuación (3.1) y  $\mathbf{q}^{(k)}$  es despreciado, entonces:

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot k_T \nabla T - \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i' \cdot \nabla \bar{H}_i + \sum_{i=1}^n \bar{H}_i \delta_i \quad (3.3)$$

Aquí, el segundo término del lado derecho involucra el equivalente eléctrico de Joule, debido al paso de corriente eléctrica a través de la solución. Este efecto llega a ser obvio si consideramos una solución sin gradientes de concentración ni de temperatura: en tal caso, los fluxes  $\mathbf{J}_i'$  pueden ser expresados exclusivamente por la densidad de corriente:

$$\mathbf{J}_i' = t_i \mathbf{j} / z_i F \quad (3.4)$$

(compárese con las ecuaciones (1.2.3) y (1.3.4); el número de transferencia,  $t_i$ , está especificado con referencia a la velocidad promedio  $v$ , pero recuérdese que para concentraciones no muy altas  $t_i \approx t_i^0$ ).

El gradiente de entalpía a presión y volumen constante, es igual al gradiente de energía interna, el cual a su vez es igual al gradiente de la energía electrostática,  $z_i F \phi$ :

$$\nabla \bar{H}_i = \nabla \bar{U}_i = z_i F \nabla \phi \quad (3.5)$$

Las dos últimas ecuaciones permiten obtener:

$$-\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i \cdot \nabla \bar{H}_i = -\mathbf{j} \cdot \nabla \phi = \frac{\mathbf{j} \cdot \mathbf{j}}{\chi} \quad (3.6)$$

donde  $\chi$  es la conductividad eléctrica de la solución o conductancia.

Si suponemos que este resultado es aproximadamente aplicable al caso en que la distribución de la temperatura y la concentración en el seno de la solución no sean homogéneas, y si consideramos que no se llevan a cabo reacciones químicas, entonces obtenemos, a partir de las ecuaciones (3.3) y 3.6):

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot \mathbf{k}_T \nabla T + \frac{\mathbf{j} \cdot \mathbf{j}}{\chi} \quad (3.7)$$

Esta ecuación nos permite calcular el perfil de temperatura en el seno de la solución electrolítica.

Debemos mantener en mente que el término  $\mathbf{j} \cdot \mathbf{j} / \chi$  que representa la disipación de calor por efectos eléctricos, fue derivado para una distribución homogénea de temperatura y concentraciones, y por lo tanto, da una aproximación aceptable solamente en el caso de sistemas en los cuales los gradientes de concentración y temperatura sean relativamente pequeños. Un indicativo de que el término mencionado es solo aproximado, es el hecho de que la dependencia de la conductancia con la temperatura no está involucrado explícitamente en la ecuación (3.7). (Compárese, por ejemplo, con la forma de la ecuación de Laplace (1.3.17) en la región donde la temperatura cambia). Además no se han considerado los flujos de calor por convección natural, debidos a los cambios de densidad con la temperatura.

Debido a que las máximas diferencias de temperatura en los electrolizadores son del orden de 10°K, podemos considerar a la conductividad calorífica como constante y definir la difusividad térmica de la solución como  $a_T = k_T / \rho C_p$ . Con esto, la ecuación (3.7) puede ser rearrreglada como:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla T = a_T \nabla^2 T + \frac{\mathbf{j} \cdot \mathbf{j}}{\rho C_p \chi} \quad (3.8)$$

El calor es producido en los electrolizadores no solamente en el seno de la solución electrolítica, sino que también en la interfase entre los electrodos y la solución. La producción de calor en la interfase está dada por el cambio de la entropía ( $T\Delta S$ ) para un proceso electroquímico dado, que puede ser escrito en forma general como:



El cambio de entropía puede ser formalmente dividido en un término irreversible, relacionado al sobrepotencial de activación, y otro reversible.

Si se desprecia el efecto Dufour y se establece que la velocidad de la solución en la interfase es igual a cero, entonces el flux de calor en la interfase y la conducción de calor en el electrodo están dados ambos por los modelos matemáticos para la conducción y para la transferencia de masa, como se sigue a partir de la ecuación (3.1). En estado estacionario, la densidad de flujo de calor  $q_{n,d}$  que entra a la interfase debe ser igual a la cantidad de calor  $q_{n,s}$  que entra a la fase sólida del electrodo; ambos son representados por sus componentes normales (subíndice n). Por lo tanto:

$$q_{n,d} = -k_T \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_d + \sum_{i=1}^n \bar{H}_i J_{i,d} = q_{n,s} = -k_{T,s} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_s + \bar{H}_e J_{e,s} \quad (3.10)$$

La densidad de flujo másico que entra al electrodo es igual al flux de electrones  $J_{e,s} = -j_n F$ , donde  $j_n$  denota la componente normal de la densidad total de corriente. Los fluxes de otras especies que entran a la interfase pueden ser expresados en base a la ecuación estequiométrica (3.9), como  $J_{i,d} = s_i j_n / nF$ , debido a que una carga de 1 Faraday corresponde a  $s_i/n$  moles de la especie  $M_i$  con carga eléctrica  $z_i$ . Las entalpías molares parciales están dadas por la relación termodinámica  $H_i = \mu_i + T S_i$ .

En el caso unidimensional (un electrodo plano y coordenada  $x$  normal a la superficie), la ecuación (3.10) puede ser reorganizada a la forma:

$$-k_T \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_d + k_{T,s} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_s = \frac{j_n}{F} \left( \sum_{i=1}^n \frac{s_i \mu_i}{n} - \mu_e \right) + j_n \frac{T}{F} \left( \sum_{i=1}^n \frac{s_i \bar{S}_i}{n} - \bar{S}_e \right) \quad (3.11)$$

Si la reacción electroquímica procede en estado de equilibrio, el primer término del lado derecho sería igual a cero. Sin embargo, en el caso general, es igual a  $j_n \eta_a$ , donde  $\eta_a$  representa el sobrepotencial de activación. Por lo tanto:

$$-k_T \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_d + k_{T,s} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_s = j_n \eta_a + j_n \frac{T}{F} \left( \sum_{i=1}^n \frac{s_i \bar{S}_i}{n} - \bar{S}_e \right) \quad (3.12)$$

Los términos en el lado derecho de esta ecuación representan la producción de calor en la interfase del electrodo. El primero de ellos corresponde a la producción irreversible de

calor, mientras que el segundo toma en cuenta la producción reversible. Las entropías molares parciales obedecen la relación termodinámica familiar:

$$S_i = - \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, x_i} \quad (3.13)$$

donde  $p$  denota la presión, y  $x_i$  la fracción molar.

Debido a que los potenciales electroquímicos de los iones individuales no son accesibles a medición, los valores de  $S_i$  no pueden ser exactamente conocidos. Sin embargo, para un sistema completo que incluya un ánodo y un cátodo, los calores de reacción reversibles se combinan para dar cantidades medibles (las entropías de iones se combinan a entropías de moléculas).

Una determinación aproximada de los valores de  $S_i$  está basada en la convención de que la entropía standard de los iones hidrógeno, así como la energía libre de Gibbs y la entropía standard para la reacción:  $\frac{1}{2} H_2 = H^+ + e^-$ , es decir, el potencial del electrodo standard de hidrógeno y su coeficiente de temperatura son iguales a cero. de acuerdo a esto:

$$\Delta S^\circ = S^\circ_{H^+} + S^\circ_{e^-} - \frac{1}{2} S^\circ_{H_2} = 0$$

donde se ha establecido  $S^\circ_{H^+} = 0$ . Por lo tanto, la entropía de los electrones en el electrodo metálico es igual a un medio de la entropía standard del hidrógeno, reportado como 130.59 J/°K. Entonces  $S^\circ_{e^-} = 65.29$  J/°K.

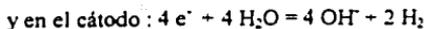
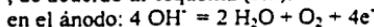
se puede asumir que los electrones están siempre en su estado standard, es decir, su entropía standard  $S^\circ_{e^-}$  es igual a su entropía molar parcial  $S_{e^-}$ , de manera que es posible, a partir de la ecuación (3.12), calcular aproximadamente el calor involucrado por el proceso de electrólisis en el electrodo. En casos de importancia técnica, el término irreversible  $j_a \eta_a$ , en dicha ecuación, es comúnmente más grande que el reversible, de manera que los posibles errores debido al conocimiento imperfecto de los valores de  $S_i$  son pequeños.

Sin embargo, con la tecnología actual, el balance de energía térmica solo puede ser determinado experimentalmente para el electrolizador o celda galvánica completos y no para cada electrodo individual. Este balance puede ser calculado exactamente con la ecuación 3.12.

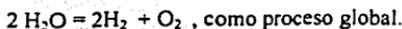
El procedimiento correspondiente es como sigue: Si escribimos la ecuación mencionada separadamente para los electrodos positivo (subíndice A) y negativo (subíndice C), y las sumamos, entonces la entropía de los electrones en el lado derecho de la ecuación resultante, se cancelan, debido a que  $j_{n,c} = -j_{n,a}$ , y los términos que involucran sobrepotencial son aditivos (el sobrepotencial tiene el mismo signo que la corriente, de manera que el producto  $j\eta$  es siempre positivo), los términos en el lado izquierdo representan la producción de calor total en ambos electrodos, la cual puede ser denotada como  $q_{tot}$  por simplicidad:

$$q_{\text{tot}} = j_{n,A} \eta_{a,A} + j_{n,C} \eta_{a,C} - j_{n,A} \frac{T}{nF} \left( \sum_{i=1}^n s_{i,C} S_{i,C} - \sum_{i=1}^n s_{i,A} S_{i,A} \right) \quad (3.14)$$

Los términos entre paréntesis representan el cambio de entropía total para la reacción en el electrolizador considerada: con el cátodo en el lado derecho del esquema de reacción, es decir, la reacción está escrita en la misma dirección en la que ella procede en el electrolizador. Por ejemplo, si consideramos la electrólisis de un hidróxido alcalino, tenemos, de acuerdo al esquema (3.9):



o :



Por lo tanto:

$$q_{\text{tot}} = j_{n,A} \eta_{a,A} + j_{n,C} \eta_{a,C} - j_{n,A} \frac{T}{nF} \Delta S \quad (3.15)$$

Si la reacción fuese escrita en sentido contrario, como si procediera en una celda galvánica, el valor de  $\Delta S$  cambiaría su signo (al igual que el de cualquier otra función termodinámica).

La densidad de corriente en un electrolizador o celda galvánica, es generalmente función de las coordenadas. Por simplicidad introduciremos el flujo total de corriente a través del sistema como  $I_t$ . Con él podemos expresar la producción total de calor,  $Q$ , en el electrolizador, incluyendo la producción en el electrolito, como:

$$Q = -I_t T \frac{\Delta S + \Delta S_{ir}}{nF} \quad (3.16)$$

donde el término  $T \Delta S_{ir}$  involucra la producción irreversible de calor en la interfase del electrodo, así como en el electrolito y los electrodos.

El voltaje terminal del electrolizador,  $U$ , también puede ser dividido formalmente en sus partes reversible e irreversible; el primero de ellos puede ser calculado a partir de la expresión termodinámica  $U_{rev} = \Delta G/nF$ , y el segundo,  $U_{ir}$  cuando se multiplica por  $I_t$  da la disipación irreversible de energía.

Debido a que  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ , podemos establecer que  $U_{rev} = \Delta H/nF - T \Delta S/nF$ , el cual, al sustituir en la ecuación (3.16) da:

$$Q = -I_t \frac{\Delta H - nFU_{rev} + T\Delta S_g}{nF} \quad (3.17)$$

Debido a que el término  $T\Delta S_g$  es igual a  $-nF U_g$ , obtenemos simplemente:

$$Q = -I_t \frac{\Delta H}{nF} + I_t U \quad (3.18)$$

esta ecuación nos permite calcular la rapidez de producción de calor (en Watts) a partir de la entalpía de reacción, el voltaje terminal del electrolizador, y la corriente total. La cantidad  $Q$  es siempre positiva (el sistema es calentado por el paso de corriente a través de él).

#### 4. DISTRIBUCIÓN DE DENSIDAD DE CORRIENTE EN REACTORES ELECTROQUÍMICOS CON PROCESOS ELECTRÓDICOS CONTROLADOS POR TRANSFERENCIA DE CARGA ELÉCTRICA.

En esta sección abordaremos el problema del cálculo del campo eléctrico en una solución electrolítica y -de acuerdo con condiciones específicas- en el interior de los electrodos del reactor electroquímico. Por lo tanto, consideraremos el potencial interno de cada una de las fases bajo estudio. Si se logra conocer el potencial eléctrico como una función de las coordenadas de posición por medio de la solución de la ecuación de Laplace, será posible calcular su gradiente, el cual vía ley de Ohm, permite determinar la densidad de corriente en cualquier punto del sistema electrolítico. Entonces tendríamos acceso a los valores de una cantidad medible y de gran importancia práctica: la distribución de densidad de corriente, la cual nos da información acerca de si la superficie electródica está bien utilizada o si existe una sobrecarga de corriente localizada y en que extensión. La alta heterogeneidad de la densidad de corriente en diferentes puntos de la superficie de los electrodos se traduce en una polarización no uniforme de dicha superficie, trayendo consigo la posibilidad de reacciones parásitas y un decrecimiento en la eficiencia de la electrólisis. Bajo estas circunstancias, la tarea de un Ingeniero Electroquímico sería mejorar la construcción de la celda electrolítica, de manera que se alcance una distribución más homogénea de la densidad de corriente. Esto puede lograrse, como regla práctica, disminuyendo las caídas óhmicas de voltaje en el cuerpo de los electrodos y/o en el electrolito, o por disminución de la densidad de corriente en los electrodos. La resolución de la ecuación de Laplace para el potencial eléctrico da lugar a la caracterización de una gran cantidad de sistemas electroquímicos que operan en régimen estacionario. Primero desarrollaremos algunas relaciones básicas para el gradiente de potencial en una celda electroquímica.

##### 4.1. Balances de Voltaje para Electrolizadores y Celdas Galvánicas.

Para resolver la ecuación de Laplace ( $\nabla^2\phi = 0$ ) en cálculos de la distribución de densidades de corriente local y del voltaje terminal del electrolizador bajo una corriente total dada, necesitamos considerar la diferencia de potencial que existe entre el potencial interno del electrodo  $\phi_m$  y el electrolito que se encuentra en la cercanía a la superficie del electrodo,  $\phi_s$ . Dicha diferencia queda definida por la ecuación 1.5.5.:

$$E = \phi_m - \phi_s + \text{constante}, \quad (4.1)$$

Donde la constante depende de la selección del electrodo de referencia e involucra posibles diferencias de los potenciales internos en cada uno de los puntos de contacto entre diferentes metales.<sup>1</sup>

Ahora, asumiremos que se tiene un electrolizador con electrodos que conducen perfectamente la corriente, y que se encuentran conectados con una fuente externa de voltaje de corriente continua, U. Si denotamos el potencial interno del ánodo con  $\phi_{m,A}$  y el del cátodo con  $\phi_{m,C}$ , entonces:

<sup>1</sup> En los textos antiguos, principalmente americanos, se usa otra definición, de acuerdo con la cual el potencial del electrodo tiene un signo opuesto:  $E' = \phi_s - \phi_m - \text{constante} = -E$

$$U = \varphi_{m,A} - \varphi_{m,C} \quad (4.2)$$

donde otra vez se han despreciado las diferencias de potencial de contacto debido a que ellas se cancelan en un circuito eléctrico cerrado. Puesto que el potencial del ánodo es más positivo que el del cátodo, el voltaje  $U$  es positivo. Si expresamos el potencial interno del ánodo y cátodo a partir de la ecuación 4.1 y los sustituimos en la ecuación 4.2, obtenemos:

$$U = E_A - E_C + \varphi_{s,A} - \varphi_{s,C} \quad (4.3)$$

La caída de potencial en el electrolito que se encuentra contenido entre los electrodos,  $\varphi_{s,A} - \varphi_{s,C}$ , puede ser expresada como  $|j| l \rho_E$ , donde  $j$  es la densidad de corriente<sup>2</sup> a lo largo de una línea de corriente hipotética de longitud  $l$  (figura 4.1) y  $\rho_E$  es la resistencia específica del electrolito. Por lo tanto,

$$U = E_A - E_C + |j| l \rho_E \quad (4.4)$$

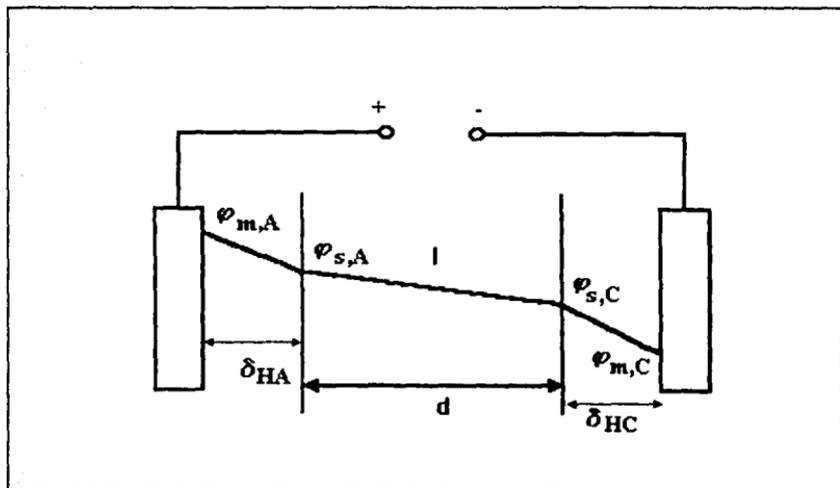


Figura. 4.1. Distribución de potencial en un electrolizador.

$\varphi_{m,A}$  y  $\varphi_{m,C}$  denotan los potenciales internos de las fases metálicas (ánodo y cátodo).  $\varphi_{s,A}$  y  $\varphi_{s,C}$  son los potenciales internos de el electrolito en las cercanías del ánodo y cátodo.  $\delta_{HA}$  y  $\delta_{HC}$  corresponden al espesor de la doble capa de Helmholtz, y  $d$  denota la distancia entre los electrodos (aproximadamente la longitud de la línea de corriente,  $l$ ).

<sup>2</sup> Si la corriente fluye desde el ánodo al cátodo, entonces  $j > 0$ .

Con el fin de obtener las condiciones de frontera para la solución de la ecuación de Laplace en el espacio interelectródico, podemos seleccionar uno de los potenciales internos arbitrariamente como potencial de referencia<sup>3</sup>, por ejemplo,  $\varphi_{m,C} = 0$ . Entonces, de acuerdo a la ecuación 4.2  $U = \varphi_{m,A}$ , y la ecuación 4.1 en ambos electrodos (Para la constante = 0) da:

$$\varphi_{s,A} = U - E_A, \quad \varphi_{s,C} = -E_C, \quad (4.5) \text{ y } (4.6)$$

siendo estas las condiciones de frontera requeridas.

En un caso mas general, los electrodos tienen una conductividad eléctrica limitada, de manera que surgen pérdidas de voltaje no despreciables durante el paso de corriente a través de ellos. Los potenciales  $\varphi_{m,A}$  y  $\varphi_{m,C}$  entonces no son homogéneos a lo largo de ánodo y cátodo, sino que dependen de las coordenadas. Desde un punto de vista matemático, el problema consiste entonces de la resolución simultánea de tres ecuaciones de Laplace: dos para la distribución de potencial en los electrodos y una para la distribución de potencial en el electrolito. La distribución de potencial en un electrolizador en este caso bidimensional se muestra esquemáticamente en la figura 4.2.

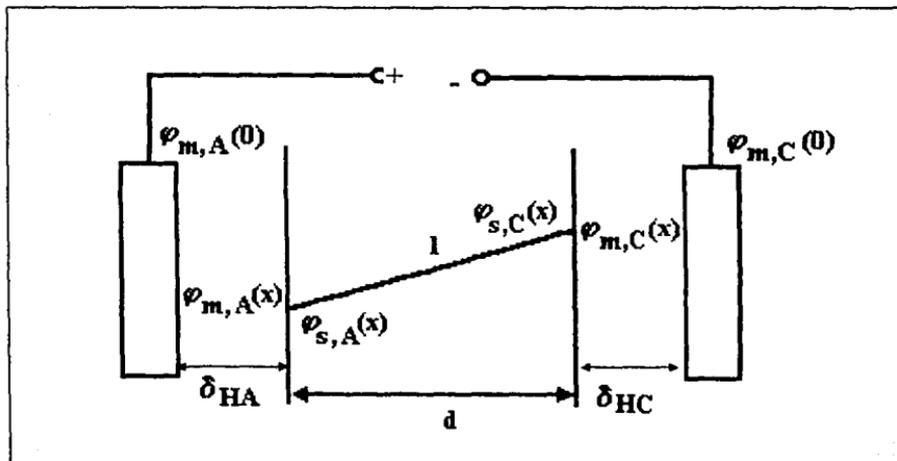


Figura 4.2. Representación esquemática de la distribución de potencial eléctrico en un electrolizador involucrando la caída de potencial en el electrodo.  $\varphi_{m,A}(0)$  denota el potencial interno de la fase metálica en el borde superior del ánodo, mientras que  $\varphi_{m,A}(x)$  es el potencial interno a una distancia  $x$  desde el extremo superior. Comparar con la figura 4.1

<sup>3</sup> El potencial siempre es referido a un valor de referencia apropiado y este puede ser elegido arbitrariamente.

La diferencia:  $\varphi_{m,C}(x) - \varphi_{m,C}(0) > 0$

corresponde a la caída de potencial en el cátodo, y

$$\varphi_{m,A}(0) - \varphi_{m,A}(x) > 0$$

da la caída de voltaje en el ánodo entre la terminal y el punto esquematizado x.

La caída de voltaje en la solución a lo largo de una línea de corriente hipotética de longitud l está dada por la diferencia:

$$\varphi_{S,A}(x) - \varphi_{S,C}(x) > 0$$

Naturalmente, los potenciales electroquímicos son también funciones de x:

$$E_A = \varphi_{m,A}(x) - \varphi_{S,A}(x) \quad (4.7)$$

$$E_C = \varphi_{m,C}(x) - \varphi_{S,C}(x) \quad (4.8)$$

Aquí, debe hacerse notar un hecho importante que a veces no es claramente comprendido. Solo en el caso especial, en que los electrodos poseen muy buena conductividad eléctrica, los potenciales internos  $\varphi_{m,A}$  y  $\varphi_{m,C}$  son independientes de las coordenadas. Sin embargo esto no significa que los potenciales de electrodo sean también independientes de las coordenadas, debido a que el potencial en el electrolito  $\varphi_{S,A}$  o  $\varphi_{S,C}$  puede aún ser diferente en diferentes puntos. Solamente si el campo eléctrico en la solución fuese homogéneo, es decir, si todas las líneas de corriente son paralelas, el potencial en el electrolito en la superficie del electrodo sería igual en todos sus puntos. La polarización del electrodo también sería la misma en todas partes.

Recordemos que  $E_A$  y  $E_C$  son cantidades medibles que dependen en una manera característica de la componente normal de la densidad de corriente,  $j_n$ , en la superficie del electrodo (considerada siempre hacia el lado del electrolito). Para dar énfasis a esta circunstancia, podemos definir la polarización del electrodo como:

$$\eta \equiv E - E_r = E(j_n) - E_r \quad (4.9)$$

donde  $E_r \equiv E(j_n)$  es el potencial del electrodo a una densidad de corriente dada  $j_n$ .  $E_r \equiv E(0)$  es el potencial de equilibrio del electrodo (en el estado de menor corriente). Por convención, la densidad de corriente y la polarización son positivas para un proceso anódico y negativas para uno catódico.

En el caso en que procede una reacción electroquímica simple, caracterizada por un equilibrio termodinámico definido (pero no necesariamente medible), se debe hablar más bien de un sobrepotencial que de una polarización de la reacción electroquímica.

Un caso de gran importancia práctica es aquél en el que ambos electrodos pueden ser considerados como aproximadamente no polarizables y perfectamente conductores. Esto es significativo en el cálculo de la denominada distribución de corriente primaria en la superficie del electrodo. Los potenciales en el seno del electrolito en contacto con la superficie del electrodo pueden ser encontrados haciendo uso de las ecuaciones (4.5) y (4.6); los potenciales del ánodo y cátodo se pueden establecer aproximadamente iguales a sus valores de equilibrio:

$$\varphi_{s,A} = U - E_{A,r}, \quad \varphi_{s,C} = -E_{C,r} \quad (4.10)$$

En la resolución de la ecuación de Laplace para el potencial en el electrolito que llena el espacio interelectródico, es conveniente definir el "potencial adimensional" como :

$$\varphi = \frac{U - E_{A,r} - \varphi}{U - E_{A,r} + E_{C,r}} \quad (4.11)$$

Las condiciones de frontera (ecuación 4.10) entonces toman la forma de:

$$\varphi_{s,A} = 0 \quad (\text{en la superficie del ánodo}), \text{ y}$$

$$\varphi_{s,C} = 1 \quad (\text{en la superficie del cátodo}).$$

Si desconectamos el electrolizador de la fuente de corriente continua y cortocircuitamos sus electrodos o los conectamos a través de una resistencia apropiada, se invierte la dirección de las reacciones electródicas y el sistema funcionará durante cierto tiempo como una celda galvánica hasta que el potencial del cátodo llegue a ser igual al del ánodo. por supuesto, la dirección de la corriente también se invierte. Las ecuaciones anteriores (4.1 - 4.9) también se usan en este caso, así que la diferencia entre una celda galvánica y un electrolizador consiste formalmente en la dirección de la corriente, es decir, en la dirección de las reacciones electródicas. El electrodo positivo de un electrolizador es el ánodo, debido a que en él toma lugar la oxidación, mientras que el electrodo positivo de una celda galvánica es el cátodo, ya que alrededor de él procede la reducción; con el electrodo negativo la situación es justamente la opuesta.

El balance de voltaje de un celda está dado por la ecuación (4.4); cuando los electrodos están conectados con una resistencia R, la cantidad U es remplazada por -IR, donde I es la corriente total (positiva) que fluye a través de la celda. La cantidad -U es, en estado de equilibrio, igual a la fuerza electromotriz de la celda en un esquema en el cual el ánodo se escribe a la izquierda y el cátodo en el lado derecho (Por ejemplo, con la celda de Leclanché,  $Zn|Zn^{2+}||MnO_2|C$ ). Si introducimos el sobrevoltaje de acuerdo a la ecuación (4.9), podemos escribir la ecuación (4.4) en la forma:

$$E_{C,r} - E_{A,r} = \eta_A - \eta_C + IR + |j| \eta_E \quad (4.12)$$

donde en el lado izquierdo tenemos la diferencia de potencial de equilibrio, denominada fuerza electromotriz, denotada en este contexto como -U<sub>0</sub> (una notación alternativa utiliza el símbolo E

con un posible subíndice). Este valor puede calcularse a partir de datos termodinámicos (precisamente a partir de la energía libre de Gibbs de la reacción electroquímica correspondiente, como  $-U_x = -\Delta G/\eta F$ ).

En el lado derecho de la ecuación (4.12), se encuentran consideradas las pérdidas de voltaje debido a la reacción electroquímica (transferencia) y al transporte de los iones en ambos electrodos (es decir, sobrevoltaje), además de la caída de potencial óhmico debido a la resistencia externa  $R$  y también la provocada por la resistencia interna de la celda. El último término está escrito en forma simplificada, ya que en realidad la resistencia del separador también debería ser considerada. El balance de voltaje (4.12) aplica, por supuesto, a cualquier línea de corriente.

Del mismo modo que en un electrolizador, podemos escoger arbitrariamente uno de los potenciales internos como referencia. Por razones prácticas, estableceremos el potencial interno de el electrodo negativo  $\varphi_{m,A}$  igual a cero, así la ecuación (2) nos da  $\varphi_{m,C} = -U > 0$ . Análogamente a la derivación de las ecuaciones (4.5) y (4.6), obtenemos:

$$\varphi_{s,A} = -E_A, \text{ y}$$

$$\varphi_{s,C} = -U - E_C.$$

Si el flujo de corriente causa una caída de potencial no despreciable en los electrodos (por ejemplo a lo largo del eje  $x$ ), entonces -similarmente al caso de un electrolizador (figura 4.2), la diferencia  $\varphi_{m,C}(x) - \varphi_{m,C}(0) > 0$  da la caída de potencial en el cátodo, y la diferencia  $\varphi_{m,A}(x) - \varphi_{m,A}(0) < 0$  da la caída de potencial en el ánodo.

Si elegimos como referencia el potencial interno del ánodo en la terminal de corriente ( $x = 0$ ),  $\varphi_{m,A}(0) = 0$ , entonces el valor correspondiente para el cátodo será  $\varphi_{m,C}(0) = -U$  de acuerdo a la ecuación (4.2).

Finalmente, puede mencionarse como un ejemplo práctico, el caso de una celda galvánica cortocircuitada con una resistencia despreciable del material metálico del electrodo. En este caso, es preferible establecer  $\varphi_{m,C} = E_{C,r}$  (y no  $\varphi_{m,A} = 0$ ). Debido a que los electrodos están en cortocircuito,  $\varphi_{m,C} = \varphi_{m,A}$ . La ecuación (4.1) escrita para ambos electrodos nos da (para constante=0):

$$\varphi_{s,C} = \varphi_{m,C} - E_C = E_{C,r} - E_C = -\eta_C \tag{4.13}$$

$$\varphi_{s,A} = \varphi_{m,A} - E_A = E_{C,r} - E_A = -U_r - \eta_A \tag{4.14}$$

Si la polarización del ánodo (sobrepotencial) es despreciable,  $\varphi_{s,A}$  puede ser considerado constante.

En la resolución de la ecuación de Laplace para el potencial en el espacio entre los electrodos, es conveniente definir el potencial adimensional como:

$$\varphi^* = -\frac{\varphi + U_r}{U_r} \quad (4.15)$$

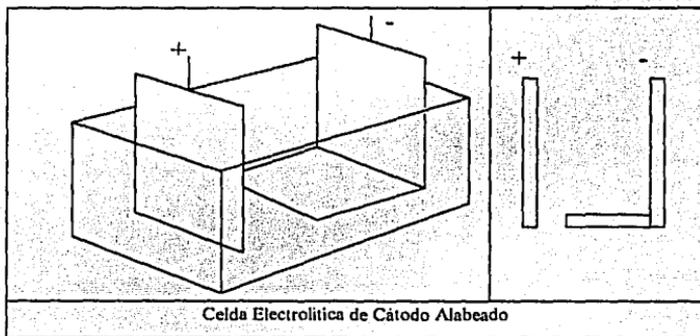
Las condiciones de frontera adquieren la forma  $\varphi_{S,A} = \eta_A / U_r$  (en la superficie del ánodo) y  $\varphi_{S,C} = \eta_C / U_r - 1$  (en la superficie del cátodo). Si la polarización anódica es medible, el potencial  $\varphi$  en la superficie del ánodo es igual a cero y en el cátodo es una función de la densidad de corriente.

## 4.2. Celda de Hull y Otros Dispositivos.

Para realizar un estudio más completo a cerca de las condiciones de operación óptimas en procesos de electrodeposición, es conveniente experimentar para rastrear dichas condiciones. Los ingenieros electroquímicos han diseñado una gran cantidad de celdas electrolíticas a escala de laboratorio, algunas más flexibles que otras en términos del control de las variables de interés. Una de esas celdas es conocida en el ámbito de la investigación como celda de Hull, la cual, debido a su geometría permite estudiar los efectos que tiene el ángulo entre dos placas planas inicialmente paralelas, sobre la heterogeneidad del recubrimiento durante un proceso de electrodeposición, y determinar en que longitud del electrodo metálico de interés se obtiene un mejor recubrimiento en base a la distribución de densidad de corriente aplicada. Otras celdas electrolíticas experimentales que se utilizan en este tipo de estudios son:

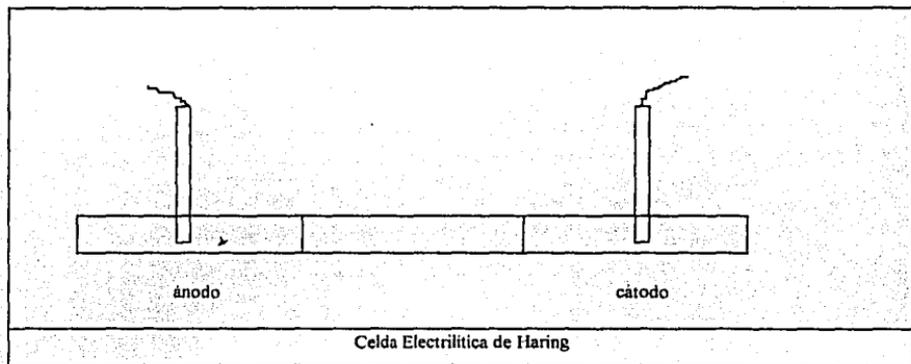
### 4.2.1. Cátodo Alabeado.

En esta celda el cátodo consiste de una banda rectangular de metal doblada en un ángulo de  $90^\circ$  y colocada a una distancia específica de un cátodo plano, como se observa en la siguiente figura. Este dispositivo ha sido utilizado principalmente para estudiar los baños de cromado y observar la extensión con la cual se deposita el cromo dentro del ángulo.



#### 4.2.2. Celda de Haring.

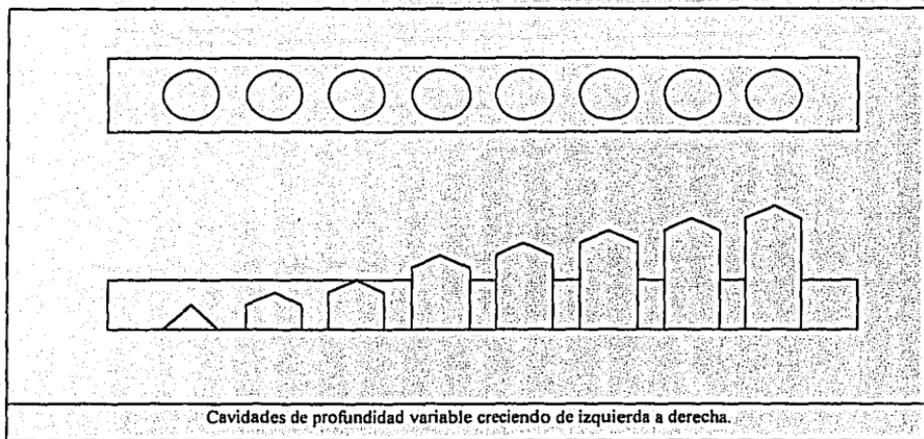
Consiste de una tina rectangular con aislamiento, dividida en tres compartimientos iguales. En uno de los extremos va colocado el ánodo y en el otro el cátodo, y se insertan las dos telas metálicas para formar tres compartimientos, como se observa en la siguiente figura.



Se hace pasar corriente a través del aparato y se mide el voltaje de cada compartimiento. La medición del voltaje a través del compartimiento central da la caída de resistencia interna de la solución en ese compartimiento y puesto que esto representa un tercio del total de la caída de potencial en la celda, la caída total a través de toda la celda será tres veces esta medida. El voltaje a través del primer compartimiento proporciona la polarización del ánodo más un tercio de la caída del RI total, de manera que sustrayendo con el voltaje obtenido a través del compartimiento central se puede obtener la polarización del ánodo, y en la misma forma, midiendo el voltaje en el tercer compartimiento, se puede obtener la polarización del cátodo. Para la potencia del depósito, los resultados son aproximadamente paralelos a los obtenidos en el cátodo alabeado. (Ollard E. A. , Manual de Recubrimientos Electrolíticos Industriales. Ed. Continental, 1963, p. 332).

#### 4.2.3. Cavidades de profundidad variable.

Este tipo de dispositivos se emplea para llevar a cabo mediciones del espesor de la capa de material electrolizado que se adhiere a los electrodos en función de la profundidad sumergida dentro de la solución electrolítica. La siguiente figura representa una cavidad de profundidad variable que crece de izquierda a derecha. También es importante determinar el tipo de electrodeposición que se forma a diferentes profundidades dentro de la cavidad.



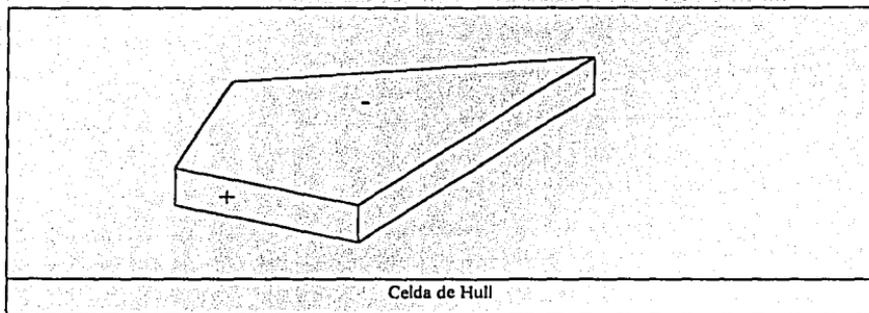
#### 4.2.4. Celda de Hull.

Consiste en una pequeña celda hecha de acrílico u otro material aislante. Tiene un ánodo colocado en un extremo y un cátodo en el otro. El cátodo está dispuesto en ángulo a través de la celda, de manera que un extremo quede más cerca del ánodo que el otro. La medida del cátodo es de 66 mm de altura por 105 mm de largo, y esta disposición permite el libre flujo de la corriente a un extremo con una restricción gradual de área transversal para el de corriente hacia el otro extremo, de manera que la densidad de corriente varía de un extremo del cátodo al otro, como se observa en la figura que representa esta celda.

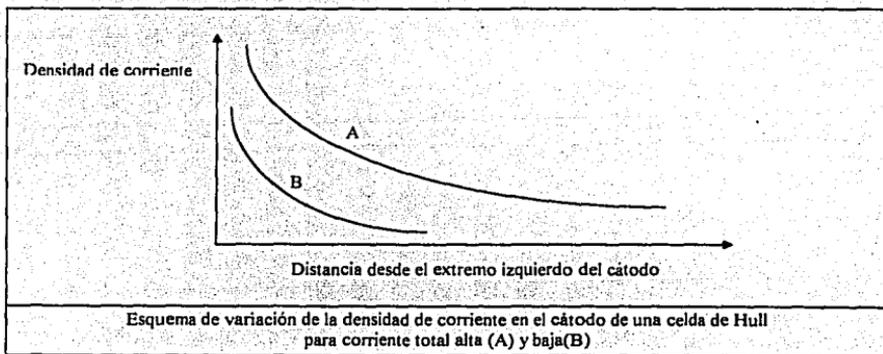
La celda americana está diseñada para contener  $267 \text{ cm}^3$  de solución, puesto que una adición de 2 g de material a esta cantidad representa una adición de una onza por galón americano. Para mediciones en unidades inglesas, probablemente sería mejor disponer de una celda con una capacidad de  $320 \text{ cm}^3$ , a la cual se añadirían 2 g de material, igual a 1 onza por galón inglés (Ollard E.A., Manual de Recubrimientos Industriales. Ed. Continental, 1963, pág. 322).

La prueba de potencia de electrodeposición se hace colocando la solución en la celda y trabajándola con una corriente total conocida. La densidad de corriente en varios puntos del cátodo puede ser determinada por medio de cálculo y examinado el cátodo, es posible determinar la densidad de corriente óptima así como los efectos de diversas adiciones a la solución. Se

procede por ensayos sucesivos añadiendo o retirando por dilución los productos que se supone hacen falta o están en exceso.



También puede utilizarse la celda para estimar el poder de recubrimiento, trabajando a baja densidad corriente y averiguando a que distancia sobre el cátodo se deposita el metal en cuestión. La celda puede ser provista de una camisa de agua y de un calentador. La variación de la densidad de corriente a lo largo de la longitud del cátodo puede ser graficada (Glayman J. , Galvanotecnia, Técnica y Procedimientos, Eyrolles, París, 1980, pp. 175-179), como en la figura siguiente:



## 5. CONDICIONES DE FRONTERA

### 5.1. Condiciones De Frontera En Celdas Electroquímicas

Cuando se analiza un reactor electroquímico, la región de mayor interés es el espacio comprendido entre los 2 electrodos, el cual está ocupado por la solución electrolítica y burbujas de gas, y limitado por los electrodos y paredes aislantes. Si el espacio está conectado por un canal con otro reactor electroquímico, puede suponerse, por simplificación, que dicho canal está separado del espacio interelectródico por una membrana aislante ficticia. El espacio interelectródico puede ser dividido por un diafragma o una membrana en un espacio anódico y otro catódico, imponiendo cierto tipo de condiciones de frontera.

El transporte de masa y carga eléctrica en el electrolito contenido entre los electrodos es, bajo ciertas consideraciones simplificadoras, gobernado por ecuaciones diferenciales, tales como (1.2.1), (1.3.1), (1.3.16), o (1.3.17), las cuales, por supuesto, requieren las correspondientes condiciones de frontera, y estas a su vez involucran los potenciales eléctricos. Las relaciones entre los potenciales internos y electródicos fueron discutidas en el capítulo anterior.

Para obtener alguna práctica en el cálculo del potencial electródico, consideraremos una reacción electródica del tipo  $Ox + ne^- = Red$ . La densidad de corriente en el electrodo,  $j_a$ , está relacionada al potencial de electrodo  $E$  por la siguiente ecuación general que involucra tanto a la concentración como a los sobrepotenciales de activación:

$$j_n = j_o \left[ \frac{C_R^s}{C_R^a} \exp\left(\frac{\alpha_A n F}{RT} (E - E_r)\right) - \frac{C_O^s}{C_O^a} \exp\left(\frac{\alpha_C h F}{RT} (E_r - E)\right) \right] \quad (5.1)$$

Donde el superíndice "s" se refiere a la superficie, "a" a las concentraciones analítica, y

$$j_o = j_o^0 (C_O^a)^{\alpha_c} (C_R^a)^{\alpha_a} \quad (5.2)$$

La constante  $j_o^0$  es proporcional a la rapidez de transferencia de carga y depende de la temperatura, la calidad del electrodo, y la naturaleza de las partículas participantes en la reacción electródica.

Con una convección suficientemente intensa, las concentraciones en la superficie del electrodo llegan a ser iguales a aquellas en el volumen de la solución, y la ecuación 1 se simplifica a

$$j_h = j_o \left[ \exp\left(\frac{E - E_r}{b_A}\right) - \exp\left(\frac{E_r - E}{b_C}\right) \right] \quad (5.3)$$

donde  $b_A = RT/nF\alpha_A$  y  $b_C = RT/nF\alpha_C$ . Debido a que en este caso no existen gradientes de concentración en la solución, la ecuación (1.2.8) es válida, es decir:

$$j_n = -\frac{1}{\rho_E} (\text{grad } \phi)_n \quad (5.4)$$

Combinando las dos últimas expresiones y las ecuaciones (4.5) y (4.6), obtenemos una ecuación básica para el cálculo del potencial en la frontera,  $\phi_i$ , para uno u otro electrodo. Como ejemplo, consideraremos el ánodo cuyo potencial está dado por la ecuación (4.5). Entonces,

$$j_{n,A} = -\frac{1}{\rho_E} (\text{grad } \phi)_{n,A} = j_o \cdot \left[ \exp\left(\frac{U - \phi_{s,A} - E_r}{b_A}\right) - \exp\left(\frac{E_r + \phi_{s,A} - U}{b_C}\right) \right] \quad (5.5)$$

El valor de  $\phi_{s,A}$  está también involucrado en el término  $\text{grad } \phi$ ; tiene por lo tanto que ser calculado por un procedimiento iterativo asumiendo conocimiento de  $\phi_{s,A}^i$  en la  $i$ -ésima iteración para calcular  $\phi_{s,A}^{i+1}$ . Con esta finalidad, la ecuación (5.5) se linealiza a la forma:

$$\frac{1}{\rho_E} (\text{grad } \phi)_{n,A}^{i+1} = j_o \left[ \exp\left(\frac{U - \phi_{s,A}^i - E_r}{b_A}\right) - \exp\left(\frac{E_r + \phi_{s,A}^i - U}{b_C}\right) \right] \left[ \frac{j_o}{b_A} \exp\left(\frac{U - \phi_{s,A}^i - E_r}{b_A}\right) - \frac{j_o}{b_C} \exp\left(\frac{U - \phi_{s,A}^i - E_r}{b_C}\right) \right] (\phi_{s,A}^{i+1} - \phi_{s,A}^i) \quad (5.6)$$

(el primer término del lado derecho corresponde a  $-\rho_E^{-1}(\text{grad } \phi)_{n,A}^i$ ). El lado derecho de esta ecuación toma en cuenta a  $\phi_{s,A}^i$  en una forma lineal. Entonces, queda claro como la última cantidad puede ser eliminada de la ecuación (5.6). El valor adecuado de  $\phi_{s,A}$  es entonces calculado paso por paso por un suficiente número de iteraciones,  $i$ .

Para obtener relaciones más simples, podemos asumir que una de las funciones exponenciales en la ecuación (5.3) es despreciable contra la otra. Por ejemplo, para el ánodo:

$$E_A - E_r = a_A + b_A \ln j_{n,A} \quad (5.7)$$

Donde  $a_A = -(RT/nF) \ln j_o$ . Esta expresión es conocida como la ecuación Tafel, la cual por supuesto, no es completamente válida para densidades de corriente próximas a cero. Si despreciamos este hecho, los cálculos iterativos conducen a inestabilidad (divergencia) del método de cálculo. Si insistimos en usar la ecuación 7 en un caso donde la densidad de corriente puede ocasionalmente caer a cero, debemos suplir esta ecuación por alguna otra que sea lineal y aplicable a pequeñas densidades de corriente.

De acuerdo a lo anterior, para  $j_{n,A} \leq j_{i,A} = \exp(a_A/b_A - 1)$

$$E_A - E_r = \frac{b_A j_{n,A}}{j_{l,A}} \quad (5.8)$$

La cual, junto con de la ecuación (4.5) nos da:

$$\varphi_{s,A} = U - E_r - \frac{b_A j_{n,A}}{j_{l,A}} \quad (5.9)$$

Para  $j_{n,A} \geq j_{l,A}$  tenemos la ecuación (5.7), la cual linealizándola nos da, análogamente a la ecuación (5.6):

$$-\frac{1}{\rho_E} (\text{grad } \varphi)_{n,A}^{i+1} = \exp\left(\frac{U - \varphi_{s,A}^i - E_r - a_A}{b_A}\right) + \exp\left(\frac{U - \varphi_{s,A}^i - E_r - a_A}{b_A}\right) \frac{\varphi_{s,A}^i - \varphi_{s,A}^i}{b_A} \quad (5.10)$$

Sin embargo, cuando usamos las dos últimas ecuaciones, no podemos obtener una solución analítica. Esto es posible solamente si se linealiza la curva de polarización.

Además de la ecuación (5.8), la cual es más bien un caso especial, usamos una tangente trazada a la curva de polarización en un punto correspondiente a una densidad de corriente promedio. Por geometría analítica, la tangente a una curva en un punto  $(x_0, y_0)$  tiene la ecuación:

$$y = y_0 + f'(x_0)(x - x_0). \quad (5.11)$$

Entonces, para el ánodo, obtenemos a partir de la ecuación 7:

$$E_A - E_r = a_A + b_A \ln j_{n,A} + \frac{b_A}{j_{n,A}} (j_{n,A} - j_{n,A}) \quad (5.12)$$

Esto puede ser reescrito como:

$$E_A = a'_A + b'_A j_{n,A}; \quad (5.13)$$

Las constantes de esta ecuación de Tafel linealizada son definidas como  $a'_A = E_r + a_A - b_A + b_A \ln j_{n,A}$ , y  $b'_A = b_A / j_{n,A}$ . La ecuación (5.13) en compañía de las ecuaciones (4.5) y (5.4) nos dan:

$$\varphi_{s,A} = U - a'_A - b'_A j_{n,A} = U - a'_A + \frac{b'_A}{\rho_E} (\text{grad } \varphi)_{n,A} \quad (5.14)$$

Esta ecuación nos permite derivar expresiones analíticas para el cálculo de densidades locales de corriente. Aplica, como es obvio a partir de su derivación, para densidades de corrientes cercanas al valor promedio mencionado  $j_{n,A}$ .

Si deseamos utilizar la ecuación (5.3) con ambos términos exponenciales, podemos linealizarla a la forma de la ecuación (5.13), a pesar del hecho de que no puede ser resuelto

con respecto a E. El procedimiento está otra vez basado en el uso de la ecuación general de la tangente (5.11); en este caso obtenemos:

$$j_n = j_n + j_0 \left[ \frac{1}{b_A} \exp\left(\frac{\bar{E} - E_r}{b_A}\right) + \frac{1}{b_C} \exp\left(\frac{E_r - \bar{E}}{b_C}\right) \right] (E_r - \bar{E}) \quad (5.15)$$

El punto de contacto es  $(E, j_n)$ . Asumimos que la densidad de corriente  $j_n$  tiene una magnitud cercana al valor "promedio"  $j_0$ , la cual satisface exactamente la ecuación (5.3). Esto implica que en esta región relevante podemos remplazar la ecuación (5.3) aproximadamente por (5.15). La última puede ser resuelta con respecto a E; si por ejemplo consideramos una corriente anódica, obtendremos otra vez la ecuación (5.13), donde, las constantes  $a_A$  y  $b_A$  son ahora definidas como:

$$a_A = \bar{E}_A - b_A j_0 \left[ \exp\left(\frac{\bar{E} - E_r}{b_A}\right) - \exp\left(\frac{E_r - \bar{E}}{b_C}\right) \right] \quad 5.16$$

$$b_A = \frac{1}{j_0} \left[ \frac{1}{b_A} \exp\left(\frac{\bar{E} - E_r}{b_A}\right) - \frac{1}{b_C} \exp\left(\frac{E_r - \bar{E}}{b_C}\right) \right]^{-1} \quad 5.17$$

Para potenciales anódicos suficientemente altos,  $\bar{E} - E_r \gg 0$ , los valores de  $a_A$  y  $b_A$  llegan a ser idénticos con los de la ecuación (5.13).

La ecuación (5.15) es formalmente similar a la ecuación (5.6); esto no es accidental debido a que ambas están relacionadas a la serie de Taylor.

La ecuación (5.1) puede ser simplificada también en el caso en que los procesos de transporte sean muy rápidos (una rápida convección) y la rapidez de transferencia de carga sea alta, de manera que el electrolizador pueda operar en el intervalo de densidades de corriente  $|j_n| \ll j_0$ . El potencial E del electrodo es entonces levemente diferente al del de equilibrio,  $E_r$ , por lo que puede ser considerado independiente de la densidad de corriente en un cierto intervalo. Más precisamente, obtenemos a partir de la ecuación (5.1) o (5.3), para este caso:

$$E = E_r + \frac{RT}{nF} \frac{j_n}{j_0} \quad (5.18)$$

y de acuerdo a la ecuación (4.5) y (4.6), tenemos para  $j_n \ll 1$ :

$$\varphi_{S,A} = U - E_r, \quad \varphi_{S,C} = -E_r \quad (5.19)$$

Bajo estas condiciones, hay buena oportunidad de obtener expresiones analíticas integrables para la distribución de la corriente terminal en la superficie del electrodo.

La solución de la ecuación de Laplace con las condiciones de frontera (5.19) conduce a la así llamada distribución primaria de densidad de corriente, la cual es siempre más no-uniforme comparada a otras posibles condiciones de frontera.

En contraste, la distribución secundaria de densidad de corriente corresponde a la situación en que el potencial del ánodo y/o de el catodo es una función de la densidad de corriente. Si esta función es lineal (ecuación 5.13), una solución analítica puede algunas veces ser obtenida. Por otra parte, la caída de potencial ohmico en los electrodos puede ser tomado en cuenta, y el potencial en la fase sólida ( $\phi_{m,A}$  o  $\phi_{m,C}$ ) sería dependiente de las coordenadas.

Con condiciones de frontera más generales, tales como (5.10), por supuesto, no es posible obtener expresiones analíticas para la distribución de la densidad de corriente secundaria. Esta es siempre más uniforme que la primaria, debido a que la polarización del electrodo actúa similarmente a una resistencia en serie adicional, siendo eliminada, por lo tanto la densidad de corriente "infinita" en el borde del electrodo.

Si el electrolito no es vigorosamente agitado, entonces la dependencia de la concentración con las coordenadas debe ser tomada en cuenta y la ecuación (5.1) no puede ser simplificada a la ecuación (5.3). Un método aproximado para el cálculo del potencial y la densidad de corriente para este caso fue elaborado por Newman. La correspondiente distribución de densidad de corriente puede ser denotada como terciaria.

Finalmente discutiremos el caso simple donde los procesos de transporte son relativamente lentos comparados a la reacción en el electrodo, de manera que las formas oxidadas y reducidas de la substancia electroactiva en los electrodos están en equilibrio. La ecuación (5.1), entonces, toma la forma de la ecuación de Nernst

$$E = E_r + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R^a C_O^s}{C_O^a C_R^s} \quad (5.20)$$

La densidad de corriente en ambos electrodos es controlada por difusión o difusión convectiva. Si la migración iónica puede ser menospreciada, tenemos:

$$j_{n,A} = nFD_R \frac{C_R^a - C_R^s}{\delta_N} \quad (5.21)$$

$$j_{n,C} = nFD_O \frac{C_O^a - C_O^s}{\delta_N} \quad (5.22)$$

donde,  $\delta_N$  denota el espesor de la capa difusión de Nernst. La densidad de corriente limitante corresponde a la situación en que la concentración de la substancia electroactiva en la superficie del electrodo cae a cero:

$$j_{i,A} = \frac{nFD_R C_R^a}{\delta_N}, \quad (5.23)$$

$$j_{i,C} = \frac{nFD_O C_O^a}{\delta_N}.$$

El espesor de la capa de difusión de Nernst  $\delta_N$  puede ser calculado por la resolución de las correspondientes ecuaciones de transporte. Para difusión hacia un electrodo sólido en ausencia de convección, está dada por una expresión familiar  $(\pi Dt)^{1/2}$ .

En los electrolizadores industriales, la difusión es, por supuesto, siempre complicada por los efectos convectivos. En el caso de una convección forzada, el valor de  $\delta_N$  puede ser expresado como una función del número de Reynolds y Schmidt, mientras que en el caso de convección natural, se expresa como una función del número de Grashof y Schmidt.

Por combinación de las ecuaciones (5.20-23), obtenemos un análogo a la ecuación de onda anódica-catódica en polarografía.

$$E = E_r + \frac{RT}{nF} \ln \frac{1 - \frac{j}{j_{i,C}}}{1 - \frac{j}{j_{i,A}}} \quad (5.24)$$

Si las partículas electroactivas son iones y la solución no contiene un exceso de otro electrolito (denominado electrolito base o soporte), debemos considerar el efecto de la migración iónica. Consecuentemente el coeficiente de difusión en las ecuaciones (5.21-5.23) debe ser multiplicado por un factor de corrección.

## 6. DISTRIBUCIÓN PRIMARIA DE DENSIDAD DE CORRIENTE

### 6.1. Consideraciones Básicas.

La distribución primaria de la densidad de corriente en la superficie del electrodo puede ser obtenida resolviendo la ecuación de Laplace para el potencial eléctrico en la solución electrolítica, bajo la suposición de que ambos electrodos son no polarizables. De manera que el potencial en el electrolito en las superficies del ánodo y del cátodo está dada por la fórmula (4.10).

$$\varphi_{s,A} = U - E_{A,r}, \quad \varphi_{s,C} = -E_{C,r} \quad (4.10)$$

Como ya se mencionó, es conveniente definir el " potencial adimensional", mediante la ecuación (4.11), como:

$$\phi = \frac{U - E_{A,r} - \varphi}{U - E_{A,r} + E_{C,r}} \quad (4.11)$$

ya que entonces las condiciones de frontera tienen la forma  $\varphi_{s,A} = 0$  (en la superficie anódica), y  $\varphi_{s,C} = 1$  (en la superficie catódica). De este modo, los resultados obtenidos no dependen de los valores actuales del potencial de los electrodos,  $E_{A,r}$  y  $E_{C,r}$ . Es decir, con la adimensionalización se logra cierto grado de universalidad.

El significado físico de la distribución primaria de densidad de corriente es la que corresponde a las densidades de corriente límite, que podrían ser alcanzadas en un caso ideal en la ausencia de polarización de los electrodos. El electrolizador es en este caso utilizado a su máximo, El voltaje terminal a una corriente total dada sería mínimo o, en otras palabras, la corriente total a un voltaje terminal dado sería máxima. Sin embargo, la distribución de corriente es menos uniforme que en el caso en que los electrodos están polarizados.

Los cálculos de la distribución de corriente para este caso son significativos siempre que la caída de potencial en el electrolito,  $|j| | \rho_E$ , sea mucho más alta que el sobrepotencial de polarización de los electrodos,  $|\eta_A + \eta_C|$ . Esta condición es frecuentemente satisfecha, por ejemplo: en el maquinado electroquímico, en algunos tipos de protección anticorrosiva electroquímica, y hasta cierta extensión en ciertos casos especiales de electrodeposición.

En vista de que las condiciones de frontera son muy simples, cuando los electrodos cumplen con configuraciones geométricas relativamente sencillas, la ecuación diferencial de Laplace puede ser resuelta por métodos analíticos clásicos para problemas con valores a la frontera, como el desarrollo en series de Fourier, o el uso de funciones de Bessel en el caso de coordenadas cilíndricas. Aunque también se pueden emplear técnicas matemáticas algo sofisticadas, como por ejemplo, la de mapeo conformacional.

Un problema clásico para el flujo a través de un electrolizador fue resuelto por Wagner. El electrolito fluye rápidamente a través de un canal (figura 6.1), una mitad del cual esta constituida por paredes aislantes y la otra mitad por electrodos no polarizables. La densidad de corriente entre los electrodos a una gran distancia desde el origen ( $x \rightarrow \infty$ ) es denotada como  $j$ . La distribución de las densidades de corriente (las cuales son las mismas en ambos electrodos),  $j_n(x)$  está dada por:

$$\frac{j_n(x)}{j} = \left(1 - e^{-2\pi x/d}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.1.1)$$

El significado de este resultado puede ser interpretado físicamente en términos de que el campo eléctrico entre los electrodos es prácticamente homogéneo para  $x > d$ . La dependencia de la densidad de corriente con la distancia para  $x/d$  cercano a cero puede ser derivada por expansión en serie de Taylor de la función exponencial de la ecuación (6.1.1) y considerando solamente los primeros dos términos.

$$\frac{j_n(x)}{j} = \left(\frac{2\pi x}{d}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.1.2)$$

Se puede ver que existe una singularidad en  $x=0$ , si bien esto es físicamente imposible debido a la polarización inevitable de los electrodos a grandes densidades de corriente.

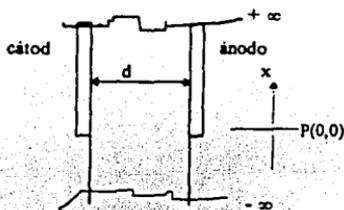
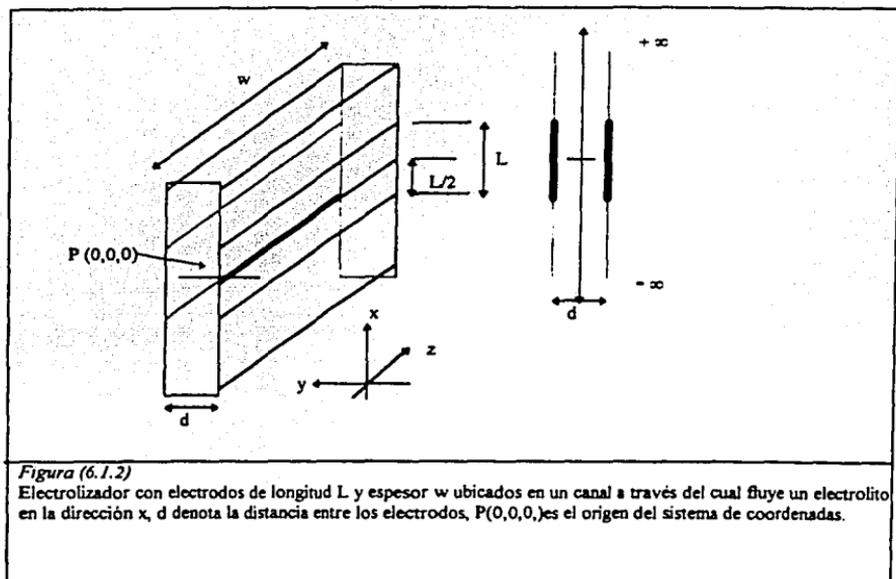


Figura 6.1.1.

Sección transversal de un canal bidimensional. Para  $x \geq 0$ , las paredes están formadas por los electrodos, mientras que para  $x < 0$  son de un material aislante.  $P(0,0)$  es el origen de coordenadas, y  $d$  es la distancia entre los electrodos.

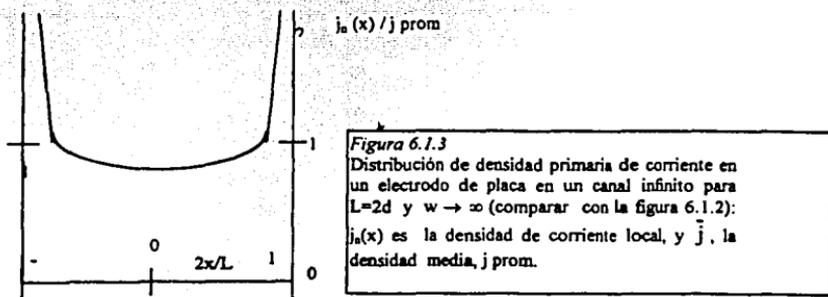
Un caso similar fue tratado por Newman, quien consideró un electrolizador con electrodos de longitud,  $L$  y separación  $d$ , localizados en un canal de longitud infinita con paredes aislantes (figura 6.1.2).



El cociente entre la densidad de corriente local y la densidad de corriente promedio,  $j_a(x)/j$ , en este caso está dado por:

$$\frac{j_n(x)}{j} = \frac{k_1 \cosh k_1}{K(m)} \left( \sinh^2 k_1 - \sinh^2 \frac{2xk_1}{L} \right)^{1/2} \quad (6.1.3)$$

Una representación gráfica de esta fórmula se muestra en la figura (6.1.3) para un caso especial,  $L=2d$ . El significado de los símbolos es:  $k_1 = \pi L/2d$ ,  $m = \tanh k_1$  y  $K(m)$  es la integral elíptica completa de primera clase, cuyos valores se encuentran tabulados.



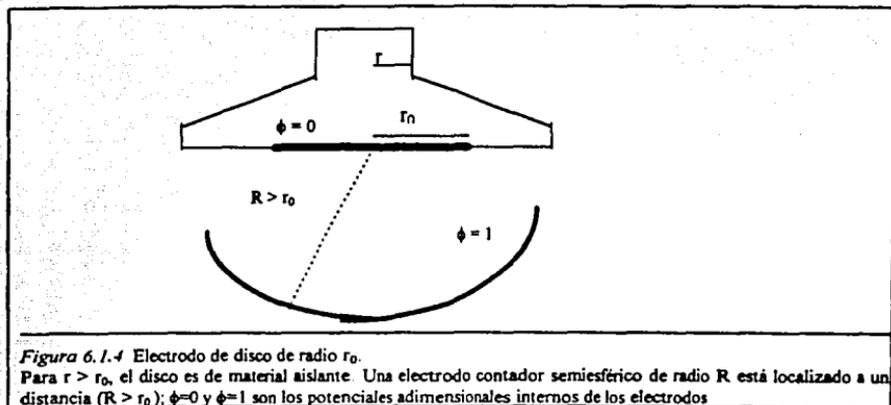
Podemos encontrar los valores de la densidad de corriente para  $x \rightarrow L/2$  usando un método similar de desarrollo en serie de Taylor al del caso precedente.

$$\frac{j_n(y)}{j} = \frac{(k_1 \cosh k_1)^2}{K(m) \left( \frac{4y}{L} \right)^{1/2}} \quad (6.1.4)$$

En esta ecuación se ha establecido por conveniencia  $y = L/2 - x$ . La fórmula (6.1.4) es aplicable cuando  $y$  tiende a cero.

El caso de un electrodo en forma de disco circular montado sobre una pared aislante (figura 6.4), frente a un electrodo contador en forma de un gran hemisferio, fue tratado por Newman. La solución de la ecuación de Laplace conduce a la siguiente distribución de las densidades de corriente locales:

$$\frac{j_n(r)}{j} = 0.5 \left( 1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right)^{1/2} \quad (6.1.5)$$



Con la finalidad de obtener una fórmula límite para  $r \rightarrow r_0$ , se establece  $y = r_0 - r$  y se realiza un desarrollo en serie para  $y \rightarrow 0$  con el siguiente resultado:

$$\frac{j_n(y)}{j} = 0.5 \left( \frac{r_0}{2y} \right)^{1/2} \quad (6.1.6)$$

Las ecuaciones anteriores conducen a la siguiente conclusión: En los límites del electrodo, la densidad de corriente local se incrementa hasta infinito. Este fenómeno es típico en casos en que el electrodo está contenido en un plano seminfinito; si estuviera limitado por

una lámina aislante en ángulo recto, la densidad de corriente en la esquina, sería finita, y si la lámina aislante está en un ángulo agudo respecto al electrodo, la densidad de corriente en la esquina será cero. (figura 6.1.5).

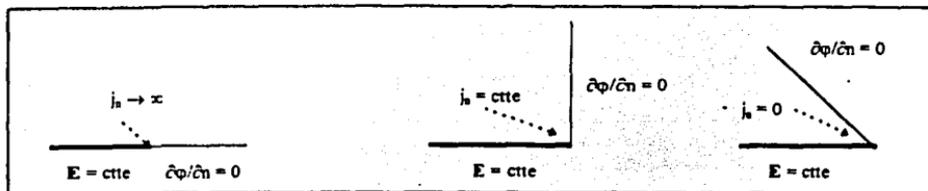


Figura 6.1.5

Dependencia de la densidad de corriente en el borde del electrodo respecto al ángulo entre un electrodo no polarizable y una pared aislante,  $j_n$  denota la densidad de corriente,  $\phi$  el potencial de electrodo,  $\frac{\partial\phi}{\partial n}$  es la componente normal del campo eléctrico en el electrolito. ( $E = -\nabla\phi$ )

Una expresión para el voltaje terminal del electrolizador mostrado esquemáticamente en la figura 6.1.2, puede ser derivada como sigue: El balance de voltaje para un línea de corriente arbitraria se obtiene a partir de la ecuación (4.4) para el caso de polarización electrodo despreciable.

$$U = E_{A,r} - E_{C,r} + j_n l \rho_E \quad (6.1.7)$$

donde,  $l$  es la longitud de la línea de corriente en cuyos extremos la densidad de corriente es  $j_n$ . Debido a que  $x=0$  es el punto de simetría de la distribución de corriente, es evidente que la longitud de la línea de corriente que pasa a través este punto es igual a  $d$ ; consecuentemente conocemos  $j_n$  para  $x=0$  a partir de la ecuación (6.1.3). Por lo tanto, el valor buscado de  $U$  está, dado por:

$$U = E_{A,r} - E_{C,r} + \frac{k_1 d j \rho_E}{\tanh k_1 K(\tanh k_1)} \quad (6.1.8)$$

Este método de cálculo del voltaje total por integración a lo largo de una línea de corriente adecuada se usa con frecuencia.

La característica esencial de las ecuaciones (6.1.1), (6.1.3) y (6.1.5) es que ellas toman en cuenta solamente los parámetros geométricos del sistema. Por lo tanto, la distribución primaria de las densidades de corriente, depende solamente de la geometría del de los electrodos y no de la conductividad electrolítica. El incremento ilimitado de la densidad de corriente en el borde es una circunstancia importante en los cálculos numéricos de la distribución de densidad de corriente, por ejemplo, vía método de diferencias finitas. En este caso, la densidad de corriente calculada en el borde del electrodo es finita sin importar el

carácter del método usado. El cálculo de la densidad de corriente  $j_n(x_1)$  en un punto  $x_1$  cuya distancia desde la esquina es  $\Delta x$  puede ser tomado como aproximadamente correcto. Asumiendo que  $x=0$  corresponde a la esquina del electrodo, podemos, en el intervalo de  $x=0$  a  $x=x_1$ , usar la relación: (comparar con las ecuaciones (6.1.2), (6.1.4), y (6.1.6)):

$$j_n(x) = \frac{j_k}{\sqrt{x}} \quad (6.1.9)$$

la cual aplica a todas las geometrías en que  $j_n(x)$  tiende a infinito cuando  $x$  se aproxima a cero. El valor de  $k$  se encuentra a partir de la densidad de corriente en el punto  $x_1$ , como:

$$k = \frac{j_n(x_1)\sqrt{x_1}}{j} \quad (6.1.10)$$

El procedimiento descrito da valores razonables de  $j_n(x)$  para  $x \rightarrow 0$  y substancialmente mejora la exactitud de los cálculos numéricos considerados.

Debido a que los métodos matemáticos que conducen a una solución analítica son usualmente no aplicables en casos más complicados, la única posibilidad remanente es utilizar algún método numérico. En este trabajo de tesis profesional mostraremos varios métodos de solución de la ecuación de Laplace para el potencial eléctrico. Desarrollaremos la solución analítica por series de Fourier, así como una serie de soluciones aproximadas basadas en métodos variacionales y residuos ponderados por minimización del cuadrado del error de funciones de aproximación. Y, finalmente, construiremos un algoritmo de cómputo basado en el método de elementos finitos variacionales, que sea suficientemente versátil en el manejo de diferentes geometrías y condiciones de frontera.

## 7. MODELOS ANALÍTICOS PARA LA DISTRIBUCIÓN DE POTENCIAL ELÉCTRICO EN PROCESOS ELECTROLÍTICOS CONTROLADOS POR TRANSFERENCIA DE CARGA.

Los procesos electrolíticos controlados por transferencia de carga en soluciones electrolíticas diluidas homogéneas son caracterizados por la ecuación de Laplace. En este capítulo resolveremos dicho modelo matemático bajo diferentes geometrías para tener un punto de comparación de los métodos de elementos finitos.

### 7.1. Solución Analítica de la Ecuación de Laplace Unidimensional en Coordenadas Cilíndricas.

Para un par de electrodos cilíndricos concéntricos con potenciales adimensionales anódico y catódico homogéneos, de valores 1 y cero respectivamente, la ecuación diferencial de Laplace es:

$$\frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} + \frac{d^2\phi}{dr^2} = 0$$

realizando el cambio de variable:

$$y = \frac{d}{dr} \phi$$

se obtiene la siguiente ecuación diferencial de variables separables:

$$\frac{1}{r} y + \frac{d}{dr} y = 0$$

cuya solución es:  $\ln y = -\ln r + \ln c_1$

$$y = -\frac{c_1}{r}$$

retrosustituyendo, llegamos a la siguiente ecuación diferencial ordinaria

$$d\phi = -\frac{c_1}{r} dr,$$

por lo tanto:

$$\phi = \frac{c_1}{r^2} + c_2$$

sustituyendo las condiciones de frontera

$$\phi = 0 \quad \text{en } r = r_0$$

$$\phi = 1 \quad \text{en } r = r_1$$

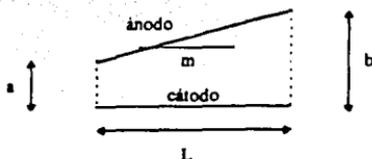
obtenemos la siguiente solución particular:

$$\phi = \frac{r_1^2 r_0^2}{r^2 (r_0^2 - r_1^2)} + \frac{r_1^2}{r_1^2 - r_0^2}$$

La gráfica de esta función se encuentra reportada en el capítulo 11, comparándola con las predicciones del método de elementos finitos.

## 7. 2. Solución Analítica De La Ecuación De Laplace Bidimensional

Consideremos un par de electrodos planos colocados uno frente al otro.



el ánodo se encuentra inclinado respecto al cátodo, la pendiente es  $m$ .  $a$  es la separación en el borde izquierdo imaginario, mientras que  $b$  lo es en el lado derecho. La región de interés es, pues, trapezoidal.

La ecuación diferencial para la distribución de potencial eléctrico en la solución es:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = 0$$

Se propone una solución tipo producto de dos funciones unidependientes, una función  $X(\chi)$  que depende exclusivamente de la variable  $x$ , multiplicada por una segunda función  $Y(\epsilonpsilon)$  que solo depende de  $y$ :

$$\phi = X(x)Y(y)$$

Entonces las derivadas parciales son:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = Y \frac{d^2}{dx^2} X$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = X \frac{d^2}{dy^2} Y$$

Sustituyendo:

$$Y \frac{d^2 X}{dx^2} + X \frac{d^2 Y}{dy^2} = 0$$

Dividiendo entre  $XY$ , para separar variables:

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -\lambda^2$$

Se tienen dos ecuaciones diferenciales ordinarias de segundo orden:

$$\frac{d^2 X}{dx^2} + \lambda^2 X = 0$$

$$(D^2 + \lambda^2)X = 0$$

cuya solución general es:

$$X = C_1 \cos \lambda x + C_2 \sin \lambda x$$

Las condiciones de frontera establecen que el potencial adimensional en el cátodo es igual a cero, mientras que el potencial anódico adimensional es igual a 1. Además el gradiente de potencial en los bordes imaginarios derecho e izquierdo es igual a cero. Matemáticamente:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad \text{en } x = 0 \quad \forall y$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = 0 \quad \text{en } x = L \quad \forall y$$

$$\frac{d^2 Y}{dy^2} = \lambda Y$$

$$(D^2 - \lambda^2)Y = 0$$

cuya solución general es:

$$Y = C_3 \cosh \lambda y + C_4 \sinh \lambda y$$

$$\phi = 0 \quad \text{en } y = 0 \quad \forall x$$

$$\phi = 0 \quad \text{en } y = mx + a \quad \forall x$$

Primero trabajemos con las condiciones límite en x:

Derivando la función chi con respecto a x, obtenemos:

$$\frac{dX}{dx} = -C_1 \lambda \sin \lambda x + C_2 \lambda \cos \lambda x$$

Al sustituir la primera condición límite tenemos:  $0 = -C_1 \sin(0) + C_2 \cos(0)$ .

Por lo tanto  $C_2 = 0$

Los eigenvalores de lambda pueden evaluarse al sustituir la segunda condición de frontera, de la siguiente forma:

$$\frac{dX}{dx} = 0 = -C_1 \lambda \sin \lambda L \quad , \quad \text{de donde } \sin \lambda L = 0,$$

por lo que lambda toma los valores propios:  $\lambda = n\pi / L$

Consecuentemente:  $X = C_1 \cos (n\pi x / L)$ .

Ahora consideremos las condiciones límite en y:

Al sustituir la primera de las 2 condiciones de frontera en y, tenemos:

$$0 = C_3 \cosh(0) + C_4 \sinh(0) \quad , \quad \text{por lo tanto } C_3 = 0$$

Y, entonces:

$$Y = C_4 \sinh (n\pi y / L).$$

Recordando que la solución de la ecuación diferencial es el producto XY, tendremos:

$\phi = XY = C_n \cos(n\pi x/L) \sinh(n\pi y/L) = 1$ , en  $y = mx + a$ , para toda  $x$ .

donde  $C_n$  es el producto de la multiplicación de las constantes  $C_1$  y  $C_4$ . Para evaluar  $C_n$ , se hace uso de la última condición límite. Como esta condición es válida en todo el intervalo de  $x$ , y la función que se busca debe ser continua, es necesario proceder mediante una integración en toda  $x$ , además, del universo de funciones, debemos eliminar aquellas cuya componente en dirección de la solución de la ecuación diferencial sea cero, es decir, debemos eliminar las funciones ortogonales, quedándonos con las no ortogonales, así que es necesario multiplicar ambos lados de la ecuación anterior por un factor adecuado que permita eliminar las componentes ortogonales. Al efectuar el producto punto de la ecuación anterior por el factor  $\cos(n\pi x/L) \sinh(n\pi y/L)$ , obtenemos:

$$[1 = C_n \cos(n\pi x/L) \sinh(n\pi y/L)] \cdot \cos(n\pi x/L) \sinh(n\pi y/L)$$

Entonces:

$$\int_0^L \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \sinh\left[\frac{n\pi}{L}(mx+a)\right] dx = C_n \int_0^L \cos^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \sinh^2\left[\frac{n\pi}{L}(mx+a)\right] dx$$

La integral del lado izquierdo se resuelve por partes, quedando:

$$\int_0^L \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \sinh\left[\frac{n\pi}{L}(mx+a)\right] dx = \frac{mL}{n\pi(m^2+1)} \left\{ (-1)^n \cosh\left[\frac{n\pi}{L}(mL+a)\right] - \cosh\left(\frac{n\pi}{L}a\right) \right\}$$

Después de llevar a cabo un par de sustituciones trigonométricas para el  $\cos^2$  y para el  $\sinh^2$ , la suma diferencial del lado derecho, al ser integrada por partes, queda:

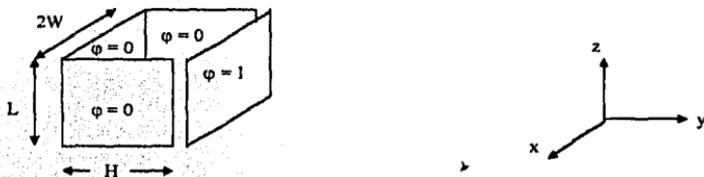
$$\int_0^L \cos^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \sinh^2\left[\frac{n\pi}{L}(mx+a)\right] dx = \frac{L}{8n\pi m} \left( \frac{1+2m^2}{1+m^2} \right) \left\{ \sinh\left[\frac{2n\pi}{L}(mL+a)\right] - \sinh\frac{2n\pi}{L}a \right\} - \frac{L}{4}$$

Finalmente, el potencial eléctrico en la solución electrolítica es:

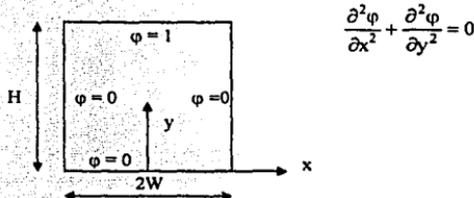
$$\phi = \frac{8m^2}{(2m^2+1)} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^n \cosh\left[\frac{n\pi}{L}(mL+a)\right] - \cosh\left(\frac{n\pi}{L}a\right)}{\sinh\left[\frac{2n\pi}{L}(mL+a)\right] - \sinh\left(\frac{2n\pi}{L}a\right) - \frac{2n\pi m}{2m^2+1}} \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \sinh\left(\frac{n\pi y}{L}\right) \right\}$$

### 7.3. Solución Analítica para la Distribución de Potencial Eléctrico entre dos Electrodo Cuadrangulares.

Con la finalidad de determinar la exactitud del método de elementos finitos en la solución de la ecuación de Laplace bidimensional, determinaremos la distribución del potencial eléctrico en el espacio comprendido entre dos electrodos que forman un arreglo cuadrangular como el que se muestra en la siguiente figura:



De acuerdo a la ley de Gauss, las líneas de campo eléctrico quedan encerradas en el espacio comprendido entre las dos placas. El potencial variará con las coordenadas  $x$  e  $y$ , pero en la dirección  $z$  se mantendrá constante debido a la invariabilidad de las condiciones de frontera en planos verticales. Uno de esos planos representa la forma en que se simplifica la ecuación de Laplace para esta conformación geométrica de los electrodos y sus condiciones de frontera.



Las condiciones de frontera están claramente definidas según el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\begin{aligned} \phi = \phi_{\text{catódico}} = 0 & \quad \text{en } x = \pm W & \quad \forall y \\ \phi = \phi_{\text{catódico}} = 0 & \quad \text{en } y = 0 & \quad \forall x \\ \phi = \phi_{\text{anódico}} = 1 & \quad \text{en } y = H & \quad \forall x \end{aligned}$$

Resolveremos la ecuación de Laplace por el método de separación de variables que nos permitirá convertir esta ecuación diferencial parcial en un conjunto de dos ecuaciones diferenciales ordinarias, y utilizaremos series de Fourier para la integración ulterior.

Antes de llevar a cabo la integración es conveniente adimensionalizar la ecuación diferencial. Trabajando con variables adimensionales el resultado tendrá cierto grado de universalidad. Será aplicable a cualquier escala y además permitirá manejar más fácilmente las condiciones de frontera.

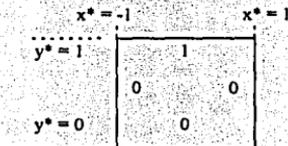
Definiendo el potencial eléctrico adimensional como :

$$\varphi^* = (\varphi - \varphi_{\text{catódico}}) / (\varphi_{\text{anódico}} - \varphi_{\text{catódico}})$$

y a las coordenadas adimensionales como :

$$x^* = x / W ; y^* = y / H$$

Las condiciones de frontera adimensionales son:



Obsérvese que :

$$\partial x^* = \partial x / W ; \partial x^{*2} = \partial x^2 / W^2$$

$$\partial y^* = \partial y / W ; \partial y^{*2} = \partial y^2 / W^2$$

$$\partial v^* = \partial v / v_p ; \partial^2 v^* = \partial^2 v / v_p$$

Por lo que la ecuación diferencial adimensionalizada es:

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial x^{*2}} \varphi^* + \left( \frac{W}{H} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial y^{*2}} \varphi^* \right] = 0$$

Suponemos que el potencial eléctrico  $\varphi^*$ , dependiente de las coordenadas  $x^*$ ,  $y^*$ , puede ser escrita como el producto de dos funciones: Chi, X, que depende solo de  $x^*$ , e Ipsilon, Y, dependiente exclusivamente de  $y^*$ .

$$\varphi^* = XY.$$

Derivando con respecto a  $x^*$  se tiene:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^{*2}} \varphi^* = \frac{\partial^2}{\partial x^{*2}} (XY) = Y \frac{d^2}{dx^{*2}} X, \text{ nótese el cambio de derivadas parciales por ordinarias.}$$

Mientras que al derivar con respecto a  $y^*$ :

$$\frac{\partial^2}{\partial y^{*2}} \varphi^* = \frac{\partial^2}{\partial y^{*2}} (XY) = X \frac{d^2}{dy^{*2}} Y$$

Sustituyendo las segundas derivadas con respecto a  $x^*$  e  $y^*$  en la ecuación de Laplace, se obtiene la siguiente ecuación diferencial ordinaria :

$$Y \frac{d^2}{dx^{*2}} X + \left(\frac{W}{H}\right)^2 X \frac{d^2}{dy^{*2}} Y = 0$$

Multiplicando esta ecuación por  $(1/XY)$ , y reordenando para separar funciones, dejando todo lo que dependa de  $x^*$  en un solo término, y lo que dependa de  $y^*$  agrupado por separado, se obtiene:

$$\frac{1}{X} \frac{d^2}{dx^{*2}} X = -\left(\frac{W}{H}\right)^2 \frac{1}{Y} \frac{d^2}{dy^{*2}} Y$$

Para que la igualdad persista, es requisito indispensable que ambos lados de la ecuación sean iguales a una constante, es decir, no es posible que el lado izquierdo sea igual a una función de  $x^*$ , y se pretenda igualar al lado derecho si este último fuese una función de  $y^*$ . Llamaremos  $-\lambda^2$  a la constante.

Entonces se obtienen dos ecuaciones diferenciales ordinarias de fácil integración:

$$\frac{d^2}{dx^{*2}} X = -\lambda^2 X \qquad \frac{d^2}{dy^{*2}} Y = \left(\frac{H}{W}\right)^2 \lambda^2 Y$$

Cuyas soluciones generales son:

$$X = c_1 \cos(\lambda x^*) + c_2 \sin(\lambda x^*)$$

$$Y = c_3 \cosh\left(\frac{H}{W} \lambda y^*\right) + c_4 \sinh\left(\frac{H}{W} \lambda y^*\right)$$

Las funciones  $X$  y  $Y$  están constituidas por una parte simétrica (las funciones cosenoidales natural e hipérbolica) y otra antisimétrica (correspondientes a las funciones senoideas).

Al introducir las condiciones de frontera para  $x^*$ , se observa que debido a la simetría de la distribución del potencial eléctrico respecto al eje  $y^*$ , la contribución antisimétrica a  $X$  se anula ( $c_2 = 0$ ); y que para  $x^* = \pm 1$   $v^* = 0$ , es decir  $X=0$ , entonces:

$$X = c_2 \cos(\lambda) = 0$$

Como  $c_2$  no puede ser cero ( $XY$  sería cero y no habría movimiento),  $\cos \lambda = 0$ . De esta expresión matemática es factible determinar los valores que puede tomar  $\lambda$  (eigenvalores de  $\lambda$ ). Ellos son:

$$\lambda = \pm (1/2, 3/2, 5/2, 7/2, \dots) \pi = \pm [(2n+1)/2] \pi, \text{ con } n = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$$

consecuentemente:

$$X = c_2 \cos [(2n+1)/2] \pi x^*$$

Ahora tomaremos en cuenta las condiciones de frontera en dirección  $y^*$  para evaluar las constantes de integración  $c_3$  y  $c_4$ :

condición límite 3:  $\varphi^* = 0$  en  $y^* = 0$ , por lo tanto:  $Y = 0$

$$0 = c_3 \cosh(0) + c_4 \sinh(0) \quad \Rightarrow \quad c_3 = 0$$

$$\text{Por lo tanto, } Y = c_4 \sinh\left(\frac{H}{W} \lambda y^*\right)$$

Y la solución para  $\varphi^*$  es :

$$\varphi^* = XY = c_2 c_4 \cos \left( \left[ \frac{(2n+1)}{2} \right] \pi x^* \right) \sinh \left( \left[ \frac{H}{W} \right] \left[ \frac{(2n+1)}{2} \right] \pi y^* \right)$$

$$\varphi^* = c_n \cos \left( \left[ \frac{(2n+1)}{2} \right] \pi x^* \right) \sinh \left( \left[ \frac{H}{W} \right] \left[ \frac{(2n+1)}{2} \right] \pi y^* \right)$$

En esta expresión matemática aparece el término  $c_n$ , que corresponde a una serie de valores que puede tomar la constante de integración única. La determinación de las constantes de integración  $c_n$  se realiza introduciendo la cuarta condición de frontera:

$$\text{condición límite 4: } \varphi^* = 1 \text{ en } y^* = 1 \quad \forall x^*$$

$$1 = c_n \cos \left( \left[ \frac{(2n+1)}{2} \right] \pi x^* \right) \sinh \left( \left[ \frac{H}{W} \right] \left[ \frac{(2n+1)}{2} \right] \pi \right) \quad \forall x^*$$

Como esta condición es válida para todo valor de  $x^*$  en el intervalo de  $-1 \leq x^* \leq 1$ , la evaluación de las constantes  $c_n$  debe tomar en cuenta la contribución cosenoidal en todo el intervalo de  $x^*$ , esto se logra realizando la suma infinitesimal de dichas contribuciones. Dentro del universo de funciones que permiten obtener la solución general, aquellas que son ortogonales con la función coseno, no entran en la solución, en tanto que aquellas que no son ortogonales, conforman la solución particular del problema. Para tomar en cuenta todas las funciones que conforman la solución tomaremos el producto punto de la ecuación anterior con el coseno del argumento :

$$[ 1 = c_n \cos \left( \left[ \frac{(2n+1)}{2} \right] \pi x^* \right) \sinh \left( \left[ \frac{H}{W} \right] \left[ \frac{(2n+1)}{2} \right] \pi \right) ] \cdot \cos \left( \left[ \frac{(2m+1)}{2} \right] \pi x^* \right)$$

$$\text{haciendo : } b_n = c_n \sinh \left( \left[ \frac{H}{W} \right] \left[ \frac{(2n+1)}{2} \right] \pi \right)$$

$$\int_{-1}^1 \cos \left( \left[ \frac{(2m+1)}{2} \right] \pi x^* \right) dx^* = b_n \int_{-1}^1 \cos \left( \left[ \frac{(2m+1)}{2} \right] \pi x^* \right) \cos \left( \left[ \frac{(2n+1)}{2} \right] \pi x^* \right) dx^*$$

La integral del lado derecho se hace cero cuando  $n \neq m$ , ya que entonces se tienen funciones ortogonales, y es igual a cero si  $n=m$  (funciones no ortogonales), entonces:

$$\int_{-1}^1 \cos \left( \left[ \frac{(2m+1)}{2} \right] \pi x^* \right) dx^* = b_n \int_{-1}^1 \cos^2 \left( \left[ \frac{(2m+1)}{2} \right] \pi x^* \right) dx^*$$

Integrando:

$$\frac{2}{(2n+1)\pi} \sin^2 \left( \frac{(2n+1)}{2} \pi x^* \right) \Big|_{-1}^1 = c_n \sinh \left( \frac{H}{W} \lambda \right) \int_{-1}^1 \left[ \frac{1}{4} \cos(2n+1)\pi x^* + \frac{1}{2} \right] dx^*$$

al evaluar los límites de integración:

$$\frac{2}{(2n+1)\pi} (-1)^n (2) = c_n \sinh \left( \frac{H}{W} \lambda \right) (-1)^n$$

Por lo tanto :

$$c_n = \frac{4(-1)^{n+1}}{(2n+1)\pi \sinh\left(\frac{H}{W} \frac{2n+1}{2} \pi\right)}$$

El potencial adimensional queda dado por:

$$\varphi^* = \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{(2n+1) \sinh\left(\frac{H}{W} \frac{2n+1}{2} \pi\right)} \cos\left(\frac{2n+1}{2} \pi x^*\right) \sinh\left(\frac{2n+1}{2} \pi y^* \frac{H}{W}\right)$$

Sustituyendo las variables adimensionales :

$$\varphi = \frac{4V_p}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{(2n+1) \sinh\left(\frac{H}{W} \frac{2n+1}{2} \pi\right)} \cos\left(\frac{2n+1}{2} \pi \frac{x}{W}\right) \sinh\left(\frac{2n+1}{2} \pi \frac{y}{W}\right)$$

El resultado es una serie infinita. Al momento de evaluar el potencial eléctrico adimensional local en cualquier punto de coordenadas (x,y), mientras mayor sea n, es decir, mientras mayor sea el número de términos considerados en la sumatoria, más exacto será el resultado.

Si en lugar de seleccionar el origen del sistema de coordenadas en la placa central de las tres que conforman el cátodo, se hubiese seleccionado la esquina inferior izquierda de ella, la ecuación que describiría la distribución del potencial sería:

$$\varphi = \frac{4}{\pi} \sum_{1,3,5,7,\dots}^{\infty} \left[ \frac{1}{n \sinh\left(\frac{H}{W} n\pi\right)} \cos\left(n\pi \frac{x}{W}\right) \sinh\left(n\pi \frac{y}{W}\right) \right]$$

Nótese que en esta última expresión matemática ha desaparecido la parte simétrica y ha sido sustituida por una parte antisimétrica, la función sinoidal, lo cual no es sorprendente, y está relacionado con la ubicación del origen del sistema de coordenadas. Cualquiera de las dos últimas ecuaciones es útil para determinar el potencial eléctrico en los puntos comprendidos entre ánodo y cátodo. El programa que se presenta en el capítulo 10 permite llevar a cabo el cálculo haciendo uso de la segunda formulación.

## 8. ELEMENTOS FINITOS

### 8.1. INTRODUCCIÓN

Los fenómenos que ocurren en la naturaleza son de tal complejidad que resulta difícil para la mente humana captarlos como una sola operación global. Por ello, una forma natural de proceder de ingenieros, científicos, e incluso economistas, consiste en separar los sistemas en sus componentes individuales o "elementos", cuyo comportamiento pueda conocerse sin dificultad, y a continuación reconstruir el sistema original para estudiarlo a partir de dichos componentes.

En muchos casos se obtiene un modelo matemático adecuado utilizando un número finito de componentes bien definidos, a tales modelos se les denomina discretos. En otras situaciones la subdivisión prosigue indefinidamente y el problema solo se puede definir haciendo uso de la ficción matemática conocida como infinitésimo. Ello nos conduce a ecuaciones diferenciales o expresiones equivalentes con un número infinito de elementos implicados.

A mediados del siglo XVII, el científico británico Isaac Newton y el matemático alemán Leipzig, establecieron los fundamentos del cálculo diferencial e integral, que ha sido desde entonces la herramienta matemática más utilizada en la construcción de modelos cuantitativos que permiten predecir la evolución de los procesos físicos que ocurren en nuestro alrededor. El cálculo diferencial e integral hace uso de la hipótesis de continuidad del universo.

La mayoría de los modelos matemáticos que encontramos en el ámbito de la ingeniería corresponden a ecuaciones diferenciales (ordinarias, parciales en espacio y tiempo, sistemas de ecuaciones diferenciales acopladas, lineales o no lineales, etc.). En realidad son muy pocos los modelos basados en la propiedad de materia discreta con aplicación en ingeniería. Sin embargo, muy frecuentemente el proceso de integración resulta complicado. En ocasiones la complicación resulta de la no linealidad de la ecuación diferencial o del conjunto de ecuaciones diferenciales, y en otros casos, de la diversidad y complejidad de las condiciones de frontera. Las técnicas analíticas disponibles suelen limitar las posibilidades de resolución a casos extremadamente simplificados, y es necesario proceder mediante métodos numéricos en los otros casos.

Para resolver problemas continuos reales, ingenieros y matemáticos han ido proponiendo a través de los años, diversos métodos de discretización. La aplicación de estos métodos hace necesario efectuar alguna aproximación de tal manera que quepa esperar que la misma se acerque, tan estrechamente como se quiera, a la solución continua verdadera a medida que crezca el número de segmentos discretos.

El método de los elementos finitos permite encontrar la solución de ecuaciones diferenciales con valores a la frontera mediante la discretización del dominio de la solución en

segmentos finitos y la utilización de funciones de aproximación a la solución de la ecuación diferencial, imponiendo condiciones de continuidad de dicha función en las fronteras entre elementos vecinos.

La idea fundamental del método de los elementos finitos es el reemplazo de funciones continuas (la variable dependiente de una ecuación diferencial) por funciones de aproximación por segmentos, comúnmente de naturaleza polinomial, y la subsecuente optimización de los parámetros de dicha función de aproximación para minimizar el error respecto a la solución exacta de la ecuación diferencial con sus condiciones de frontera.

## 8.1. NOTAS HISTÓRICAS

A pesar de que el método de elementos finitos es relativamente reciente, la idea de aproximación por segmentos es antigua. Los geómetras griegos utilizaron "elementos finitos" para la determinación del valor de  $\pi$ . Ellos dibujaban un círculo con polígonos adscritos y circunscritos. El promedio del perímetro de cada pareja de polígonos correspondían a aproximaciones por elementos finitos al perímetro de la circunferencia. De esta forma fueron capaces de obtener valores para  $\pi$  cada vez más exactos a medida que se consideraban polígonos de mayor número de lados. Arquímedes utilizó estas ideas para determinar las áreas de figuras planas y volúmenes de sólidos, a pesar de que, por supuesto, él no manejaba un concepto preciso de procedimiento límite. En sí fue solamente este hecho lo que impidió el descubrimiento del cálculo diferencial e integral en la cultura helénica unos 2000 años antes de Newton y Leipzig. El punto curioso aquí es que la mayoría de los problemas de matemáticas aplicadas son formulados en términos de ecuaciones diferenciales y la solución por elementos finitos de tales ecuaciones, utiliza ideas mucho más antiguas que las que se usan para formular dichos modelos.

El uso moderno de los elementos finitos realmente empezó en el campo de la ingeniería estructural. Probablemente los primeros intentos fueron hechos por Hrennikoff (1941) y McHenry (1943) quienes desarrollaron analogías entre elementos discretos reales (barras y vigas) y las correspondientes porciones de un sólido continuo. Estos métodos pertenecen a una clase de técnicas semianalíticas que se usaron en los años 40's para diseño estructural de aeronaves. Con el desarrollo de naves aéreas de velocidad relativamente alta, como el avión Jet, su método resultó ser inadecuado y se inició la búsqueda de una mejor técnica para una aproximación más confiable. Una aproximación directa basada en el principio de trabajo virtual, fue propuesta por Argyris (Argyris y Kelsey, 1960), y en una de documentos, él y sus colegas desarrollaron un algoritmo para resolver problemas muy complejos usando técnicas computacionales. Aproximadamente en esa misma época, Turner (1956) presentó el elemento de matrices de rigidez, basado en consideraciones de desplazamiento para un elemento triangular, junto con el método de rigidez global para ensamblar los elementos.

El término "Elemento Finito" fue introducido por Clough (1960) en un documento que describe las aplicaciones en el campo de la elasticidad plana.

Los ingenieros habían catalogado al método de los elementos finitos como una técnica práctica para resolver problemas de elasticidad, y aunque no se habían desarrollado sus bases matemáticas rigurosamente, en pocos años el mundo científico fue testigo de la expansión del método para resolver una gran variedad de problemas estructurales.

La resolución de problemas tridimensionales requirió solamente de extensiones "simples" de la teoría básica bidimensional (Argyris, 1964). El problema obvio a considerar después de los problemas planos era el de la placa doblada; fue ahí donde los investigadores encontraron las primeras dificultades serias y los primeros intentos no fueron por nada satisfactorios. Fue hasta algunos años después en que los problemas de compatibilidad de las geometrías plana y curva fueron parcialmente resueltos (Bazely y colaboradores, 1965).

Un campo de aplicación de los elementos planos bidimensionales era el de la modelación de corazas delgadas. Clough y Johnson (1968) lograron algunos éxitos en esta área. Sin embargo, la representación de una pequeña coraza delgada mediante una superficie poliédrica compuesta por placas planas puede provocar serios problemas cuando la curvatura de la coraza es muy pronunciada y pronto llega a quedar claro que era necesario el desarrollo de elementos curvos.

Los elementos finitos planos bidimensionales presentan ciertas dificultades para los investigadores, pero ellas son pequeñas comparadas con los problemas asociados con elementos curvos. Los primeros elementos curvos reales desarrollados fueron elementos axisimétricos (Grafton y Strome, 1963), y a ellos les siguió una secuencia completa de elementos cilíndricos, elípticos, parabólicos, y otras geometrías curvas (Gallagher, 1969). Tales elementos están aún siendo desarrollados y probablemente aún sea correcto decir que esta es la única área del análisis lineal en la que aún hay mucho por hacerse en el contexto de los elementos finitos.

Los investigadores de los años 60's pronto fijaron su atención a la solución de problemas no lineales. Turner (1960) mostró como usar una técnica incremental para resolver problemas no lineales. Es decir, problemas en los cuales la deformación permanece pequeña pero los desplazamientos son grandes. El análisis de la estabilidad también cae dentro de esta categoría y fue abordado por Martin et al en 1965. Los problemas de plasticidad, que involucran el comportamiento no lineal de algunos materiales (sólidos no Hookianos) fueron modelados en esa época (Gallagher 1962), y el método fue aplicado también a la solución de problemas de viscoelasticidad (Zienkiewicz et al, 1968).

Finalmente, al lado del análisis de problemas de estática descrito anteriormente, también han sido abordados problemas de dinámica. Archer (1963) introdujo el concepto de matriz de masa consistente. Zienkiewicz et al (1966) consideraron problemas de vibración, mientras que Koenig y Davids (1969) resolvieron problemas en estado transitorio. Entonces, desde la época de su nacimiento en los primeros años de la década de los 50's, su desarrollo a mediados de los 60's y su maduración a principios de los 80's, el método ha sido aplicado extensamente por la comunidad ingenieril. Simultáneamente los matemáticos han desarrollado los teoremas que soportan el método, cada grupo aparentemente ignorante del trabajo de otros. Courant (1943) dio

una solución al problema de torsión, utilizando aproximaciones lineales por segmentos dentro del dominio de la ecuación diferencial dividido en un mallado triangular y formulando el problema a partir del principio de mínima energía potencial. Artículos similares fueron reportados por Polyá (1952) y Weinberger (1956). Greenstadt (1959) presentó la idea de considerar una región continua como un ensamblaje de varias partes discretas, y hacer consideraciones de continuidad de las variables en cada región, utilizando el principio variacional para encontrar los valores de dichas variables. A finales de los años 40's Syngé y sus colaboradores desarrollaron el método de Hiperciclos que utiliza muchas de las ideas del método de los elementos finitos.

En 1968, Birkhoff y Zlamal publicaron una prueba de convergencia y error para los métodos de elementos finitos que apareció en la literatura de matemáticas aplicadas. Sin embargo, la primera prueba de convergencia en la literatura ingenieril fue reportada por Melosh (1963) quien utilizó el principio de mínima energía potencial y su trabajo fue extendido por Jones (1964) utilizando el principio variacional de Reissner. Una vez que los investigadores se dieron cuenta de que el método podría ser interpretado en términos de métodos variacionales, las ideas de matemáticos e ingenieros hallaron convergencia y pronto se desarrollaron muchas extensiones del método a nuevas áreas. En particular, se dieron cuenta de que el concepto de aproximación polinomial por segmentos ofrece un procedimiento simple y eficiente para la aplicación del método clásico de Rayleigh-Ritz. Desde el punto de vista físico, ello significa que el método de los elementos finitos es aplicable a cualquier problema de campo que pueda ser formulado en base a un principio variacional. Eso fue lo que justamente hicieron Zienkiewicz y Cheung en 1965, al aplicar el método en la solución de la ecuación de Poisson, y por Doctors en 1970 para resolver problemas de flujo de potencial. Similarmente los problemas de conducción de calor en régimen transitorio fueron considerados por Wilson y Nickell en 1966.

Posteriormente el método fue extendido ajustándolo al bien conocido método de residuos ponderados (Szabo y Lee, 1969). Este desarrollo ha permitido la solución de problemas para los cuales no existe un principio variacional, o cuando dicho principio es difícil de encontrar, por ejemplo en el flujo de fluidos viscosos (Connor y Brebbia, 1976) o problemas de campo no lineales en teoría electromagnética (Zienkiewicz et al, 1976).

Debe mencionarse que hay mucho trabajo por realizar en el área de problemas no lineales. Por ejemplo, el problema de difusión-convección involucrado en la solución de la ecuación de Navier-Stokes está lejos de tener una solución satisfactoria desde el punto de vista de elementos finitos. Los problemas que actualmente se intentan resolver por este método cubren el espectro completo de ciencias físicas, incluyendo tanto fenómenos estacionarios como no estacionarios. También ha encontrado campo de aplicación en la ingeniería bioquímica (Gould, 1976), donde los problemas exhiben todas las dificultades relacionadas a la geometría y a la no linealidad en el comportamiento de los materiales.

Finalmente podemos decir que el método del elemento finito ofrece muchos retos interesantes para ingenieros, físicos, matemáticos teóricos y aplicados, y analistas numéricos. Todos estos grupos de científicos han hecho contribuciones importantes en el pasado y seguramente haciéndolo para contribuir en su evolución.

## 8.2. DESCRIPCIÓN.

Para la implementación de este método se empieza dividiendo la región de interés, es decir, el dominio de la solución de la ecuación diferencial, en "subregiones" o elementos. A continuación se ensaya una función de aproximación a la solución de la ecuación diferencial dentro de cada elemento. En seguida se minimiza el error respecto a la solución exacta por algún método como la aplicación de un principio variacional o por mínimos cuadrados. En esta etapa se obtiene un conjunto de ecuaciones algebraicas lineales. El siguiente paso consiste en introducir las condiciones de frontera, lo cual puede modificar el sistema de ecuaciones lineal. Por último se resuelve el sistema modificado de ecuaciones simultáneas, obteniéndose la solución de la ecuación diferencial en cada punto nodal. La solución, sin embargo, es válida para todo el elemento.

Los nodos en los cuales se desea hallar el valor de la variable de interés no tienen que descansar en un arreglo rígido sino que pueden formar parte de una malla flexible, lo cual permite el manejo de geometrías irregulares y bordes móviles.

El algoritmo para el cálculo vía elementos finitos puede ser de tal versatilidad que al hacer un cambio de las coordenadas nodales, el programa reconstruya automáticamente el sistema de ecuaciones y permita resolver la ecuación diferencial para otras geometrías sin tener que reprogramar.

Las condiciones de frontera también se manejan de manera flexible, de forma tal que un algoritmo computacional standard puede ser fácilmente modificado para incluir otras condiciones límite.

## 8.3. CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ELEMENTOS FINITOS.

El principio de este método consiste en sustituir la variable dependiente de la ecuación diferencial parcial por una función de aproximación continua con parámetros ajustables en cada uno de los elementos. Al introducir las condiciones de continuidad entre elementos vecinos y las condiciones de frontera, se obtiene un sistema de ecuaciones algebraicas simultáneas lineales, que al ser resuelto permite hallar los valores óptimos de los parámetros de la función de aproximación que corresponden al mejor ajuste de la variable dependiente a la solución exacta de la ecuación diferencial en cada una de las coordenadas espaciales.

Existen varias maneras de optimizar los parámetros de la función de aproximación para disminuir el error con respecto a la solución exacta. Entre los métodos más utilizados podemos mencionar:

- Principio Variacional.
- Residuos Ponderados.
  - Método de Colocación.
  - Método por subdominios.
  - Método de Mínimos cuadrados .
  - Método de Galerkin (Bubnov-Galerkin).

#### 8.4 MÉTODO DEL PRINCIPIO VARIACIONAL

El cálculo variacional es una rama de las matemáticas que se puede definir como una teoría general sobre los valores extremos (mínimos y máximos) de una funcional. En virtud de ello, los métodos variacionales proponen técnicas para la optimización de funciones, que eventualmente podrían ser las funciones de aproximación a la solución de una ecuación diferencial.

El problema general que se plantea es hallar los extremales de una funcional, donde dicha funcional es una función de otra función, de las variables independientes y de las derivadas de la variable dependiente.

$$I = I [y(x), y'(x), y''(x), x] \quad (8.1)$$

Ecuación en la cual la función argumento es  $y(x)$ . Para el cálculo variacional es de relevante interés el caso en que la funcional corresponde a una expresión integral:

$$I = \int_{x_1}^{x_2} [y(x), y'(x), y''(x), x] dx \quad (8.2)$$

El problema es encontrar los parámetros de una función  $f$  que hagan que la funcional  $I$  alcance valores máximos y mínimos.

$$I = \int_{x_1}^{x_2} f[y(x)] dx \quad (8.3)$$

donde  $I$  es una función que depende de la función argumento y la variable independiente; si al aproximar la solución de una ecuación diferencial se establece que la funcional sea la función de error, se minimizará dicho error.

Se desea calcular los valores máximos y mínimos de  $I$  para lo cual se deberá encontrar la forma particular de  $y(x)$  que optimice  $I$ .

En un dominio dado de funciones que pueden ser de diferentes tipos (polinomiales, sinusoidales, parabólicas, etc.), debe hallarse los parámetros de  $f$  para los cuales la funcional  $I$  alcance un valor óptimo con respecto a la función argumento.

Si la función bajo estudio depende explícitamente de ciertos parámetros además de la función argumento, también se debe determinar el óptimo tomando en cuenta el valor de estos parámetros.

En general:

$$I[y(x, z)] = \int_{z_1}^{z_2} \int_{x_1}^{x_2} F\left[x, z, y, \frac{\partial y}{\partial x}, \frac{\partial y}{\partial z}\right] dx dz$$

$$I[y(x, z, k)] = \int_{k_1}^{k_2} \int_{z_1}^{z_2} \int_{x_1}^{x_2} F\left(x, z, k, y, \frac{\partial y}{\partial x}, \frac{\partial y}{\partial z}, \frac{\partial y}{\partial k}\right) dx dz dk \quad (8.4)$$

Para el primer caso se debe determinar la función óptima  $y^*(x, z)$ , mientras que en el segundo el objetivo es obtener la función óptima  $y^*(x, z, k)$ , en donde  $k$  es un parámetro.

### 8.4.1. ECUACIÓN DE EULER-LAGRANGE.

Los principios variacionales representan con frecuencia algún aspecto físico del problema en consideración. Teoremas como el de la minimización de la energía potencial total para el equilibrio de los sistemas mecánicos, el principio de mínima disipación de la energía en fluidos viscosos, etc, son conocidos y considerados por muchos como las bases de la formulación.

Los principios variacionales de esta clase se llaman "naturales", pero no existen para todos los problemas de medios continuos, mientras que sí pueden formularse siempre ecuaciones diferenciales perfectamente definidas.

Hay otra categoría de principios variacionales que podríamos denominar "imaginarios". Tales principios imaginarios se pueden construir siempre para cualquier problema expresado por ecuaciones diferenciales, ya sea aumentando el número de funciones incógnita, mediante las variables adicionales conocidas como multiplicadores de Lagrange, o bien por procedimientos que impongan un mayor grado de continuidad, como en los problemas de mínimos cuadrados que se ejemplificarán más adelante.

Considérese una función continua y diferenciable  $y(x)$ , en el intervalo  $x_0 \leq x \leq x_1$  y una función  $F$ , tal que cada valor de  $x$  dependa explícitamente del valor de  $y(x)$  y de su derivada

$y'(x)$ , esto es :

$$F = F(y, y', x) \quad (8.5)$$

El problema a estudiar es el de minimizar la integral:

$$I[y(x)] = \int_{x_0}^{x_1} F[y, y', x] dx \quad (8.6)$$

donde  $y(x_0)$  y  $y(x_1)$  son funciones conocidas.

Supóngase que se conoce la función óptima  $y(x)$  que minimiza  $I[y(x)]$ . Esto es, supóngase que en una cercanía ( $h$ ) de  $y(x)$ , la integral es mínima.

Considérese además una función cualquiera  $\eta(x)$  continua y diferenciable en el intervalo  $x_0 \leq x \leq x_1$ , con  $\eta(x_1) = 0$  y  $\eta(x_0) = 0$ , que corresponden a las condiciones de frontera ya conocidas y  $\eta$ , la desviación en dichos puntos, consecuentemente es cero.

Constrúyase la nueva función:

$$y^*(x) = y(x) + \varepsilon \eta(x) \quad (8.7)$$

Es decir, la nueva función es igual a la óptima más una desviación cualquiera multiplicada por un escalar  $\varepsilon$ . Donde  $\varepsilon$  es un parámetro que se puede hacer tan pequeño como se desee, es decir la nueva función,  $y^*(x)$ , es una función en las cercanías de  $y(x)$ .

$$I[y^*(x)] = \phi(\varepsilon) = \int_{x_0}^{x_1} F[y + \varepsilon \eta, y' + \varepsilon \eta', x] dx \quad (8.8)$$

Todos los valores posibles de la función  $y(x)$  están en la cercanía, por lo tanto la integral se puede considerar como una función ordinaria de  $\varepsilon$ . Ya que  $\varepsilon$  especificaría el valor de  $\phi(\varepsilon)$ , entonces se debe hacer que  $\partial \phi(\varepsilon) / \partial \varepsilon = 0$ . También el mínimo de  $\phi(\varepsilon)$  ocurre en  $\varepsilon = 0$ ; por definición

$$\phi(\varepsilon) = \int_{x_0}^{x_1} F[y + \varepsilon \eta, y' + \varepsilon \eta', x] dx = \int_{x_0}^{x_1} F[y^*, y'^*, x] dx \quad (8.9)$$

Derivando el funcional  $\phi(\varepsilon)$ , con respecto a  $\varepsilon$ , se obtiene:

$$\frac{d\phi(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{d}{d\varepsilon} \int_{x_0}^{x_1} F[y^*, y'^*, x] dx \quad (8.10)$$

Si se diferencia  $F [y, y^*, x]$  tenemos:

$$dF = \frac{\partial F}{\partial y^*} dy^* + \frac{\partial F}{\partial y} dy + \frac{\partial F}{\partial x} dx \quad (8.11)$$

Al derivarlo con respecto a  $\varepsilon$  se obtiene:

$$\frac{dF}{d\varepsilon} = \frac{\partial F}{\partial y^*} \frac{\partial y^*}{\partial \varepsilon} + \frac{\partial F}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \varepsilon} + \frac{\partial F}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial \varepsilon} \quad (8.12)$$

donde  $dx/d\varepsilon = 0$ , ya que  $x$  se considera como una constante. Se buscan los cambios desde una curva a otra para valores constantes en  $x$ .

Para evaluar la integral de la ecuación (8.9) se tiene lo siguiente :

$$\frac{\partial y^*}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [y + \varepsilon \eta(x)] = \eta(x) \quad (8.13.a \text{ y } 8.13.b)$$

$$\frac{\partial y^*}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [y' + \varepsilon \eta'(x)] = \eta'(x)$$

Sustituyendo las consideraciones anteriores en la ecuación (8.11) se obtiene por resultado:

$$\frac{dF}{d\varepsilon} = \frac{\partial F}{\partial y^*} \eta(x) + \frac{\partial F}{\partial y} \eta'(x) \quad (8.14)$$

Tomando como límites para la ecuación anterior el hecho de que a medida que  $\varepsilon \rightarrow 0$  cero,  $y^* \rightarrow y$ ,  $y^* \rightarrow y'$ , e igualando el resultado a cero para minimizar, se obtiene:

$$\frac{d\phi(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \int_{x_0}^{x_1} \left[ \frac{\partial F}{\partial y^*} \eta(x) + \frac{\partial F}{\partial y} \eta'(x) \right] dx = 0 \quad (8.15)$$

Sustituyendo  $F_y = \partial F/\partial y^*$ ,  $F_{y'} = \partial F/\partial y$  además de separar en dos integrales se obtiene:

$$\frac{d\phi(\varepsilon)}{d\varepsilon} \int_{x_0}^{x_1} F_y \eta(x) dx + \int_{x_0}^{x_1} F_{y'} \eta'(x) dx = 0 \quad (8.16)$$

Al integrar el segundo término como una integral por partes se obtiene una forma más conveniente.

$$\int_{x_0}^{x_1} F_{y'} \eta'(x) dx = F_{y'} \eta(x) \Big|_{x_0}^{x_1} - \int_{x_0}^{x_1} \eta(x) \frac{\partial F_{y'}}{\partial x} dx = - \int_{x_0}^{x_1} \eta(x) \frac{\partial F_{y'}}{\partial x} dx \quad (8.17)$$

Ya que  $\eta(x_0) = \eta(x_1) = 0$ , por definición. Sustituyendo este resultado en las integrales se obtiene:

$$\frac{d\phi(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \int_{x_0}^{x_1} F_y \eta(x) dx - \int_{x_0}^{x_1} \eta(x) \frac{dF_{y'}}{dx} dx = 0 \quad (8.18)$$

Así que finalmente la ecuación diferencial queda de la siguiente forma:

$$\frac{d\phi(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \int_{x_0}^{x_1} \eta(x) \left[ F_y - \frac{dF_{y'}}{dx} \right] dx = 0 \quad (8.19)$$

Para resolver esta integral es necesario hacer uso del siguiente lema: Si  $x_1, x_2$  ( $> x_1$ ) son constantes fijas y  $g(x)$  es una función continua en el intervalo  $x_1 \leq x \leq x_2$ , y si:

$$\int_{x_1}^{x_2} \eta(x) g(x) dx = 0 \quad (8.20)$$

para cualquier  $\eta(x)$  continua y diferenciable con:

$$\eta(x_1) + \eta(x_2) = 0,$$

entonces se cumple que  $g(x) = 0$ , en el intervalo  $x_1 \leq x \leq x_2$ .

Aplicando este lema en la ecuación 2.9, se obtiene la ecuación de Euler-Lagrange

$$F_y - \frac{\partial F_{y'}}{\partial x} = 0$$

$$\frac{dF}{dy} - \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial F}{\partial y'} = 0 \quad (8.21)$$

La cual está asociada con el principio de Cálculo Variacional y corresponde a una condición necesaria, pero raramente suficiente, que una funcional debe satisfacer para maximizar o minimizar una integral con los límites definidos.

Cuando una ecuación diferencial satisface la ecuación de Euler - Lagrange, entonces es posible escribir un Principio Variacional. Al resolver las ecuaciones resultantes, se optimiza la funcional; hallándose la mejor solución a la ecuación diferencial, por minimización del acercamiento. Sin embargo no para todas las ecuaciones diferenciales es posible escribir un método del Principio Variacional, y en esos casos se procede a la aplicación de otros métodos, tal como es el caso de los métodos de Residuos Ponderados que se explican a continuación

## 8.5. MÉTODO DE RESIDUOS PONDERADOS

Este método prescinde del principio del Cálculo Variacional, ya que consiste en obtener la solución aproximada de la ecuación diferencial que minimice la diferencia entre la aproximación y la solución exacta de la ecuación diferencial mediante la multiplicación de dicha diferencia (residuo) por una función de ponderación.

La determinación de los parámetros de la función de ponderación (que es nuestro primer problema a resolver) puede llevarse a cabo por medio de diferentes métodos, entre los cuales los más conocidos son:

- Método de Mínimos Cuadrados.
- Método de Colocación.
- Método por Subdominios.
- Método de Bubnov-Galerkin.

### 8.5.1. MÉTODO DE COLOCACIÓN POR PUNTOS.

Se utilizan funciones de aproximación:

$$y = a_1 x + a_2 x^2 + \dots + a_N x^N \quad (8.22)$$

Para cada parámetro no determinado  $a_i$ , seleccionado para un punto  $x_i$  en el dominio, se fuerza que el residuo en cada  $x_i$  sea exactamente igual a cero.

$$R(x_1; a_1) = 0$$

$$R(x_2; a_2) = 0$$

⋮  
⋮  
⋮

$$R(x_N; a_N) = 0$$

Para una función de ponderación con  $n$  parámetros, se obtiene un sistema con  $n$  ecuaciones residuales. Los puntos  $x_i$  se denominan entonces puntos de colocación. Estos pueden estar localizados en cualquier lugar del dominio y en la frontera, pero no necesariamente en algún arreglo en particular.

### 8.5.2. MÉTODO DE COLOCACIÓN POR SUBDOMINIOS.

Para cada parámetro no determinado  $a_i$ ; seleccionado para un intervalo  $\Delta x$  dentro del dominio se fuerza a que el término del residuo sea cero dentro de cada subintervalo:

$$\frac{1}{\Delta x_1} \int_{\Delta x_1} R(x_1; a_1) dx = 0$$

$$\frac{1}{\Delta x_2} \int_{\Delta x_2} R(x_2; a_2) dx = 0$$

(8.24)

$$\frac{1}{\Delta x_n} \int_{\Delta x_n} R(x_n; a_n) dx = 0$$

Nuevamente, para una función de ponderación con  $n$  parámetros se tiene un sistema de  $N$  ecuaciones residuales. El intervalo  $\Delta x$  es llamado subdominio. Los subdominios pueden ser escogidos en alguna forma que se adapte a la geometría del sistema. Incluso superponiéndose o de manera que exista separación entre ellos.

### 8.5.3. MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS.

Con este criterio se minimiza, con respecto a cada  $a_i$ , la suma sobre el dominio entero del cuadrado del error residual, es decir, se trata de un criterio de mínimos cuadrados. La integral del cuadrado del residuo es una función de los  $a_i$ . Para su minimización se requiere igualar a cero las derivadas parciales con respecto a cada  $a_i$ :

$$\frac{\partial}{\partial a_1} \int_1^2 R^2(x_1; a_1) dx = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial a_2} \int_1^2 R^2(x_2; a_2) dx = 0$$

⋮

$$\frac{\partial}{\partial a_N} \int_1^2 R^2(x_N; a_N) dx = 0$$

(8.25)

Aplicando las propiedades de linealidad de los operadores derivada e integral, es posible introducir la derivación parcial dentro de la suma.

$$\begin{aligned}
 \int_1^2 R(x_1; a_1) \frac{\partial R(x_1; a_1)}{\partial a_1} dx &= 0 \\
 \int_1^2 R(x_2; a_2) \frac{\partial R(x_2; a_2)}{\partial a_2} dx &= 0 \\
 &\vdots \\
 \int_1^2 R(x_n; a_n) \frac{\partial R(x_n; a_n)}{\partial a_n} dx &= 0
 \end{aligned}
 \tag{8.27}$$

#### 8.5.4. MÉTODO DE GALERKIN (BUBNOV - GALERKIN)

Para cada parámetro  $a_i$ , se requiere que el promedio ponderado del residuo  $R(x_i, a_i)$  dentro del dominio sea cero. Las funciones de ponderación son funciones de aproximación  $\phi_i(x)$  asociadas a cada  $a_i$

$$\begin{aligned}
 \int_1^2 R(x_1; a_1) \phi_1(x) dx &= 0 \\
 \int_1^2 R(x_2; a_2) \phi_2(x) dx &= 0 \\
 &\vdots \\
 \int_1^2 R(x_N; a_N) \phi_N(x) dx &= 0
 \end{aligned}
 \tag{8.27}$$

resultando una función de aproximación con N parámetros de campo y un sistema de N ecuaciones residuales.

## 8.6. EJEMPLO DE LA TÉCNICA DE ELEMENTOS FINITOS POR RESIDUOS PONDERADOS.

### 8.6.1. MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS

La ecuación diferencial para distribución de potencial eléctrico entre dos cilindros concéntricos de radio interior  $R_i=1$  para el cátodo y radio exterior  $R_e=4$  para el ánodo, es:

$$\left[ \frac{d^2 \phi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} \right] = 0 \quad (8.28)$$

cuya solución analítica puede hallarse por sustitución de variables e integración directa de la siguiente forma:

#### SOLUCIÓN ANALÍTICA:

Haciendo cambio de variable

$$y = \frac{d\phi}{dr}$$

$$\frac{d}{dr} y + \frac{1}{r} y = 0$$

$$\frac{dy}{y} = - \frac{dr}{r}$$

integrando:

$$\ln y = - \ln r + \ln c_1$$

$$y = \frac{c_1}{r}$$

$$\frac{d\phi}{dr} = \frac{c_1}{r}$$

$$\phi = c_1 \ln r + c_2$$

Introduciendo condiciones de frontera correspondientes a un potencial eléctrico adimensional de 1 en el ánodo y 0 en el cátodo:

$$0 = c_1 \ln R_0 + c_2$$

$$1 = c_1 \ln R_1 + c_2$$

$$1 = c_1 \ln R_i/R_0$$

$$c_1 = \frac{1}{\ln\left(\frac{R_1}{R_0}\right)} = \frac{1}{\ln 4}; c_2 = 0$$

$$\varphi = \frac{\ln r}{\ln 4} \quad (8.29)$$

La solución numérica por el método de residuos ponderados es la siguiente (eligiendo un polinomio de aproximación cuadrático):

$$\Phi_{\text{aprox}} = a r^2 + b r + c$$

$$\Phi' = 2ar + b$$

$$\Phi'' = 2a$$

con las condiciones de frontera:

$$\Phi = 0 \text{ en } r=1 \quad 0 = a + b + c$$

$$\Phi = 1 \text{ en } r=4 \quad 1 = 16a + 4b + c \\ = 15a + 3b$$

entonces:

$$b = 1/3 - 5a$$

$$c = 4a - 1/3$$

sustituyendo en la ecuación diferencial

$$(1/r)(2ar+b) + 2a = \epsilon$$

$$4a - (b/r) = \epsilon$$

sustituyendo b :

$$4a + (1/3 - 5a)(1/r) = \epsilon$$

$$(4 - 5/r)a + 1/3r = \epsilon$$

Si fuese la solución exacta el error  $\epsilon$  debería ser cero, pero como el polinomio cuadrático es solo una aproximación a la verdadera solución, entonces debe haber un error residual diferente de cero.

Esta función residuo se presenta en todo el intervalo, dando desviaciones positivas en algunos puntos dentro de dicho subintervalo y negativas en otros.

Para minimizar el error, primero se elevan al cuadrado los residuos para eliminar el signo, luego se suman en todo el intervalo continuo mediante una integración y finalmente se minimiza la suma de errores por el método clásico de sacar la primera derivada e igualar a cero.

Minimización del cuadrado del error:

$$\int_{R_1=1}^{R_2=4} \epsilon^2 dr = 0.$$

aprovechando la linealidad de los operadores integral y derivada:

$$\int_1^4 \epsilon \frac{\partial \epsilon}{\partial a} dr = 0$$

$$\int_1^4 \left[ \left( 4 - \frac{5}{r} \right) a + \frac{1}{3r} \right] \left( 4 - \frac{5}{r} \right) dr = 0$$

$$\int_1^4 \left( 16a - 40 \frac{a}{r} + \frac{4}{3r} + 25 \frac{a}{r^2} - \frac{5}{3r^2} \right) dr = 0$$

por lo tanto:

$$a = \frac{\frac{5}{4} - \frac{4}{3} \ln 4}{48 - 40 \ln 4 + 25 \left( \frac{3}{4} \right)} = -.05296$$

$$b = 0.5982$$

$$c = -0.5452$$

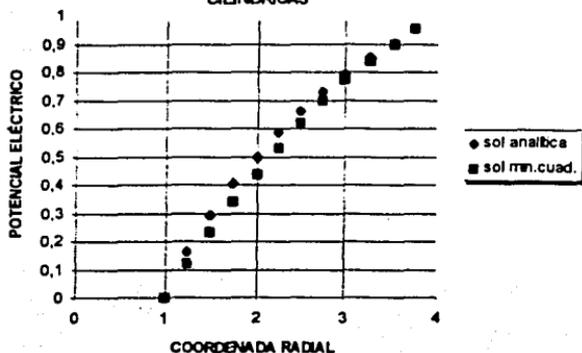
Por lo tanto, la solución por residuos ponderados, minimizando el cuadrado del error residual es:

$$\Phi = -0.5296 r^2 + 0.5982 r - 0.5452 \quad (8.30)$$

y corresponde a la mejor parábola cuadrática que se ajusta a la solución de la ecuación diferencial (8.28)

La ecuación (8.30) se utiliza a continuación para graficar el potencial eléctrico entre los dos electrodos en el intervalo de coordenadas radiales de 1 a 4 y para comparar los resultados con la solución analítica (8.29).

AJUSTE POR MÍNIMOS CUADRADOS A LA SOLUCIÓN DE  
LA ECUACIÓN DE LAPLACE EN COORDENADAS  
CILÍNDRICAS



Obsérvese que la solución numérica da una buena aproximación a la solución exacta a pesar de que solamente se utilizó un elemento en el cálculo por residuos ponderados. El error residual puede hacerse más pequeño al incrementar el número de elementos.

El método de minimización del cuadrado del error residual que acabamos de ejemplificar, resultaría sencillo de implementar en un algoritmo de cómputo, sin embargo, aprovechando que la ecuación de Laplace cumple con la ecuación de Euler-Lagrange, la técnica que emplearemos para resolver los problemas de la electrodeposición de metales con electrodos de diferente geometría (incluyendo geometrías irregulares), será el basado en principios variacionales, ya que con dicho método resulta más sencillo darle versatilidad al algoritmo de cómputo, en cuanto al manejo de distintas configuraciones geométricas de los electrodos y diferentes condiciones de frontera.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

## 9. APLICACIONES DE LOS MÉTODOS DE ELEMENTOS FINITOS A LA ELECTRODEPOSICIÓN.

### 9.1. Solución de la Ecuación de Laplace para el Potencial Eléctrico en Procesos Electrolíticos Controlados por Transferencia de Carga en Soluciones Diluidas.

El modelo matemático para procesos electrolíticos controlados por transferencia de carga que se verifican en soluciones homogéneas diluidas de un número cualquiera de especies electrolíticas es, según como se explicó en el capítulo uno, la ecuación de Laplace para el potencial eléctrico (ecuación 1.3.15). Las especies electrolíticas al estar presentes en baja concentración no interactúan entre ellas ni con el solvente (supuesto no disociado), y la migración iónica se debe exclusivamente a la atracción coulombiana de los electrodos. Debido a la homogeneidad de la solución, no existen gradientes de concentración y por ello la migración por difusión molecular no tiene efecto. Si el sistema es isotérmico, no existen gradientes de temperatura y por lo tanto no se generarán zonas con diferentes densidades que provocarían la aparición de corrientes convectivas.

El método de elementos finitos puede ser aplicado directamente a la resolución de la ecuación de Laplace en diferentes formas; en el capítulo anterior (sección 8.6) vimos como aplicar el método de minimización del cuadrado del error residual para dos electrodos cilíndricos concéntricos y un solo elemento. Otra forma de proceder es considerando técnicas variacionales, ya que la ecuación de Laplace cumple con la ecuación de Euler-Lagrange. La ventaja de este último método es la posibilidad de lograr un algoritmo de cómputo suficientemente versátil para el manejo de diferentes geometrías y condiciones de frontera.

Puesto que en la mayoría de los procesos de galvanizado, las superficies donde se desea depositar las especies electrolíticas son de geometría irregular, dedicaremos el presente capítulo a establecer las bases fundamentales de los métodos de elementos finitos variacionales en la resolución de la ecuación de Laplace, aplicable a cualquier configuración geométrica de los electrodos.

Quando existen gradientes de concentración en el seno de la solución, además del Laplaciano del potencial eléctrico, aparece el Laplaciano de la concentración, y consecuentemente la difusión molecular también participa en el movimiento de los iones y sustancias no cargadas (ecuación 1.3.14). Como la conductancia del electrolito es dependiente de la composición, también pueden aparecer gradientes de conductancia, cuya contribución a la migración iónica está dada por el segundo término de la ecuación (1.3.14). Cuando participan en la ecuación diferencial dos Laplacianos (el de potencial y el de concentraciones), la implementación del método de elementos finitos puede llevarse a cabo aprovechando la propiedad de linealidad del operador  $\nabla^2$ , pero hay que tener especial cuidado en la forma en que se maneje el producto punto  $\nabla\chi = \nabla\phi$

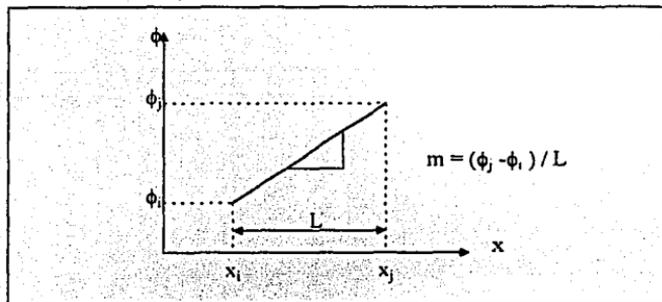
En condiciones no isotérmicas (ecuación 1.3.17) aparece un término que toma en cuenta el gradiente de temperaturas multiplicado vía producto punto por el gradiente de potencial eléctrico y por la derivada del logaritmo de la conductancia con respecto a la temperatura. El desequilibrio térmico provoca también no homogeneidad de la conductancia. Este término podría ser no lineal en la modelación, ya que se acostumbra utilizar desarrollos viriales para representar la dependencia de  $\chi$  con respecto a  $T$ .

El principio variacional para la ecuación de Laplace es:

$$I = \iint_{\Lambda} \left[ \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 \right] dx dy \quad (9.1)$$

El primer paso en la implementación del método de los elementos finitos consisten en discretizar el dominio de la ecuación diferencial mediante un mallado apropiado. Con el fin de expresar las integrales en términos de los valores del potencial eléctrico en cada nodo de la malla bidimensional ( $\phi_1$ ) se divide el dominio de solución de la ecuación diferencial (la región entre electrodos) en elementos triangulares en cuyos nodos  $\phi$  puede ser expresada como funciones simples de las coordenadas de posición de los vértices de cada elemento.

El segundo paso consiste en sustituir la variable dependiente ( $\phi$ ) por una función de aproximación. En el caso unidimensional, y utilizando funciones de aproximación lineales en cada elemento se tiene:



La gráfica representa la forma de obtener el polinomio de interpolación lineal que sirve como función de aproximación. El procedimiento puede visualizarse como una aplicación de la regla de la palanca.

$$T = mx + b$$

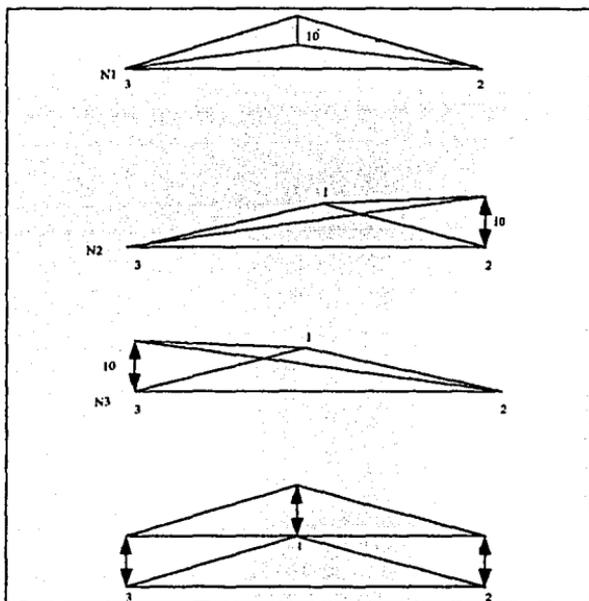
$$\phi_x = \left( \frac{\phi_j - \phi_i}{x_j - x_i} \right) x + \phi_i$$

$$\phi_x = \phi_i \left( 1 - \frac{x}{L} \right) + \phi_j \frac{x}{L} \quad (9.2)$$

$$T_x = \left( 1 - \frac{x}{L} \right) T_i + \left( \frac{x}{L} \right) T_j =$$

$$\text{matricialmente: } T_x = \begin{bmatrix} 1 - \frac{x}{L} & \frac{x}{L} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_i \\ T_j \end{bmatrix} \quad (9.3)$$

Para elementos finitos bidimensionales la matriz de funciones de interpolación lineales se construye de la siguiente manera: Las tres figuras que se muestran a continuación representan a un elemento triangular con sus vértices numerados con las coordenadas nodales del elemento. El nodo uno se encuentra ubicado en el vértice superior y la numeración prosigue en el sentido de las manecillas del reloj. Para cada uno de los tres primeros esquemas se especifica gráficamente el componente  $N_i$  del polinomio de interpolación lineal. La cuarta figura representa la forma en que quedan especificadas las funciones de interpolación lineales. Utilizando regla de palanca, cada uno de los componentes  $N_i$  del polinomio de interpolación puede ser expresado en la forma algebraica que se resume después de las figuras.



Las funciones de interpolación  $\phi$  dadas son escritas como :

$$\phi = [N_1, N_2, N_3] \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \end{bmatrix} \quad (9.4)$$

$$\begin{aligned} N_1 &= (A_1^0 + b_1x + a_1y)/2A \\ N_2 &= (A_2^0 + b_2x + a_2y)/2A \\ N_3 &= (A_3^0 + b_3x + a_3y)/2A \end{aligned} \quad (9.5)$$

Donde  $A$  = área del elemento triangular.

$A_1^0$ ,  $A_2^0$  y  $A_3^0$  son las ordenadas al origen de las componentes del polinomio de interpolación para cada uno de los tres primeros esquemas de la figura anterior.

$b_1$ ,  $b_2$  y  $b_3$  son las pendientes en el plano  $x-\phi$  de cada una de las tres componentes.

$a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  son las pendientes en el plano  $y-\phi$ .

Entonces:

$$A = b_1a_2 - b_2a_1 \quad (9.6)$$

$$a_i = x_k - x_j, \quad b_i = y_j - y_k \quad (9.7)$$

$$A_i^0 = x_j y_k - x_k y_j \quad (9.8)$$

para:

$$i = 1, 2, 3.$$

$$j = 2, 3, 1.$$

$$k = 3, 1, 2$$

respectivamente.

Por lo tanto:

$$A = b_1a_2 - b_2a_1 = (y_2 - y_3)(x_1 - x_3) - (y_3 - y_1)(x_3 - x_2) \quad (9.9)$$

$$\begin{aligned} a_1 &= x_3 - x_2 & b_1 &= y_2 - y_3 \\ a_2 &= x_1 - x_3 & b_2 &= y_3 - y_1 \\ a_3 &= x_2 - x_1 & b_3 &= y_1 - y_2 \end{aligned} \quad (9.10)$$

$$\begin{aligned}
 A_1^0 &= x_2 y_3 - x_3 y_2 \\
 A_2^0 &= x_3 y_1 - x_1 y_3 \\
 A_3^0 &= x_1 y_2 - x_2 y_1
 \end{aligned}
 \tag{9.11}$$

Consecuentemente, para estas definiciones:

$$\begin{aligned}
 \varphi &= \left[ \frac{\partial N_1}{\partial x}, \frac{\partial N_2}{\partial x}, \frac{\partial N_3}{\partial x} \right] \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{bmatrix} \\
 &= \frac{1}{2A} \begin{bmatrix} b_1 & b_2 & b_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \end{bmatrix}
 \end{aligned}
 \tag{9.12}$$

Una vez obtenidos los parámetros de las funciones de interpolación para cada elemento en función de sus coordenadas nodales, el potencial en el elemento es entonces:

$$\begin{aligned}
 I^e &= \iint \frac{1}{4A^2} [b_1 \varphi_1 + b_2 \varphi_2 + b_3 \varphi_3]^2 + \frac{1}{4A^2} [a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2 + a_3 \varphi_3]^2 dx dy \\
 &= \frac{1}{4A^2} [b_1 \varphi_1 + b_2 \varphi_2 + b_3 \varphi_3]^2 + \frac{1}{4A^2} [a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2 + a_3 \varphi_3]^2
 \end{aligned}
 \tag{9.13}$$

y

$$I = \frac{2}{4A} [b_1 \varphi_1 + b_2 \varphi_2 + b_3 \varphi_3] b_1 + \frac{2}{4A} [a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_2 + a_3 \varphi_3] a_1
 \tag{9.14}$$

La contribución de un elemento a la ecuación para  $\varphi_1$  entonces puede ser escrita en términos de las coordenadas como:

$$\begin{aligned}
 [S^e][\varphi_1] &= 0 \\
 \text{con} & \\
 S_{e,ij} &= \frac{1}{4A} (b_i b_j + a_i a_j) \quad i = 1,2,3; \quad j = 1,2,3
 \end{aligned}
 \tag{9.15}$$

Y el sistema de ecuaciones simultáneo lineal global para  $\varphi$  se obtiene sumando las contribuciones de todos los elementos a las ecuaciones quedando:

$$[S][\varphi]
 \tag{9.16}$$

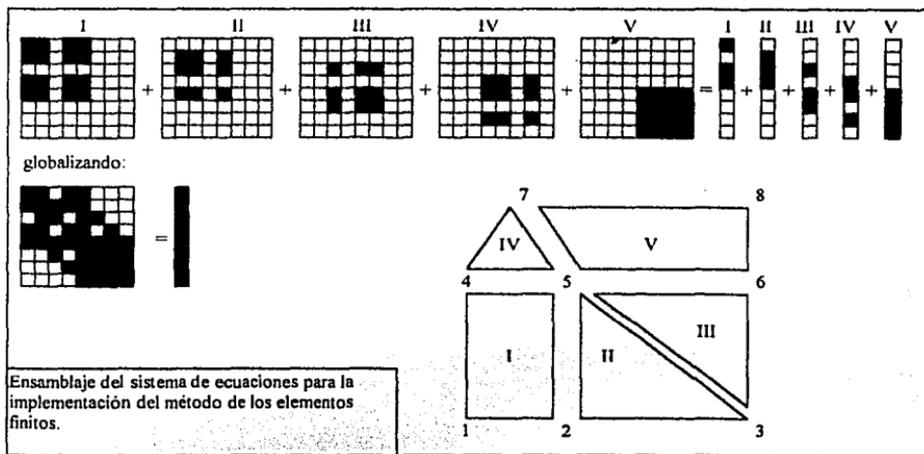
Los términos en  $[S]$  son calculados adicionando  $S_{e,ij}$  a  $S_{Ni Nj}$

Donde  $i$  es el número de nodo  $N_i$  en la malla.

Para elaborar el programa de elemento finito se toman en cuenta datos de cada uno de los elementos (es decir, las coordenadas nodales y los números de nodos en todo el sistema) y se construye una matriz de ecuaciones global para  $\phi$  mediante el ensamblaje en la forma indicada.

Para afianzar los conocimientos se muestra un ejemplo esquemático del ensamblaje de los elementos, que corresponde a la forma en que se realiza la adición de las matrices locales de cada elemento  $S_{e_{ij}}$  a la matriz global  $S_{N_i N_j}$ .

La figura siguiente representa un esquema de un cuerpo subdividido en elementos, cuya numeración aparece encerrada en rectángulos. Los puntos nodales se numeran en la forma especificada.



En este ejemplo gráfico se muestran cinco elementos discretos. Cada elemento tiene su propio número de identificación y sus conexiones nodales especificadas que corresponden a :

Elemento:	I	II	III	IV	V	conexión:	1	2	3	4	5	6	7	8
I							1	2						
II							2	3						
III								3						
IV									4					
V										4	5	6	7	8

En base a esta topología se va conformando el sistema de ecuaciones global, tomando en cuenta las ecuaciones locales. En el primer paso se establecen las matrices locales, lo cual se muestra con el conjunto de cuadros de la parte superior de la figura.

Suponiendo que los valores de las propiedades físicas se hayan especificado en las mismas coordenadas nodales, se puede alojar para cada elemento, las componentes de la ecuación de Laplace en una matriz de dimensión igual al número total de nodos que será la misma dimensión que la de la matriz global, como se muestra en la figura anterior con las matrices numeradas de I-V. Cada cuadro sombreado representa un coeficiente individual, o una submatriz de propiedades del tipo  $[K_{ij}]$ .

El paso importante es el ensamblaje de las ecuaciones finales. Esto se puede realizar, como se indicó en la figura, simplemente mediante la adición de todos los números en la casilla correspondiente de la matriz global. El resultado se muestra en la última matriz de la figura anterior donde se han sombreado los coeficientes no nulos. Como las matrices locales y global son simétricas, en realidad solamente se tendría que calcular la mitad superior sobre la diagonal. Todos los coeficientes no nulos están confinados dentro de una banda o contorno cuyo ancho puede calcularse a partir de la posición de las conexiones locales.

El siguiente paso es la introducción de las condiciones de frontera al sistema de ecuaciones global, obteniéndose una matriz global modificada.

El sistema de ecuaciones simultáneas puede ser resuelto por cualquier método standard.

Las condiciones de frontera para la solución de la ecuación de Laplace pueden corresponder a una de las dos siguientes.

a) Si se especifica el valor de  $\phi$  en la frontera, la matriz de coeficientes debe ser modificada, usualmente para hacer el término sobre la diagonal igual a 1 y los otros términos del mismo renglón igual a cero para el nodo en cuestión. El lado derecho simplemente se especifica igual al valor del potencial eléctrico conocido.

Esto es, si  $\phi_k = C$  entonces hacemos  $S_{kk}=1$ ,  $S_{kj}=0$ ,  $T = C$  en el sistema de ecuaciones

$$[S][\phi] = [T] \quad (9.17)$$

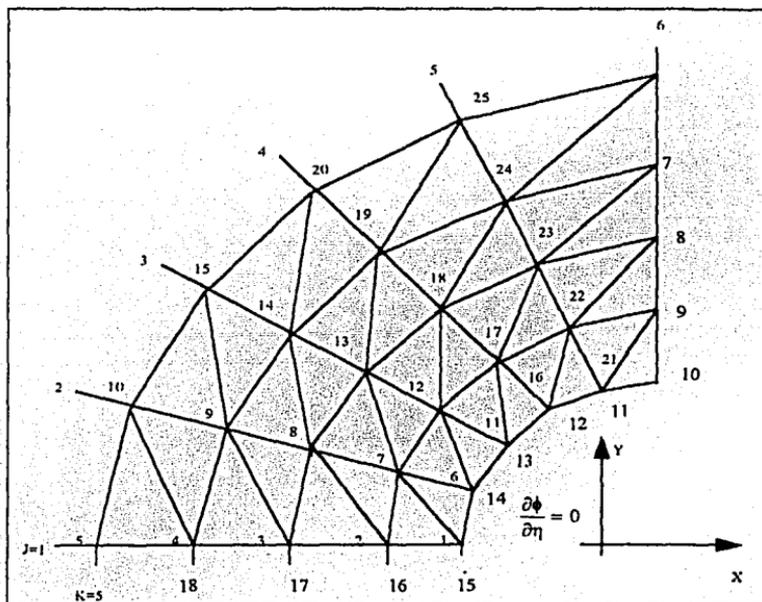
b) Si el valor de  $\partial\phi/\partial\eta$  (gradiente normal de  $\phi$  a la frontera) tiene un valor igual a una constante, entonces tenemos que la funcional  $I$  es minimizada automáticamente sujeta a la condición  $\partial\phi/\partial\eta = q$  en dicha parte de la frontera. Esto puede ser llevado a cabo al minimizar la función:

$$I = \frac{\rho}{2} \iint_A \left( \frac{\partial\phi}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial\phi}{\partial y} \right)^2 dx dy + \rho \int_B \phi \frac{\partial\phi}{\partial \eta} ds \quad (9.18)$$

donde  $B$  = frontera física (cada uno de los electrodos).  
 $S$  = dirección a lo largo de la normal a la frontera.

Obviamente, si  $\partial\phi / \partial\eta = 0$ , las ecuaciones no tiene que ser cambiadas respecto a su formulación previa, por lo que a esta condición de frontera se le denomina condición de frontera natural. Frecuentemente encontramos casos cómodos en los que no se necesita hacer algún arreglo especial en el programa para introducir  $\partial\phi / \partial\eta = 0$  como condición de frontera, tal es el caso que tenemos en el problema de la caracterización del potencial eléctrico entre dos electrodos para procesos electrolíticos controlados por transferencia de carga en soluciones diluidas isotérmicas.

La siguiente figura es una representación esquemática de dos electrodos cilíndricos concéntricos. Las condiciones de frontera en ánodo y cátodo corresponden a valores constantes de potencial eléctrico (los nodos del 1 al 6 con un potencial igual al potencial anódico, y del 10 al 15 con potencial igual al catódico), mientras que en los bordes vertical y horizontal, el gradiente de potencial es igual a cero, que físicamente se puede interpretar como un flujo nulo de las sustancias electrolíticas a través de dichas fronteras (nodos del 15 al 18 y del 6 al 10); estando esta observación en concordancia con la ley de Gauss del campo eléctrico.



## **9.2. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL MÉTODO DEL ELEMENTO FINITO**

### **9.2.1. VENTAJAS.**

1. El método puede manejar variaciones espaciales de propiedades de materiales con relativa facilidad.
2. Las regiones irregulares pueden ser modeladas con mayor exactitud.
3. Es el método más adecuado para problemas no lineales.
4. Los tamaños de los elementos pueden ser variables.
5. La interpolación espacial es más significativa.
6. Problemas mixtos de valores de frontera son más fáciles de manejar.
7. Se consigue alta precisión aún con un pequeño número de elementos sobre todo cuando se puede asociar un principio variacional a la ecuación diferencial a resolver.
8. El algoritmo computacional puede ser muy flexible. Es decir, un solo algoritmo puede servir para resolver problemas para una gran cantidad de geometrías y condiciones de frontera, como es el caso del programa que se desarrolla en esta tesis.

### **9.2.2. DESVENTAJAS**

1. Las ecuaciones de los elementos son matemáticamente más complejas, comparadas con las ecuaciones de puntos nodales utilizadas en el método de diferencias finitas.
2. El método es numéricamente intensivo y abarca mayor tiempo en la memoria en el CPU, comparado con el método de diferencias finitas, para resolver el mismo problema.

En el siguiente capítulo se desarrollará un algoritmo de cómputo basado en el método de elementos finitos variacionales para la caracterización de procesos electrolíticos controlados por transporte de carga, tomando en cuenta diferentes configuraciones geométricas de los electrodos. El algoritmo deberá ser versátil en el manejo de condiciones de frontera y aplicable a diferentes geometrías.

## 10. ALGORITMO COMPUTACIONAL PARA LA CARACTERIZACIÓN DE PROCESOS DE ELECTRODEPOSICIÓN POR EL MÉTODO DE LOS ELEMENTOS FINITOS.

### 10.1. Descripción del Algoritmo Computacional.

El algoritmo computacional que se describe a continuación, escrito en lenguaje Qbasic, permite evaluar el potencial eléctrico para densidad de corriente primaria en el espacio comprendido entre los electrodos (ánodo y cátodo) de una solución electrolítica diluida homogénea en condiciones isotérmicas.

El usuario tiene la posibilidad de establecer diferentes configuraciones geométricas de los electrodos accediendo a un conjunto de instrucciones donde se especifican las coordenadas nodales ( $x$ ,  $y$ ) de los vértices de cada elemento triangular que conforma la malla de elementos finitos en que se discretiza el dominio de la solución. Existen dos posibilidades:

- Para electrodos de geometría irregular se recomienda la utilización del par de instrucciones READ-DATA e introducir la lista de las coordenadas  $x$  e  $y$  de cada uno de los nodos.
- En el caso de geometrías regulares, donde la ubicación de los nodos se puede ajustar a una función en el plano  $x$ - $y$ , se recomienda utilizar un ciclo FOR-NEXT para establecer mediante una relación matemática las coordenadas de cada punto nodal.

Para efectos de explicación, en el algoritmo que se describe a continuación, se consideró un par de electrodos cilíndricos concéntricos por lo que es aplicable la segunda opción. Posteriormente, en el capítulo 11 se ejemplifica como cambiar a otras geometrías utilizando el listado directo de las coordenadas nodales.

El algoritmo siguiente resuelve la ecuación de Laplace bidimensional en coordenadas cartesianas mediante la formulación variacional del método de Elementos finitos, utilizando funciones de aproximación bilineales (lineales en " $x$ " y en " $y$ ").

Los pasos que conforman el programa de cómputo son:

- Dimensionamiento de los arreglos matriciales.
- Especificación de la Topología.
- Representación gráfica de la malla de elementos finitos.
- Construcción de las ecuaciones locales de cada elemento
  - Ensamblaje de la matriz global del sistema.
- Introducción de la condiciones de frontera naturales y de potencial constante.
- Resolución del sistema de ecuaciones algebraicas simultáneas lineales.
- Cálculo de la distribución del potencial eléctrico en el espacio interelectródico.
- Representación gráfica de los resultados.

## 10.2. Ciclo para Dimensionamiento de Arreglos Matriciales.

En el primer bloque de instrucciones se especifica el número de nodos radiales ( $K1$ ) y de nodos tangenciales ( $J1$ ) para el caso de electrodos cilíndricos concéntricos (para otra configuración geométrica se requiere de especificar las coordenadas nodales ( $x, y$ ) mediante un listado directo, lo cual puede hacerse fácilmente mediante las instrucciones READ-DATA. En el capítulo siguiente veremos un ejemplo específico donde se utiliza este procedimiento. Por lo pronto, y para fines de explicación de este algoritmo, se considerarán los electrodos cilíndricos.

Se puede dar un valor máximo de 11 a  $j1$  y a  $k1$ , debido a la limitación en cuanto a memoria disponible en el software. Aunque no resulta muy complicado ingeniárselas para aumentar el número de nodos.

En este bloque de instrucciones, se calcula también el número total de nodos en la malla de elementos finitos ( $N2 =$  número de nodos = número de ecuaciones a resolver), y además, se calcula el número total de elementos triangulares ( $N3$ ).

CLS

$j1 = 11$ ;  $k1 = j1 - 1$  '  $k1 =$  nodos radiales,  $j1 =$  nodos tangenciales

$N2 = j1 * k1$

$N3 = (j1 - 1) * (k1 - 1) * 2$

En el segundo bloque se dimensionan los arreglos matriciales útiles en la implementación del algoritmo de elementos finitos:

- $[a] = a(N2, N2)$  = matriz cuadrada de dimensión  $N2$  para almacenar los coeficientes del sistema de ecuaciones simultáneas lineal que se obtiene al introducir la formulación de elementos finitos.
- $[s] = s(n2, 1)$  = vector columna donde se almacenan los términos independientes del sistema de ecuaciones lineal que se obtiene durante la implementación del método.
- $[t] = t(n2, 1)$  = vector columna que se abre para guardar los valores del potencial eléctrico que se obtengan de la solución del sistema de ecuaciones.
- $[EA] = EA(3)$ ;  $[EB] = EB(3)$  = vectores de coeficientes que se utilizan para almacenar los números de identificación de los nodos que conforman los vértices en los elementos triangulares.
- $[X] = X(3)$ ;  $[Y] = Y(3)$  = vectores que se utilizan para guardar las coordenadas de los nodos de cada uno de los vértices de los elementos finitos.
- $[A1]$  = matriz cuadrada de dimensión  $N3$  que se utiliza para construir el sistema de ecuaciones simultáneas lineales y transferirlas a la subrutina de eliminación gaussiana.
- Las matrices  $[xn]$ ,  $[yn]$ ,  $[xg1]$ ,  $[yg1]$ ,  $[xg2]$ ,  $[yg2]$ ,  $[xg3]$  y  $[yg3]$  se utilizan para almacenar los valores normalizados de las coordenadas espaciales de cada uno de los nodos y utilizarlas posteriormente para fines de graficación.
- El vector  $[xec]$  almacena los valores del potencial electroquímico de cada nodo calculado al resolver el sistema de ecuaciones simultáneas. A dicho valor se le asigna un color de acuerdo a una escala de colores preestablecida convencionalmente.

- Los vectores [t1], [t2] y [t3] se abren para almacenar los potenciales eléctricos en cada uno de los vértices de cada elemento, con el fin de tener la posibilidad de subdividir la malla inicial en tres subregiones para cada elemento aumentando la exactitud del potencial calculado.

```

DIM a(n2, n2), s(n2, 1), t(n2, 1), EA(3), EB(3), X(3), Y(3),
DIM NN(n2, 3), x1(n2), y1(n2), A1(n2 + 1, n2 + 1), xec(n2 + 1)
DIM xn(n2), yn(n2), xg1(n3), xg2(n3), xg3(n3), yg1(n3), yg2(n3), yg3(n3), Tec(n3)
DIM t1(n3), t2(n3), t3(n3)

```

### 10.3. Ciclo para la Representación Gráfica de la Topología del Sistema.

En el tercer bloque se especifican los parámetros de graficación que definen el área de la pantalla donde se representarán los resultados de forma gráfica. También en este bloque se establece el valor del radio menor del cátodo y radio mayor del ánodo, para el caso de dos electrodos cilíndricos concéntricos.

```

a = 30 : b = 399 : c = 180 : d = 559          * parámetros de graficación
ra = 1 : Rb = 4

```

El cuarto bloque de instrucciones consiste de un ciclo FOR-NEXT anidado en donde se especifican las coordenadas radiales de cada hilera de elementos concéntricos y las coordenadas tangenciales de cada uno de ellos. Al mismo tiempo se determina y especifica un número para cada nodo (variable Kempes) mediante una regla de procedencia y se le asocian sus coordenadas cartesianas correspondientes (X1, Y1). Por lo tanto, en este ciclo se define la topología del sistema bajo estudio. Si se desea cambiar la configuración geométrica, este conjunto de instrucciones debe ser sustituido por las de la nueva topología. Al terminar el ciclo anidado, aparece otro ciclo en términos del índice ficticio i, con el cual se imprime la conformación topológica del sistema de elementos finitos; es decir, los números de cada elemento, los nodos que conforman sus vértices y las correspondientes coordenadas. Este último ciclo tiene función de monitoreo. Si no se desea monitorear basta con añadir una comilla a la instrucción print para que se anule dicha tarea y la ejecución del programa sea más ágil.

```

FOR k = 1 TO k1
  r = ra + (rb - ra) / (k1 - 1) * (k - 1)
  FOR j = 1 TO j1
    alfa = 3.1416 / 2 / (j1 - 1) * (j - 1)
    kempes = k + (j - 1) * k1
    x1(kempes) = r * COS(alfa)
    y1(kempes) = r * SIN(alfa)
    PRINT "nodo="; kempes, "x="; x1(kempes); "y="; y1(kempes)
  NEXT j
DO
  LOOP WHILE INKEYS = ""
NEXT k

```

```

FOR i = 1 TO n2
  PRINT "X1"; i; "=", x1(i); "Y1"; i; "=", y1(i)
NEXT i

```

En el quinto bloque se encuentran las instrucciones que permiten graficar los electrodos y la distribución topológica de los elementos. Se dibujan los puntos correspondientes a las coordenadas de cada uno de los nodos y se trazan líneas que unen las parejas de nodos adecuadas para conformar la malla de elementos finitos de acuerdo a la topología. A cada nodo se le asigna un número de identificación y a cada elemento se le asigna otro número que identifica su posición en las series de hileras consecutivas de triángulos parados e invertidos; además a cada elemento se le asocia una terna de números que corresponden a los números de identidad de los nodos que tienen como vértices.

```

REM "GRAFICADOR"
REM se leen los valores de la función a graficar, en este caso, las coordenadas x, y de los puntos nodales
FOR i = 1 TO n2
  COLOR 3
  PRINT "x="; x1(i); "y="; y1(i)
NEXT i

```

```

REM Determinación de valores extremos de la función para especificar escalas y área de graficación
ymin = y1(1): YMAX = y1(1)
xmin = x1(1): xMAX = x1(1)
FOR i = 2 TO n2
  IF ymin > y1(i) THEN ymin = y1(i)
  IF YMAX < y1(i) THEN YMAX = y1(i)
  IF xmin > x1(i) THEN xmin = x1(i)
  IF xMAX < x1(i) THEN xMAX = x1(i)
NEXT i

```

```

COLOR 3
PRINT "YMIN="; ymin; "YMAX="; YMAX
PRINT "xMIN="; xmin; "xMAX="; xMAX
xmingraf = xmin: xmaxgraf = xMAX: ymingraf = ymin: ymaxgraf = YMAX
scalex = .1: scaley = .1

```

```

SCREEN 12
1100 CLS
LINE (0, 0)-(639, 440), 15, BF
COLOR 3
LINE (c, a)-(c, b)
LINE (c, a)-(d, a)
LINE (c, b)-(d, b)
LINE (d, a)-(d, b)
pasx = xmaxgraf + ABS(xmingraf)
pasy = ymaxgraf + ABS(ymingraf)
ejey = c + (d - c) / pasx * ABS(xmingraf)
ejex = a + (b - a) / pasy * ymaxgraf
COLOR 3
LINE (ejey, a)-(ejey, b)
LINE (c, ejex)-(d, ejex)

```

- \* inicia procedimiento de graficación.
- \* fondo blanco
- \* marco en color verde
- \* calcula posición de ejes x, y
- \* dibuja ejes x, y en verde

REM normalización de escala

NY = INT(pasy / scaley)

NX = INT(pasx / scalex)

PRINT "NX="; NX, "NY="; NY

DIM DIVX(NX), DIVY(NY)

DIVX(1) = c: DIVY(1) = b

FOR i = 2 TO NX

DIVX(i) = DIVX(i - 1) + scalex \* (d - c) / pasx

COLOR 3

LINE (DIVX(i), ejex - 2)-(DIVX(i), ejex + 2)

LINE (DIVX(i), a)-(DIVX(i), a + 2)

LINE (DIVX(i), b - 2)-(DIVX(i), b)

\* dibuja divisiones de escala

NEXT i

FOR j = 2 TO NY

DIVY(j) = DIVY(j - 1) - scaley \* (b - a) / pasy

LINE (ejex - 3, DIVY(j))-(ejex + 3, DIVY(j))

LINE (c, DIVY(j))-(c + 3, DIVY(j))

LINE (d - 3, DIVY(j))-(d, DIVY(j))

NEXT j

1200

FOR i = 1 TO n2

xn(i) = x1(i) \* (d - c) / pasx + ejex

yn(i) = -y1(i) \* (b - a) / pasy + ejex

COLOR 9

PSET (xn(i) - 1, yn(i) + 1)

PSET (xn(i) - 1, yn(i))

PSET (xn(i) - 1, yn(i) - 1)

PSET (xn(i), yn(i) + 1)

PSET (xn(i), yn(i))

PSET (xn(i), yn(i) - 1)

PSET (xn(i) + 1, yn(i) + 1)

PSET (xn(i) + 1, yn(i))

PSET (xn(i) + 1, yn(i) - 1)

NEXT i

\* dibuja puntos nodales con nueve pixeles

FOR i = 1 TO j1 - 1

FOR j = 1 TO k1

COLOR 3

LINE (xn(k1 \* (i - 1) + j + k1), yn(k1 \* (i - 1) + j + k1))-(xn(j + k1 \* (i - 1)), yn(j + k1 \* (i - 1)))

NEXT j

FOR j = 1 TO k1 - 1

COLOR 3

LINE (xn(k1 \* (i - 1) + j), yn(k1 \* (i - 1) + j))-(xn(j + 1 + k1 \* (i - 1)), yn(j + 1 + k1 \* (i - 1)))

NEXT j

NEXT i

FOR i = 2 TO j1

FOR j = 1 TO k1

COLOR 3

LINE (xn(k1 \* (i - 1) + j), yn(k1 \* (i - 1) + j))-(xn(j + 1 + k1 \* (i - 2)), yn(j + 1 + k1 \* (i - 2)))

NEXT j

NEXT i

\* traza malla de elementos finitos uniendo parejas de nodos.

#### 10.4. Ciclo para la Formulación de las Ecuaciones Locales y Global del Método de Elementos Finitos.

El sexto bloque es la subrutina correspondiente a la aplicación del método de los elementos finitos. Mediante la variable ALE se le asigna un número de identificación a cada elemento. En seguida se le asocian los números de los nodos que conforman sus vértices, así como las coordenadas en "x" y en "y" de cada uno de ellos. Se conforman las ecuaciones locales y al mismo tiempo se construye la matriz global del sistema, [a]. Todo esto se lleva a cabo mediante una serie de ciclos iterativos FOR-NEXT anidados, que aparentemente conforman el algoritmo más resumido que se puede escribir.

```

FOR L = 1 TO j1 - 1
  FOR k = 1 TO k1 - 1
    NN(1, 1) = (L - 1) * k1 + k: NN(1, 2) = L * k1 + k + 1: NN(1, 3) = L * k1 + k
    NN(2, 1) = NN(1, 1): NN(2, 2) = NN(2, 1) + 1: NN(2, 3) = NN(1, 2)
    FOR NE = 1 TO 2
      ALE = ALE + 1 ' ALE = NÚMERO DE ELEMENTO
      'PRINT "NÚMERO DE ELEMENTO =", ALE
      'PRINT "NODOS=",
      FOR j = 1 TO 3
        NP = NN(NE, j): X(j) = x1(NP): Y(j) = y1(NP)
        NN(NE, j) = NP:
        PRINT NP,
      NEXT j
      PRINT
      EA(1) = X(3) - X(2): EA(2) = X(1) - X(3): EA(3) = X(2) - X(1)
      EB(1) = Y(2) - Y(3): EB(2) = Y(3) - Y(1): EB(3) = Y(1) - Y(2)
      AE = EB(1) * EA(2) - EB(2) * EA(1)
      FOR i = 1 TO 3
        IR = NN(NE, i)
        FOR j = 1 TO 3
          IC = NN(NE, j)
          EK = (EA(i) * EA(j) + EB(i) * EB(j)) / 2
          a(IR, IC) = a(IR, IC) + EK
        NEXT j
      NEXT i
    NEXT NE
  NEXT k
NEXT L

```

En el séptimo bloque de instrucciones se especifican las condiciones de frontera mediante las sentencias READ-DATA y se reconstruye la matriz globalizada de coeficientes del sistema eliminando las columnas y renglones que tengan un coeficiente correspondiente al potencial eléctrico conocido. Por otra parte, las condiciones de frontera naturales en los bordes laterales de los electrodos quedan automáticamente establecidas y no es necesario introducir por ellas alguna modificación adicional al sistema de ecuaciones global. En el par de instrucciones READ-DATA se introducen alternadamente los números de los nodos donde se tiene el valor del potencial eléctrico conocido y en seguida el valor de dicho potencial en forma adimensional. El valor de cero corresponde al potencial catódico adimensionalizado y el valor de uno es el del potencial anódico adimensional.

```

FOR i = 1 TO N3
  READ NP, SV
  DATA 1,0,11,0,21,0,31,0,41,0,51,0,61,0,71,0,81,0,91,0,10,1,20,1,30,1,40,1,50,1,60,1,70,1,80,1,90,1,100,1
FOR j = 1 TO n2
  a(NP, j) = 0
NEXT j
a(NP, NP) = 1: t(NP, 1) = SV
PRINT "NP="; NP, "SV="; SV
NEXT i

```

### 10.5. Ciclo Para la Resolución del Sistema de Ecuaciones Simultáneas Lineales.

Después de haber introducido mediante estos ciclos, las condiciones de frontera, se obtiene un sistema de ecuaciones simultáneas lineales modificado que corresponde al sistema de ecuaciones a resolver. El método de resolución puede ser el de eliminación gaussiana, el de inversión de matriz o el de descomposición L-U. En seguida, como octavo bloque de instrucciones, se presenta el algoritmo de eliminación gaussiana que es el que se utilizó en esta simulación computacional:

```

REM ***** ELIMINACION GAUSSIANA *****
'SCREEN 0: COLOR 3,4
'DO
'LOOP WHILE INKEY$ = ""
REM *****
PRINT "SISTEMA DE ECUACIONES A RESOLVER:"
FOR i = 1 TO n2
  FOR j = 1 TO n2
    A1(i, j) = a(i, j)
    PRINT A1(i, j);
  NEXT j
  'DO
  'LOOP WHILE INKEY$ = ""
  A1(i, n2 + 1) = t(i, 1)
  PRINT
NEXT i
'DO
'LOOP WHILE INKEY$ = ""
N = n2
FOR r = 1 TO N - 1
  PRINT
  FOR i = r + 1 TO N
    qt = A1(i, r) / A1(r, r)
    FOR j = r + 1 TO N + 1
      A1(i, j) = A1(i, j) - qt * A1(r, j)
    NEXT j
  NEXT i
  FOR i = r + 1 TO N
    A1(i, r) = 0
  NEXT i
NEXT r

```

```

      xec(N) = A1(N, N + 1) / A1(N, N)
FOR NX = 1 TO N - 1
  sumat = 0
  i = N - NX
  FOR j = i + 1 TO N
    sumat = sumat + A1(i, j) * xec(j)
  NEXT j
  xec(i) = (A1(i, N + 1) - sumat) / A1(i, i)
NEXT NX
FOR i = 1 TO n2 - 5
  'PRINT "x"; i; "="; xec(i)
NEXT i
'DO
'LOOP WHILE INKEY$ = ""
'cls

```

## 10.6. Ciclo para la Representación Gráfica de los Resultados.

Finalmente, habiendo obtenido la solución a la ecuación diferencial de Laplace para el potencial eléctrico, se procede a representar gráficamente los resultados, en un procedimiento similar al que se representó gráficamente la topología del sistema, y empleando una escala de colores para los valores del potencial eléctrico. El algoritmo que se empleó fue el siguiente:

'topología triángulos parados.

```

FOR i = 1 TO k1 - 1
  FOR j = 1 TO j1 - 1
    elem = i + (j - 1) * 2 * (k1 - 1)
    m1 = i + (j - 1) * k1 + k1
    m2 = m1 - (j1 - 1)
    m3 = m2 + 1
    'PRINT "elem"; elem; "m1="; m1; "m2="; m2; "m3="; m3
    xg1(elem) = x1(m1)
    xg2(elem) = x1(m2)
    xg3(elem) = x1(m3)
    yg1(elem) = y1(m1)
    yg2(elem) = y1(m2)
    yg3(elem) = y1(m3)
    Tec(elem) = (xec(m1) + xec(m2) + xec(m3)) / 3
    t1(elem) = (Tec(elem) + xec(m1) + xec(m2)) / 3
    t2(elem) = (Tec(elem) + xec(m3) + xec(m2)) / 3
    t3(elem) = (Tec(elem) + xec(m1) + xec(m3)) / 3
  NEXT j
NEXT i
'DO
'LOOP WHILE INKEY$ = ""

```

### topología triángulos de cabeza

```

FOR i = 1 TO k1 - 1
  FOR j = 1 TO j1 - 1
    elem = i + (j - 1) * 2 * (k1 - 1) + k1 - 1
    m3 = i + (j - 1) * k1 + k1
    m1 = m3 - (k1 - 1)
    m2 = m3 + 1
    'PRINT "elem"; elem, "m1="; m1; "m2="; m2; "m3="; m3
    xg1(elem) = x1(m1)
    xg2(elem) = x1(m2)
    xg3(elem) = x1(m3)
    yg1(elem) = y1(m1)
    yg2(elem) = y1(m2)
    yg3(elem) = y1(m3)
    Tec(elem) = (xec(m1) + xec(m2) + xec(m3)) / 3
    t1(elem) = (Tec(elem) + xec(m1) + xec(m2)) / 3
    t2(elem) = (Tec(elem) + xec(m3) + xec(m2)) / 3
    t3(elem) = (Tec(elem) + xec(m1) + xec(m3)) / 3
  NEXT j
NEXT i

```

```

FOR i = 1 TO n3
  'PRINT "elem="; i
  'PRINT "tec="; Tec(i), "t1="; t1(i); "t2="; t2(i); "t3="; t3(i)
  'DO
  'LOOP WHILE INKEY$ = ""
NEXT i

```

### COLOR 3

```

FOR elem = 1 TO n3
  IF t1(elem) < .04 THEN color1 = 0
  IF t1(elem) > .08 THEN color1 = 8
  IF t1(elem) > .16 THEN color1 = 1
  IF t1(elem) > .24 THEN color1 = 9
  IF t1(elem) > .32 THEN color1 = 2
  IF t1(elem) > .4 THEN color1 = 4
  IF t1(elem) > .48 THEN color1 = 6
  IF t1(elem) > .56 THEN color1 = 12
  IF t1(elem) > .64 THEN color1 = 5
  IF t1(elem) > .72 THEN color1 = 13
  IF t1(elem) > .8 THEN color1 = 11
  IF t1(elem) > .88 THEN color1 = 7
  IF t1(elem) > .96 THEN color1 = 10
  IF t1(elem) > 1.04 THEN color1 = 14

  IF t2(elem) < .04 THEN color2 = 0
  IF t2(elem) > .08 THEN color2 = 8
  IF t2(elem) > .16 THEN color2 = 1
  IF t2(elem) > .24 THEN color2 = 9
  IF t2(elem) > .32 THEN color2 = 2
  IF t2(elem) > .4 THEN color2 = 4
  IF t2(elem) > .48 THEN color2 = 6
  IF t2(elem) > .56 THEN color2 = 12
  IF t2(elem) > .64 THEN color2 = 5

```

```
IF t2(elem) > .72 THEN color2 = 13
IF t2(elem) > .8 THEN color2 = 11
IF t2(elem) > .88 THEN color2 = 7
IF t2(elem) > .96 THEN color2 = 10
IF t2(elem) > 1.04 THEN color2 = 14
```

```
IF t3(elem) < .04 THEN color3 = 0
IF t3(elem) > .08 THEN color3 = 8
IF t3(elem) > .16 THEN color3 = 1
IF t3(elem) > .24 THEN color3 = 9
IF t3(elem) > .32 THEN color3 = 2
IF t3(elem) > .4 THEN color3 = 4
IF t3(elem) > .48 THEN color3 = 6
IF t3(elem) > .56 THEN color3 = 12
IF t3(elem) > .64 THEN color3 = 5
IF t3(elem) > .72 THEN color3 = 13
IF t3(elem) > .8 THEN color3 = 11
IF t3(elem) > .88 THEN color3 = 7
IF t3(elem) > .96 THEN color3 = 10
IF t3(elem) > 1.04 THEN color3 = 14
```

```
'PRINT "elem", xg1(elem), xg2(elem), xg3(elem)
xgm = (xg1(elem) + xg2(elem) + xg3(elem)) / 3
ygm = (yg1(elem) + yg2(elem) + yg3(elem)) / 3
xgmnor = xgm * (d - c) / pasx + ejey
ygmnor = -ygm * (b - a) / pasy + ejex
xg1(elem) = xg1(elem) * (d - c) / pasx + ejey
yg1(elem) = -yg1(elem) * (b - a) / pasy + ejex
xg2(elem) = xg2(elem) * (d - c) / pasx + ejey
yg2(elem) = -yg2(elem) * (b - a) / pasy + ejex
xg3(elem) = xg3(elem) * (d - c) / pasx + ejey
yg3(elem) = -yg3(elem) * (b - a) / pasy + ejex
```

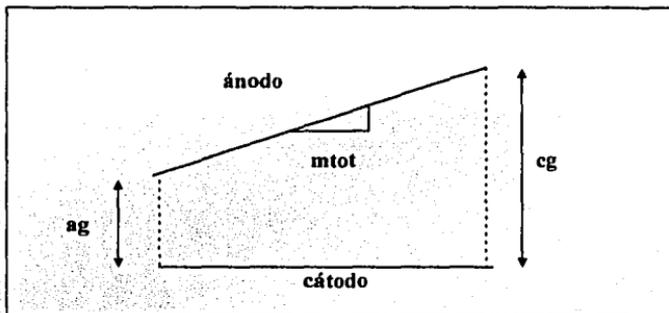
```
LINE (xg3(elem), yg3(elem))-(xgmnor, ygmnor)
LINE -(xg1(elem), yg1(elem))
LINE (xg2(elem), yg2(elem))-(xgmnor, ygmnor)
'LINE -(xg1(elem), yg1(elem))
```

```
PAINT ((xg1(elem) + xg2(elem) + xgmnor) / 3, (yg1(elem) + yg2(elem) + ygmnor) / 3), color1, 3
PAINT ((xg2(elem) + xg3(elem) + xgmnor) / 3, (yg2(elem) + yg3(elem) + ygmnor) / 3), color2, 3
PAINT ((xg1(elem) + xg3(elem) + xgmnor) / 3, (yg1(elem) + yg3(elem) + ygmnor) / 3), color3, 3
```

```
'DO
'LOOP WHILE INKEY$ = ""
NEXT elem
```

## 10.7. Aplicación a Diferentes Configuraciones Geométricas de los Electrodo.

Para electrodos de diferente configuración geométrica se realiza una modificación en la especificación de la topología del cuarto bloque de instrucciones. Por ejemplo, para un par de electrodos planos ubicados uno frente al otro, con un ángulo de inclinación, como se muestra en la siguiente figura, tendríamos:



```
Ag = 2: cg = 5 : dg = 1
Mtot = (cg - ag) / dg:
FOR k=1 TO k1
  FOR j = 1 TO j1
    Kempes = k + (j-1) * k1
    X1(kempes) = k + (j - 1) * .1
    Y1(kempes) = ag / (k1 - 1) * (k - 1) + mtot / (k1 - 1) * (k - 1) * x1(kempes)
    'PRINT "nodo="; kempes, "x="; x1(kempes); "y="; y1(kempes)
  NEXT j
DO
LOOP WHILE INKEY$ = ""
NEXT K
```

En este conjunto de instrucciones, los dos primeros renglones especifican la geometría de los electrodos de acuerdo a la figura adjunta. En el primer renglón se especifica la distancia de separación entre ánodo y cátodo en el lado izquierdo y derecho, respectivamente. En el segundo renglón se calcula la pendiente del ánodo.

El ciclo de cálculos iterativos permite calcular automáticamente las coordenadas nodales de la malla de elementos triangulares con la que se llena el espacio entre los electrodos. Nuevamente la variable kempes es el número de nodo y las coordenadas x1 y y1 se utilizan posteriormente a lo largo del programa para los cálculos del potencial eléctrico y la visualización gráfica de los resultados.

Estos son los únicos cambios que deben hacerse al programa para la aplicación del método de elementos finitos a nuevas configuraciones geométricas de los electrodos. La serie de instrucciones están construidas de forma tal que el programa por sí solo calcula longitudes y áreas de los elementos finitos, construye el conjunto de ecuaciones locales y lleva a cabo el ensamblaje, introduce condiciones de frontera y finalmente resuelve el sistema de ecuaciones resultante y representa gráficamente los resultados.

Para un par de electrodos paralelos, es decir cuando la pendiente es cero, se especifica con un valor igual al de  $c_g$  y se procede con la ejecución del programa.

El usuario tiene, entonces, simplemente, que establecer la nueva topología mediante un ciclo FOR-NEXT o por medio de la especificación directa de los puntos nodales con un par de instrucciones READ-DATA. En este último caso deben especificarse las coordenadas  $x$ ,  $y$  de todos los puntos nodales.

### 10.8. Aplicación a diferentes condiciones de Frontera.

La especificación de las condiciones de frontera que se hacen en el séptimo bloque, puede ser cambiada introduciendo directamente los valores del potencial eléctrico en los números de nodos correspondientes. El potencial anódico se especifica para los puntos nodales múltiplos de 10, mientras que el potencial catódico corresponde a los nodos múltiplos de 10 más uno. La distribución no homogénea del potencial eléctrico en los electrodos puede ser causada por no homogeneidad en la densidad de corriente, como se explicó en el capítulo 1.

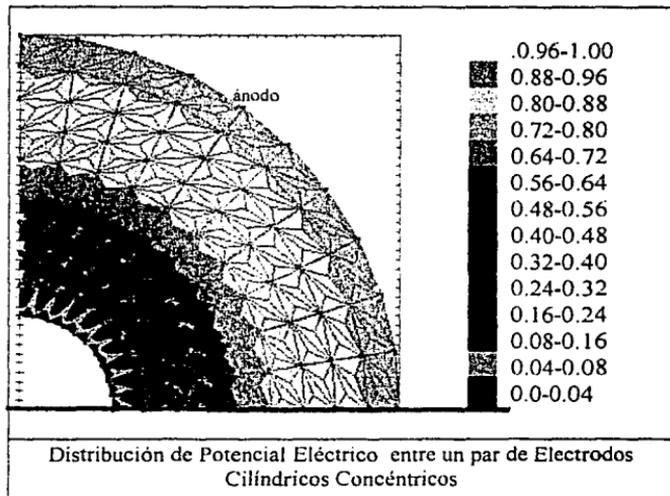
```
FOR i = 1 TO N3
  READ NP, SV
  DATA 1,0,11,0,21,0,31,0,41,0,51,0,61,0,71,0,81,0,91,0,10,0,20,0,30,0,40,0,50,0,60,1,70,1,80,1,90,1,100,1
FOR j = 1 TO n2
  a(NP, j) = 0
NEXT j
a(NP, NP) = 1: t(NP, 1) = SV
PRINT "NP="; NP, "SV="; SV
NEXT i
```

## 11. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

### 11.1 RESULTADOS

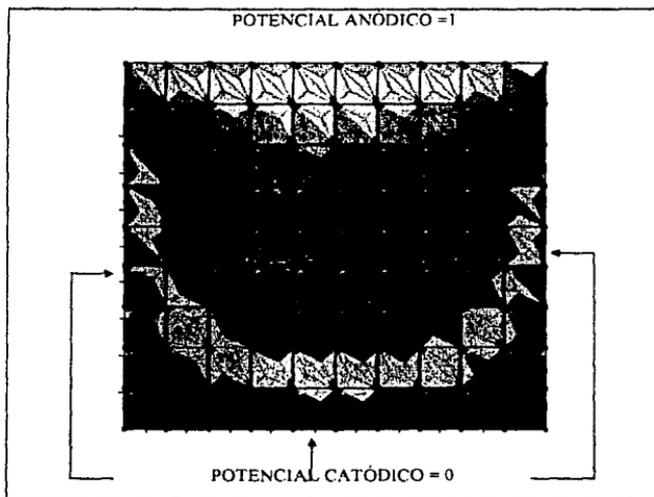
Los siguientes resultados son los obtenidos al llevar a cabo la simulación computacional mediante el programa de elementos finitos variacionales, adaptado a diferentes geometrías.

Empezaremos por un par de electrodos cilíndricos concéntricos. La figura siguiente representa un corte en un plano transversal, considerando sólo la cuarta parte del perímetro de la circunferencia:



La figura muestra como varía el potencial en el seno de la solución, desde 0 a 1, que son los correspondientes potenciales catódico y anódico adimensionales. Cada color representa diferente valor del potencial eléctrico. La escala de colores aparece al lado de la figura y es la misma que se utiliza en todas las distintas configuraciones geométricas de los electrodos, cuando se ejecuta el programa.

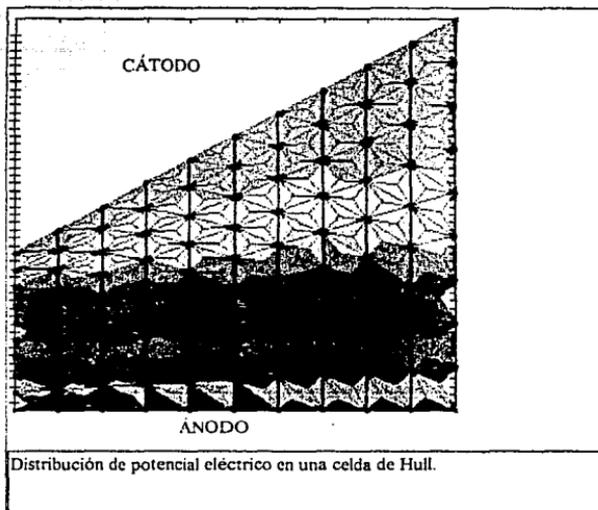
La figura que se muestra a continuación corresponde al desplegado gráfico de la simulación computacional de la distribución del potencial eléctrico para un par de electrodos en un arreglo cuadrangular, cuya solución analítica conocemos:



Los cálculos computacionales se realizaron con el mismo programa, utilizando 11 nodos en dirección horizontal y 10 nodos en dirección vertical para un total de 110 nodos y 200 elementos, que posteriormente mediante una regresión lineal simple de la función de aproximación se convirtieron en 600 elementos que son los que aparecen en el desplegado gráfico. Obsérvese la distribución simétrica del potencial eléctrico.

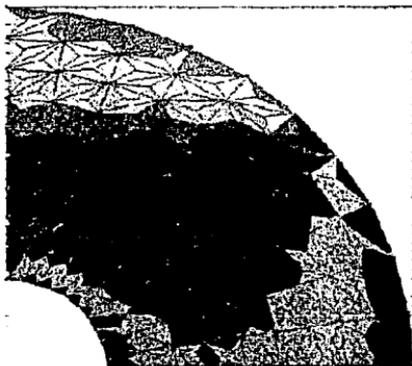
El intérprete Qbasic permite resolver sistemas de 120 ecuaciones lineales simultáneas o menores. Por eso la limitación en cuanto al número de elementos a procesar. Sin embargo un manejo inteligente de varias matrices de coeficientes en lugar de una puede servir para incrementar el número de elementos. A pesar de esta limitación los valores predichos por el método de elemento finito son muy cercanos a la realidad punto por punto. En 11.2 se hará una comparación de los resultados de esta simulación computacional con la solución analítica obtenida en 7.3, mediante series de Fourier.

La figura que se presenta a continuación es el desplegado gráfico que se obtiene de la determinación, por elementos finitos, del potencial eléctrico para una celda de Hull, con el mismo programa:



La solución analítica a este problema se obtuvo en 7.2, también por series de Fourier. La solución numérica se obtuvo mediante la ejecución del programa escrito en Qbasic, cambiando simplemente la topología. Por supuesto, el programa también da acceso a los valores numéricos de los potenciales eléctricos nodales. Los resultados numéricos son muy exactos, como se puede comprobar al comparar con las correspondientes soluciones analíticas.

Finalmente, si se cambian condiciones de frontera para los electrodos cilíndricos concéntricos, con los datos de 10.8, se obtiene la siguiente distribución de potencial:



## 11.2. Análisis De Resultados

### 11.2.1. Análisis de los Resultados Obtenidos al Ejecutar el Algoritmo para Electrodo Cilíndricos Concéntricos.

Procedemos ahora a llevar a cabo un análisis comparativo de los datos obtenidos por la simulación computacional y la solución analítica de la ecuación de Laplace unidimensional en coordenadas cilíndricas.

El programa con el que se hizo la simulación es una implementación del Método de Elemento Finito para la solución de la ecuación de Laplace, adaptando mediante coordenadas cartesianas la geometría cilíndrica de los electrodos concéntricos, manteniéndose la consideración de soluciones diluídas homogéneas, en estado estacionario y régimen isotérmico. Dicho programa también permite calcular el error porcentual máximo que se obtiene en el procedimiento de cálculo por elementos finitos.

La siguiente tabla construida en Excel es un resumen de la evaluación de la precisión de las predicciones del método de elemento finito. Obsérvese que el promedio del error en los cálculos es muy pequeño, tiene un valor de 0.000379 %, lo cual indica una alta exactitud del método.

SOLUCIÓN ANALÍTICA		SOLELEMENTO FINITO			
RADIO	SOLUCIÓN ANALÍTICA	SOLUCIÓN NUMÉRICA	ERROR^2		
4	1	1	0	<p>Electrólisis con un par de electrodos cilíndricos concéntricos.</p> <p>Comparación entre los resultados obtenidos analíticamente y los resultantes de la simulación computacional por el método de elementos finitos basados en el principio variacional.</p> <p>La solución analítica que se obtuvo al integrar la ecuación de Laplace unidimensional en coordenadas cilíndricas es exacta.</p> <p>Puede verse que la solución numérica da un error despreciable.</p>	
4,25	0,912537159	0,91255	1,649E-10		
4,5	0,830074999	0,83009	2,2504E-10		
4,75	0,752072487	0,75209	3,0672E-10		
5	0,678071905	0,67809	3,2742E-10		
5,25	0,607682577	0,60771	7,5201E-10		
5,5	0,540568381	0,54059	4,6737E-10		
5,75	0,476438044	0,47646	4,8207E-10		
6	0,415037499	0,41506	5,0628E-10		
6,25	0,35614381	0,35616	2,6211E-10		
6,5	0,299560282	0,29958	3,8881E-10		
6,75	0,245112498	0,24513	3,0633E-10		
7	0,192645078	0,19266	2,2267E-10		
7,25	0,142019005	0,14203	1,2089E-10		
7,5	0,093109404	0,09312	1,1227E-10		
7,75	0,04580369	0,0458	1,3613E-11		
8	0	0	0		
	7,586876818	7,58712	4,6585E-09		
	Media cuadrática del error=		3,79184E-06		

### 11.2.1. Análisis de los Resultados Obtenidos con la Simulación Computacional para un Par de Electrodo en Arreglo Cuadrangular.

La solución analítica desarrollada por series de Fourier puede utilizarse para evaluar la precisión del método de elementos finitos para un arreglo bidimensional cuadrangular de electrodos.

El siguiente algoritmo de cómputo permite calcular el potencial eléctrico "teórico" para un conjunto de puntos con coordenadas (x,y), al evaluar la correspondiente serie de Fourier.

```

INPUT "NUM DE NODOS="; N
DIM t(N, N + 1) 'la matriz [t] se utiliza para guardar los valores del potencial en puntos (x,y)
w = 2: H = 1: U = 1 'U es el potencial eléctrico adimensional anódico, el catódico es cero
FOR I = 1 TO N
  Y = I / (N) * H
  FOR J = 1 TO N
    X = J / (N + 1) * w
    FOR G = 1 TO 53 STEP 2
      ARG1 = G * 3.1416 * Y / w
      SENH1 = 1 / 2 * (EXP(ARG1) - EXP(-ARG1))
      ARG2 = G * 3.1416 * H / w
      SENH2 = 1 / 2 * (EXP(ARG2) - EXP(-ARG2))
      ARG3 = G * 3.1416 * X / w
      SEN3 = SIN(ARG3)
      S = S + 1 / G * SENH1 / SENH2 * SEN3
    NEXT G
    t(I, J) = U * 4 / 3.1416 * S
    LPRINT "POT="; t(I, J)
    S = 0
  NEXT J
NEXT I

```

Por otra parte, una pequeña modificación en el programa de elementos finitos consistente en el cambio de la topología y de las condiciones de frontera permiten llevar a cabo una comparación de los dos métodos, lo cual se resume en la tabla de Excel que se muestra después de los cambios mencionados:

#### Cambio de topología:

```

ag = 1: cg = 1: dg = 2
mtot = (cg - ag) / dg: 'pendiente total = 0
J1 = 11: k1 = J1 - 1
n2 = J1 * k1
N3 = (J1 - 1) * (k1 - 1) * 2
FOR k = 1 TO k1
  FOR j = 1 TO J1
    kempes = k + (j - 1) * k1
    X1(kempes) = (j - 1) * .2
    Y1(kempes) = ag / (k1 - 1) * (k - 1) + mtot / (k1 - 1) * (k - 1) * X1(kempes)
    PRINT "nodo="; kempes, "x="; X1(kempes); "y="; Y1(kempes)
  NEXT j
NEXT k

```

## Especificación de condiciones de frontera

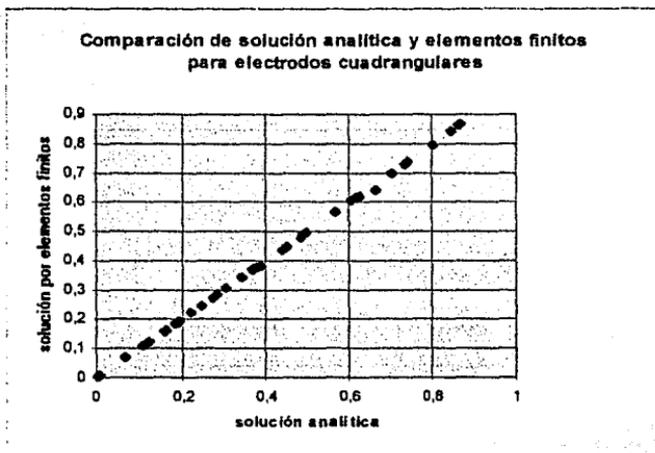
```

FOR I = 1 TO 2 * N3 - 2
  READ np, sv
  DATA
1,0,11,0,21,0,31,0,41,0,51,0,61,0,71,0,81,0,91,0,101,0,10,1,20,1,30,1,40,1,50,1,60,1,70,1,80,1,90,1,100,1,110,1,2,0,
3,0,4,0,5,0,6,0,7,0,8,0,9,0,102,0,103,0,104,0,105,0,106,0,107,0,108,0,109,0
  FOR j = 1 TO n2
    a(np, j) = 0
  NEXT j
  a(np, np) = 1: t(np, 1) = sv
  PRINT "NP="; NP, "SV="; SV
NEXT I

```

pot técnico	pot elemfin	error	error*2
0,00335745	0,00336289	3,544E-05	3,544E-05
0,00810114	0,00810918	8,042E-06	8,042E-06
0,00798178	0,00792552	-3,6265E-05	3,6265E-05
0,00998538	0,00992219	-6,3191E-05	6,3191E-05
0,00930629	0,00923526	-7,1034E-05	7,1034E-05
0,1248634	0,1248612	9,78E-05	9,78E-05
0,1618432	0,1610402	-0,000803	0,000803
0,1818459	0,185536	0,0036901	0,0036901
0,1880617	0,1866376	-0,0014241	0,0014241
0,06918468	0,06994616	0,00076148	0,00076148
0,1093113	0,1105718	0,0012605	0,0012605
0,1947348	0,194675	-5,98E-05	5,98E-05
0,2493414	0,247938	-0,0014034	0,0014034
0,2780197	0,2760303	-0,0019894	0,0019894
0,2867996	0,2846783	-0,0021213	0,0021213
0,1575444	0,1593667	0,0018223	0,0018223
0,2745214	0,2739073	-0,0006141	0,0006141
0,3448415	0,3426048	-0,0022367	0,0022367
0,3801942	0,3775065	-0,0026857	0,0026857
0,3907939	0,390573	-0,0102209	0,0102209
0,2198551	0,2219969	0,0021418	0,0021418
0,3692639	0,3672887	-0,0019752	0,0019752
0,4510063	0,4477016	-0,0033047	0,0033047
0,4897696	0,4865035	-0,0032661	0,0032661
0,501093	0,4979478	-0,0031452	0,0031452
0,3073467	0,3063014	0,0009547	0,0009547
0,4851881	0,4806944	-0,0044937	0,0044937
0,5700268	0,5656412	-0,0043856	0,0043856
0,6074537	0,6039424	-0,0035113	0,0035113
0,618075	0,6149027	-0,0031723	0,0031723
0,4421925	0,4365531	-0,0056394	0,0056394
0,6289941	0,6210895	-0,0079046	0,0079046
0,7027934	0,6978777	-0,0048157	0,0048157
0,7329485	0,7298197	-0,0031288	0,0031288
0,7412736	0,739623	-0,0026506	0,0026506
0,6650423	0,6425875	-0,0224548	0,0224548
0,803467	0,7947093	-0,0087577	0,0087577
0,8477278	0,8442175	-0,0035103	0,0035103
0,8647136	0,8528079	-0,0019057	0,0019057
0,8693092	0,8677776	-0,0015316	0,0015316
	suma del error =		0,12405435
	promedio del error=		0,00310136

La siguiente gráfica compara los resultados obtenidos por la solución vía series de Fourier con la de elemento finito. Si los resultados fueran completamente equivalentes, la curva resultante debería ser una línea recta que parte del origen y con pendiente 1. Debido a que el método variacional es solo una aproximación, existe un pequeño error, que en promedio es del 0.310136 %, el cual puede parecer grande, pero la solución analítica por series de Fourier solo permitió llevar el cálculo de 26 términos en la sumatoria, y también lleva implícito un error.



Nuevamente observamos que el error es pequeño. Pero además, la serie de Fourier en el programa para la solución analítica solo pudo ser extendida hasta 26 términos (del 1 al 51 de 2 en 2), por lo que es de esperar que la aproximación por principio variacional tenga, en realidad, una mayor exactitud que la calculada.

## CONCLUSIONES

- Se elaboró un algoritmo computacional que permite calcular el potencial eléctrico entre ánodo y cátodo de soluciones electrolíticas diluidas y gradientes de concentración nulos, para procesos de electrodeposición controlados por transporte de carga, en condiciones isotérmicas y estado estacionario, prácticamente para cualquier disposición geométrica de los electrodos y diferentes condiciones de frontera.
- El software creado es versátil y flexible. El número de nodos, su distribución espacial, así como las condiciones de frontera pueden cambiarse fácilmente mediante la modificación de un pequeño conjunto de instrucciones dentro del algoritmo computacional. El programa de elementos finitos reconstruye automáticamente el sistema de ecuaciones simultáneas lineales a resolver y las resuelve por eliminación gaussiana.
- La simple modificación de las coordenadas nodales permite cambiar la geometría de ánodo y cátodo. El software calcula automáticamente la longitud entre nodos y evalúa el área de cada elemento para posteriormente obtener el potencial eléctrico construyendo las ecuaciones locales para cada elemento, ensamblando el sistema de ecuaciones global, introduciendo condiciones de frontera y resolviendo el sistema de ecuaciones simultáneas lineales resultante.
- Las condiciones de frontera también pueden ser modificadas fácilmente debido a que el algoritmo computacional contiene una instrucción donde el número de nodo se introduce simultáneamente con su correspondiente condición de frontera.
- Se comprobó que el método de elementos finitos es muy exacto para la solución de la ecuación de Laplace, en coordenadas cilíndricas 1-D y en coordenadas cartesianas 2-D, al comparar los resultados con las correspondientes soluciones analíticas vía integración por sustitución de variables y series de Fourier, respectivamente.
- A pesar de que el programa fue escrito para una PC, es fácilmente escalable y puede ser usado en máquinas más sofisticadas.
- El problema de la electrólisis en soluciones concentradas y sistemas no isotérmicos es muy interesante, y aunque en esta tesis solo se plantearon los modelos matemáticos a resolver, dichos modelos pueden servir como guía para desarrollar un algoritmo de cómputo tan versátil como el actual para resolver ese tipo de problemas.
- El programa resuelve solo para condiciones de estado estacionario; en régimen inestable se recomienda utilizar un algoritmo híbrido elemento finito-diferencias finitas.

## BIBLIOGRAFÍA

- **Roussar, K.I.; Micka I. and Kimula, V.** Electrochemical Engineering. Edit. Elsevier. Czechoslovakia, 1986
- **Bockris, J.O and Reddy, M.** Electroquímica Moderna, vol. 1 y 2. Edit. Reverté. Barcelona, España, 1980
- **Glayman, J.** Galvanotecnia y Procedimientos. Ed. Eyrolles. París, 1980.
- **Ollard, E.A.** Manual de Recubrimientos Electrolíticos Industriales. Ed. Continental, México, 1963.
- **Akin, J. E.** Finite Element Analysis for Undergraduates. Academic Press. Texas, USA, 1995
- **Kotake, Susumu.** Numerical Simulation of Heat transfer and Fluid Flow on a Personal Computer. John Wiley and sons, New York, USA, 1992
- **Burnett, Davis S.** Finite Element Analysis from Concepts to Applications. Addison Wesley, Massachusetts, USA, 1988
- **Zienkiewicz, O.C. and Taylor, R.L.** El método de los Elementos Finitos, vol 1 y 2. Mc Graw Hill, Barcelona, España, 1988.
- **Rao, M.A.** The Finite Element Method Engineering. 2ª edición. Edit. Pergamon Press, New York, 1983.
- **Bird, R. B, Lightfoot and Stewart.** Fenómenos de Transporte, Edit. Alhambra, Barcelona España, 1992
- **Ponce Gallegos Manuel.** Optimización de Pavimentos Flexibles por Computadora Empleando el Método de Elementos Finitos. Tesis Profesional, Escuela Militar de Ingenieros, UDEFA, México, 1995.