

Tesis de Posgrado

Mediciones con alta frecuencia : Significado de las lecturas de capacidad con un oscilador de placa sintonizada y grilla sintonizada

Varsavsky, Arnoldo

1953

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

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

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

Cita tipo APA:

Varsavsky, Arnoldo. (1953). Mediciones con alta frecuencia : Significado de las lecturas de capacidad con un oscilador de placa sintonizada y grilla sintonizada. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0778_Varsavsky.pdf

Cita tipo Chicago:

Varsavsky, Arnoldo. "Mediciones con alta frecuencia : Significado de las lecturas de capacidad con un oscilador de placa sintonizada y grilla sintonizada". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1953.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0778_Varsavsky.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

MECANISMO DE LAS CÉLULAS

Significado de las lecturas de capacidad obtenidas con un oscilador de puente capacitivo y placa vibratoria

por Amalio Vázquez

Resumen de la Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires para optar al título de Doctor en Ciencias

El trabajo realizado consiste en:

1a.) Un estudio teórico general sobre el comportamiento a radiofrecuencia de las celdas de puente capacitivo puestas en vibración por osciladores anteriores.

2a.) Un estudio experimental pautado sobre el significado de las lecturas de capacidad obtenidas con un oscilador de puente capacitivo y placa vibratoria al que se conectan dichas celdas.

3a.) En esta hipótesis el comportamiento eléctrico de las celdas referidas se estudia mediante su circuito equivalente, que es un circuito no distinguible, por métodos eléctricos, de la propia celda. Los parámetros de dicho circuito pueden sintetizarse por su admitancia Y (inversa de la impedancia Z).

Se ha calculado:

$$Y = \frac{C_p \omega^2 (C_1 + C_2) + j\omega C_1 C_2}{1 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2} \quad (1)$$

$$C_p = \frac{C_1 C_2 (1 + \omega^2 C_1 C_2)}{1 + \omega^2 (C_1 + C_2)^2} \quad (2)$$

Donde:

- Y = admitancia de la celda
- C_p = conductancia equivalente en paralelo de la celda
- C_1 = capacidad equivalente de puente de la celda
- j = operador imaginario $\sqrt{-1}$
- ω = 2π frecuencia
- A = constante que depende de la ϵ y resistencia de la celda
- R = conductividad de la celda cuando se la calienta
- C_2 = capacidad entre las placas vibratorias y la celda
- p = $C_2 \omega^2 = 10^{-12}$ función ϵ constante dieléctrica de la celda.

Para conclusiones compare dichas lecturas con las constantes dieléctricas aproximadamente constantes al variar la temperatura. Luego, para una celda determinada y a frecuencia constante:

$$C_p = F(k) \quad \text{y} \quad C_p = F(k)$$

La curva $C_p = F(k)$ comienza en $C_p = C_1$ $k = 0$ y presenta un mínimo cuyas coordenadas son

$$k(\text{mín}) = \sqrt{\left(\frac{C_1}{A} + p\right)} \quad \text{y} \quad C_p(\text{mín}) = \frac{p C_1^2}{2\left(\frac{C_1}{A} + p\right)}$$

siendo la pendiente mínima de la rama ascendente 3 veces mayor que la pendiente mínima de la rama descendente, y por lo tanto la sensibilidad obtenible 3 veces mayor en la primera que en la segunda. La mínima sensibilidad corresponde a $k = 0$.

Un aumento de la frecuencia aumenta las coordenadas del vértice conservando la sensibilidad inicial invariable.

Un aumento de C_1 aumenta las coordenadas del vértice y los valores de la sensibilidad inicial.

Un aumento de A disminuye las coordenadas del vértice, siendo máxima la sensibilidad inicial para $A = C_1/p$.

Un aumento de la constante dieléctrica aumenta $k(\text{mín})$ y disminuye $C_p(\text{mín})$ con disminución de la sensibilidad inicial.

En general es conveniente aumentar $k(\text{mín})$ para obtener una zona útil de trabajo más amplia, pero sin disminuir la sensibilidad inicial.

La función $C_p = F(k)$ es monótonamente creciente entre

$$C_{p_{\text{mín}}} = \frac{p A C_1}{p A + C_1} \quad \text{y} \quad C_p(k=\text{infinito}) = C_1$$

el intervalo de variación de C_p es

$$\Delta C_p = \frac{C_1^2}{C_1 + p A}$$

La mínima sensibilidad se encuentra para un valor de

$$k(\text{mín. sens.}) = \sqrt{\left(\frac{C_1}{A} + p\right)/3}$$

Un aumento de la frecuencia aumenta $k(\text{mín. sens.})$ sin variar ΔC_p y disminuyendo la sensibilidad.

Un aumento de C_1 aumenta ΔC_p y $k(\text{mín. sens.})$ con aumento de la sensibilidad.

Un aumento de A disminuye ΔC_p siendo máxima la sensibilidad para $A = C_1/p$

Un aumento de la constante dieléctrica provoca una disminución de ΔC_p y de la sensibilidad.

En el punto experimental: Para la finalidad de verificar si al conectar a un oscilador de grilla circuitada y placa circuitada una celda de electrodos anteriores en paralelo con el tanque de placa, la variación de capacidad de placa en estado de resonancia o un estado relacionado con ella es igual a la capacidad equivalente en paralelo de la celda.

Se utilizó un oscilador del tipo mencionado alimentado por una fuente de tensión regulada. Se eligió como estado de referencia relacionado con la resonancia el mínimo valor de la capacidad de placa suficiente para cambiar las oscilaciones, por ser este estado bien definido y reproducible.

Se comprobó que conectando en lugar de la celda un condensador patrón variable puede calibrarse el condensador de placa en unidades de capacidad, siendo la disminución de capacidad de placa $-\Delta C$ igual a la capacidad conectada.

Se determinaron experimentalmente valores de $-\Delta C$ en función de k con dos celdas diferentes a la frecuencia de 1 megaciclo/segundo con soluciones acuosas a 25°C de cloruro de potasio, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y hidróxido de potasio de conductividad conocida, comprendida entre $2 \cdot 10^{-2}$ a $4 \cdot 10^{-1}$ $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$, se midieron las constantes A y C_0 de cada celda y se calcularon las funciones $C_p = F(k)$ con la fórmula (2) para cada celda.

Una comparación de los resultados permitió comprobar que $-\Delta C$ era constantemente mayor que C_p para igual valor de k , coincidiendo solamente para $k = 0$ y para $k = \text{infinito}$. Con esto quedó comprobada la inexactitud de la hipótesis inicial de la parte experimental.

Con el objeto de investigar la causa de la diferencia observada se estudiaron varias celdas con corrientes de conductividad, formadas por electrodos de platino platinado sumergidos en la solución.

Para estas celdas $C_p \propto A k$; $C_p \propto p A = \text{constante}$.

El valor $C_p = A k$ se midió por métodos corrientes a baja frecuencia y se determinó $-\Delta C$ en función de C_p , obteniéndose curvas de la forma $-\Delta C \propto C_p + \text{constante}$ (3) siendo g una constante empírica igual para todas las celdas.

Se formuló la hipótesis de que, generalizando este comportamiento al caso de las celdas con electrodos anteriores, podría expresarse un resultado de la forma

$$-\Delta C \propto C_p \text{ sólo luego } C_p \propto -\Delta C - a C_p \quad (4)$$

siendo g la constante cuyo valor se halló en la fórmula (3).

Esta hipótesis fue verificada cuando se calculó $C_p = f(k)$ para ambas celdas aplicando la fórmula (1); con estos datos y los de $-\Delta C$ en función de k obtenidos anteriormente se aplicó la fórmula (4) calculando C_p en función de k .

Los valores de C_p obtenidos con la fórmula (2) y los obtenidos con la fórmula (4) concordaban satisfactoriamente. Las discrepancias obtenidas, aproximadamente iguales a $0,05 \Delta C_p$ para todas las celdas, estaban dentro de los errores experimentales.

Liberto Augusto Herrera

MEDICIONES CON ALTA FRECUENCIA

Significado de las lecturas de capacidad
con un oscilador de placa sintonizada y grilla sintonizada

por

Arnoldo Varsavsky

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
de la Universidad de Buenos Aires
para optar al título de
Doctor en Química

TEJUS: 773

1955

FORMA

Este trabajo se realizó en los laboratorios de la Cátedra de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, bajo la dirección del Profesor Doctor Roberto A. Puente, a quien expresamos nuestro reconocimiento por su colaboración y estímulo.

FORMA

RESUMEN

Se define el campo de investigaciones denominando corrientemente "titulaciones con alta frecuencia" como aquel en que se oscila el líquido contenido en una celda por medio de corrientes de radiofrecuencia sin contacto de conductores eléctricos con el mismo.

I - Parte analítica. El comportamiento eléctrico de las celdas formadas por un recipiente de material aislante sobre cuya parte exterior se aplican dos electrodos metálicos es en principio explicable en términos de su admitancia Y.

$$Y = G_p + j \omega C_p = 1/\text{impedancia}$$

$$G_p = \frac{A k \omega^2 C_1^2}{A^2 k^2 + \omega^2 (C_1 + p A)^2} ; C_p = \frac{C_1 k^2 + \omega^2 C_1 p (k^2 + p)}{k^2 + \omega^2 (C_1 + p)^2} \quad (\text{Ver fórmulas 1) y 2), pág. 6})$$

Se hace un análisis de $G_p = f(k)$ y $C_p = f(k)$ deduciendo la influencia de las constantes de las celdas y de la solución sobre la forma de las curvas en escala uniforme y semilogarítmica, obteniéndose reglas aplicables al diseño de celdas para finalidades profilajadas (pág. 7 a 16).

Se dan métodos para calcular las constantes de la celda a partir de datos de conductancia equivalente en paralelo o de capacidad (pág. 17 y 18).

II - Parte experimental. Se desarrolla con el objeto de verificar si al conectar a un oscilador de grilla sintonizada y placa sintonizada (figura 17) una celda tipo "condensador" (figura 1) en paralelo con el tanque de placa, la variación de capacidad de placa necesaria para restablecer la resonancia, o un estado relacionado con ella, es igual a la capacidad equivalente paralelo de la celda.

Se intentó observar la resonancia entre los circuitos de placa y grilla determinando el mínimo de la curva de corriente de placa en función de capacidad de placa. Por ser este mínimo poco definido se eligió como estado de referencia el valor de capacidad de placa que hace cesar las oscilaciones (gráfico 4). Se determina experimentalmente la disminución de dicha capacidad $-\Delta C = f(k)$, con dos celdas tipo "condensador".

Se miden las constantes de las dos celdas, se calcula $C_p = f(k)$ por los métodos deducidos en la parte analítica.

Comparando las dos curvas se observa que $-\Delta C$ es constantemente superior a C_p coincidiendo para $k = 0$ y $k = \text{infinito}$ (gráfico 6).

Para explicar la diferencia se mide $-\Delta C = f(1/R)$ en celdas corrientes de conductividad, obteniéndose rectas $-\Delta C = (a/R) + \text{constante}$. El valor de a no depende de la celda. Para estas celdas $C_p = \text{constante}$ (fórmula 2), siendo $C_1 = \text{infinito}$. Se supone entonces que para las celdas de electrodos exteriores se verificará que

$$C_p = -\Delta C - a C_p \quad a)$$

Se efectuaron 236 determinaciones con una celda y 138 con la otra abarcando el rango de conductividad de $2 \cdot 10^{-6}$ a $4 \cdot 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ obteniéndose concordancia entre los datos experimentales y la fórmula a) dentro de los errores experimentales.

Los errores probables entre los datos experimentales y los calculados por la fórmula a) eran aproximadamente $r = 0,05 (C_{p_{\text{max}}} - C_{p_{\text{min}}})$ para ambas celdas.

INTRODUCCION

Es conocido que la corriente alterna puede pasar a través de paredes aisladas en forma capacitiva, siendo este efecto más notable a frecuencias elevadas. La idea de aplicar esta propiedad a la medición de propiedades eléctricas de las soluciones nació con el objeto de reemplazar la conductimetría evitando el contacto directo de electrodos metálicos con el líquido. Los inconvenientes que se eliminan serían (19) la necesidad de un perfecto mojado de los electrodos platinados, los que además requieren adecuada conservación y son de costo elevado; las interferencias que se presentan cuando en el líquido hay coloides e precipitados y los efectos de adsorción y catálisis de la superficie de los electrodos comunes. Dos tipos de celdas aparecieron desde el principio ambas constan de un recipiente de vidrio pero se diferencian en que unas tienen electrodos laminares exteriores, dándole un tipo general de condensador, y otras están rodeadas de una espiral metálica, ofreciendo el aspecto de una inductancia.

Hay diversos con los tipos de aparatos en que estas celdas son conectadas:

- 1) Osciladores monovalvulares con un solo circuito sintonizado (15) (16) (2) o con dos circuitos sintonizados (38) (36), en que la variable medida es corriente o tensión de grilla o placa.
- 2) Osciladores usados como generador de radiofrecuencias cuya salida pasa por la celda y luego es rectificada y medida (18) al (27).
- 3) Osciladores de un circuito sintonizado en que la variable medida es la diferencia de frecuencia con un oscilador de referencia (59) (7) (8) (9).
- 4) Puentes de medición en que las variables medidas son los componentes real e imaginaria de la admitancia de la celda (35) (34) (51).
- 5) Osciladores de dos circuitos sintonizados similares a los del ítem 1 en que se mide la corriente de placa o grilla en resonancia de los dos circuitos sintonizados y la capacidad de uno de ellos necesaria para mantener dicha resonancia (36) (38).

Está explicado en forma cuantitativa el significado de las respuestas de los instrumentos de los tipos 3) (14), 2) (24) y 4) (35) (51). Dicha explicación ha tenido éxito cuando se ha interpretado el circuito equivalente de la celda, entendiéndose por tal un circuito eléctrico que sea indistinguible, para un instrumento que mida solamente propiedades eléctricas, de la propia celda. Dicho circuito equivalente (16) (11) (14) (35) (34) (51), depende de la forma, dimensiones y material de la celda y de las propiedades eléctricas de la solución contenida en ella (conductividad y constante dieléctrica).

No tenemos ninguna demostración cuantitativa publicada del significado de las lecturas de los instrumentos tipos 1 y 5. Cualitativamente se ha afirmado (51) que en los aparatos que tienen un solo circuito sintonizado (2) (15), o que tienen dos circuitos sintonizados trabajan siempre en resonancia (38) (36), las lecturas de intensidad o tensión responden a absorción de energía por el circuito, la que depende de la conductancia equivalente paralela de la celda con su contenido. Cuando se mide la capacidad necesaria para establecer la resonancia (36) las lee-

teras parecen responder a variaciones de capacidad equivalente paralelo de la celda.

Este trabajo se compondrá de dos partes.

En la primera se hará un análisis detallado de las fórmulas que explican el comportamiento eléctrico de las celdas de electrodos laminares exteriores con el objeto de ofrecer, al que desee aplicar estos métodos, normas para determinar las condiciones de sensibilidad, margen de trabajo, etc. con que una determinada combinación de instrumento y celda pueda aplicarse y recíprocamente cuales tipos de celdas e aparatos son necesarios para llenar una determinada finalidad. Se ofrece como conclusiones fórmulas y gráficos que permiten el cálculo rápido de estas condiciones.

En la segunda se procura la verificación experimental de la hipótesis siguiente: Al conectar a un oscilador de grilla sintonizada y placa sintonizada una celda tipo condensador en paralelo con el tanque de placa, la variación de capacidad de placa necesaria para restablecer la resonancia, o un estado relacionado a ella, es igual a la capacidad equivalente paralelo de la celda.

- I -

ANÁLISIS MATEMÁTICO DEL CIRCUITO EQUIVALENTE DE LA CELDA

Los métodos de análisis químico por medio de radiofrecuencias, en sus diversas formas y tal como fueran presentados por los diversos autores, tienen como característica común el hecho de que la solución a analizar está separada de las partes eléctricamente conductoras del instrumento por una pared no conductora de la corriente eléctrica, generalmente de vidrio. No existe, pues, conducción directa de la corriente desde los electrodos a la solución, como sucede en la conductimetría común a radiofrecuencia. Materialmente esto se realiza colocando un recipiente de vidrio dentro de la bobina de un oscilador (38) (59) o aplicando sobre su superficie placas metálicas formando así un condensador (figura 1).

Se afirma (11) que el acoplamiento de la celda es siempre capacitivo, y por lo tanto las celdas de tipo "condensador" son más sensibles que las de tipo "inductancia".

Todo sistema físico es en principio eléctricamente representable por una combinación de resistores, capacitores e inductancias. La celda de tipo "condensador" es en ese sentido más fácil de interpretar que la tipo "inductancia" y existe acuerdo (14) (35) (37) (51) en representarla como se ilustra en la figura 2. Esto corresponde, en la celda que definió Hall (35) a lo siguiente:

C_1 es el equivalente de la capacidad a través de la pared aisladora, y en realidad representa dos condensadores, iguales o no. C_2 es la capacidad debida al contenido de la celda, o sea un condensador cuyas placas son ficticias, de igual forma y tamaño aproximadamente a las placas exteriores y colocadas frente a ellas del lado interno de la pared de vidrio. R es la resistencia del electrolito entre las mismas placas. Se ha tomado R directamente como la resistencia a baja frecuencia, (35) (51) pero nosotros queremos aclarar que éste no siempre es válido. Si se trabaja con frecuencias elevadas o se pretende mucha precisión, debe tenerse en cuenta la dispersión de la conductividad, calculable por la teoría de Debye Falkenhagen (29).

Debe agregarse al circuito de la figura 2 algunos elementos parásitos: la capacidad entre los conductores (C_3) (35) (51) y las pérdidas del vidrio (R'). En C_3 puede incluirse un factor que es responsable, según Reilly y McOrdy (51) de una pequeña discordancia en sus cálculos: la capacidad entre las placas debida a las líneas del campo que pasan por fuera de la solución (figura 3).

Esto no impide que optemos seguir para el estudio del circuito equivalente el representado en la figura 2, por motivos de simplicidad, considerando los agregados de la figura 3 como correcciones que se harán en las mediciones antes de aplicarles el análisis que se verá a continuación.

Todo circuito eléctrico de dos terminales puede ser estudiado en función de su impedancia compleja o de su admitancia. Físicamente, un circuito de dos terminales es indistinguible, observado desde sus terminales por cualquier instrumento de medición, de lo que se denomina su "circuito equivalente paralelo" o bien su "circuito equivalente serie" (figura 4). El circuito equivalente serie se estudia más fácilmente por su impedancia compleja y el paralelo por su admitancia. Es por otra

parte posible pasar de uno a otro valor ya que la admitancia es la inversa de la impedancia.

Esto fué calculado por Reilly y McQuady (31) quienes hallaron las siguientes fórmulas:

$$Z = R_s - j X_{Os}$$

donde:

$$R_s = \frac{R}{R^2 + \omega^2 C_2^2 + 1} = \text{término resistivo o parte real de la impedancia}$$

$$X_{Os} = \left(\frac{1}{C_1 \omega} + \frac{\omega C_2 R^2}{\omega^2 R^2 C_2^2 + 1} \right) = \frac{1}{\omega C_s} = \text{término imaginario de la impedancia}$$

Z = impedancia de la celda

ω = 2π frecuencia

$j^2 = -1$

O bien:

$$Y = G_p + j B_p$$

donde

$Y = 1/Z$ = admitancia del circuito

$$G_p = \frac{(1/R) \omega^2 C_1^2}{\frac{1}{R^2} + \omega^2 (C_2 + C_1)^2} = \text{término conductivo = parte real de la admitancia}$$

$$B_p = \omega \frac{(C_1/R^2) + \omega^2 C_1 C_2^2 + \omega^2 C_1^2 C_2}{\frac{1}{R^2} + \omega^2 (C_2 + C_1)^2} = \text{susceptancia} = \omega G_p = \text{parte imaginaria de la admitancia.}$$

Analizaremos el circuito equivalente paralelo por ser el que ha hallado aplicación más directa al problema que nos ocupa.

En estas fórmulas se observa que la componente imaginaria es netamente capacitiva, con lo que los circuitos equivalentes de la figura 4 quedan convertidos en los de la figura 5.

Los autores mencionados, utilizando un puente de medición de impedancias como fuera descrito por Hall (34), miden directamente las componentes de la admitancia, lo que les permite comprobar la veracidad de las fórmulas deducidas, con una concurrencia de unidades por ciento. Sacan también conclusiones sobre la influencia de diversos factores que atañen a la celda o a la solución en la forma de las curvas:

$$G_p = f(1/R) \quad \text{y} \quad C_p = f(1/R)$$

La formulación de Reilly y Mc Qurdy es correcta, pero puede mejorarse en el sentido de hacerla más directamente aplicable a la elección de formas y tamaños de celdas, concentraciones de electrolitos a utilizar, etc. lo que constituye el objeto de este análisis.

- En efecto, las variables que utiliza son:
- w , que depende del aparato
- C_1 , que depende de la celda
- C_2 , que depende de la celda y la solución
- R , que depende de la celda y la solución.

El efecto de ambos factores, celda y solución sobre C_2 y R puede separarse fácilmente de la siguiente manera:

Supongamos una celda ideal formada por dos láminas de vidrio paralelas y dos láminas metálicas iguales entre sí adosadas a la parte exterior de las paredes de vidrio de manera que queden perfectamente enfrentadas (figura 6).

Sea S el área de las placas y d la distancia interior entre las láminas de vidrio. Despreciando el efecto de borde, se verificará que:

$$\frac{1}{R} = k \frac{S}{d} \quad ; \quad C_2 = 0,08842 D \frac{S}{d} \cdot 10^{-12} \text{ faradios (35)}$$

donde k es la conductividad del contenido de la celda y D es su constante dieléctrica.

Si la forma de la celda es otra que la descrita, habrá un valor A que por analogía con las celdas corrientes de conductividad podríamos llamar constante de la celda, tal que se cumpla que:

$$1/R = A k \quad ; \quad C_2 = 0,08842 A k \cdot 10^{-12} \text{ faradios}$$

El valor A dependerá únicamente de la forma y dimensiones de la celda. Reemplazando estos valores en las fórmulas anteriores, llamando $p = 0,08842 D \cdot 10^{-12} f$ tendremos:

$$G_p = \frac{A k w^2 C_1^2}{A^2 k^2 + w^2 (C_1 + pA)^2} = \frac{k w^2 C_1^2 / A}{k^2 + w^2 \left(\frac{C_1}{A} + p\right)^2} \quad 1)$$

$$G_p = \frac{C_1 A^2 w^2 + w^2 C_1 pA (C_1 + pA)}{A^2 k^2 + w^2 (C_1 + pA)^2} = \frac{C_1 k^2 + w^2 C_1 p \left(\frac{C_1}{A} + p\right)}{k^2 + w^2 \left(\frac{C_1}{A} + p\right)^2}$$

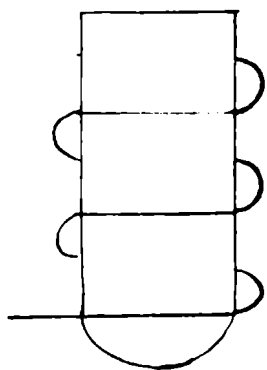
Se ha considerado que el valor de C_2 es constante en el caso de titulaciones con soluciones azucaradas diluidas (35) (51).

En base a la teoría de Eshy Falkenhagen (29) calculamos para soluciones azucaradas de electrolitos uni-univalentes en concentraciones hasta 0,01 N y frecuencias de hasta 2 megaciclos/segundo la constante dieléctrica a 25°C varía con respecto al agua en menos de 0,5 por ciento. Dentro de estas condiciones consideramos a D como invariable.

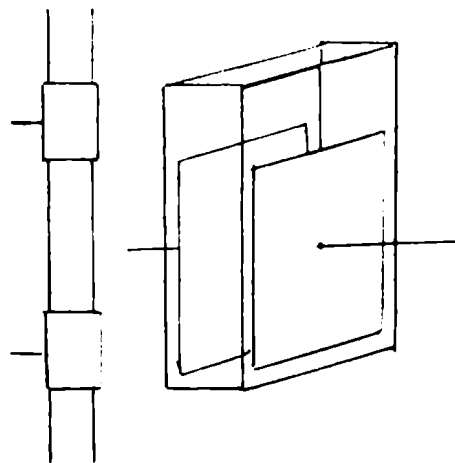
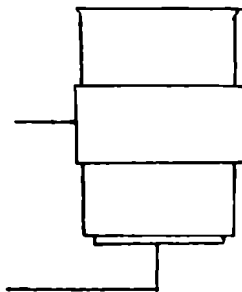
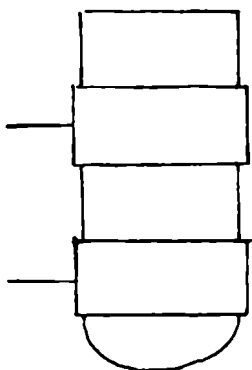
Por lo tanto podemos aceptar que la forma de la curva puede expresarse como

$$G_p = f(k) \quad y \quad G_p = f(k)$$

Figura 1



Celda tipo Inductancia



Celdas tipo Condensador

Figura 2

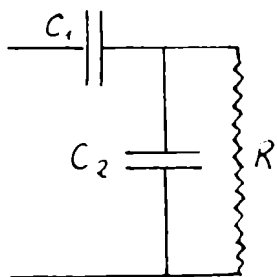


Figura 3

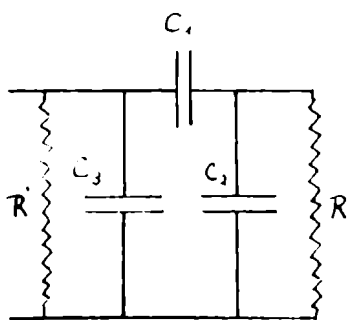


Figura 4

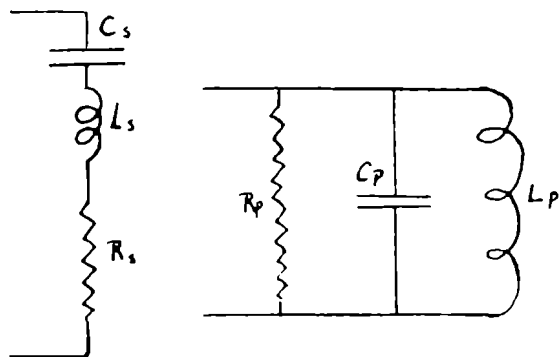


Figura 5

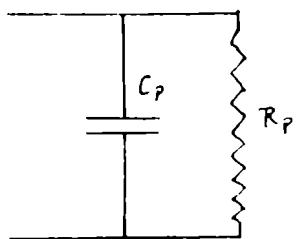
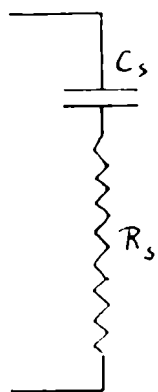
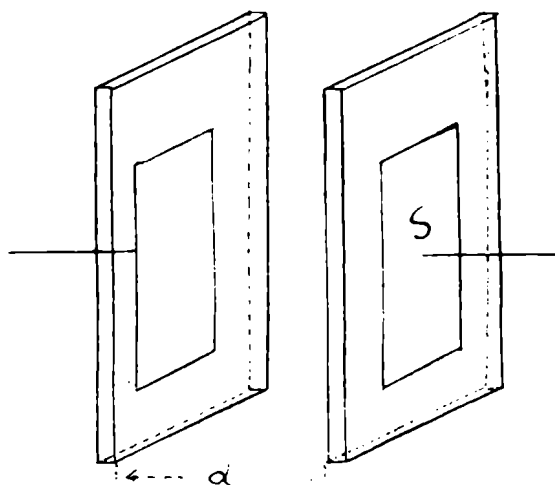


Figura 6



a) Estudio de $G_p = f(k)$

En esta función se observa que a pesar del cambio de variables que hemos introducido se conserva la forma general descrita por otros autores (21) según puede apreciarse en la figura 7. $G_p = 0$ para $k = 0$ y para $k = \infty$; para algún valor intermedio G_p pasa por un máximo.

Derivando e igualando a cero se encuentra: (ver apéndice -1) (*)

$$\frac{dG_p}{dk} = 0 \quad \text{para } k = w \left(\frac{O_1}{\Lambda} + p \right) \quad 3)$$

y para $k = \infty$

El primer valor es el máximo de G_p según se ve hallando el signo de la segunda derivada. El segundo valor es indicador de que la curva es asintótica con el eje de las abscisas en el infinito.

El valor de G_p en el máximo es:

$$G_p(\max) = \frac{w O_1^2 / \Lambda}{2 \left(\frac{O_1}{\Lambda} + p \right)} \quad 4)$$

La curva presenta dos zonas sensibles; para hallar la zona de máxima sensibilidad igualaremos a cero la derivada segunda y hallamos que: (ver apéndice - 2)

$$\frac{d^2 G_p}{dk^2} = 0 \quad \text{para } k = 0 \quad ; \quad k = w \left(\frac{O_1}{\Lambda} + p \right) \sqrt{3} \quad ; \quad \text{y } k = \infty. \quad 5)$$

Para dichos puntos los valores de la sensibilidad son:

$$\left(\frac{dG_p}{dk} \right)_{k=0} = \frac{O_1^2 / \Lambda}{\left(\frac{O_1}{\Lambda} + p \right)^2} \quad ; \quad \left(\frac{dG_p}{dk} \right)_{k=w \left(\frac{O_1}{\Lambda} + p \right) \sqrt{3}} = \frac{1}{8} \left(\frac{dG_p}{dk} \right)_{k=0} \quad ; \quad \left(\frac{dG_p}{dk} \right)_{k=\infty} = 0 \quad 6)$$

Una observación inmediata de las fórmulas 3), 4) y 6), nos muestra que

$$\left(\frac{dG_p}{dk} \right)_{k=0} = \frac{2 G_p(\max)}{k(\max)}$$

Lo que sumado al hecho de que, a frecuencia conocida, dadas las coordenadas del vértice puedan deducirse O_1 y Λ (ver apéndice - 3 y 4), y por lo tanto toda la curva, nos indican que las coordenadas de dicho vértice constituyen una manera cómoda de estudiar la curva completa. La sensibilidad inicial es también un valor de interés inmediato para la utilización del método y la incluiremos en el análisis.

Estudiaremos entonces la dependencia de las coordenadas del vértice de los diversos factores, sean de la celda o de la solución.

(*) Para conservar la unidad de la exposición, el detalle de las deducciones se expone en un Apéndice al final de este capítulo.

Las constantes de la celda son C_1 y A ; las de la solución son p y k . Además tenemos w que depende del aparato.

Influencia de w - $k(\text{máx})$ es proporcional a w ; $G_p(\text{máx})$ también es proporcional a w ; por lo tanto también lo es k de máxima sensibilidad; en cambio $(\frac{dG_p}{dk})_{k=0}$ es independiente de w .

El efecto de aumentar la frecuencia puede apreciarse en la figura 8. w puede variar teóricamente entre 0 e infinito. En la práctica el límite superior está dado por las posibilidades técnicas de manejar frecuencias elevadas. Blasdel y Malmstadt, llegaron a 350 megaciclos/segundo venciendo grandes dificultades técnicas, pero en general sólo se llega a unos 50 megaciclos/segundo y aún 1 megaciclo/segundo permite hacer determinaciones satisfactorias.

Influencia de C_1 - (Ver apéndice - 5). $k(\text{máx})$ aumenta uniformemente con C_1 ; C_1 puede variar teóricamente entre cero e infinito. Cero, para pared de la celda muy gruesa o superficie de placas muy pequeña; infinito, para el caso límite de pared de espesor nulo; en la práctica el límite inferior de C_1 está dado por la pérdida de sensibilidad y el valor infinito de C_1 puede alcanzarse reemplazando la celda por una celda corriente de electrodos sumergidos.

Para $C_1 = 0$ $k(\text{máx}) = w p$
 $G_p(\text{máx}) = 0$
 $(\frac{dG_p}{dk})_{k=0} = 0$

Para $C_1 = \text{infinito}$ $k(\text{máx}) = \text{infinito}$
 $G_p(\text{máx}) = \text{infinito}$
 $(\frac{dG_p}{dk})_{k=0} = A$

Para el caso de la celda de electrodos sumergidos, la fórmula 1) se transforma en $G_p = k A$, lo que está de acuerdo con la teoría.

El efecto de aumentar C_1 entre cero e infinito puede apreciarse en la figura 9.

Influencia de A - (Ver apéndice - 6). Teóricamente A puede variar entre cero e infinito.

Para $A = 0$ $k(\text{máx}) = \text{infinito}$
 $G_p(\text{máx}) = \text{infinito}$
 $(\frac{dG_p}{dk})_{k=0} = 0$

Para $A = \text{infinito}$ $k(\text{máx}) = w p$
 $G_p(\text{máx}) = 0$
 $(\frac{dG_p}{dk})_{k=0} = 0$

La sensibilidad al origen es nula para valores de A muy grandes e muy pequeñas. Se demuestra que pasa por un máximo para un valor de $\frac{A^2 C_1}{p}$ en el que

$$(\frac{dG_p}{dk})_{k=0} = \frac{C_1}{4p}$$

El efecto de las variaciones de A puede verse en la figura 10.

De lo anterior pueden sacarse reglas prácticas para la elección de la forma y dimensiones de la celda, así como la frecuencia a emplear.

En general se desea obtener una sensibilidad inicial grande, con una extensa zona lineal. Serían pues condiciones ideales las de la celda de conductividad corriente con electrodos sumergidos de gran superficie y pequeña separación. Con

ello, sin embargo, se perderían las ventajas de las celdas sin contacto entre los electrodos y la solución, y caeríamos en la conductimetría ordinaria, de la que no vemos a ocuparnos aquí. Una aproximación a estas condiciones fué ensayada por Reilly y McQuady (51) introduciendo en la solución electrodos metálicos cubiertos de una delgada capa de barniz aislante. En cuanto al valor de A las limitaciones están impuestas por una parte por dificultades constructivas, y operativas que se hallarían con celdas de dimensiones extremas, y por otra porque un valor excesivo de A reduciría demasiado los máximos valores de k que podría manejar un dado instrumento.

Resulta además interesante el hecho de que haya una relación óptima entre C_1 y A para obtener una máxima sensibilidad inicial. Se ve inmediatamente que cuando esa relación se cumple las coordenadas del vértice de la curva son

$$k(\max) = 2 p w \qquad G_p(\max) = \frac{w C_1}{4 p} \qquad 7)$$

Si tenemos una celda del tipo más usado, que consiste en un tubo cilíndrico con dos abrazaderas exteriores de metal, para un tamaño dado de abrazaderas queda fijado C_1 ; puede variarse el valor de A acercando o alejando las abrazaderas. Si se desea una sensibilidad inicial grande sin necesitar una zona aproximadamente lineal que se extienda más allá de $k(\max) = 2 p w$ debe elegirse una distancia entre electrodos tal que se obtenga un valor de $A = C_1/p$; si se desea extender la zona aproximadamente lineal a expensas de alguna pérdida de sensibilidad inicial, pueden alejarse los electrodos algo más a fin de disminuir A; pero lo que no conviene en ningún caso es aumentar A más del valor $A = C_1/p$. Esta interesante conclusión no podría haberse obtenido sin la aplicación de una formulación que diferencie las propiedades de la celda de las de la solución.

Otra observación que surge es que el valor mínimo de $k(\max)$ que puede obtenerse variando las condiciones de la celda depende de la frecuencia y de la constante dieléctrica de la solución, siendo igual a $w p$.

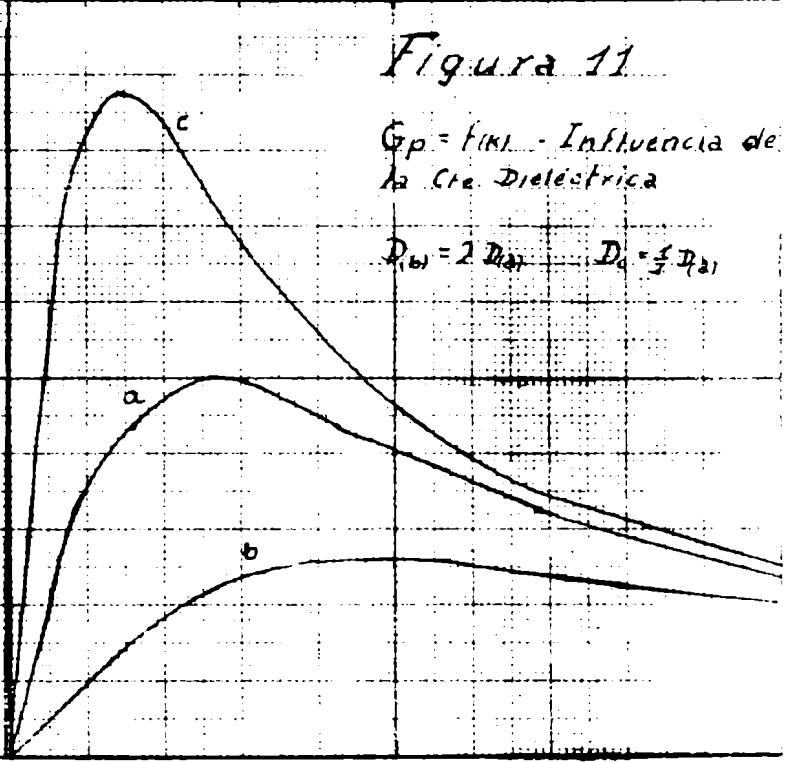
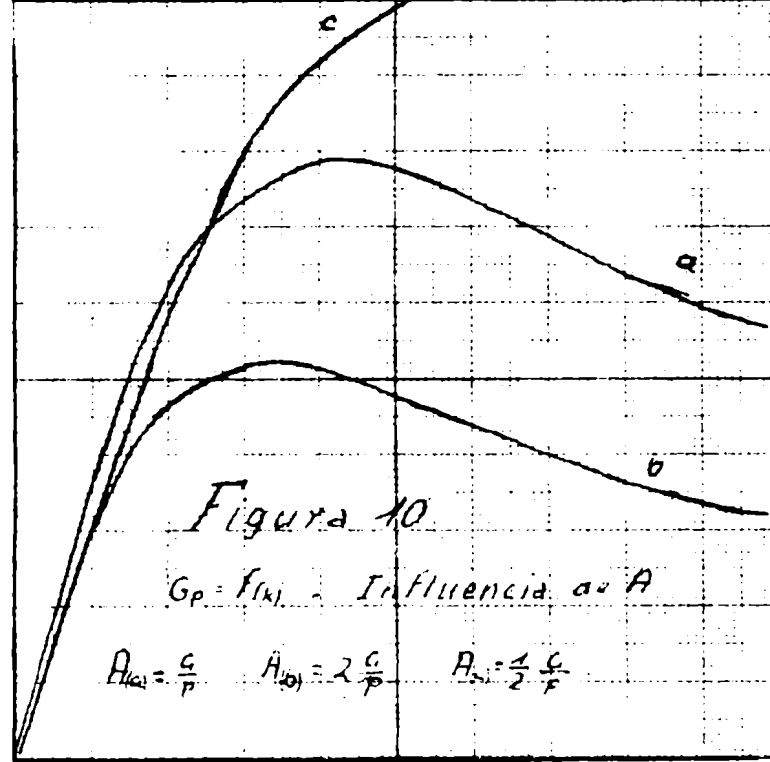
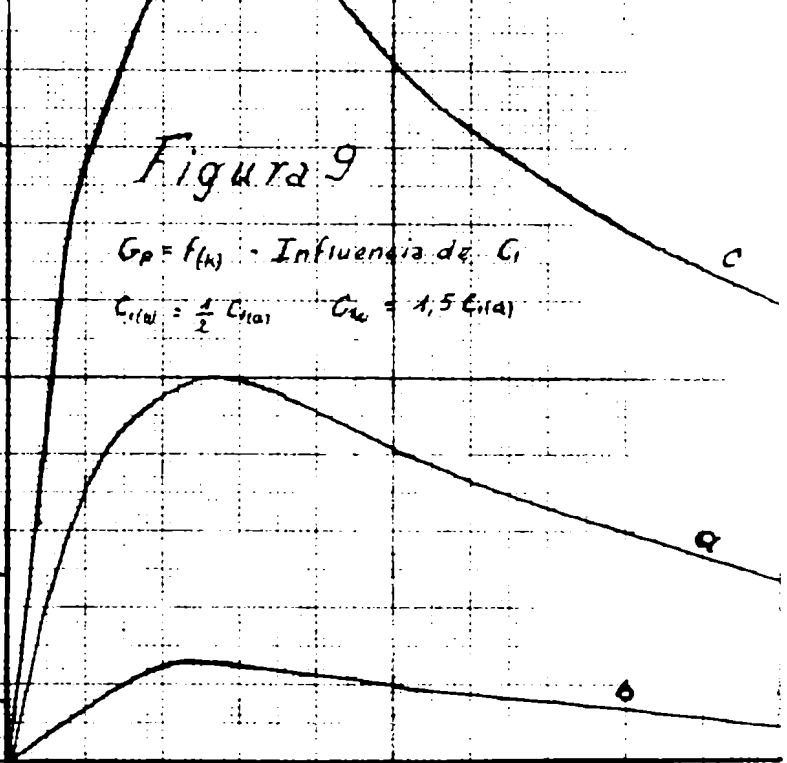
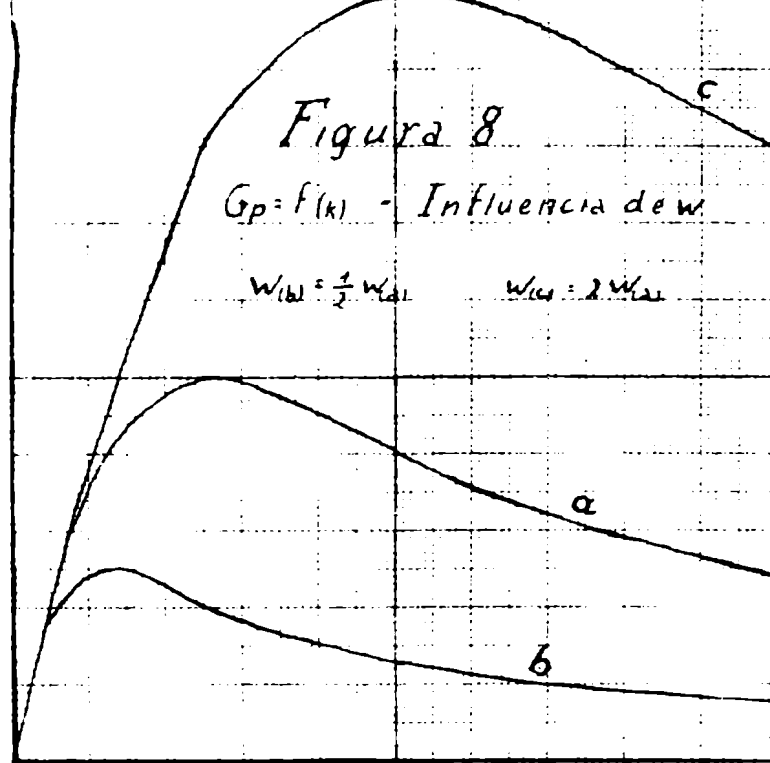
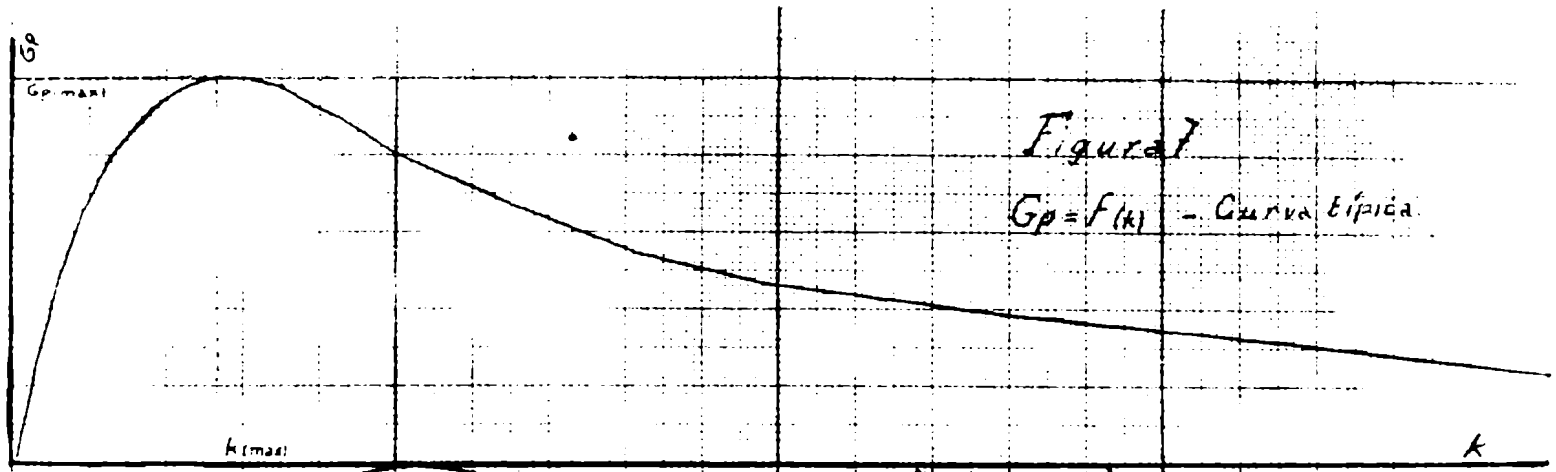
Influencia de la constante dieléctrica - (Ver apéndice-7) Si se cambia el solvente empleando en lugar de agua otros líquidos puede no ser ya cierta la afirmación de que la constante dieléctrica sea aproximadamente independiente de la concentración del soluto. En ese caso la forma de la curva G_p contra concentración podría no ser ya la misma que G_p contra k y no tendría valor el análisis que venimos haciendo. Suponiendo que trabajamos en un caso en que la condición se cumpliera como en soluciones acuosas podríamos estudiar que influencia tiene el cambio de solvente en la curva $G_p = f(k)$.

Teóricamente la constante dieléctrica puede variar entre 1, la constante dieléctrica del vacío, e infinito. En la práctica los valores extremos que se hallan están entre unas pocas unidades y la constante dieléctrica del agua, aproximadamente 80.

$$\text{Para } D = 1 \quad k(\max) = w \frac{C_1}{A} + 0,03342$$

$$G_p(\max) = \frac{C_1^2 w}{2(C_1 + 0,03342 A)}$$

$$\left(\frac{dG_p}{dk} \right)_{k=0} = \frac{A}{(1 + 0,03342 A)^2 C_1}$$



Para $D = \text{infinito}$ $k(\text{máx}) = \text{infinito}$

$$G_p(\text{máx}) \approx 0$$

$$\left(\frac{dG_p}{dk}\right)_{k=0} = 0$$

La influencia del cambio de la constante dieléctrica en la curva $G_p = f(k)$ puede verse en la figura 11.

Zona útil de trabajo - Observando la curva $G_p = f(k)$ puede verse que, como ya se señaló repetidamente (11) (14) (35) (51), hay dos zonas de pendiente pronunciada; fuera de ellas el valor de la sensibilidad es demasiado pequeño para hacer mediciones. El límite preciso de esas dos zonas puede determinarse si se especifican los valores de la sensibilidad que se consideran aceptables. Hemos visto que el valor máximo de la sensibilidad corresponde a $k = 0$. Puede usarse como variable para expresar la sensibilidad un número r elegido convenientemente, tal que

$$\frac{dG_p}{dk} \approx \left(\frac{dG_p}{dk}\right)_{k=0} r \quad 8)$$

De la fórmula 8) se obtiene que los límites de la zona útil de trabajo están dados por

$$r = \frac{1 - t^2}{(t^2 + 1)^2}$$

donde $t = k/k(\text{máx})$ (ver apéndice 3)

Representando los valores de $r = f(t)$ se ve directamente dentro de que zona puede trabajarse para una dada sensibilidad (ver gráfico 2)

Curva semilogarítmica - En muchos casos se han representado las variaciones de las lecturas de un instrumento en función del logaritmo de la conductividad de la solución. Esto tiene la ventaja de permitir una mayor amplitud de conductividades en un mismo gráfico y además de permitir apreciar la influencia de las variaciones relativas de la conductividad.

Representando gráficamente la ecuación 1) en escala semilogarítmica se obtiene una curva de la forma indicada en el gráfico 1 - curva 1. Es obvio que el vértice de la curva tiene las mismas coordenadas que vimos para la representación en escala aritmética, y por lo tanto la dependencia de las coordenadas del mismo con respecto a las variables de la celda y de la solución no necesita ser deducida nuevamente. En cambio varía la pendiente de la curva. Llamaremos sensibilidad relativa al valor:

$$\frac{dG_p}{d \log k} = \frac{dG_p}{dk} k \quad 9)$$

La curva parece ser simétrica alrededor del eje vertical que pasa por el vértice. Puede demostrarse que (ver apéndice - 9)

$$(G_p)_{n \cdot k(\text{máx})} = G_p_{k(\text{máx})} / n$$

con lo que la simetría de la curva logarítmica queda demostrada.

Desarrollando la 9) se llega a (ver apéndice - 10)

$$\frac{dG_p}{d \log k} = \dot{c}$$

Para $k = 0$; ($\log k = -\infty$)

$$k = w \left(\frac{O_1}{A} + p \right) = k(\text{máx})$$

$k = \infty$; ($\log k = \infty$)

A diferencia con la curva aritmética la pendiente para $k = 0$ es nula lo que nos dice que la sensibilidad inicial si bien es máxima en forma absoluta, es 0 en forma relativa a la concentración. Si nos interesa hacer una titulación con máxima aproximación porcentual no debemos pues buscar máxima dilución sino el punto de máxima sensibilidad relativa. Hallando la derivada segunda e igualando a cero se obtiene (Ver apéndice - 11)

$$\frac{d}{dk} \left(\frac{dG_p}{d \log k} \right) = 0 \text{ para } k = k(\text{máx}) \left[\pm (1 \pm \sqrt{2}) \right]$$

o sea

$$k = \begin{cases} k(\text{máx}) (1 + \sqrt{2}) \\ k(\text{máx}) (-1 - \sqrt{2}) \\ k(\text{máx}) (1 - \sqrt{2}) \\ k(\text{máx}) (-1 + \sqrt{2}) \end{cases}$$

El segundo y tercer valor son negativos, lo que no tiene sentido físico, por lo tanto queda

$$k = k(\text{máx}) (\sqrt{2} \pm 1)$$

Como además $\sqrt{2} + 1 = (\sqrt{2} - 1)^{-1}$ se ve que los dos valores están simétricamente distribuidos alrededor de $k(\text{máx})$, como era de esperar.

La sensibilidad relativa en estos dos puntos se calcula en

$$\left(\frac{dG_p}{d \log k} \right)_{\text{máx}} = \frac{w O_1^2}{4(O_1 + pA)} \quad 10)$$

Salte de estos resultados, como ya era previsible dada la simetría de la curva, que los dos puntos sensibles tienen la misma sensibilidad relativa en valor absoluto pero con signo cambiado.

Comparando la fórmula 4) con la 10) se advierte que

$$\left(\frac{dG_p}{d \log k} \right)_{\text{máx}} = \frac{G_p(\text{máx})}{2}$$

En resumen, para la curva logarítmica podemos ver la influencia de las

C_p

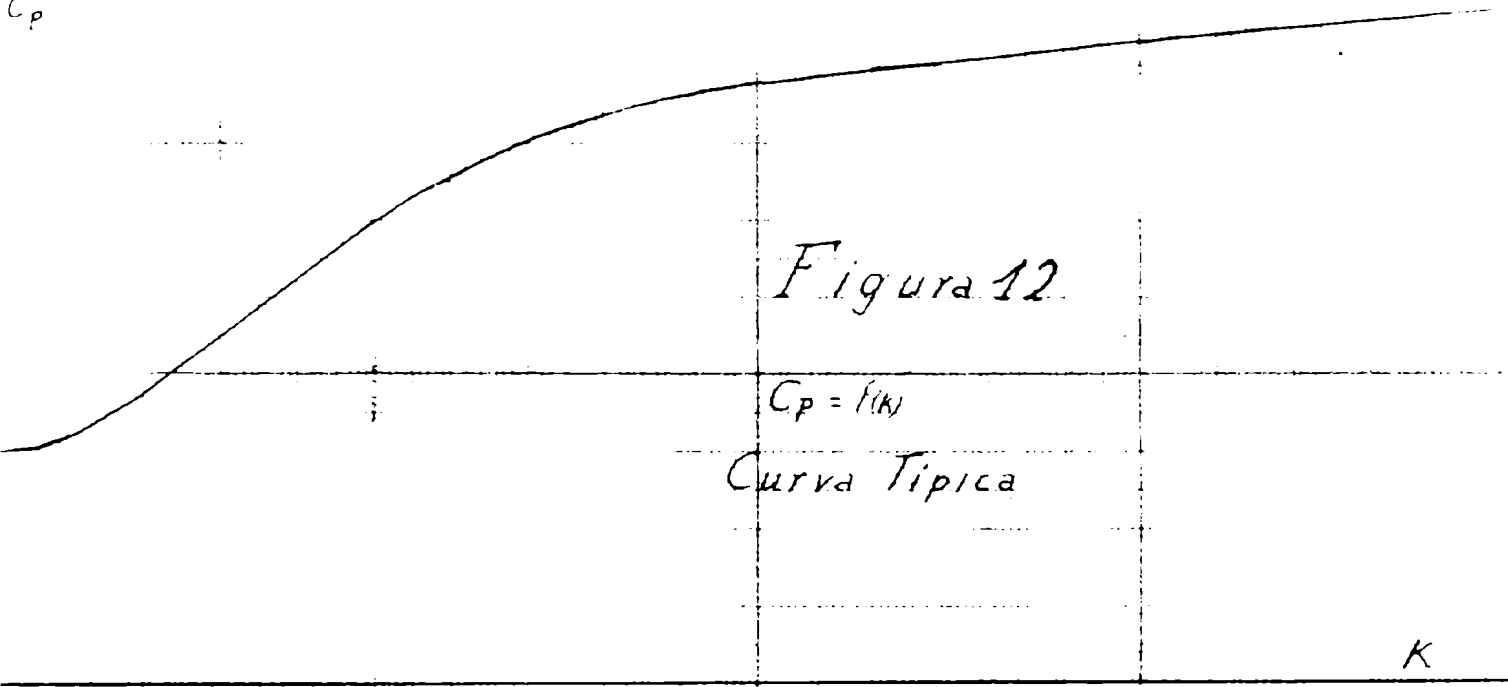


Figura 12

$C_p = f(k)$

Curva Tipica

k

C_p

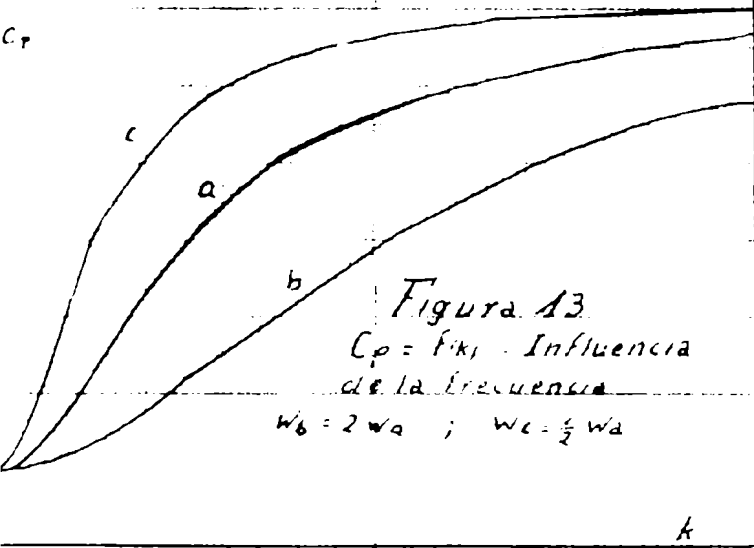


Figura 13

$C_p = f(k)$ - Influencia de la frecuencia

$\omega_b = 2\omega_a ; \omega_c = \frac{1}{2}\omega_a$

k

C_p

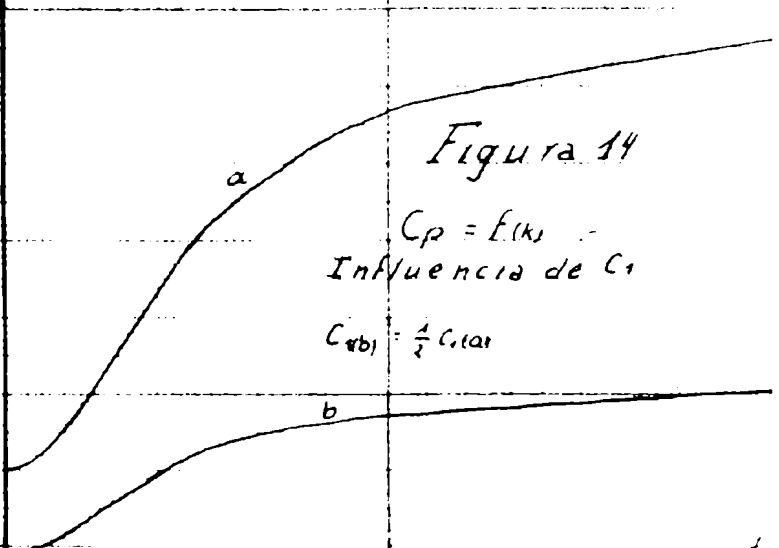


Figura 14

$C_p = f(k)$ - Influencia de C_1

$C_{(b)} = \frac{1}{2} C_{(a)}$

k

C_p

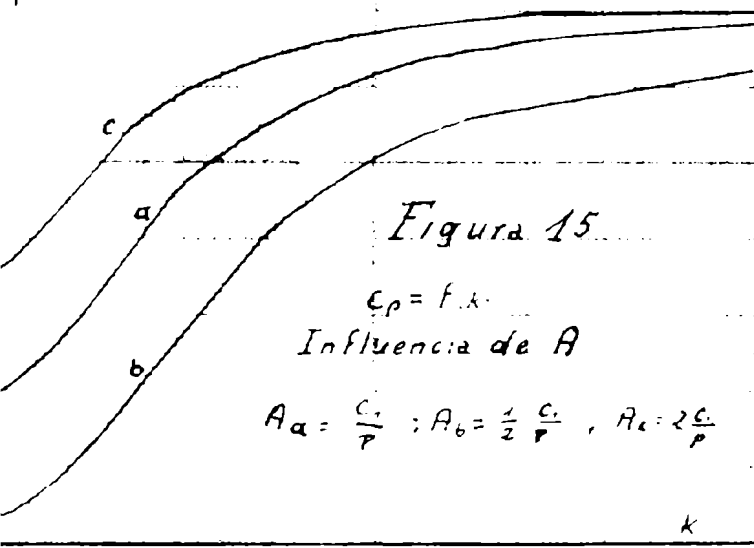


Figura 15

$C_p = f(k)$ - Influencia de A

$A_a = \frac{C_1}{\tau} ; A_b = \frac{1}{2} \frac{C_1}{\tau} ; A_c = 2 \frac{C_1}{\tau}$

k

C_p

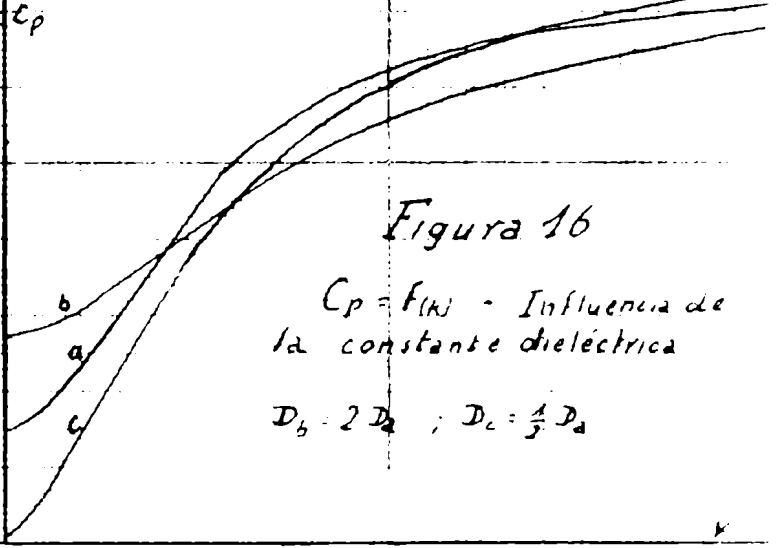


Figura 16

$C_p = f(k)$ - Influencia de la constante dieléctrica

$D_b = 2D_a ; D_c = \frac{1}{2} D_a$

k

variables de la carga y de la solución sobre los puntos característicos de la curva de la siguiente forma:

Las coordenadas del vértice dependen de las constantes de la carga y de la solución en la misma manera que para la curva aritmética. La sensibilidad inicial es siempre mala.

Los puntos de máxima sensibilidad relativa son proporcionales a $k(\text{máx})$ y por lo tanto dependen de los mismos factores y en la misma forma que este valor.

La sensibilidad relativa en dichos puntos es proporcional a $G_p(\text{máx})$ y por lo tanto depende de los mismos factores en la misma forma que éste.

Zona útil de trabajo - La definiremos como la zona en que

$$\frac{dG_p}{d \log k} \geq r \left(\frac{dG_p}{d \log k} \right)_{\text{máx}}$$

siendo r un factor convenientemente elegido.

Se demuestra que: (Ver apéndice - 4 y 12)

$$\frac{dG_p}{d \log k} = \left(\frac{dG_p}{d \log k} \right)_{\text{máx}} \frac{4t(1-t^2)}{(t^2+1)^2} \tag{11}$$

Podemos representar en un gráfico

$$\frac{4t(1-t^2)}{(t^2+1)^2} = r$$

lo que nos permite hallar directamente los valores de t que delimitan la zona útil de trabajo para un valor de r elegido (Ver gráfico número 2).

b) Estudio de $G_p = f(k)$

Tenemos ahora la curva $G_p = f(k)$. La forma general de la curva es del tipo de la figura 12.

Derivando e igualando a cero se observa que (Ver apéndice 13)

$$\frac{dG_p}{dk} = 0 \quad \text{para } k = 0 \quad \text{y para } k = \text{infinito}$$

Puede verse en la figura número 12 que $G_p = f(k)$ es tangencial a la horizontal en el origen, y asintótica con ella en el infinito.

Por lo tanto G_p varía monótonamente entre dos valores:

$$G_p(k=0) = \frac{pA}{pA+G_1} G_1 \quad \text{y} \quad G_p(k=\text{infinito}) = G_1 \tag{12}$$

Elo significa que la sensibilidad es máa para esos valores extremos. En algún punto intermedio la sensibilidad pasa por un máximo. Hallando la derivada segunda e igualando a cero se obtiene que dicho máximo está en (Ver apéndice - 14)

$$k(\text{máx. sens.}) = w \left(\frac{O_1}{A} + p \right) / \sqrt{3} \quad 13)$$

La sensibilidad en dicho máximo es:

$$\left(\frac{dO_p}{dk} \right)_{\text{máx}} = \frac{3 \sqrt{3} O_1^2}{8 \Delta \left(\frac{O_1}{A} + p \right)^2 w} = \frac{3 \sqrt{3}}{8} \frac{\Delta O_p}{k(\text{máx})} \quad 14)$$

La máxima variación posible entre $k = 0$ y $k = \text{infinito}$ es:

$$\Delta O_p = \frac{O_1^2}{O_1 + p A} \quad 15)$$

Como vemos los valores que interesan para obtener una determinada sensibilidad y rango de trabajo son dependientes de las constantes de la celda, de la solución y de la frecuencia.

Estudiaríamos por separado cada una de ellas.

Influencia de w - Los valores máximo y mínimo y por lo tanto el intervalo de O_p son independientes de la frecuencia.

$k(\text{máx. sens.})$ es proporcional a w y por lo tanto un aumento de la frecuencia permite trabajar con soluciones más concentradas.

$(dO_p/dk)_{\text{máx}}$ es inversamente proporcional a la frecuencia y por lo tanto al aumentar la frecuencia se obtiene un mayor rango de concentraciones de trabajo a costa de menor sensibilidad.

El efecto de variar w puede apreciarse en la figura 13.

Influencia de O_1 -

Para $O_1 = 0$

$$O_{p0} = 0$$

$$O_{p\text{infinito}} = 0$$

$$\Delta O_p = 0$$

$$k(\text{máx. sens.}) = w / \sqrt{3}$$

$$\left(\frac{dO_p}{dk} \right)_{\text{máx.}} = 0$$

Para $C_1 = \text{infinito}$

$$Op_0 = p \Lambda$$

$$Op_{\text{infinito}} = \text{infinito}$$

$$Op = \text{infinito}$$

$$k(\text{máx. sens.}) = \text{infinito}$$

$$\left(\frac{dOp}{dk}\right)_{\text{máx}} = \frac{3\sqrt{3} \Lambda}{8 w}$$

El efecto de aumentar C_1 puede verse en la figura 14. A diferencia de w , C_1 aumenta el rango de trabajo y la sensibilidad simultáneamente y por lo tanto debe preferirse aumentar C_1 y no w para poder manejar soluciones más concentradas.

Influencia de Λ -

Para $\Lambda = 0$

$$Op_0 = 0$$

$$\Delta Op = C_1$$

$$k(\text{máx. sens.}) = \text{infinito}$$

$$\left(\frac{dOp}{dk}\right)_{\text{máx}} = 0$$

Para $\Lambda = \text{infinito}$

$$Op_0 = C_1$$

$$\Delta Op = 0$$

$$k(\text{máx. sens.}) = w \sqrt{3}$$

$$\left(\frac{dOp}{dk}\right)_{\text{máx}} = 0$$

Puede observarse que la sensibilidad es máx para valores extremos de Λ . Entre ellos hay un valor de Λ que hace máxima la sensibilidad; puede demostrarse que dicho valor es:

$$\Lambda = \frac{C_1}{p} \quad \text{siendo} \quad \left(\frac{dOp}{dk}\right)_{\text{máx}, \Lambda = C_1/p} = \frac{3\sqrt{3} C_1}{32 p w}$$

Recuérdese que este valor óptimo de Λ coincide con el que hace máxima la sensibilidad de la curva $Op = f(k)$

El efecto de variar Λ puede apreciarse en la figura 15.

Influencia de la constante dieléctrica -

Para $D = 1$

$$C_{p0} = \frac{0,00042 \cdot 10^{-12} C_1}{0,00042 \cdot 10^{-12} A + C_1}$$

$$\Delta C_p = C_1^2 / (C_1 + 0,00042 \cdot 10^{-12} A)$$

$$k(\text{máx. sens.}) = \pi \left(\frac{C_1}{A} - 0,00042 \cdot 10^{-12} \right) / \sqrt{3}$$

$$\left(\frac{dC_p}{dk} \right)_{\text{máx.}} = \frac{3 \sqrt{3} C_1^2}{8 A \left(\frac{C_1}{A} - 0,00042 \cdot 10^{-12} \right)^2 \pi}$$

Para $D = \text{infinito}$

$$C_{p0} = C_1$$

$$\Delta C_p = 0$$

$$k(\text{máx. sens.}) = \text{infinito}$$

$$\left(\frac{dC_p}{dk} \right)_{\text{máx.}} = 0$$

Esto nos indica la conveniencia de disminuir la constante dieléctrica para aumentar la sensibilidad, aunque en forma algo similar a C_1 , provocando una disminución del rango de trabajo. Puede observarse en la figura 15 la influencia de la constante dieléctrica en la curva $C_p = f(k)$.

Las conclusiones generales son similares a las obtenidas para el estudio de C_p . Conviene aumentar C_1 con la limitación de que no se sobrepase la relación $C_1/A = p$ es decir, que una solda común de contacto que tiene $C_1 = \text{infinito}$ para $A = \text{finito}$ no tiene sensibilidad ninguna y no puede hacerse con ella mediciones de este tipo, siempre que se considere $D = \text{constante}$. El efecto de variar D puede verse en la figura 16.

Zona útil de trabajo - Consideraremos que puede trabajarse siempre que

$$\frac{dC_p}{dk} > r \left(\frac{dC_p}{dk} \right)_{\text{máx.}}$$

siendo r un número elegido convenientemente. Se demuestra que: (Ver apéndice - 15)

$$\frac{dC_p}{dk} = \left(\frac{dC_p}{dk} \right)_{\text{máx.}} \cdot \frac{16 t}{3 \sqrt{3} (t^2 + 1)^2}$$

Por lo tanto podemos representar

$$r = \frac{16 t}{3 \sqrt{3} (t^2 + 1)^2}$$

lo que nos permite hallar rápidamente los límites de la zona útil de trabajo (Ver gráficos 5)

Curva semi-logarítmica - Como en el caso de G_p , se ha usado muchas veces la escala logarítmica para las conductancias lo que al mismo tiempo de permitir un mayor rango de representación, tiene la ventaja de que la pendiente de la curva representa la sensibilidad relativa, es decir, el incremento de G_p para un incremento relativo de k .

La forma general de la curva puede apreciarse en el gráfico 1, curva 2. Los límites entre los cuales varía G_p son desde luego los mismos que en la representación aritmética, variando en cambio la pendiente y en particular el punto de máxima pendiente.

Se puede demostrar que para dicho punto

$$k_{(\text{máx. sens. rel.})} = w \left(\frac{C_1}{\Lambda} + p \right)$$

$$\left(\frac{dG_p}{d \log k} \right)_{\text{máx}} = \frac{C_1^2}{2 (C_1 + p \Lambda)} = \frac{\Delta G_p}{2}$$

Puede advertirse que el valor de k en el punto de máxima pendiente coincide con el del vértice en la curva de las conductancias, y que la pendiente en dicho punto es $\Delta G_p/2$; por lo tanto no necesitamos estudiar la variación de esos parámetros con los distintos factores ya que podemos referirnos a los mencionados.

Zona útil de trabajo - Definiremos como zona útil de trabajo aquella en que

$$\frac{dG_p}{d \log k} \geq r \left(\frac{dG_p}{d \log k} \right)_{\text{máx}}$$

Para un valor de r elegido convenientemente se demuestra que (Ver apéndice - 17)

$$\frac{dG_p}{d \log k} = \left(\frac{dG_p}{d \log k} \right)_{\text{máx}} \cdot \frac{4 t^2}{(t^2 + 1)^2}$$

Luego representando

$$r = \frac{4 t^2}{(t^2 + 1)^2}$$

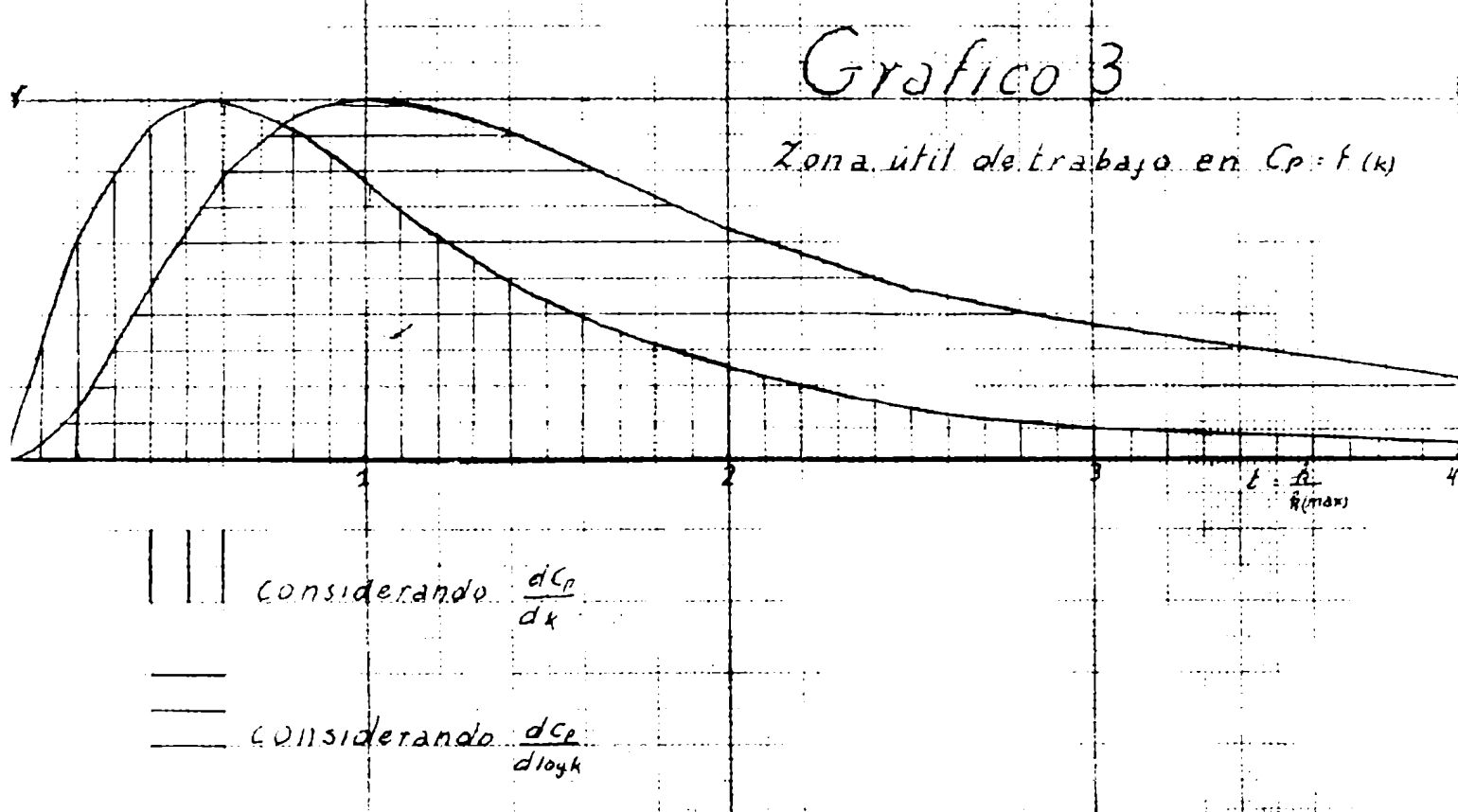
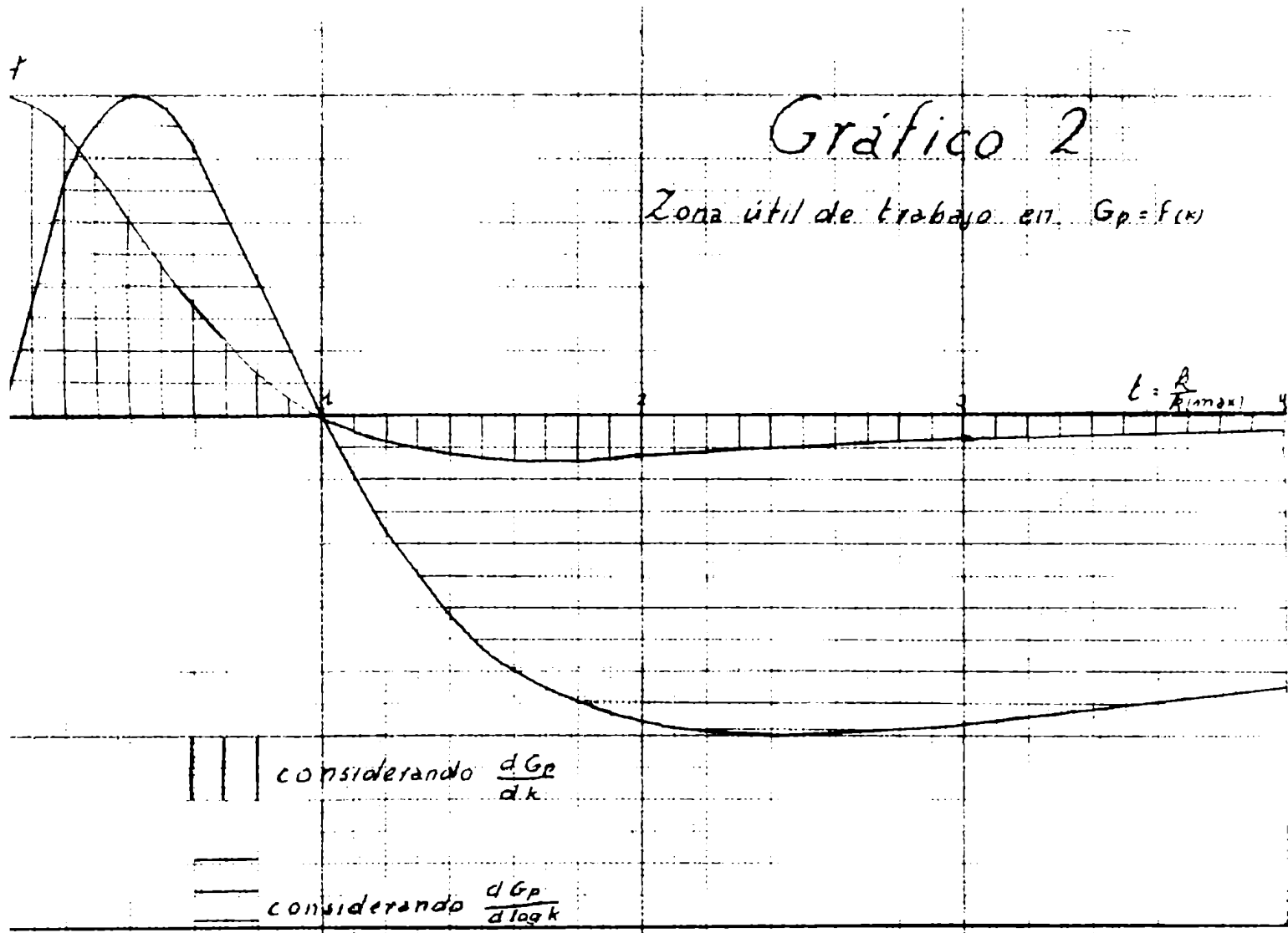
puede hallarse rápidamente los valores de t que delimitan la zona útil de trabajo (Ver gráfico 3).

Expresión simplificada de $G_p = f(k)$ y $G_p = f(k)$ - El cálculo de estas funciones según las fórmulas 1) y 2) conociendo C_1 ; Λ ; w ; p es laborioso. Puede facilitarse si se tiene en cuenta que

$$G_p = G_{p(\text{máx})} \frac{2t}{(t^2 + 1)} \quad (\text{ver apéndice - 4})$$

donde:

$$G_{p(\text{máx})} = \frac{w C_1^2}{2(C_1 + p \Lambda)}$$



$$t = k/k(\text{máx}) \quad k(\text{máx}) = w \left(\frac{C_1}{A} + p \right)$$

La función:

$$y = \frac{2t}{(t^2 + 1)}$$

puede representarse una vez (Ver gráfico 1, curva 1) y calcular $C_p(\text{máx})$ y $k(\text{máx})$ para el caso particular de una celda y un solvente determinados.

Para hallar un valor de C_p se calcula el t correspondiente y se multiplica $C_p(\text{máx})$ por el valor hallado en el gráfico.

Análogamente

$$C_p = C_{p0} + \Delta C_p \frac{t^2}{t^2 + 1} \quad (\text{Ver apéndice - 15})$$

Siendo:

$$C_{p0} = \frac{P A C_1}{P A + C_1} \quad (\text{ver fórmulas 12 y 15})$$

Análogamente puede representarse una vez

$$y = \frac{t^2}{t^2 + 1}$$

y calcular C_{p0} , ΔC_p y $k(\text{máx})$ para cada celda y solvente como caso particular, hallándose luego fácilmente C_p para cualquier valor de k .

Cálculo de las constantes de la celda - 1o.) En base a medidas de C_p .

Se traza una curva experimental de $C_p = f(k)$ con la celda desconocida pero usando un solvente de constante dieléctrica conocida (por ejemplo agua).

Se determinan las coordenadas del vértice $C_p(\text{máx})$ y $k(\text{máx})$ en la curva. El valor de $k(\text{máx})$ se determina con más exactitud si se representa $C_p = f(\log k)$ pues hemos visto que esta curva es simétrica alrededor del eje vertical que pasa por $k(\text{máx})$.
Siendo:

$$C_p(\text{máx}) = \frac{w C_1^2}{2 (C_1 + P A)}$$

$$k(\text{máx}) = w \left(\frac{C_1}{A} + p \right)$$

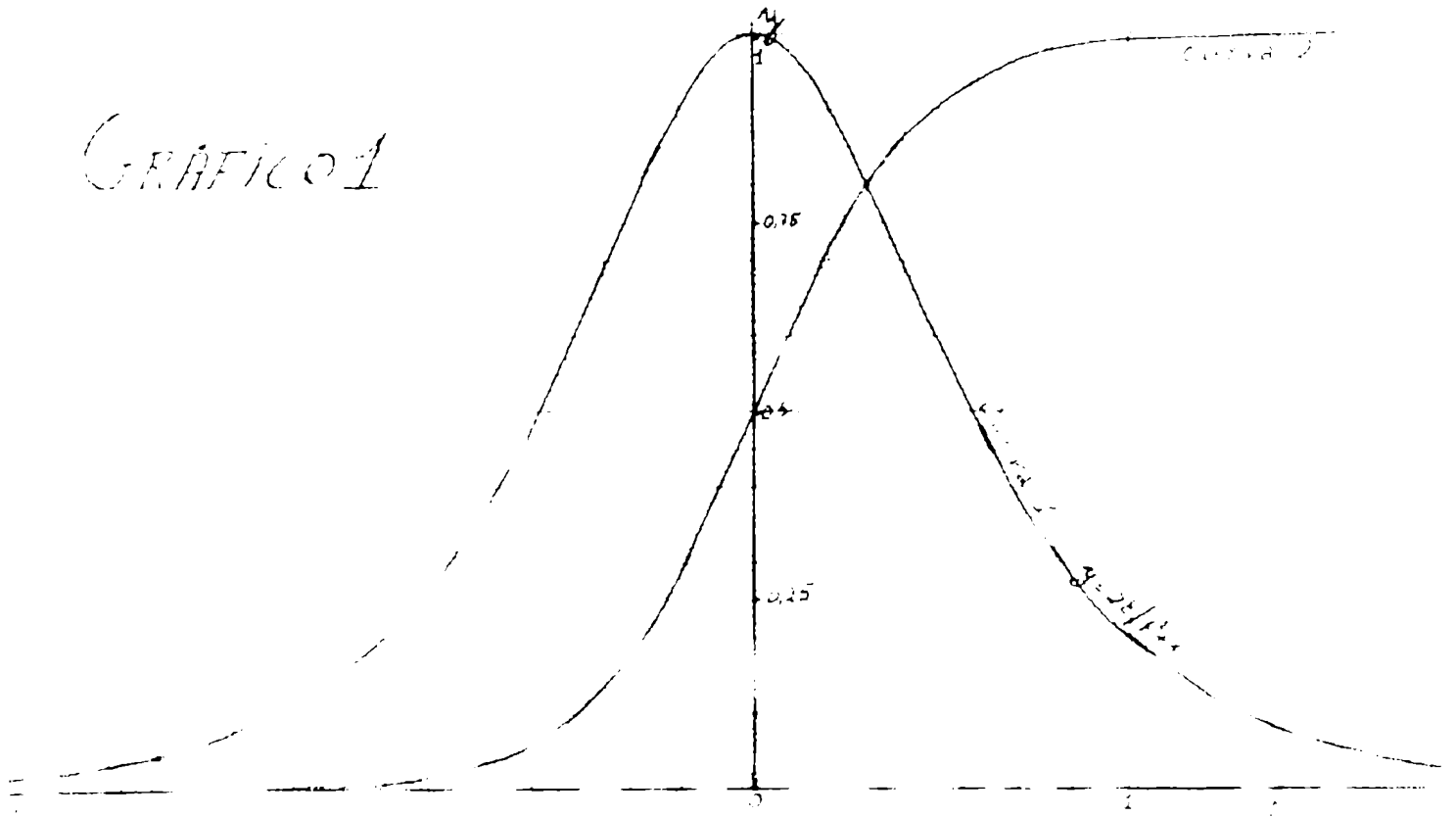
se deduce que

$$C_1 = \frac{2 C_p(\text{máx}) k(\text{máx})}{w (k(\text{máx}) - p w)} \quad , \quad A = \frac{2 C_p(\text{máx}) k(\text{máx})}{(k(\text{máx}) - p w)^2}$$

2o.) En base a medidas de capacidad. Método a) - Se traza una curva experimental $C_p = f(k)$ con la celda desconocida y un contenido de constante dieléctrica conocido.

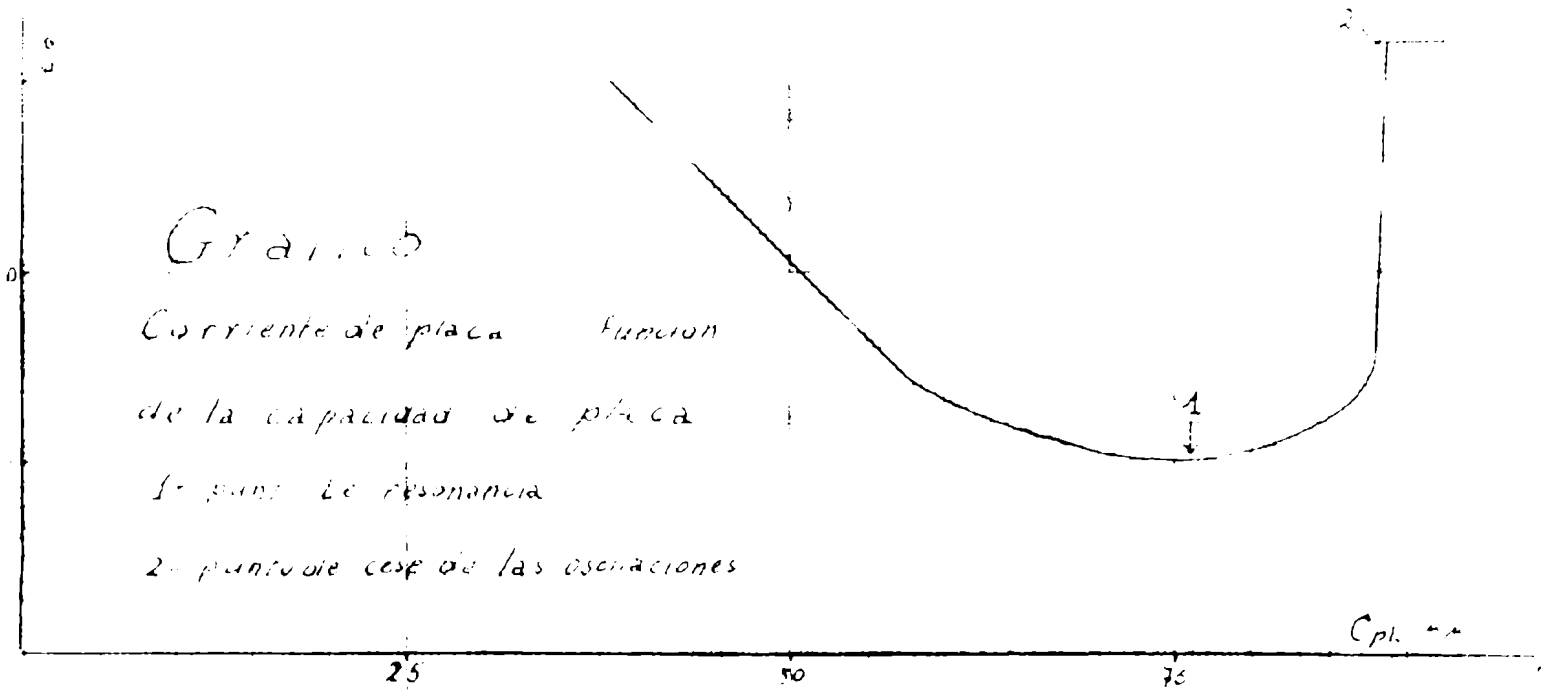
Se mide ΔC_p y el valor de k para $C_p = \frac{C_{p0} + C_p(i=\text{infinito})}{2}$

GRAFICO 1



Gráfico

Corriente de placa función
de la capacidad de placa
1- punto de resonancia
2- punto de cese de las oscilaciones



Cpl. = 1

este valor corresponde a $k(\text{máx})$ (Ver apéndice 13)

$$\Delta Op = \frac{U_1^2}{C_1 + p \Lambda}$$

Siendo

$$k(-dx) = w \left(\frac{C_1}{p} + p \right)$$

se obtiene

$$C_1 = \frac{k(\text{máx}) C_0}{k(\text{máx}) + p w} \qquad \Lambda = \frac{k(\text{máx}) C_0 w}{(k(\text{máx}) - p w)^2}$$

Método b) - El circuito de la figura 20 representa el circuito equivalente de la celda cuando la resistencia del contenido de la celda es infinito.

C_1' y C_1'' son las capacidades a través de las paredes aislantes, que pueden englobarse en $C_1 = C_1' C_1'' / (C_1' + C_1'')$; C_2 es la capacidad de los conductores más la capacidad entre los electrodos debido a las líneas del campo eléctrico que pasan por fuera de la solución.

La capacidad total es

$$C = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} + C_3$$

C_2 depende del contenido de la celda, siendo en μf :

$$C_2 = 0,08842 D A$$

donde D es la constante dieléctrica del contenido.

Si medimos el valor de C con 3 distintos contenidos de la celda, por ejemplo aire, agua y mercurio podemos determinar tres ecuaciones que nos permitirán calcular C_1 , Λ y C_3 .

- C_a = Capacidad total con aire en la celda en μf ($D = 1$)
- C_b = Capacidad total con agua en la celda en μf ($D = 78,8$ a 25°C)
- C_c = Capacidad total con mercurio en la celda en μf

$$C_a = \frac{C_1 \times 0,08842 A}{C_1 + 0,08842 A} + C_3$$

$$C_b = \frac{C_1 \times 0,08842 \times 78,8 A}{C_1 + 0,08842 \times 78,8 A} + C_3$$

$$C_c = C_1 + C_3$$

Resolviendo el sistema se obtiene:

$$\Lambda = \frac{(C_b - C_a)(C_c - C_a)(C_c - C_b) 77,8}{[78,8(C_c - C_b) - (C_c - C_a)]^2 0,08842}$$

$$c_1 = \frac{(c_c - c_b)(c_o - c_b) 77,8}{78,8 (c_o - c_b) - (c_o - c_a)}$$

$$c_2 = c_c - c_1$$

APENDICE

- 1 -

$$G_p = \frac{A k w^2 O_1^2}{A^2 k^2 + w^2 (O_1 + p A)^2}$$

$$\frac{dG_p}{dk} = \frac{A w^2 O_1^2 [w(O_1 + p A)^2 - A^2 k^2]}{[A^2 k^2 + w^2 (O_1 + p A)^2]^2}$$

$\frac{dG_p}{dk} = 0$ para $k = \pm w \left(\frac{O_1}{A} + p\right)$ y para $k = \pm$ infinito
(Valores negativos de k no tienen sentido físico)

- 2 -

$$\frac{d^2 G_p}{dk^2} = \frac{-2 A^3 w^2 O_1^2 k [(3 w^2 (O_1 + p A)^2 - A^2 k^2)]}{[A^2 k^2 + w^2 (O_1 + p A)^2]^3}$$

$$\frac{d^2 G_p}{dk^2} = 0 \text{ para } \begin{cases} k = 0 \\ k = \pm w \left(\frac{O_1}{A} + p\right) \sqrt{3} \\ k = \pm \text{infinito} \end{cases}$$

(valores negativos de k no tienen sentido físico)

- 3 -

$$\begin{cases} k_{(m\acute{a}x)} = w \left(\frac{O_1}{A} + p\right) \\ G_{p(m\acute{a}x)} = \frac{w O_1^2 / A}{2 \left(\frac{O_1}{A} + p\right)} \end{cases}$$

En este sistema si conocemos $k_{(m\acute{a}x)}$, $G_{p(m\acute{a}x)}$, w , p , quedan dos incógnitas: O_1 , y A .

Resolviendo se obtiene:

$$O_1 = \frac{2 G_{p(m\acute{a}x)} k_{(m\acute{a}x)}}{w (k_{(m\acute{a}x)} - p w)}$$

$$A = \frac{2 G_{p(m\acute{a}x)} \cdot k_{(m\acute{a}x)}}{(k_{(m\acute{a}x)} - p w)^2}$$

- 4 -

$$\frac{G_p}{G_p(\text{máx})} = \frac{A k w^2 C_1^2}{A^2 k^2 + w^2 (C_1 + p A)^2} \cdot \frac{2(C_1 + p A)}{w C_1^2} = \frac{2 t}{t^2 + 1} \quad \text{siendo } t = \frac{k}{k(\text{máx})} = \frac{k}{\frac{C_1}{A} + p}$$

luego $G_p = G_p(\text{máx}) \cdot f\left(\frac{k}{k(\text{máx})}\right)$

- 5 -

$$\frac{dk(\text{máx})}{dC_1} = \frac{w}{A} \quad \text{luego } k(\text{máx}) \text{ aumenta linealmente con } C_1$$

$$\frac{dG_p(\text{máx})}{dC_1} = \frac{w C_1 (C_1 + 2 p A)}{2}$$

$$\frac{dG_p(\text{máx})}{dC_1} = 0 \quad \text{para } \begin{matrix} C_1 = 0 \\ C_1 = -2 p A \text{ (no tiene sentido físico)} \end{matrix}$$

No hay inflexiones; $G_p(\text{máx})$ aumenta con C_1

$$\frac{d}{dC_1} \left(\frac{dG_p}{dk} \right)_{k=0} = \frac{2 A^2 p C_1}{(C_1 + p A)^3} \quad ; \quad \frac{d}{dC_1} \left(\frac{dG_p}{dk} \right)_{k=0} = 0 \quad \text{para } \begin{matrix} C_1 = 0 \\ C_1 = \text{infinito} \end{matrix}$$

No hay inflexiones; $\left(\frac{dG_p}{dk}\right)_{k=0}$ aumenta con C_1

- 6 -

$$\frac{dk(\text{máx})}{dA} = \frac{-w C_1}{A^2} \quad ; \quad \frac{dk(\text{máx})}{dA} = 0 \quad \text{para } A = \text{infinito}$$

No hay inflexión. $k(\text{máx})$ disminuye con A

$$\frac{dG_p(\text{máx})}{dA} = \frac{-w C_1^2 p}{2(C_1 + p A)} \quad ; \quad \frac{dG_p(\text{máx})}{dA} = 0 \quad \text{para } A = \text{infinito}$$

No hay inflexión. $G_p(\text{máx})$ disminuye al aumentar A

$$\frac{d}{dA} \left(\frac{dG_p}{dk} \right)_{k=0} = \frac{1 - \frac{p A}{C_1}}{\left(1 + \frac{p A}{C_1}\right)^3} \quad \frac{d}{dA} \left(\frac{dG_p}{dk} \right)_{k=0} = 0 \quad \text{para } \begin{matrix} A = \frac{C_1}{p} \\ A = \text{infinito} \end{matrix}$$

La sensibilidad inicial es nula para $A = 0$ y $A = \text{infinito}$; es máxima para $A = C_1/p$

- 7 -

$$\frac{dk(\text{máx})}{dD} = 0,08842 \cdot 10^{-12} w = \text{constante}$$

$k(\text{máx})$ aumenta linealmente con la constante dieléctrica.

$$\frac{dG_p(\text{máx})}{dD} = \frac{-w C_1^2 A \pi 0,08642 \times 10^{-12}}{2 (C_1 + p A)^2} \quad ; \quad \frac{dG_p(\text{máx})}{dD} = 0 \quad \text{para } D = \text{infinito}$$

No hay inflexiones; $G_p(\text{máx})$ disminuye linealmente con D

- 8 -

$$G_p = G_p(\text{máx}) \frac{2t}{(t^2 + 1)} \quad (\text{ver apéndice 4}) \quad \text{donde } t = \frac{k}{k(\text{máx})}$$

$$\text{luego, siendo: } \left(\frac{dG_p}{dk}\right)_{k=0} = \frac{2 G_p(\text{máx})}{k(\text{máx})}$$

$$\text{se obtiene: } \frac{dG_p}{dk} = \left(\frac{dG_p}{dk}\right)_{k=0} \frac{1-t^2}{(t^2+1)^2}$$

- 9 -

$$G_p = \frac{A k w^2 C_1^2}{A^2 k^2 + w^2 (C_1 + p A)^2}$$

$$(G_p)_{k=k(\text{máx})} = \frac{A w^3 \left(\frac{C_1}{A} + p\right) n C_1^2}{n^2 A^2 w^2 \left(\frac{C_1}{A} + p\right)^2 + w^2 (C_1 + p A)^2} = \frac{w C_1^2 n}{n^2 + 1}$$

$$(G_p)_{k=k(\text{máx})} = \frac{w C_1^2 \frac{1}{n}}{\frac{1}{n^2} + 1} = \frac{w C_1^2 n}{1 + n^2} = (G_p)_{k=n k(\text{máx})}$$

- 10 -

$$\frac{dG_p}{d \log k} = \frac{dG_p}{dk} \cdot \frac{dk}{d \log k} = \frac{dG_p \cdot k}{dk} \quad \text{luego } \frac{dG_p}{d \log k} = 0 \quad \text{para } k = 0 \quad \frac{dG_p}{dk} = 0$$

- 11 -

$$\frac{d}{dk} \left(\frac{dG_p}{d \log k} \right) = \frac{w^4 (C_1 + p A)^4 - 6 w^2 (C_1 + p A)^2 A^2 k^2 + A^4 k^4}{[A^2 k^2 + w^2 (C_1 + p A)^2]^3}$$

$$\frac{d}{dk} \left(\frac{dG_p}{d \log k} \right) = 0 \quad \text{para } k = w \left(\frac{C_1}{A} + p \right) \sqrt{1 \pm \sqrt{2}}$$

$$\left(\frac{dG_p}{d \log k} \right)_{(\text{máx})} = \frac{w^5 C_1^2 \left(\frac{C_1}{A} + p\right) \left(\sqrt{2} \pm 1 \right) \cdot w^2 \left(\frac{C_1}{A} + p\right) \left[1 - \left(\sqrt{2} \pm 1 \right)^2 \right]}{\left[a^2 \left(\sqrt{2} \pm 1 \right)^2 + a^2 \right]^2} = \frac{7 w C_1^2}{4 (C_1 + p A)}$$

- 12 -

$$\frac{dG_p}{d \log k} = \frac{A k w^2 c_1^2 [w^2 (c_1 + p A)^2 - A^2 k^2]}{[A^2 k^2 + w^2 (c_1 + p A)^2]^2} = \frac{k w^2 c_1^2 \left[\frac{w}{A} (c_1 + p A) - k^2 \right]}{A \left[k^2 + \frac{w^2}{A^2} (c_1 + p A)^2 \right]^2}$$

Siendo $\frac{w}{A}(c_1 + p A) = k(\text{máx})$ $\frac{w^2 c_1^2}{4 A k(\text{máx})} = \left(\frac{dG_p}{d \log k} \right)_{\text{máx}} \quad t = \frac{k}{k(\text{máx})}$

$$\frac{dG_p}{d \log k} = \left(\frac{dG_p}{d \log k} \right)_{\text{máx}} \frac{4 t (1 - t^2)}{(t^2 + 1)^2}$$

- 13 -

$$O_p = \frac{c_1 k^2 + p w^2 c_1^2 \left(\frac{c_1}{A} + p \right)}{k^2 + w^2 \left(\frac{c_1}{A} + p \right)^2}$$

$$\frac{dO_p}{dk} = \frac{2 k c_1^2 w^2 \left(\frac{c_1}{A} + p \right) / A}{[k^2 + w^2 \left(\frac{c_1}{A} + p \right)^2]^2} \quad ; \quad \frac{dO_p}{dk} = 0 \quad \text{Para } \begin{matrix} k = 0 \\ k = \text{infinito} \end{matrix}$$

- 14 -

$$\frac{d^2 O_p}{d k^2} = \frac{2 c_1^2 w^2 \left(\frac{c_1}{A} + p \right) [w^2 \left(\frac{c_1}{A} + p \right)^2 - 3 k^2]}{A [k^2 + w^2 \left(\frac{c_1}{A} + p \right)^2]^3}$$

$$\frac{d^2 O_p}{d k^2} = 0 \quad \text{para } \begin{matrix} k = w \left(\frac{c_1}{A} + p \right) / \sqrt{3} \\ k = \text{infinito} \end{matrix}$$

- 15 -

$$O_p - O_{p0} = \frac{c_1 k^2 + p w^2 c_1 \left(\frac{c_1}{A} + p \right)}{k^2 + w^2 \left(\frac{c_1}{A} + p \right)^2} - \frac{A p c_1}{c_1 + p A}$$

Siendo $\Delta O_p = \frac{c_1^2}{c_1 + p A}$ y llamando $t = \frac{k}{k(\text{máx})} = \frac{k}{w \left(\frac{c_1}{A} + p \right)}$

Se obtiene: $O_p = O_{p0} + \Delta O_p \frac{t^2}{t^2 + 1}$

- 16 -
$$O_p = O_{p_0} + \Delta O_p \frac{t^2}{t^2+1} \quad \text{donde } t = \frac{k}{k(\text{máx})}$$

Luego:
$$\frac{dO_p}{dk} = \frac{O_p}{k(\text{máx})} \cdot \frac{2t}{(t^2+1)^2} \quad \text{siendo } \left(\frac{dO_p}{dk}\right)_{\text{máx}} = \frac{2\sqrt{3}}{8} \frac{O_p}{k(\text{máx})}$$

Se obtiene:
$$\frac{dO_p}{dk} = \frac{26}{5\sqrt{3}} \frac{t}{(t^2+1)^2} \cdot \left(\frac{dO_p}{dk}\right)_{\text{máx}}$$

- 17 -
$$O_p = O_{p_0} + \Delta O_p \frac{t^2}{t^2+1} \quad \text{donde } t = \frac{k}{k(\text{máx})}$$

$$\frac{dO_p}{d \log k} = \frac{dO_p}{dk} \cdot k = \frac{\Delta O_p \cdot 2t^2}{(t^2+1)^2} \quad ; \quad \text{siendo } \left(\frac{dO_p}{d \log k}\right)_{\text{máx}} = \frac{\Delta O_p}{2}$$

$$\left(\frac{dO_p}{d \log k}\right) = \left(\frac{dO_p}{d \log k}\right)_{\text{máx}} \cdot \frac{4t^2}{(t^2+1)^2}$$

- 18 -

Para $k = k(\text{máx}) \quad t = 1$

luego:
$$O_p = O_{p_0} + \Delta O_p \cdot \frac{1}{2} = \frac{O_{p_0} + O_{p_{k=\text{infinite}}}}{2}$$

PORTE EXPERIMENTAL

En la parte experimental de este trabajo se procurará verificar si AL CONECTAR A UN OSCILADOR DE GRILLA SINTONIZADA Y PLACA SINTONIZADA UNA CELDA TIPO CONDENSADOR EN PARALELO CON EL TANQUE DE PLACA, LA VARIACION DE CAPACIDAD DE PLACA NECESARIA PARA RESTABLECER LA RESONANCIA O UN ESTADO RELACIONADO A ELLA ES IGUAL A LA CAPACIDAD EQUIVALENTE PARALELO DE LA CELDA.

- 1 -

Instrumental

El instrumental con que se realizó este trabajo consistió en:

- a) Fuente de tensión anódica regulada
- b) Fuente de corriente alternada para el filamento del oscilador
- c) Oscilador
- d) Celdas
- e) Condensador patrón
- f) Frecuencímetro
- g) Material variástrico

La figura 17 representa la manera como estas partes se conectan entre sí para efectuar las mediciones.

a) Fuente de tensión anódica regulada - La alimentación anódica del oscilador se efectuó mediante una fuente de tensión continua regulada electrónicamente, para evitar la influencia de las variaciones de tensión de la línea de alimentación.

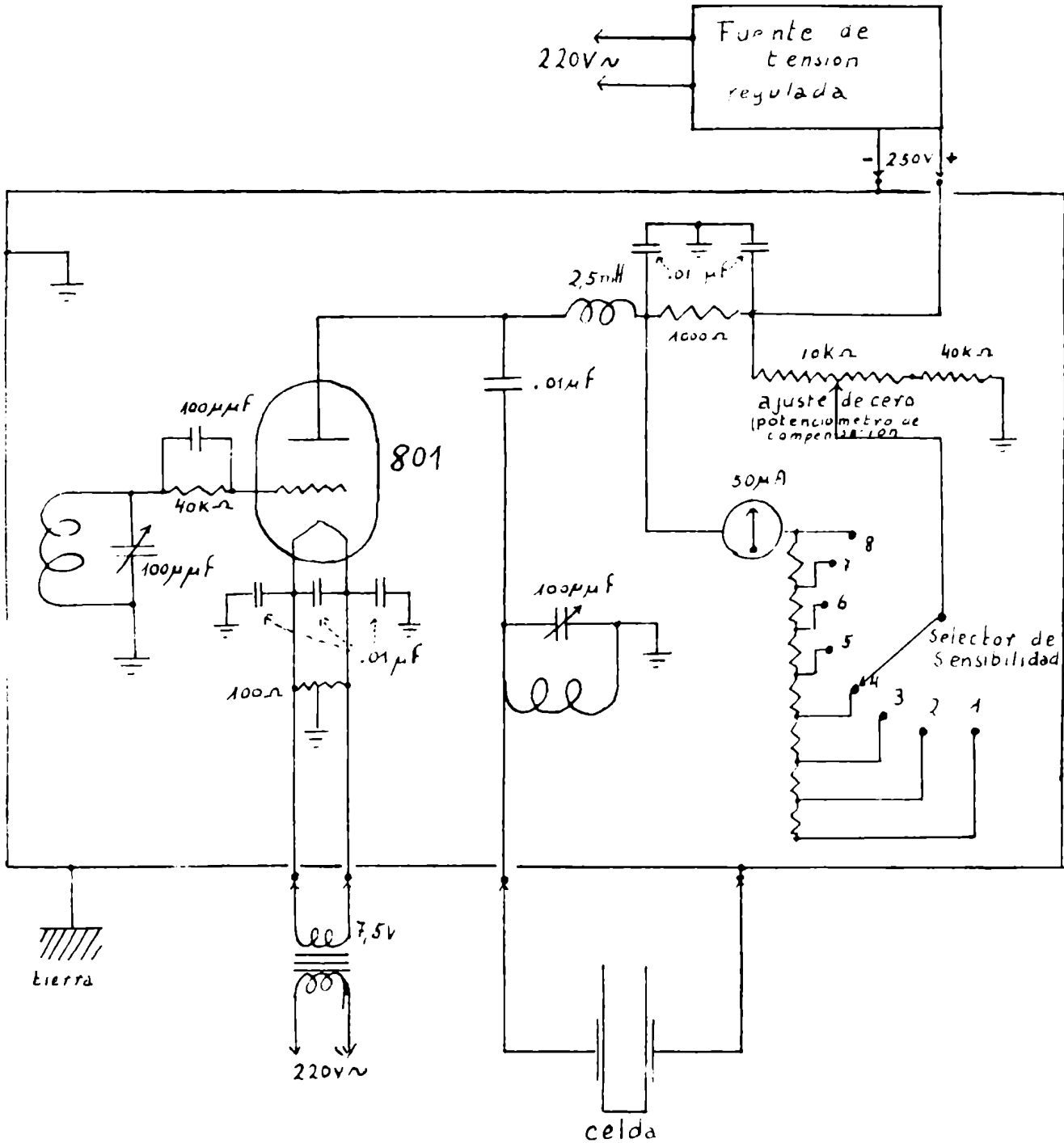
El circuito y curvas características de regulación pueden verse en la fig. 18.

b) Fuente de corriente alternada para el filamento del oscilador - Se utilizó como tal un transformador capaz de suministrar 7,5 volt con 1,25 amp que requería la válvula usada. Este transformador se colocó exteriormente al oscilador para prevenir la influencia de su campo magnético sobre el mismo.

c) Oscilador - El circuito original de Janson y Parrack (38) puede considerarse como básico para el tipo de osciladores de placa sintonizada y grilla sintonizada. Sin embargo la utilización de una celda tipo inductancia no es la más conveniente según se demostró posteriormente (11). Además tiene el inconveniente de que el circuito de placa y grilla no pueden estar simultáneamente a potencial de chasis, lo que complica el armado y perjudica la estabilidad. Se prefirió modificarlo en la forma que se ve en el circuito de la figura 17, a semejanza de lo hecho por Hall (36) con un oscilador de cristal en grilla y tanque sintonizado en placa. De esta manera se aísla el circuito sintonizado de placa del potencial continuo de alimentación.

También se ha modificado en algunos detalles el circuito de medición. En lugar de poner una fuente de tensión independiente para efectos de comparación se prefirió

FIGURA 17



Circuitos y Conexiones del Oscilador

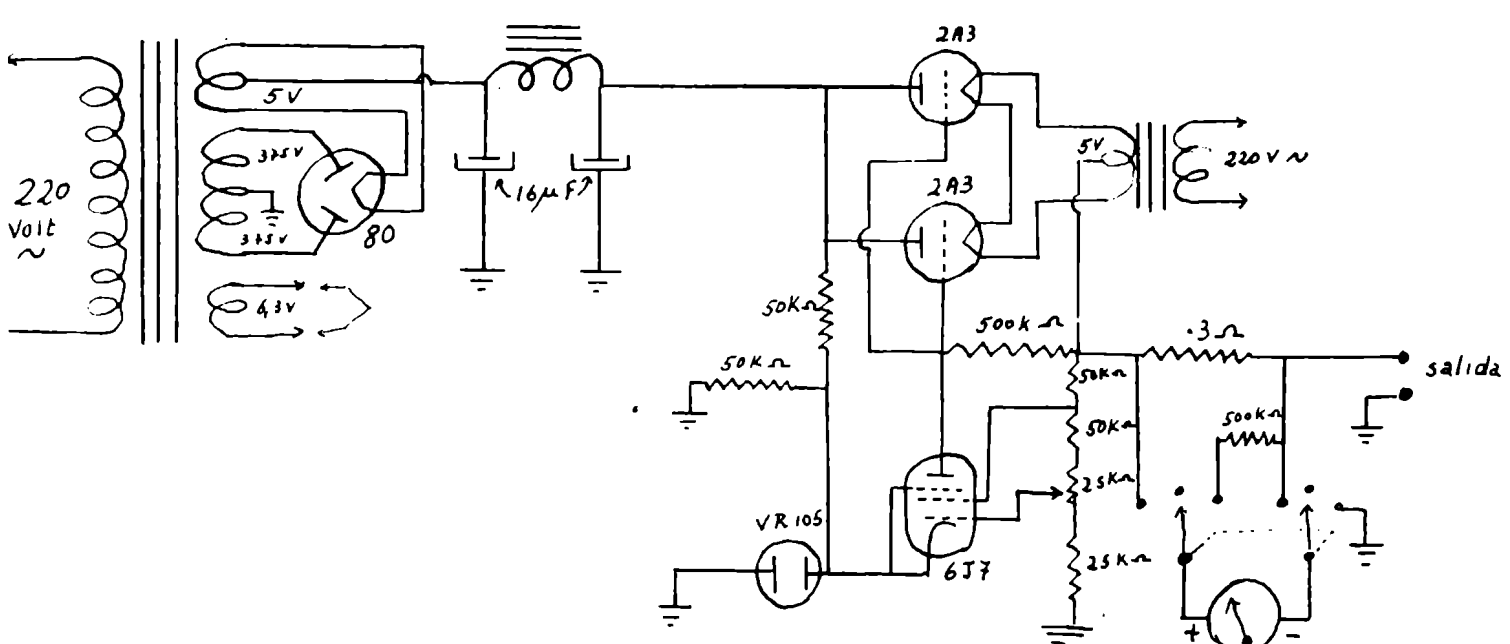
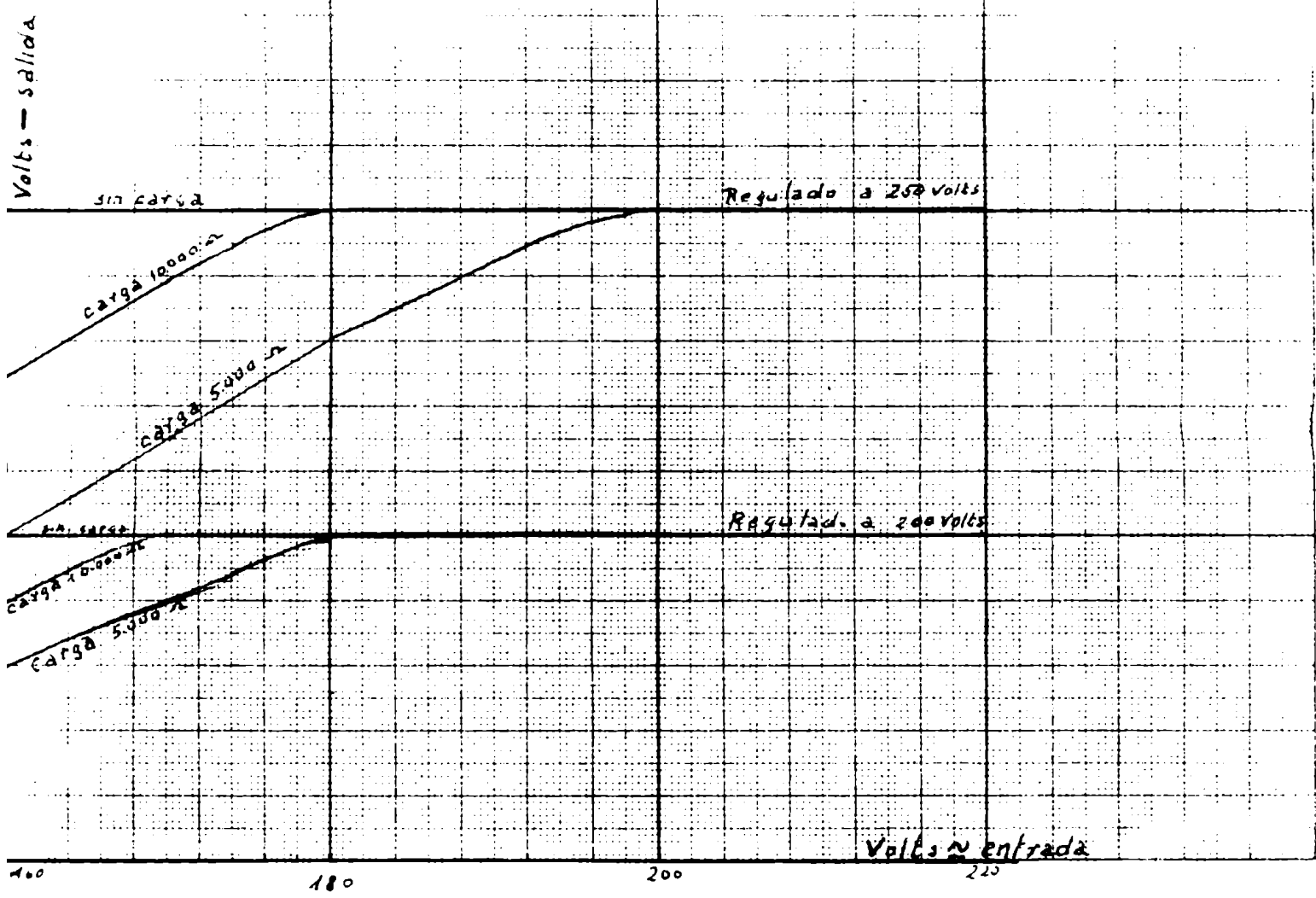


FIGURA 18

Fuente de Tensión Continua Regulada

utilizar la misma fuente de alimentación del oscilador; de esta manera, pequeñas variaciones de la tensión de entrada se compensan pues varía simultáneamente la corriente de placa y la tensión de compensación en la misma dirección.

Se reemplazó el shunt del microamperímetro por una resistencia en serie haciéndolo funcionar así como voltímetro. Esto tiene como ventaja que para igual sensibilidad circula menos corriente por el circuito de medida y por lo tanto se altera menos el circuito del oscilador.

La celda se conecta exteriormente para simplificar el trabajo de manipulación, lo que no introduce demasiada inestabilidad cuando se trabaja a frecuencias moderadas; los cables de conexión son rígidos para mantener constante su capacidad a tierra.

El rango de frecuencias que puede manejar el aparato está dado por las bobinas, siendo iguales ambas; el ajuste fino de frecuencia se efectúa por medio del condensador de grilla.

El condensador de placa es de tipo lineal, es decir, de igual variación de capacidad para igual ángulo de giro; se lo provió de un dial micrométrico capaz de reproducir 2.500 divisiones en 180°.

d) Celdas - En este trabajo se utilizaron dos celdas:

Celda 1: Se utilizó para su construcción una cubeta de vidrio de caras paralelas del tipo usado en colorimetría. La separación interior es de unos 15 mm y el contenido aproximadamente de 70 cm³.

Sobre las paredes planas de la celda se adherieron por medio de cemento celulósico láminas muy delgadas de aluminio de forma rectangular y perfectamente enfrentadas. Dicha celda se sostenía en un soporte consistente en un aro de esteatita provisto de dos contactos flexibles de latón que sirven de soporte y contacto al mismo tiempo. El conjunto puede apreciarse en la figura número 19.

Celda 2 - Consiste en un tubo cilíndrico de vidrio de fondo redondo al que se adosaron dos abrazaderas de cobre que se mantienen ajustadas por medio de un tornillo cada una, que al mismo tiempo sujeta el cable de conexión; para evitar la posible retención de agua de lavado entre los electrodos y el vidrio se rellenaron los intersticios con parafina. La celda se sujeta con una pinza común de Bunsen a un soporte de laboratorio como se aprecia en la fotografía número 1.

e) Condensador patrón - Se utilizó como patrón de capacidades un condensador cilíndrico coaxial que había sido controlado contra condensadores normales de aire de la Reichsanstalt (Oficina Nacional de control), Alemania. El condensador con los datos de calibración nos fue facilitado amablemente por el Instituto de Física de la F.C.E. y H. de Buenos Aires.

La calibración había sido efectuada con una aproximación de 0,5 μf , que es la permitida por la escala del instrumento.

f) Frecuencímetro - Se utilizó como frecuencímetro un receptor de radio y como patrón de frecuencias, las frecuencias de las radioemisoras vecinas a la Capital Federal. Un voltímetro colocado en el control automático de sensibilidad del receptor permitía reproducir las lecturas con la precisión de 0,01 megaciclos/segundo.

g.) Material volumétrico - Se utilizaron matraces aforados y una bureta de 10 ml graduada al 0,1 ml. El material fue controlado por pesada de agua contenida o emitida según la manera de utilizarlo. Los matraces aforados se calibraron con la precisión de 1 o/oo. La bureta una vez calibrada permitía asegurar 0,02 ml.

- 2 -

Técnica de las medidas

10.) Encendido del instrumento: Se conecta el circuito como se indica en la figura 17; se conecta la corriente de alimentación de 220 volt, 50 ciclos/segundo y se ajusta la tensión de placa al voltaje elegido; hemos utilizado 250 voltios. Se deja un periodo de calentamiento para estabilizar la temperatura del instrumento (unos 15 minutos son suficientes) se reajusta el voltaje de placa si es necesario.

20.) Ajusto de la frecuencia: Se gradúa el condensador de placa hasta que la intensidad de placa sea mínima, lo que indica sintonización entre los tanques de placa y grilla; se lee la frecuencia moviendo el dial de sintonía del receptor de radio hasta que la aguja del voltímetro marque máxima lectura; se comprueba que se está sintonizando el oscilador y no una radiomisor, produciendo alguna perturbación en el oscilador, por ejemplo tocando con el dedo el bome de salida; dicha perturbación debe producir un movimiento de la aguja del voltímetro. Si la frecuencia no es la deseada se corrige con el condensador de grilla y reajustando el de placa hasta mínima intensidad. Se utilizó 1 megaciclo/segundo en todo el desarrollo experimental.

Colocando el receptor a la distancia de 1 a 2 metros del oscilador, se registraban en el voltímetro las oscilaciones emitidas por el mismo con mayor intensidad que las de las radiomisoras vecinas. De esta manera la frecuencia era medida sin ningún efecto posible del frecuencímetro sobre el oscilador.

30.) Elección del punto de referencia: En principio se procuró elegir como punto de referencia para las lecturas de capacidades, la capacidad del condensador de placa que estableciera la resonancia entre los dos circuitos sintonizados. Como indicación de la resonancia puede utilizarse el valor de la intensidad de corriente de placa, que pasa por un mínimo en el punto de resonancia. El gráfico número 4 muestra una curva de la intensidad de placa en función de la capacidad de placa, manteniendo constante los demás elementos. En él se ve que el mínimo de intensidad es muy poco agudo como para permitir su determinación con precisión satisfactoria. Es mucho más neta, en cambio, el valor de la capacidad de placa en el punto en que se detienen las oscilaciones.

Hall (36), con un instrumento que se diferencia del nuestro en que en lugar del tanque de grilla tiene un cristal de cuarzo, utiliza como punto característico para leer capacidades el valor de la capacidad en que, comenzando por capacidades mayores que las que permiten oscilaciones y disminuyéndola paulatinamente, el instrumento comienza bruscamente a oscilar. En nuestro caso observamos que tomando el punto en sentido inverso, es decir comenzando por capacidades menores y aumentándolas hasta que cesan las oscilaciones, se obtenían valores más concordantes especialmente cuando el oscilador trabajaba con cargas considerables.

Se eligió pues como punto característico el valor de la capacidad de placa

en que, comenzando por capacidades de placas pequeñas y aumentándolas lentamente las oscilaciones se detienen, lo que se reconoce porque la intensidad de corriente de placa cesa de aumentar y se mantiene constante.

4a.) Calibración del condensador de placa: El condensador patrón se conectó a los bornes de salida del oscilador, o sea en paralelo con el tanque de placa del mismo, por medio de conductores cortos y rígidos, (ver fotografía No. 2). El condensador de placa del instrumento se ajustó a capacidad mínima y el condensador patrón se llevó hasta el punto de cese de las oscilaciones; luego se fué colocando el condensador de placa en distintos valores y llevando el condensador patrón hasta el mismo punto, trazando con esos datos el gráfico número 5. Se observó una respuesta lineal para lecturas mayores de 5 divisiones. Con ello queda comprobado que por lo menos para cargas puramente capacitivas las lecturas del condensador de placa del instrumento son proporcionales a las variaciones de capacidad de la carga.

5a.) Conexión de la celda: Se conecta la celda vacía por medio de cables rígidos a los bornes del instrumento, y se reajusta el condensador de placa hasta obtener mínima intensidad de corriente de placa.

6a.) Medición de las constantes de la celda: En el caso de la celda 1 de caras planas paralelas los valores de Λ y C_1 pueden ser calculados en base a las dimensiones geométricas de la misma.

Si la celda está llena de un dieléctrico de conductividad despreciable, equivale al circuito de la figura 20.

C_1' y C_1'' son dos condensadores cuyos electrodos son, para cada uno, uno de los electrodos exteriores y la superficie del contenido de la celda en contacto con el vidrio. C_2 es un condensador cuyos electrodos son las superficies internas de las paredes de vidrio que están frente a los electrodos interiores y cuyo dieléctrico es el contenido de la celda.

La capacidad total del conjunto será C , donde

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1'} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_1''}$$

siendo $C_1' = 0,08842 \cdot 10^{-12} D_v (S/d)$ faradios (55)

$$C_1'' = 0,08842 \cdot 10^{-12} D_v (S/d'')$$

$$C_2 = 0,08842 \cdot 10^{-12} D (S/d')$$

D_v : constante dieléctrica del vidrio

D : constante dieléctrica del contenido de la celda

S : superficie de los electrodos

d y d'' : espesor de ambas paredes de vidrio

d' : separación interior de las paredes de vidrio

Se deduce inmediatamente que

$$\frac{1}{C_1'} + \frac{1}{C_1''} = \frac{1}{0,08842 \frac{S}{d + d''} D_v \cdot 10^{-12}} = \frac{1}{C_1}$$

Gráfico Calibración del Condensador de Placa

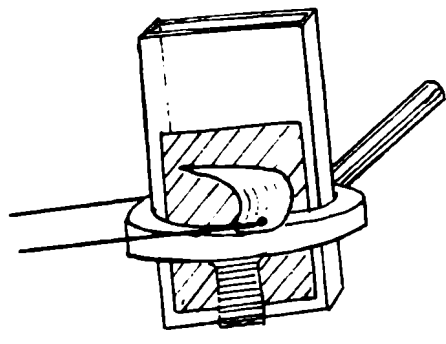
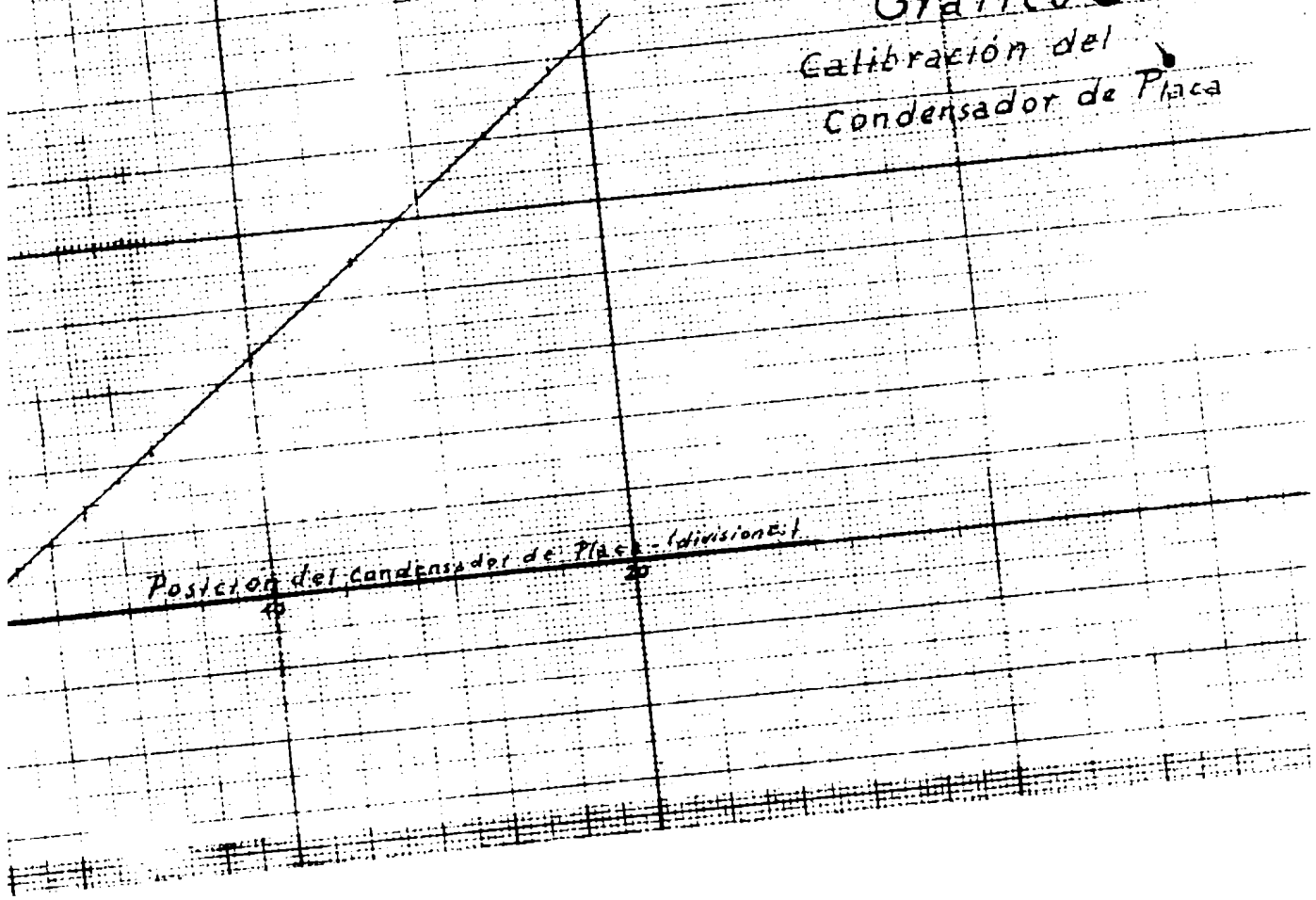


Figura 19

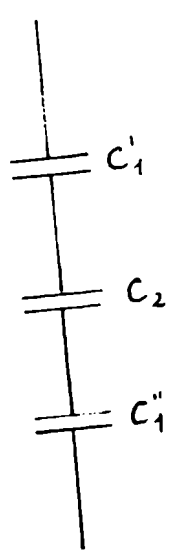


Figura 20

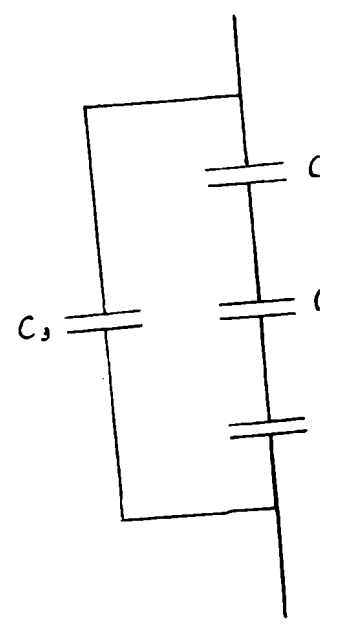


Figura 21

llamando C_1 a un condensador cuyos electrodos tienen la superficie de los electrodos exteriores de la celda y cuyo dieléctrico es una lámina de vidrio de espesor igual a $d+d'$.

En nuestra celda 1 los electrodos eran de sección rectangular de 4,3 cm x 6,2 cm medidos con una aproximación de 0,2 mm. Luego

$$\begin{aligned} S &= 26,7 \text{ cm}^2 \pm 0,02 \text{ cm}^2 \\ d &= 2,6 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm} \\ d' &= 2,65 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm} \\ d'' &= 14,7 \text{ mm} \pm 0,01 \text{ mm} \\ D_v &= 6 \pm 1 \end{aligned} \quad (55)$$

Por lo tanto:

$$A = S/d'' = 18,1 \pm 0,3 \text{ cm}$$

$$C_1 = 0,08842 \times \frac{26,7 \times 6}{2,6 + 2,65} \times 10^{-12} \text{ F} = 27 \pm 5 \text{ } \mu\text{F}$$

El desconocimiento de la constante dieléctrica del vidrio, cuyo valor se da solo aproximadamente, hace que el valor de C_1 esté afectado de un gran error. El inconveniente puede salvarse si se mide ese valor por métodos eléctricos.

Para ello se siguió el método b de la página 18 efectuándose lecturas de la capacidad de la celda conteniendo aire, agua y mercurio respectivamente. Los resultados de 17 determinaciones efectuadas en distintos días mientras se desarrollaba el resto del trabajo experimental son los siguientes (en μF)

$$C_a = 11,6 \quad 0,06$$

$$C_b = 34,7 \quad 0,08$$

$$C_c = 41,1 \quad 0,08$$

Aplicando estos valores a las fórmulas anteriormente deducidas se obtiene:

$$A = 17 \text{ cm} \pm 0,42$$

$$C_1 = 50,9 \text{ } \mu\text{F} \pm 0,3 \text{ } \mu\text{F}$$

$$\text{La capacidad parásita } C_2 = C_c - C_1 = 10,2 \text{ } \mu\text{F}$$

El valor de C_1 se halla de esta manera con mejor aproximación que por medidas geométricas. El valor de A , con un error probable del mismo orden que el calculado geométricamente nos muestra una discordancia de 0,4. De acuerdo al criterio de Pierce-Chauvenet (1) la concordancia es aceptable.

Tomamos como valor más probable el promedio de los obtenidos por ambos métodos. Luego

$$A = 17,6 \text{ cm}$$

Para la celda 2 no puede aplicarse el cálculo geométrico en forma simple y por lo tanto medimos sus constantes por métodos eléctricos, cuya concordancia con el

método geométrico ya hemos comprobado con la celda 1.

De manera análoga a lo efectuado con la otra celda se determinaron los valores: (expresados en μmf)

$$C_a = 8,73 \pm 0,06$$

$$C_b = 18,56 \pm 0,07$$

$$C_c = 64,50 \pm 0,35$$

Con estos valores se obtienen:

$$A = 1,76 \pm 0,03 \text{ cm}$$

$$C_1 = 56,0 \pm 0,5 \mu\text{mf}$$

$$C_2 = 8,73 \mu\text{mf}$$

7o.) Soluciones empleadas: Se utilizaron soluciones tituladas de los siguientes electrolitos: cloruro de potasio, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico e hidróxido de potasio. La normalización de las soluciones se hizo mediante los siguientes procedimientos:

Cloruro de potasio: por pesada de droga pura y disolución en matraz aforado

Hidróxido de potasio: por titulación contra ftalato ácido de potasio

Acido sulfúrico y ácido clorhídrico: por titulación contra el hidróxido de potasio.

Fueron utilizadas, según fuera conveniente soluciones de concentración aproximadamente 0,05 N, 0,02 N y 0,01 N

8o.) Desarrollo de la experiencia: Se procedió según los siguientes pasos:

a) Sin conectar la celda se halla el valor de la capacidad de placa en el punto de cese de las oscilaciones.

b) Se conecta la celda conteniendo un volumen conocido de agua de conductividad, que sea suficiente para sobrepasar el nivel de los electrodos. Se coloca un agitador de vidrio que no penetre por debajo del nivel de los electrodos y se introduce un termómetro. Se lleva la temperatura a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ introduciendo un calefactor de inmersión. En el transcurso de la experiencia se procura que la temperatura se mantenga en esos límites corrigiéndola a intervalos cuando sea necesario. No deben efectuarse mediciones cuando el termómetro o el calefactor están en el líquido.

Se mide el valor de la capacidad necesaria para producir el cese de las oscilaciones y se computa su diferencia con la inicial.

c) Se agrega un volumen de una determinada solución titulada, medido con la bureta de 10 ml. Se restablece el punto de cese de las oscilaciones y se toma su diferencia con el inicial.

d) Se repiten agregados y medidas hasta cubrir el rango de conductividades deseadas.

Determinaciones efectuadas

Mediante el procedimiento descrito en el ítem 2 se obtuvieron lecturas de capacidad de placa en función del volumen de la solución titulante agregada. Se emplearon soluciones de cloruro de potasio, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico e hidróxido de potasio.

La conductividad de las soluciones en cada determinación se calculó conociendo el volumen inicial de agua y el volumen y título de la solución agregada se calcula la conductividad del contenido de la celda utilizando datos de conductividad de soluciones de electrolitos hallados en la bibliografía.

Los datos de conductividad para soluciones de cloruro de potasio y ácido clorhídrico se tomaron de Falkenhagen (29), para el hidróxido de potasio de Glasstone (33) y para el ácido sulfúrico de Kaye y Laby (42).

Si se representan en un gráfico los valores de la capacidad en función de la conductividad del electrolito contenido en la celda debería obtenerse una curva que coincida con la curva calculada en base a la fórmula:

$$C_p = \frac{k^2 C_1 + w^2 C_1 p \left(\frac{C_1}{k} + p \right)}{k^2 + w^2 \left(\frac{C_1}{k} + p \right)^2}$$

En el gráfico número 6 puede verse que los valores obtenidos de estas dos maneras no coinciden, observándose diferencias que no pueden ser atribuidas a errores accidentales. En la curva obtenida experimentalmente se observa un máximo que no es explicable en base a la fórmula anterior.

La presencia de un máximo sugiere una posible influencia de la conductancia equivalente paralelo de la celda en las lecturas de capacidad.

Para verificarlo se tomó un caso teóricamente más sencillo, que es el representado por una celda de conductividad corriente de electrodos sumergidos de platino platinado.

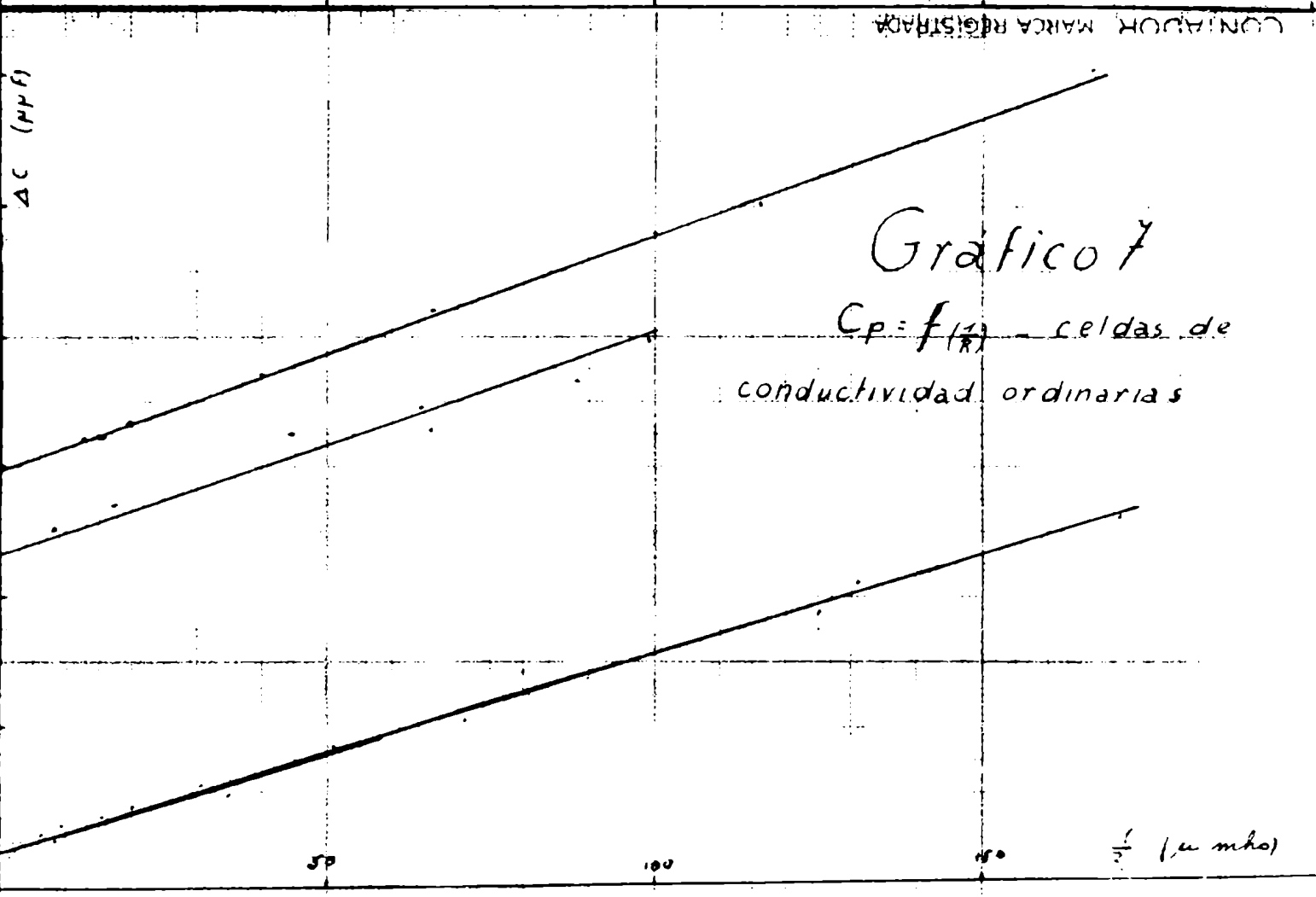
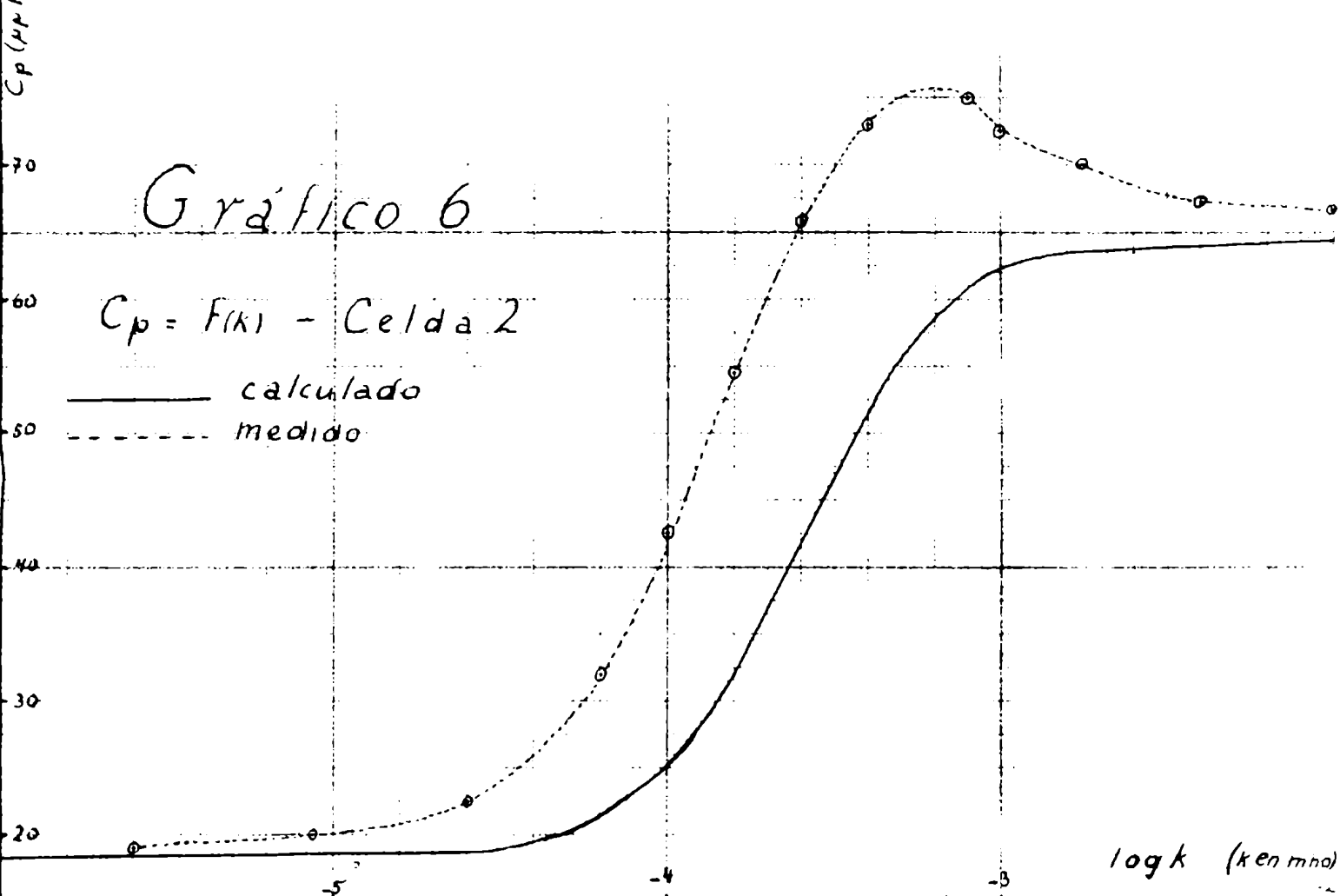
En esta celda el valor de C_1 es infinito por ser 0, como caso límite, el espesor de las paredes de vidrio. Por lo tanto el valor de los componentes de la admitancia se transforma en

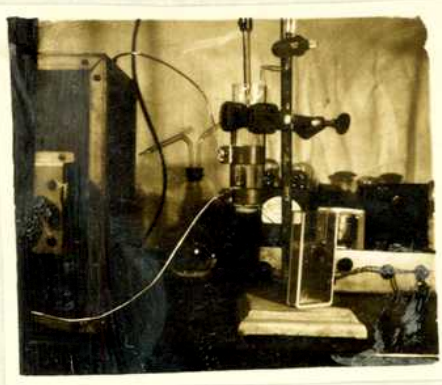
$$C_p = k A$$

$$C_p = p A = \text{constante}$$

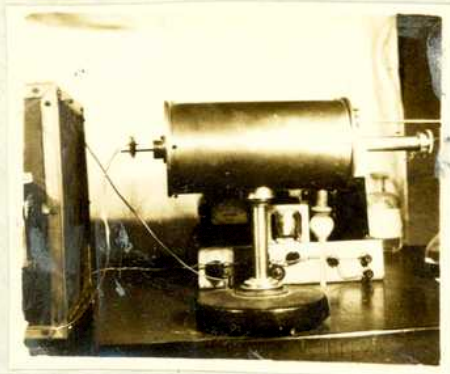
Debería obtenerse un valor de capacidad independiente de la concentración del electrolito dentro de la aproximación que ya hemos estudiado (página 6).

Los resultados obtenidos con tres celdas diferentes de electrodos de platino platinado sumergidos en el electrolito pueden verse en el gráfico 7 en función de la conductancia medida a baja frecuencia con los métodos corrientes. En lugar de rectas horizontales se obtienen rectas igualmente inclinadas lo que demuestra que la conductancia de la celda produce variaciones en las lecturas de capacidad, efectuadas en la forma que hemos descrito, que le son proporcionales.





Fotografía No. 1
Celda 2 en posición de trabajo
Al pie, celda 1 sin su soporte



Fotografía No. 2
Condensador patrón conectado para
calibrar el condensador de placa.

Independientemente de la explicación teórica que este fenómeno pueda tener, el hecho observado nos permite interpretar la discrepancia entre las curvas del gráfico 6.

Para comprobarlo cuantitativamente se procedió de la siguiente manera con la fórmula:

$$G_p = \frac{k \omega^2 C_1^2 / A}{k^2 + \omega^2 \left(\frac{C_1}{A} + p \right)^2}$$

Se calcula la conductancia equivalente paralelo de la solución. Este valor multiplicado por la pendiente de las rectas del gráfico 7 debe ser igual a la diferencia entre las curvas del gráfico 6.

Restando a las determinaciones experimentales esta corrección debe obtenerse el valor de la conductancia equivalente paralelo de la celda.

Hemos verificado este resultado con 256 determinaciones con la celda 1 abarcando un rango de conductividad de $2 \cdot 10^{-6}$ a 10^{-5} $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ y 176 determinaciones con la celda 2 comprendidas entre valores de conductividad de $2 \cdot 10^{-6}$ y $4 \cdot 10^{-5}$ $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Se calcularon las correcciones debidas a la conductancia equivalente paralelo según se ha descrito y se restaron de las capacidades medidas.

Como criterio de comparación entre estos datos y los calculados se hallaron los errores probables de la curva calculada, de las mediciones y de la corrección por los métodos habituales (1). La suma de los tres errores probables es el error probable entre la curva calculada y los datos medidos.

Con la celda 1 se obtuvieron 51 por ciento de discrepancias mayores que el error probable y 34 por ciento con la celda 2. Siendo teóricamente previsible 50 por ciento de discrepancias mayores que el error probable, consideramos estos datos como confirmatorios de la hipótesis sobre la cual se calcularon.

En los gráficos 8 y 9 pueden verse las curvas $G_p = f(k)$, las determinaciones efectuadas y el error probable de las mismas.

- 4 -

Conclusiones

De acuerdo con los resultados experimentales puede afirmarse que:

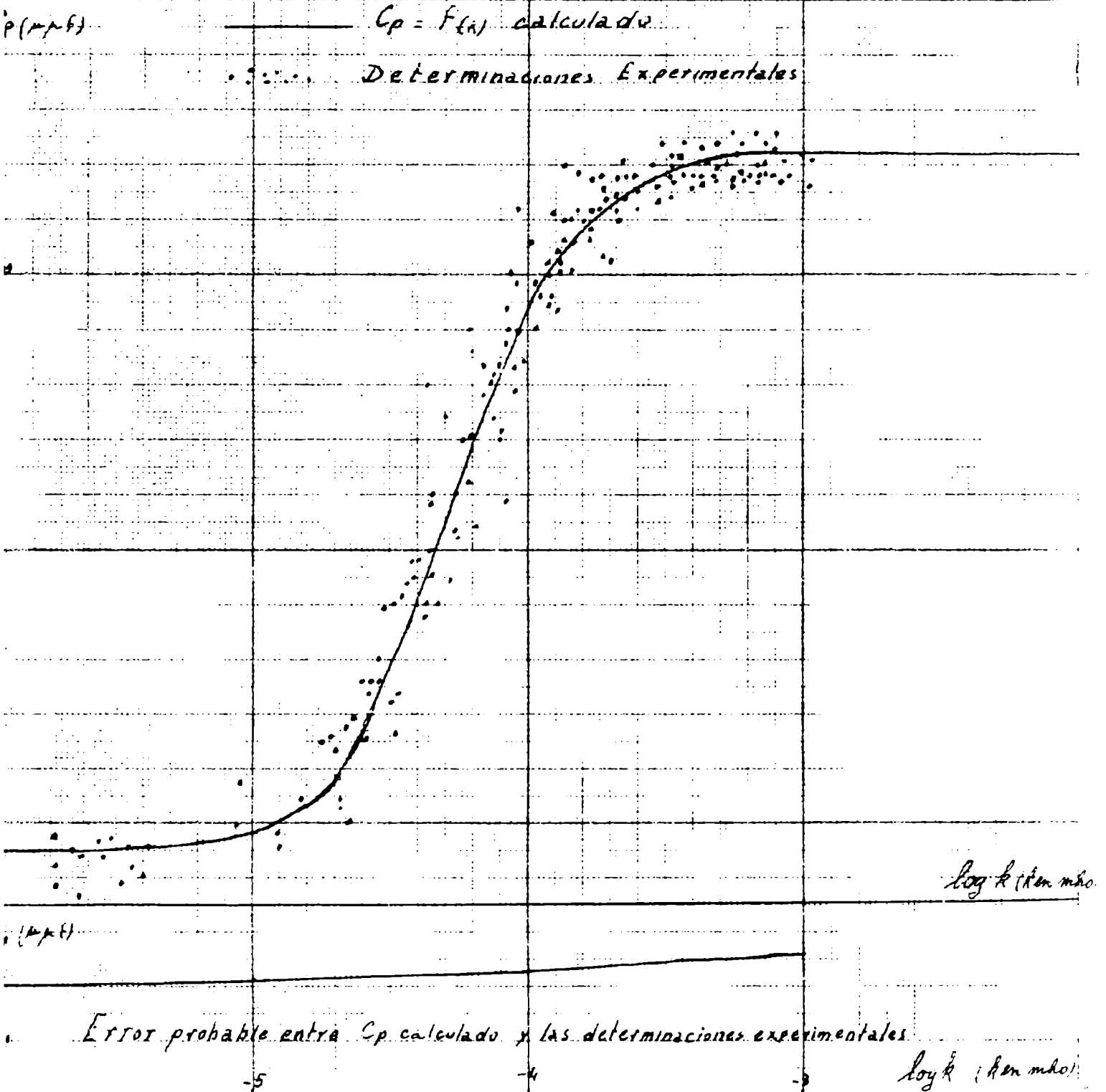
SI A UN OSCILADOR DE GRILLA SINCRONIZADA Y PLACA SINCRONIZADA CONSTRUIDO SEGUN EL CIRCUITO DE LA FIGURA 17 SE CONECTAN CELDAS DE ELECTRODOS EXTERIORES CONTENIENDO SOLUCIONES ACUOSAS DILUIDAS DE ELECTROLITOS, LOS VALORES DE CAPACIDAD DE PLACA EN EL PUNTO EN QUE OCEAN LAS OSCILACIONES DISMINUYEN SEGUN LA FORMULA:

$$- \Delta C = G_p - a G_p$$

Donde:

$- \Delta C$ = capacidad de placa con la celda conectada menos capacidad de placa sin conectar la celda.

Gráfico 8



Error probable entre C_p calculado y las determinaciones experimentales.



G_p = conductancia equivalente paralelo de la celda
 C_p = capacidad equivalente paralelo de la celda
 a = constante empírica que depende del instrumento

El error probable con que se trabajó fué aproximadamente 5 por ciento de la variación máxima de capacidad con cada celda, es decir, entre la celda conteniendo agua de conductividad y la celda conteniendo soluciones concentradas.

NOTA:

Enilce R. Blank estudió, para ser presentado como Tesis para optar al título de Doctora en Química, el significado de las lecturas de intensidad de placa con el mismo oscilador que hemos utilizado.

Dada la relación existente en algunos puntos de la investigación, hemos mantenido en ellos colaboración mutua.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - Altmann S.L. y Puzos H.A. - Teoría y cálculo de errores - Centro de Estudios del Doctorado en Química (1948)
- (2) - Anderson K., Bettis E.S. y Revinson D. - Anal. Chem. 22-743 (1950)
- (3) - Anderson K. y Revinson D. - Anal. Chem. 22-743 (1950)
- (4) - Arditi R. y Heitzmann P. - Compt. Rend. 229-44 (1949)
- (5) - Bender P. - J. Chem. Education, 23-179 (1946)
- (6) - Bever P.J., Chrouthanol G.E., y Diehl H. - Iowa State Coll. J. Sci. 23-269 (1949)
- (7) - Blaedel W.J. y Malmstadt H.W. - Anal. Chem. 22-734 (1950)
- (8) - Blaedel W.J. y Malmstadt H.W. - Anal. Chem. 22-1410 (1950)
- (9) - Blaedel W.J. y Malmstadt H.W. - Anal. Chem. 22-1413 (1950)
- (10) - Blaedel W.J. y Malmstadt H.W. - Anal. Chem. 23-471 (1951)
- (11) - Blaedel W.J., Burkhalter T.S., Flom D.G., Hare G. y Jensen F.W. Anal. Chem. 24-198 (1952)
- (12) - Blaedel W.J. y Malmstadt H.W. - Anal. Chem. 24-450 (1952)
- (13) - Blaedel W.J. y Malmstadt H.W. - Anal. Chem. 24-455 (1952)
- (14) - Blaedel W.J., Malmstadt H.W., Petitjean D.L. y Anderson W.K. Anal. Chem. 24-1240 (1952)
- (15) - Blake G.G. - J. Sci. Inst. 22-174 (1945)
- (16) - Blake G.G. - Chemistry and Industry 65-28 (1946)
- (17) - Blake G.G. - Chemistry and Industry 65-46 (1946)
- (18) - Blake G.G. - Australian J. Sci. 10-10 (1947)
- (19) - Blake G.G. - Australian J. Sci. 10-80 (1947)
- (20) - Blake G.G. - J. Sci. Inst. 24-77 (1947)
- (21) - Blake G.G. - Australian J. Sci. 11-59 (1948)
- (22) - Blake G.G. - Chem. and Ind. 68-741 (1949)
- (23) - Blake G.G. - Australian J. Sci. 12-32 (1949)
- (24) - Blake G.G. - "Conductometric Analysis at Radio-Frequency". London. Chapman Hall Ltd. 1950
- (25) - Blake G.G. - Analyst 75-52 (1950)
- (26) - Blake G.G. - Analyst 75-639 (1950)
- (27) - Blake G.G. - Chem. and Ind. 70-59 (1951)
- (28) - Chartergee S.K. y Brockenton B.V. - Indian J. Ph. s. 22-229-325 (1948)
- (29) - Falkenhagen H. - "Electrolytes" London, Oxford Un. Press. (1954)
- (30) - Flom D.G. y Elvin P.J. - Anal. Chem. 23-541 (1951)
- (31) - Forman J. y Crisp D. - Trans. Farad. Soc. 42 A-186 (1946)
- (32) - Gort W.L.G. - Trans. Faraday Soc. 45-758 (1949)
- (33) - Glasstone Samuel - "An Introduction to Electrochemistry". D. Van Nostrand Company Inc. N. York (1942)
- (34) - Hall J.L. y Bibson J.A. - Anal. Chem. 23-966 (1951)
- (35) - Hall J.L. - Anal. Chem. 24-1236 (1952)
- (36) - Hall J.L. - Anal. Chem. 24-1244 (1952)
- (37) - Hare G. y Hawes R.O. - Private Communication from Beckman Instruments Co. Pasadena, Calif. Mayo 26, 1950.
- (38) - Jensen F.W. y Farrack A.L. - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18-595 (1946)
- (39) - Jensen F.W. y Farrack A.L. - Texas A. and M. Coll. Eng. Expt. Sta. Bull 92 (1946)
- (40) - Jensen F.W. y Watson G.M., Vela L.G. - Anal. Chem. 23-1327 (1951)
- (41) - Jensen F.W., Watson G.M. y Beckham J.B. - Anal. Chem. 23-1770 (1951)
- (42) - Kaye G.W.C. y Laby T.H. - Physical and Chemical Constants. Ed. Longmans Green and Co. London, N. York, Toronto (1944)

- (43) - Kremen S.S., Mattews L.M. y Borders C.R. - J. Am. Leather Chemists' Assoc. 44-459 (1949)
- (44) - Massachusetts Institute of Technology, Electrical Engineering Staff, "Applied Electronics". New York, John Wiley and Sons, 1943
- (45) - Milner J.O. - Anal. Chem. 24-1247 (1952)
- (46) - Monaghan P.H., Moseley R.S., Burkhalter T.S. y Tance O.A. - Anal. Chem. 24-193 (1952)
- (47) - Tance O.A., Burkhalter T.S. y Monaghan P.H. - Anal. Chem. 24-214 (1952)
- (48) - Nishigai Masaki, Okabayashi Hideo J. y Nobuyuki Tanaka. - Repts. Radiation Chem. Reserch. Inst. Tokio Univ. 9-457 (1950)
- (49) - Ohmura F. y Wolf S. - Chem. Tech. Berlin 2-216 (1950)
- (50) - Okabayashi H., Nakano K. y Shizuo Fujiwara - Repts. Radiation. Chem. Research Inst. (Tokio Univ.) 23-4 (1950)
- (51) - Reilley Charles H. y Mc Gurdy W.H. Jr. - Anal. Chem. 25-86 (1953)
- (52) - Reynolds H.E. y De Vries T. - J. Am. Chem. Soc. 72-471 (1951)
- (53) - Richards W.T. y Loomes A.L. - Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 15-587 (1929)
- (54) - Sinclair D.E. - Proc. Inst. Radio Eng. 23-310 (1940)
- (55) - Terzan Frederick E. - "Ingenieria de Radio" (Trad. J.P. Calvello) 2a. ed. Arbo editores, Bs. As. Arg. (1947)
- (56) - Thomas B.W., Fadgin F.J. y Wilson G.W. - Anal. Chem. 23-1750 (1951)
- (57) - Wagner W.F. y Kauffman W.B. - Anal. Chem. 25-537 (1953)
- (58) - Weissberger A. - Techniques of Organic Chemistry. Vol. I, part II. New York Interscience Publishers, 1949
- (59) - West P.W., Burkhalter T.S. y Broussard - Anal. Chem. 22-469 (1950)
- (60) - West P.W., Robichaux Th. y Burkhalter T.S. - Anal. Chem. 23-1623 (1951)

Liberto Alvarez

Alvarez