

Tesis de Posgrado

Titulaciones con alta frecuencia : Significado de las lecturas obtenidas con un oscilador de placa sintonizada y grilla sintonizada

Blanck, Emilce R.

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:

Blanck, Emilce R.. (1953). Titulaciones con alta frecuencia : Significado de las lecturas obtenidas 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_0779_Blanck.pdf

Cita tipo Chicago:

Blanck, Emilce R.. "Titulaciones con alta frecuencia : Significado de las lecturas obtenidas 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_0779_Blanck.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

TITULACIONES CON ALTA FRECUENCIA

**SIGNIFICADO DE LAS LEOTURAS OBTENIDAS
CON UN OSCILADOR DE PLACA SINTONIZADA Y GRILLA SINTONIZADA**

por

EMILIO R. BLANCK

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

Doctora en Química

TESIS 779

1955

6-11-2128

TITULACIONES CON ALTA FRECUENCIA

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

por Emilce R. Blanco

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

Desde el año 1945 hasta la actualidad se ha evidenciado en la bibliografía química un creciente interés por los métodos llamados "Titulaciones con radiofrecuencia". Se incluye bajo esta denominación el estudio a frecuencias elevadas de soluciones de electrolitos o líquidos orgánicos sin contacto directo con electrodos metálicos.

Los tipos de celdas se han utilizado: consisten en un recipiente aislante, a) rodeado por una espiral metálica y b) con láminas metálicas aplicadas exteriormente.

Varios son los tipos de instrumentos utilizados:

a) Los osciladores con uno o dos circuitos sintonizados en que la celda, utilizada como "carga", provoca variaciones de corriente de placa y grilla, que son medidas.

b) El método llamado "de radiofrecuencia rectificadora", que consiste en un generador de radiofrecuencia cuya salida pasa a través de la celda, midiéndose la intensidad de la corriente de radiofrecuencia que circula, previa rectificación.

c) Instrumentos en que la variable medida es la variación de frecuencia de un oscilador por efecto de la celda.

d) Puentes del tipo "doble T" que pueden medir por separado las componentes de la admitancia de la celda, Y; la conductancia equivalente en paralelo Gp y la susceptancia B. (1)

Se han desarrollado numerosas aplicaciones analíticas de estos métodos; por ejemplo titulaciones ácido base y de precipitación, titulaciones en medios orgánicos, resolución de sistemas orgánicos de dos y tres componentes, determinación de velocidades de reacción, detección de zonas cromatográficas, etc.

(1) La admitancia de la celda Y (inversa de la impedancia Z) es igual a:

$$Y = \frac{1}{Z} = G_p + j B$$

siendo Gp la parte real o conductiva de la admitancia y B la parte imaginaria o capacitiva. j es el operador imaginario (j² = -1)

Con algún retraso se ha desarrollado la parte teórica que permita aclarar cual es la propiedad responsable de las lecturas obtenidas. Actualmente, para algunos instrumentos están bien aclaradas y para otros faltan aún verificaciones cuantitativas.

Mediante el estudio del circuito equivalente de la celda se determinaron las ecuaciones de G_p y B , explicando cuantitativamente la respuesta de los puentes "doble T" y de los instrumentos que miden frecuencia.

El método de radiofrecuencia rectificadora permite lecturas de intensidad proporcionales a la admitancia de la celda.

En cuanto a los instrumentos que miden intensidad de corriente de placa teniendo un circuito sintonizado o dos circuitos en resonancia, se supone que las variaciones de corriente de placa son aproximadamente proporcionales a G_p de la celda conectada, aunque no conocemos ninguna comprobación cuantitativa.

Parte experimental - Se desarrolló con el objeto de verificar si, en un oscilador de grilla sintonizada y placa sintonizada trabajando en resonancia, las variaciones de intensidad de placa que se producen al conectar una celda con electrodos exteriores conteniendo soluciones acuosas de electrolitos, dependen únicamente de la conductancia equivalente en paralelo G_p de la celda, siendo esa dependencia aproximadamente lineal.

Se utilizó un oscilador de grilla sintonizada placa sintonizada trabajando a 1 megaciclo/segundo alimentado por una fuente de tensión anódica regulada.

Se emplearon dos celdas tipo condensador, una de las cuales era de caras planas y paralelas, lo que permitió el cálculo geométrico de sus constantes. Estas celdas se conectaron exteriormente al oscilador.

Para calibrar las lecturas de intensidad de placa en función de la conductancia de la celda se emplearon celdas de conductividad de electrodos sumergidos de platino platinado, cuya conductancia se midió a baja frecuencia por los métodos ordinarios.

El valor de la conductancia en paralelo de la celda es:

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

donde k = conductividad del líquido contenido en la celda

A = constante geométrica de la celda

ω = 2π frecuencia

C_1 = Capacidad a través de las paredes de la celda

p = $0,08842 \times 10^{-12}$ x constante dieléctrica del contenido

Para calcular G_p necesitamos conocer C_1 y A . Para ello se determinaron los valores

C_a = Capacidad de la celda llena de aire

C_b = Capacidad de la celda llena de agua de conductividad

C_c = Capacidad de la celda llena de mercurio

deduciéndose que

$$A = \frac{(C_b - C_a)(C_c - C_a)(C_c - C_b)(78,8 - 1)}{[78,8(C_c - C_b) - (C_c - C_a)]^2} 0,08842$$

$$C_1 = \frac{(C_c - C_a)(C_c - C_b)(78,8 - 1)}{78,8(C_c - C_b) - (C_c - C_a)}$$

Con estos datos se calcula $G_p = f(k)$ y se compara con los valores de G_p medidos colocando en las celdas soluciones de conductividad conocida, leyendo la intensidad de corriente de placa y hallando su equivalencia en unidades de conductancia.

Por los métodos habituales se calculó que los errores más probables entre los valores medidos y los calculados, eran en general para las celdas usadas, inferiores a $2 \cdot 10^{-6}$ mho.

Se realizaron con una de las celdas 283 determinaciones comprendidas en un rango de conductividades de $2 \cdot 10^{-6}$ a 10^{-3} $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ obteniéndose 40 por ciento de discrepancias superiores a la más probable; con la otra celda se realizaron 237 determinaciones comprendidas entre conductividades de $2 \cdot 10^{-6}$ y $4 \cdot 10^{-3}$ $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$, resultando 53 por ciento de discrepancias superiores a la más probable.

Este resultado constituye la prueba de la corrección de la hipótesis enunciada como objeto de la parte experimental.

Alberto Clemente

Emilio R. Blanch

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

RESUMEN

Una revisión de la bibliografía existente sobre mediciones con radiofrecuencias sin contacto de conductores eléctricos con la solución en estudio, permite observar que falta comprobar cuantitativamente que para un oscilador de grilla sintonizada y placa sintonizada operando en resonancia las variaciones de corriente de placa están biunívocamente relacionadas en forma aproximadamente lineal con la conductancia equivalente paralelo de la celda (página 6).

El valor de dicha conductancia es:

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

donde k = conductividad del líquido contenido en la celda

$p = 0,08842 \times 10^{-12}$ x constante dieléctrica del contenido de la celda

A = constante que depende de la forma y dimensiones de la celda.

C_1 = capacidad entre los electrodos y la solución a través de las paredes de la celda

$w = 2 \pi$ frecuencia

El trabajo realizado consistió en la verificación de tal dependencia. Para ello se procedió de la siguiente manera:

Se calibraron las lecturas de la intensidad de placa de un oscilador del tipo mencionado, en unidades de conductancia utilizando como referencia la conductancia, medida a baja frecuencia, de celdas de conductividad corrientes, con electrodos sumergidos de platino platinado. Se obtuvo dependencia aproximadamente lineal como puede observarse en los gráficos 1 y 2.

Se estudiaron dos celdas diferentes de electrodos exteriores, midiendo sus constantes A y C_1 y luego llenándolas de soluciones acuosas diluidas de electrolitos cuya conductividad se conoce. Se calculó el valor de G_p en cada caso y se comparó con el obtenido en base a la medición de la intensidad de corriente de placa y su equivalencia en unidades de conductancia.

Se encontró concordancia entre los dos valores dentro de los errores previstos.

El rango estudiado comprende conductividades entre $2 \cdot 10^{-6}$ y $4 \cdot 10^{-5}$ ohm⁻¹ cm⁻¹.

El error probable obtuvo oscila alrededor de los 2 micromho.

Se concluye que las variaciones de corriente de placa de un oscilador de grilla sintonizada y placa sintonizada operando con los dos circuitos sintonizados en resonancia dependen de la conductancia equivalente paralelo de la celda conectada en paralelo con el tanque de placa, y por lo tanto pueden utilizarse dichas variaciones de corriente, una vez calibradas, para medir la conductancia equivalente paralelo de la celda.

INTRODUCCION

Los estudios de las propiedades eléctricas de las soluciones a frecuencias elevadas se han realizado siempre por inmersión de electrodos metálicos en las mismas. Es más reciente la idea de evitar el contacto directo de los electrodos con la solución colocando por fuera del recipiente que la contiene electrodos metálicos o introduciendo dicho recipiente en el campo de una bobina. Se alega que este tiene la ventaja de evitar los efectos de polarización, incompleto mojado, adsorción, etc. de los electrodos metálicos usados en la forma corriente.

Caracterizó el desarrollo de estas investigaciones la prioridad de los métodos prácticos y aplicaciones analíticas (especialmente titulaciones volumétricas) así como el diseño de instrumentos sobre un estudio que permita asegurar cuales son las propiedades que se miden en las diferentes técnicas.

Este trabajo constituye un aporte a la explicación de las bases teóricas de ese estudio.

I

REVISION BIBLIOGRAFICA COMENTADA

El primer trabajo que se publicó del tema que nos ocupa, pertenece a Blake, (15) y tuvo lugar en el año 1945. En él se utiliza por primera vez una célula con electrodos exteriores, consistente en un tubo de vidrio con abrazaderas. El autor considera empíricamente que el aparato mide cambios de resistencia electrolítica y obtiene curvas de calibración. Las curvas de corriente de placa en función de la concentración del electrolito tienen la forma de la fig. 1, lo que fué confirmado simplemente. Atribuye las lecturas del aparato al cambio del Q^2 del oscilador.⁽¹⁾ No hace ningún ensayo en que la variación de la constante dieléctrica tenga un efecto apreciable y por lo tanto su interpretación de que mide conductividad es aceptable en sus experiencias. Tiene una noción bastante clara del circuito equivalente de la célula que considera como se indica en la figura 2 (16). Posteriormente (35) (11) (51) la interpretación del circuito es perfeccionada, principalmente por el agregado de un condensador que representa la capacidad entre los electrodos. En el caso de Blake, los electrodos estaban a una distancia comparativamente grande respecto de la superficie, lo que hace que dicha capacidad sea despreciable a los fines prácticos. Podemos decir pues que este trabajo de Blake estaba bien interpretado, aunque no da una explicación cuantitativa en detalle.

Poco mas tarde, Jensen y Parrack (38) (39), sin conocer los estudios de Blake mencionados anteriormente, trabajan con un circuito básico similar al de éste, aunque la celda, en lugar de acoplarse exteriormente al aparato en la forma que indica la figura 2, consiste en un recipiente cilíndrico de vidrio introducido en la bobina de placa de un oscilador de tipo grilla sintonizada placa sintonizada. Las variaciones del contenido del recipiente producen variaciones de corriente de placa que se miden con un microamperímetro y un circuito de compensación. Los autores afirman que presentan un nuevo método conductimétrico. Hallan con éxito puntos finales de titulaciones de los tipos que pueden resolverse por conductimetría, pero hacen también hincapié en su aplicación para detectar la variación del contenido de dipolos de una solución, los que también tendrían el efecto de "cargar" el oscilador produciendo las correspondientes variaciones de corriente de placa.

La afirmación de que se trate de un método conductimétrico ha sido muy discutida (7), pero vemos que si bien tanto la conductividad como la constante dieléctrica del líquido tienen importancia, sólo la primera influye apreciablemente en el aparato cuando se trabaja con soluciones acuosas diluidas (ver página 5)

Se han efectuado algunas titulaciones en medios no acuosos, las que son sumamente interesantes. Con raras excepciones (57) las titulaciones en medios no acuosos han sido dejadas de lado, a pesar de lo atractivas que resultarían como aplicación de estos métodos.

G.G. Blake desarrolló una nueva forma de análisis con radiofrecuencias, denominándolo de "Radiofrecuencia rectificada".

Comentamos este tema en conjunto, aún alterando un tanto el orden cronológico de aparición de publicaciones, debido a que el autor lo describe íntegramente en sucesivas publicaciones y por haber tenido una evolución prácticamente independiente del resto del problema.

(¹) $Q = \text{tensión de radiofrecuencia} \times \text{intensidad de radiofrecuencia} / \text{energía disipada}$

Luego de ensayar la colocación del recipiente de titulación en el centro de un transformador de radiofrecuencias cuya salida es rectificadora y medida, (17) le desarrolla en la forma que ilustramos esquemáticamente en la figura 3. La corriente es generada por un oscilador común; pasa a través de la solución por medio de los electrodos exteriores y luego es rectificadora y medida con un microamperímetro (19) (22) (23) (24) (25) (26) (27). Diversas modificaciones y perfeccionamientos son agregados al diseño de la celda, al método de medida, etc.

Un libro publicado por Blake (24) resume el trabajo realizado. Su conclusión es que la variable medida es la admitancia de la celda, siendo sus variaciones en soluciones acuosas principalmente dependientes de las variaciones de conductancia. El método es excelente y simple. Su base teórica es sencilla y se realiza con instrumentos "standard" sin más agregados específicos que un diodo de germanio, un shunt y un galvanómetro. Parece ser muy constante y reproducible. Se ha aplicado incluso como método de comparación entre dos soluciones (21). El hecho de que no haya sido estudiado por mayor número de investigadores, como sucede con otros tipos de instrumentos sólo se explica por la razón que su autor le ha dado un desarrollo prácticamente completo.

Por su parte, el método utilizado por Jensen y Parrack es aplicado con determinadas modificaciones (50) (4) (2) (48), y tiene éxito en la solución de diversos problemas analíticos. Por ejemplo, determinación volumétrica de Ca^{++} y Mg^{++} (40), de velocidades de reacción (41) (50), además de las titulaciones ácido-base, de precipitación, de hidrólisis, etc.

Arditi y Heitzmann (4) modifican el aparato de Jensen y Parrack midiendo tensiones de grilla en lugar de corrientes de placa.

Anderson, Bettis y Revinson (2) por no hallar suficiente estabilidad en el aparato de Jensen y Parrack, lo reemplazan por un oscilador a escape de grilla, cuya corriente de grilla miden con un galvanómetro sensible. La presencia de un solo circuito tanque hace que las oscilaciones no se detengan por desintonización. La celda está capacitivamente acoplada a una inductancia como se indica en la figura 4 y la frecuencia con que oscila el instrumento es la que hace máxima la impedancia de dicho circuito, equivalente al de la figura 5. Las lecturas del aparato dependen de la potencia disipada en ese circuito que demuestra ser $p = \frac{e^2}{2R}$ siendo el voltaje aplicado $V = e \sin \omega t$ ($\omega = 2\pi$ frecuencia). Concluye que "el comportamiento característico de este oscilador puede variar sea por los cambios de conductividad del dieléctrico líquido o por los cambios de capacidad del circuito sintonizado. Cualquiera de estos cambios puede ser producido por un cambio químico en el dieléctrico". Como se ve, no hay una explicación cuantitativa de las lecturas del aparato con respecto a las propiedades de la solución y/o celda. El circuito equivalente de la figura 5 es el circuito equivalente paralelo que puede hallarse para cualquier circuito eléctrico en que entren resistencias, condensadores e inductancias combinadas en cualquier forma. El método da, para concentraciones y frecuencias adecuadas, excelentes resultados en titulaciones ácido base, de precipitación y como caso especialmente interesante, en la titulación volumétrica del berilio (3).

Un tercer grupo de trabajos que se inician en 1950 (59) (7) (8) (9) aplica un principio ya usado para la determinación de constantes dieléctricas: la medida de las variaciones de frecuencias de un oscilador provocada por las variaciones del contenido de una celda colocada en el campo de la inductancia (59) o capacidad (7)

de un circuito sistemizado determinantemente de dicha frecuencia. Las variaciones de frecuencia que pueden medirse son muy pequeñas, del orden de pocos ciclos en varios megacilos. Esta sensibilidad es alcanzable gracias al desarrollo de osciladores de muy alta estabilidad y al método heterodino que permite medir diferencias de frecuencias sin medir la frecuencia total.

El circuito en bloque, como fuera presentado por West, Benkhaltor y Brasseur (59) es el representado en la figura 6.

Su funcionamiento es el siguiente: dos osciladores idénticos de alta estabilidad se ajustan hasta que la diferencia de frecuencias sea muy pequeña (medida con un frecuencímetro para bajas frecuencias. En la bobina de uno de ellos (el "oscilador de trabajo") se introduce un tubo de vidrio conteniendo el líquido a analizar. Se mide la diferencia de frecuencia que se produce. Tanto la introducción de líquidos orgánicos no conductores como de electrolitos produce cambios de frecuencia. Puede aplicarse a la determinación de mezclas binarias y ternarias de sustancias orgánicas (60) (56).

Los autores no hacen consideraciones teóricas sobre la naturaleza de la propiedad medida.

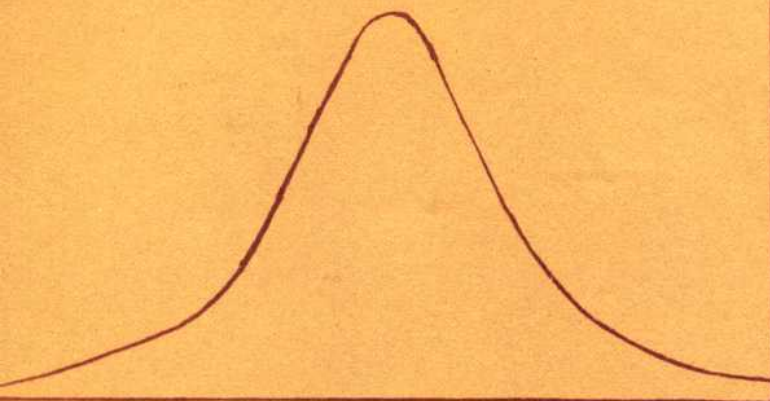
El instrumento es preciso y reproducible, pero complejo, caro y de construcción muy delicada.

Por igual camino, simultánea e independientemente, se orientaron Blasdel y Malnstadt (7) desarrollando instrumentos que sólo se diferencian de los de West et al. en dos detalles: la.) la celda tiene tipo característico de condensador en lugar de colocarse en el campo de la bobina y 2o.) se omite la etapa amortiguadora de cada oscilador, con lo que el circuito bloque se reduciría a lo indicado en la figura 7. El segundo detalle no cambia en absoluto la interpretación de los resultados y el primero según se afirmó más adelante (47) (11) tampoco implica diferencias fundamentales ya que el acoplamiento es esencialmente capacitivo; por otra parte la celda "tipo condensador" permite sensibilidades más altas que la "tipo inductancia".

Debe destacarse que los razonamientos que indujeron a los autores a desarrollar un instrumento excelente estaban apoyadas sobre bases falsas. En efecto; los autores observaron que la mayor sensibilidad en el aparato de Jensen y Parrack se producía en la zona en que el mismo era más sensible a variaciones de capacidad. Diseñaron un aparato tal que respondiera a variaciones de capacidad y obtuvieron pleno éxito. Concluyeron que "...como se demuestra más arriba, la respuesta está más simple y directamente relacionada a la constante dieléctrica" (7) (que a la conductividad). Este razonamiento está aborradado por el hecho de que las curvas de respuesta frecuencia-concentración, tienen una forma cualitativamente similar a las de constante dieléctrica-concentración, medidas a alta frecuencia. Su dependencia de la frecuencia también es similar (26) como se muestra en la figura 8.

La falacia del razonamiento reside en la incomprensión del circuito equivalente de la celda. Un estudio de éste posteriormente efectuado (11) (35) (51) demuestra que las variaciones de "capacidad equivalente" de la celda son debidas principalmente, en solución acuosa, a las variaciones de conductividad de la solución dando también curvas del tipo de la figura 8, siendo mucho menores las variaciones debidas a cambios en la constante dieléctrica, salvo en los casos de sustancias orgánicas no electrolitos, del tipo de las que ensayaron West et al. (59) (60) (56).

Figura 1



log. concentración

Figura 2

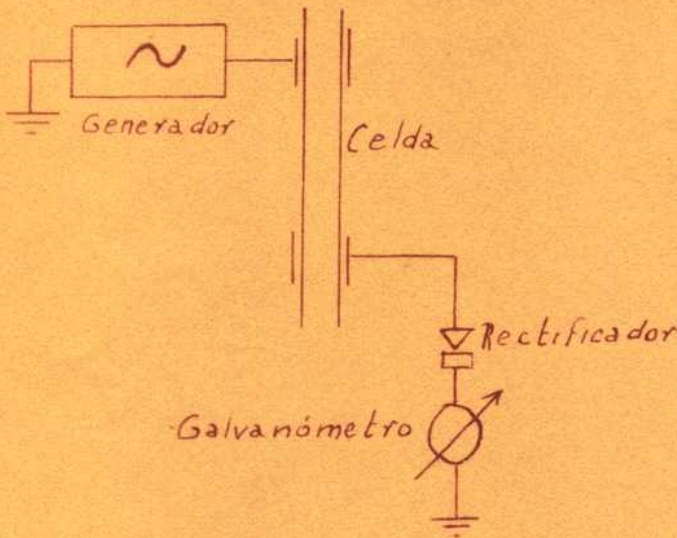
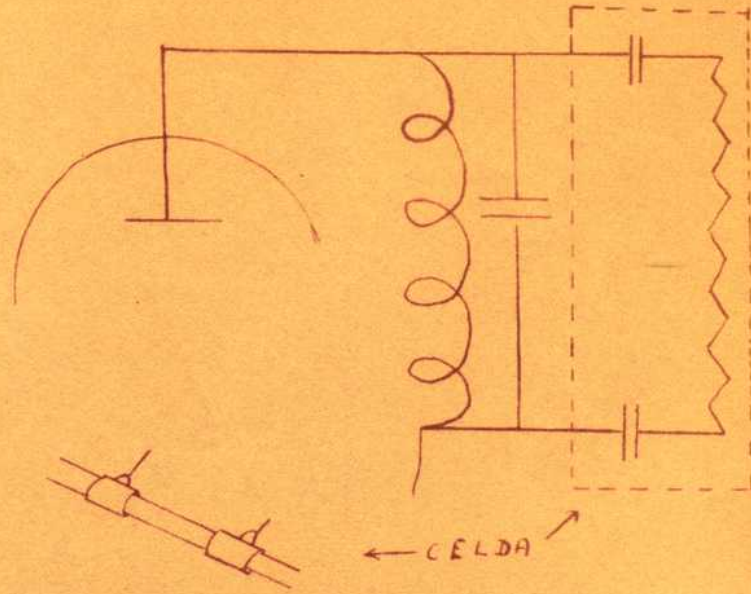


Figura 3

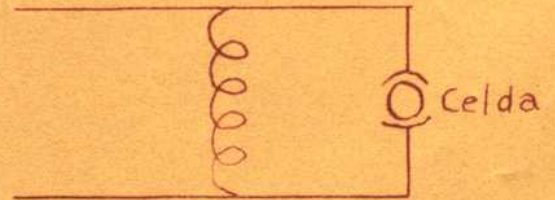


Figura 4

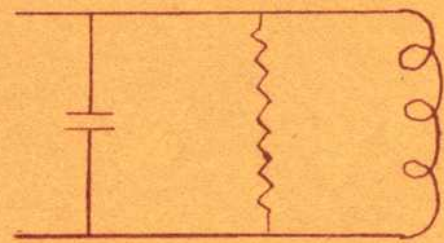


Figura 5

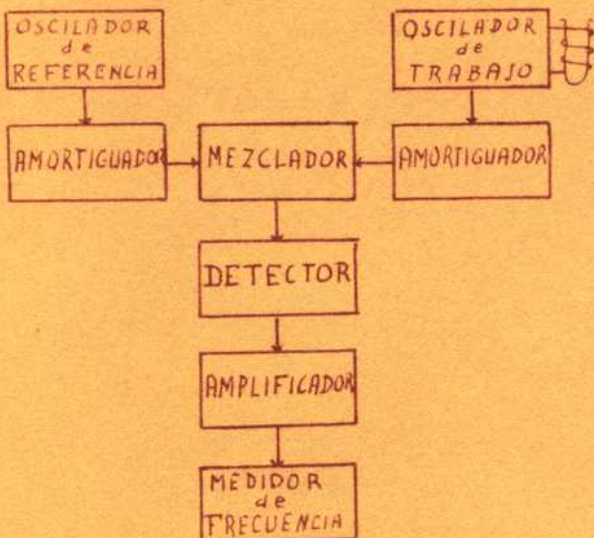


Figura 6

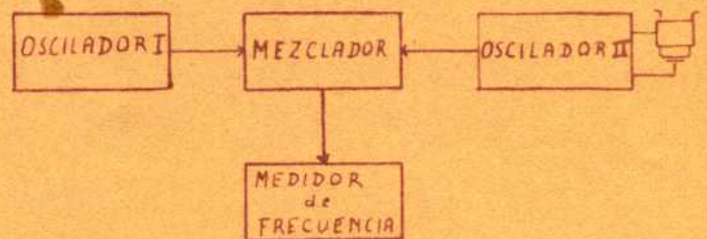


Figura 7

La misma incomprensión les indicó como medio de obtener zonas de trabajo a mayores concentraciones la necesidad de aumentar la frecuencia del instrumento, logrando en un esfuerzo notable construir un aparato que funciona a 350 megaciclos (9) sin investigar las posibilidades que ofrece, sin tantas dificultades técnicas, la modificación de la forma y dimensiones de la celda.

Blasdel y Malmstadt utilizan con éxito su aparato para el dosaje volumétrico de cloruros (8) y thorio (10); adaptan un frecuencímetro diferencial (12) y discuten la elección de puntos finales (13). La discusión del circuito equivalente de la celda (14) tuvo lugar en 1952, como veremos más adelante.

El estado del problema en abril de 1951 fué sintetizado en la 119ª reunión de la Analytical Division of the American Chemical Society (11). Las conclusiones se basan en la interpretación cualitativa del circuito equivalente de la celda. (fig.9)

La absorción de energía, que es nula cuando la componente resistiva R es nula o infinita, pasa por un máximo para algún valor intermedio. Ello explica las curvas con un máximo, tipo 1, (figura 9), que ofrecen los aparatos que miden intensidad o voltaje de placa e grilla, suponiendo que responden a absorción de energía; la capacidad de la celda es para $R = 0$, igual a C_1 y para $R = \infty$, igual a $C_1 C_2 / (C_1 + C_2)$. Para valores intermedios la capacidad varía monótonamente, como se muestra en la curva tipo 2 (figura 9). Los instrumentos que miden frecuencias tienen una respuesta de la misma forma, lo que se explicaría suponiendo que responden a variaciones de la capacidad. Otra conclusión importante es que el acoplamiento de la celda al circuito es capacitivo y que por lo tanto mayor sensibilidad se obtiene con la celda tipo "condensador" que con las de tipo "inductancia".

Un paso importante hacia la elucidación cuantitativa de las bases teóricas del fenómeno importa el uso por Hall y Eibsen (34) de un puente de medición de impedancias tipo "doble T", que permite medir por separado las componentes de la admitancia compleja de la celda.

Todo circuito eléctrico de dos terminales puede considerarse equivalente, es decir no distinguible por métodos eléctricos, de un circuito simple tipo "paralelo" o tipo "serie" como se ilustra en la figura 10. Para el circuito paralelo, puede aplicarse la fórmula

$$Y = G_p + jB$$

donde Y = admitancia = $1/\text{impedancia}$

G_p = conductancia equivalente paralelo = parte real de la admitancia

B = susceptancia = parte imaginaria de la admitancia

j = operador imaginario ($j^2 = -1$)

El significado de estos términos se trata en detalle en los textos especializados (44).

Esto significa que la celda, en que la componente imaginaria es netamente capacitiva, como puede deducirse del circuito equivalente de la figura 9, equivale a un circuito como el de la figura 11, en el que

$$G_p = 1/R_p \quad \text{y} \quad B = \omega C_p$$

siendo $\omega = 2\pi$ frecuencia.

De las dos incógnitas fundamentales, a saber:

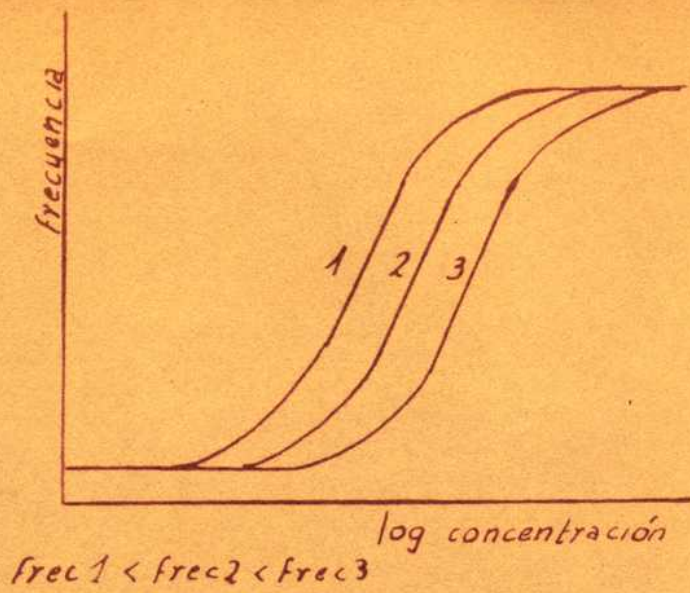


Figura 8

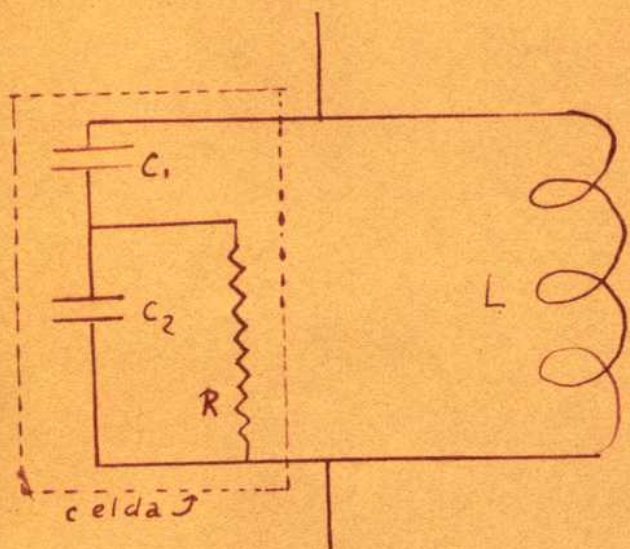


Figura 9

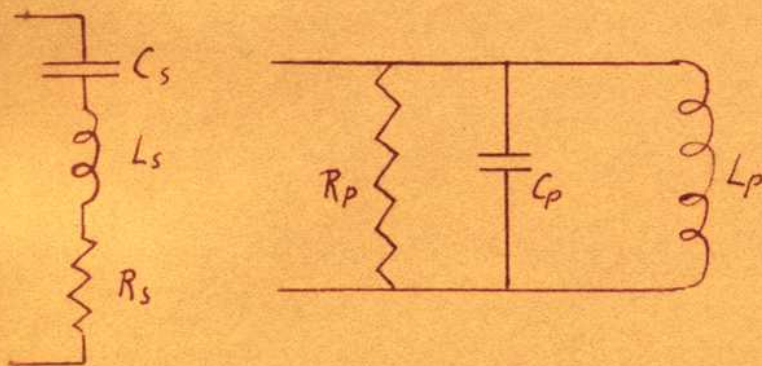
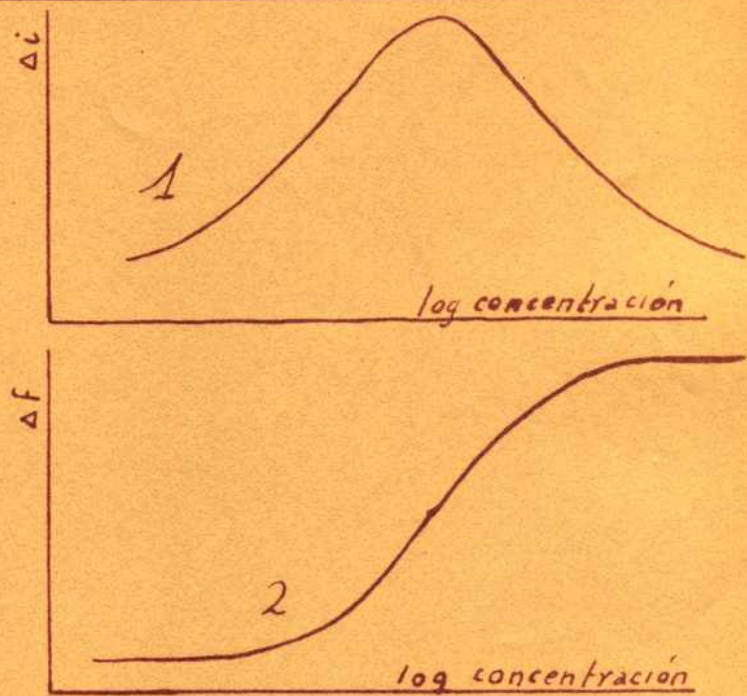


Figura 10

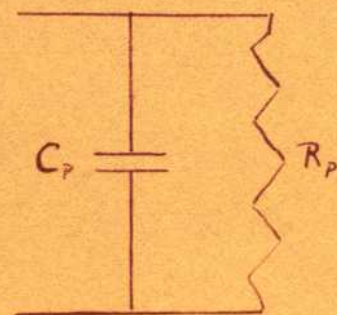


Figura 11

1o.) Cuales son las propiedades que varían en la celda al variar la concentración y

2o.) Cuales de esas propiedades registran los instrumentos de análisis queda perfectamente aclarada la segunda. En este instrumento, se miden conductancia y susceptancia. Ello abre el camino para estudiar la primera incógnita, independizándola de la segunda.

Los resultados obtenidos (35) y (51) concuerdan con lo esperable a partir del circuito equivalente de la figura 9 dentro de unidades por ciento, siempre que se hagan algunas correcciones debidas a las pérdidas de energía a través del vidrio y a la capacidad entre los conductores y otras capacidades parásitas.

A partir de los datos leídos en el instrumento, B y G_p , pueden calcularse R y O_2 (35), es decir, los que se medirían si los electrodos estuvieran en contacto directo con la solución. Podría deducirse que por comparación con una sustancia de propiedades conocidas puede medirse la conductividad específica y la constante dieléctrica de un líquido no conocido en la celda.

Reilly y Mc Ourdy, (51) analizando el circuito de la figura 9 calculan la admitancia de acuerdo con la fórmula siguiente:

$$Y = \frac{(1/R) \omega^2 O_1^2}{(1/R^2) + \omega^2 (O_2 + O_1)^2} + j \frac{(\omega O_1/R^2) + \omega^3 O_1 O_2^2 + \omega^3 O_2 O_1^2}{(1/R^2) + \omega^2 (O_2 + O_1)^2}$$

Al mismo tiempo Blaedel y Malmstadt (18) aplican un análisis similar para explicar la respuesta de su instrumento, ya describe (7) obteniendo concordancia cuantitativa satisfactoria de acuerdo a la fórmula:

$$4 \pi^2 f^2 = \frac{1}{L} \left(\frac{1}{O_1} + \frac{4 \pi^2 f^2 R^2 O_2}{1 + 4 \pi^2 f^2 R^2 O_2^2} \right)$$

Un sencillo instrumento para uso general fué presentado por Hall (36) que, aparentemente, puede dar por lecturas las mismas que se obtienen con un puente de impedancia, como fuera usado por el mismo autor (35) (34). No se presenta prueba cuantitativa sino solo una forma cualitativa similar de las curvas.

Las últimas aplicaciones prácticas publicadas sobre los métodos de alta frecuencia son una titulación de sulfatos (45); un interesante método de detectar zonas cromatográficas rodeando la columna con dos electrodos, (46); la medición de velocidades de reacción elevadas (30) del orden de pocos segundos de vida media y la titulación de bases orgánicas en ácido acético glacial y con ácido perclórico (57).

CONCLUSIONES

De lo expuesto anteriormente podemos obtener las siguientes conclusiones:

1o.) Consideramos aclarado el problema de conocer cuales son las propiedades de la celda que varían en el transcurso de la titulación, así como la dependencia de esas propiedades con respecto a la forma y dimensiones de la celda, la conductividad y la constante dieléctrica de la solución. Esto fué explicado interpretando el circuito equivalente de la celda (35) (51) (11) (14)

- 20.) Para el caso de titulaciones con puentes de medición de impedancias sabemos que propiedades medidos y las curvas obtenidas son previsible conociendo las propiedades de la célula y de la solución en forma cuantitativa (35) (51).
- 30.) Para el caso de los instrumentos que miden variaciones de frecuencias se ha podido explicar cuantitativamente esa variación por medio del circuito equivalente de la célula.
- 40.) Para los instrumentos denominados de "radio frecuencia rectificada" (19) (21) (22) (24) (25) las respuestas son proporcionales a la admitancia de la celda.
- 50.) Para el caso de los osciladores monovalvulares se ha dicho (51) que:
- a) en los que tienen un solo circuito sintonizado o que teniendo grilla sintonizada y placa sintonizada se hacen trabajar siempre en resonancia (2) (15) (38) (36) las lecturas responden a absorción de energía por el circuito o sea a la conductancia equivalente paralelo de la celda con su contenido.
 - b) Si no se trabaja en el punto de resonancia la respuesta es dependiente de una combinación de la conductancia y capacidad equivalente paralelo.
 - c) Si se miden las variaciones de capacidad necesarias para restablecer la resonancia éstas responden a la capacidad equivalente paralelo del circuito.

No hemos encontrado en la bibliografía publicada ninguna comprobación cuantitativa de lo enunciado en el punto 50.) y puede suponerse que las afirmaciones a), b) y c) se basan solamente en datos cualitativos y en similitud de forma de curvas. Consideremos que cualquiera de estas afirmaciones es susceptible de ser verificada cuantitativamente con un determinado instrumento.

II

PORTE EXPERIMENTAL

Para la parte experimental de este trabajo consideraremos la afirmación 5o.) a) de las conclusiones de la Revisión Bibliográfica para VERIFICAR CUANTITATIVAMENTE SI LA INTENSIDAD DE LA CORRIENTE DE PLACA DE UN OSCILADOR DE GRILLA SINTONIZADA Y PLACA SINTONIZADA OPERANDO CON LOS DOS CIRCUITOS TANQUES EN RESONANCIA PUEDE UTILIZARSE PARA MEDIR LA CONDUCTANCIA EQUIVALENTE PARALELO DE UNA ONDA TIPO "CONDENSADOR".

Tal ha sido nuestra contribución al mejor conocimiento de los fundamentos de las mediciones con radio frecuencias en Química.

- 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 volumétrico

La figura 12 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 efectúa 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.13.

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 requiere 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 Jensen 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 su 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 12, a semejanza de lo hecho por Hall (36) con un oscilador a cristal en grilla y tanque sintonizado en placa. De esta manera se aísla el circuito sintonizado de placa del potencial continuo de alimentación.

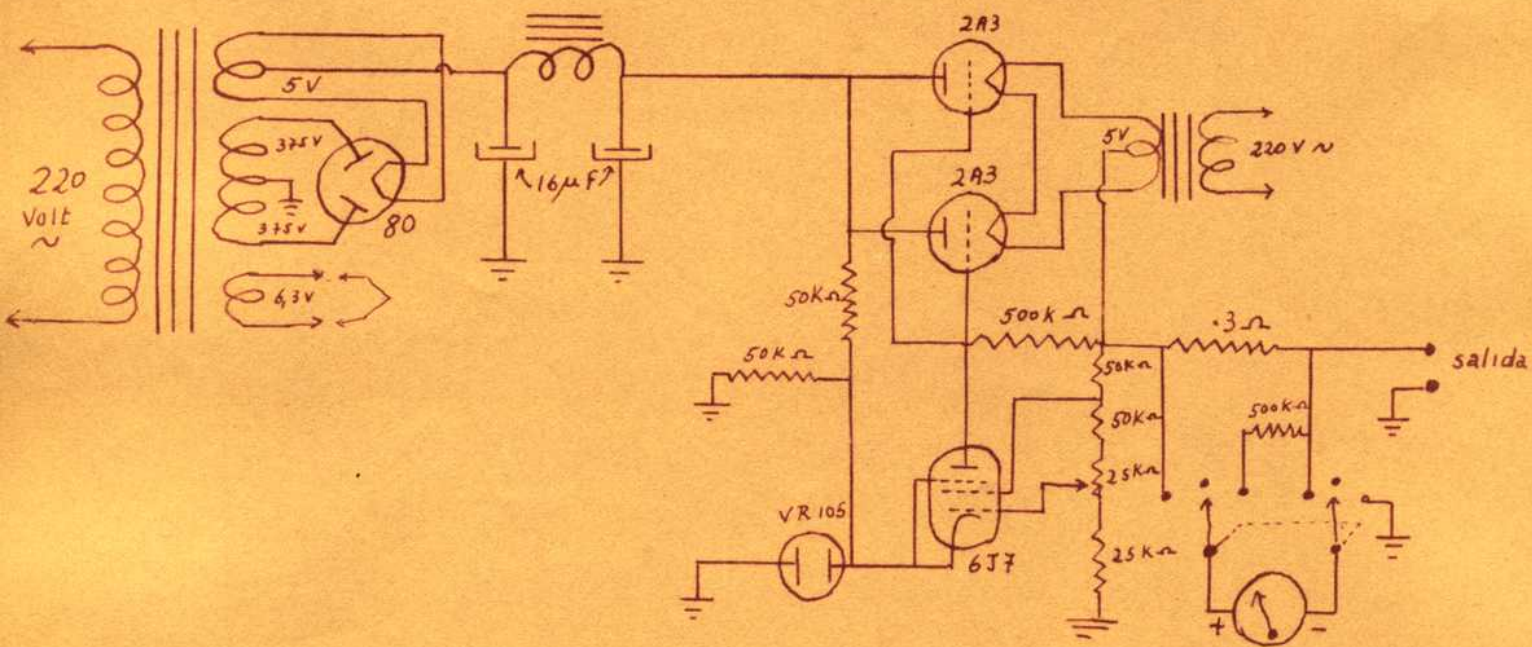
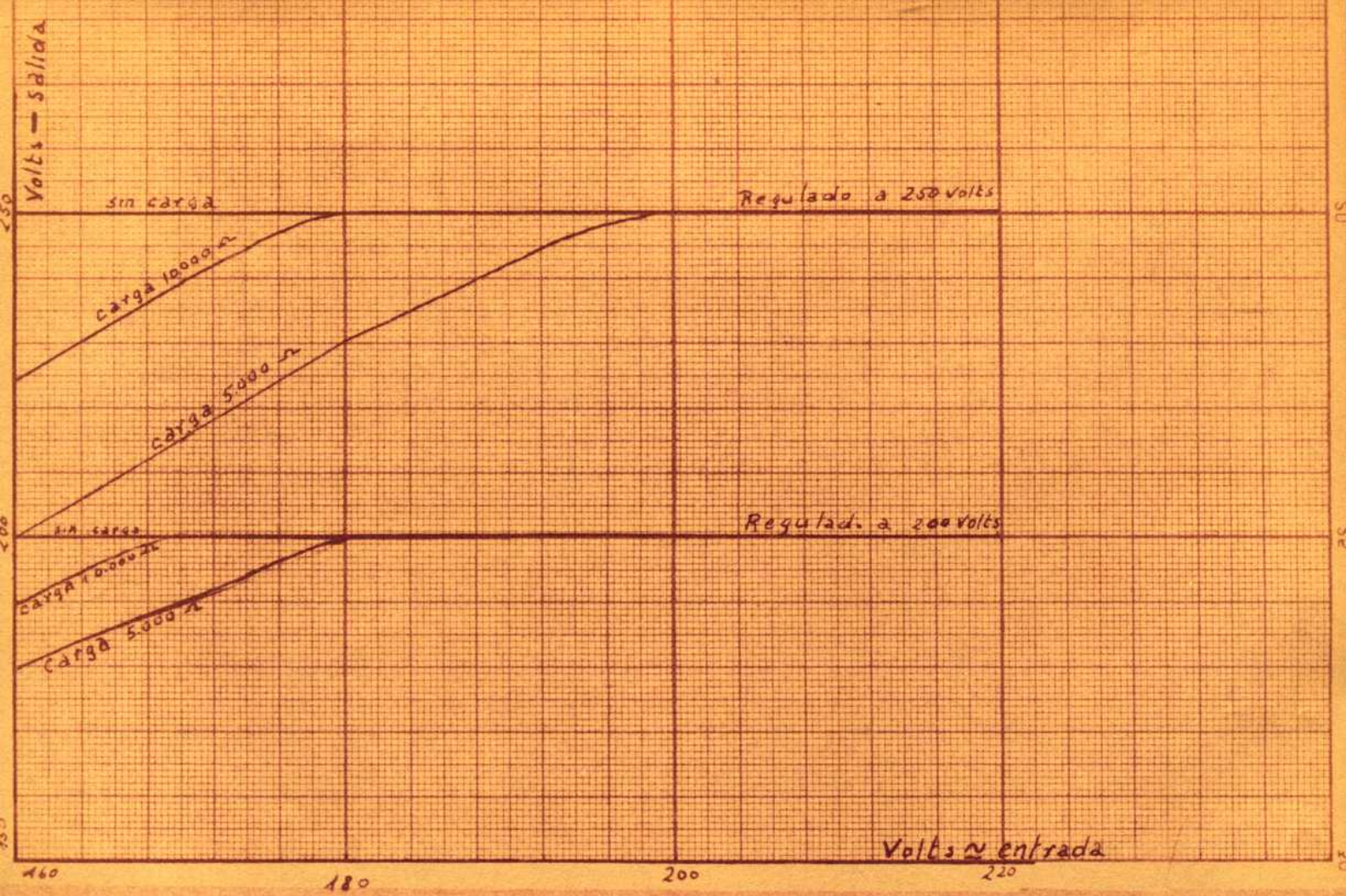
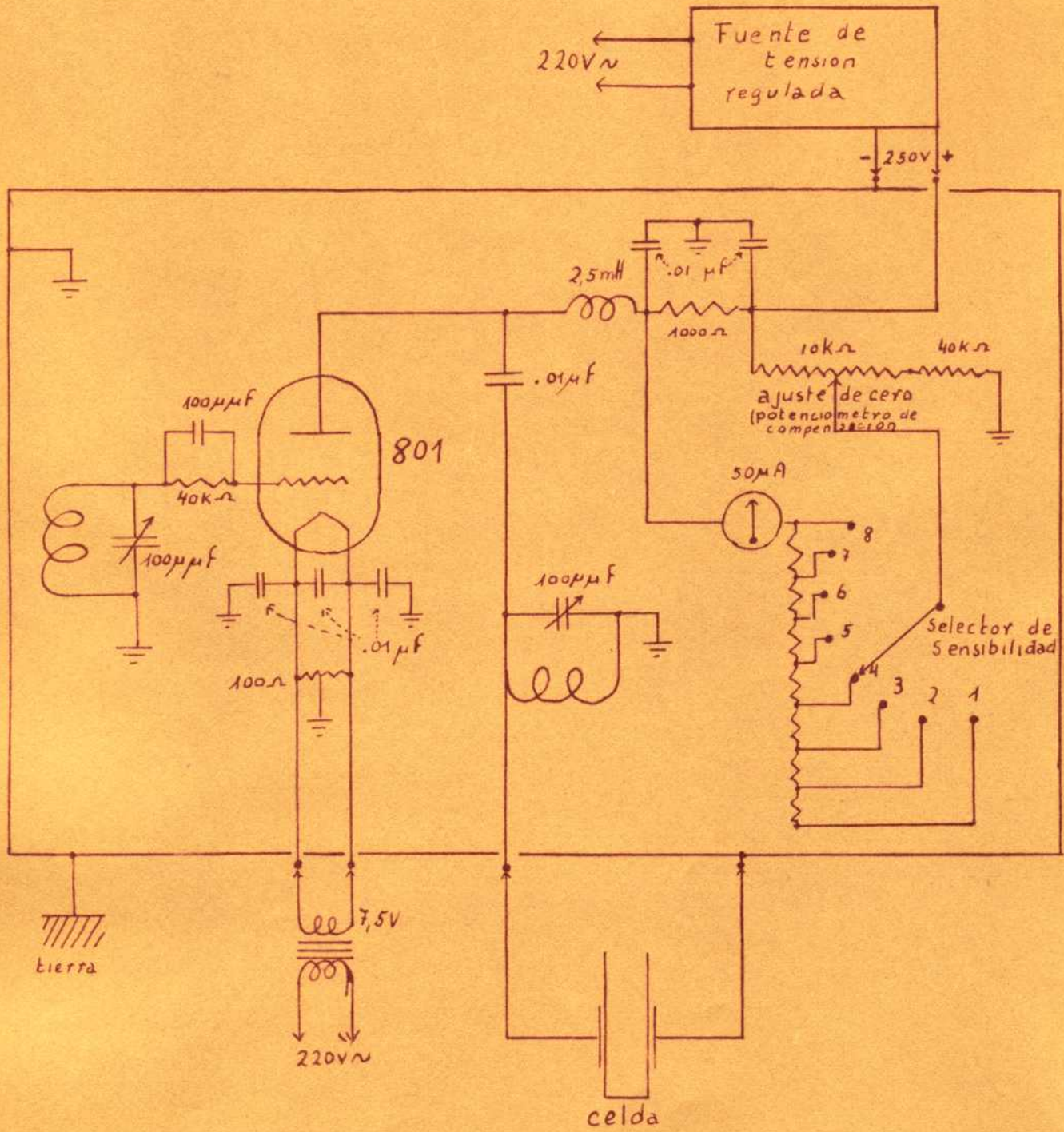


FIGURA 13

Fuente de Tensión Continua Regulada
Curvas Características y Circuito

FIGURA 12



Circuito y Conexiones del Oscilador

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 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 comparación 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 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 proveyó 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 adhirieron 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 sostén y contacto al mismo tiempo. El conjunto puede apreciarse en la figura número 14.

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 fué facilitado amablemente por el Instituto de Física de la F.O.E. y N. de Buenos Aires.

La calibración había sido efectuada con una aproximación de $\pm 0,5\%$, 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 radio-emisoras 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 fué controlado por pesada de agua contenida e 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

1o.) Encendido del instrumento: Se conecta el circuito como se indica en la figura 12; 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 período de calentamiento para estabilizar la temperatura del instrumento (unos 15 minutos son suficientes) se reajusta el voltaje de placa si es necesario.

2o.) Ajuste 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 borne 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.

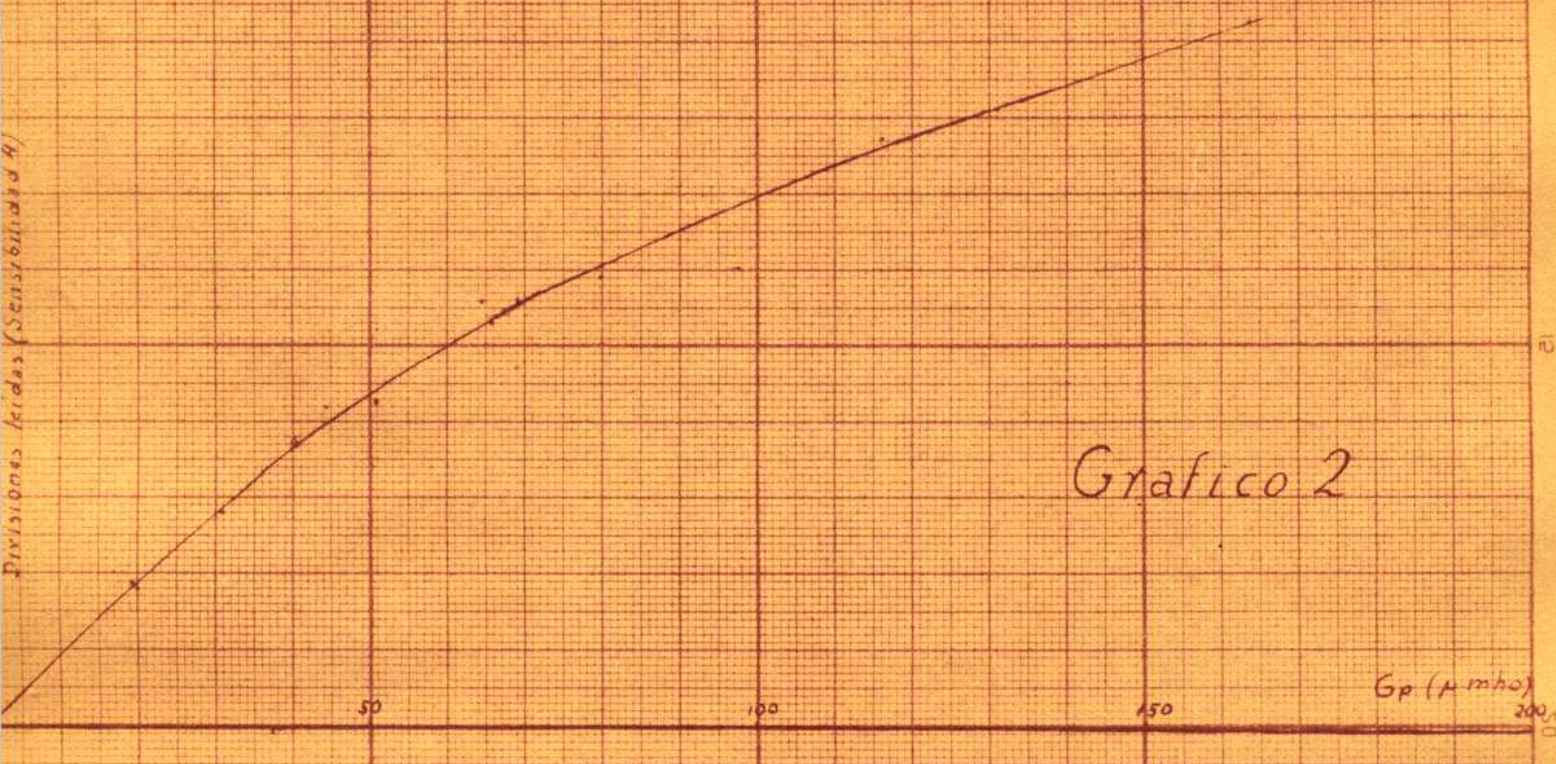
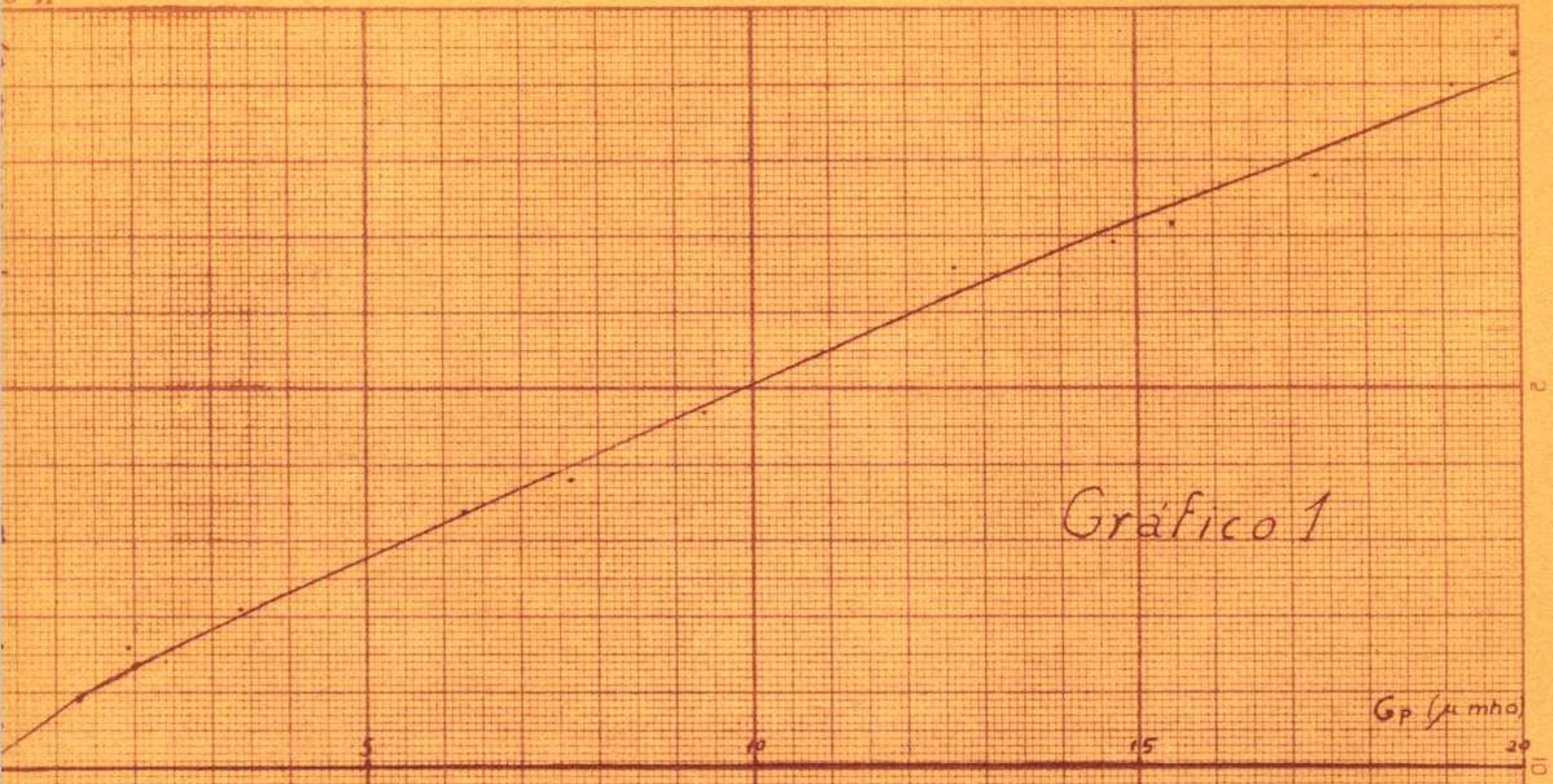
Colocando el receptor a la distancia de 1 a 2 metros del oscilador, se registraban en el voltímetro las oscilaciones emitidas por el mismo con mayor intensidad que las de las radiomisoras vecinas. De esta manera la frecuencia era medida sin ningún efecto posible del frecuencímetro sobre el oscilador.

3o.) Calibración de las lecturas del microamperímetro: Las lecturas del microamperímetro están correlacionadas con las variaciones de corriente de placa del oscilador. Siendo nuestro objeto comprobar si estas lecturas están relacionadas con la conductancia equivalente paralelo de la celda, se hace necesario ver si es posible calibrarlas en unidades de conductancia. Para ello se pensó colocar en lugar de las celdas descritas, una celda que representaría el caso límite para espesor de paredes de vidrio nulo, es decir, una celda común de conductividad, con electrodos de platino platinado sumergidos. La ventaja consiste en que la conductancia de estas celdas es directamente medible con un puente de baja frecuencia, lo que no nos fué posible hacer con la celda tipo condensador por carecer de un puente de alta frecuencia.

Se conectaron a los bornes del oscilador tres celdas distintas con muy distintos valores de constante. Estas celdas eran llenadas con electrolitos de distinta concentración, su conductancia medida con un puente de conductividad de Leeds & Northrup Co. Cat. Nr. 4760.

Los valores de la variación de intensidad de placa en función de la conductancia de la celda para las sensibilidades usadas en el trabajo se representaron en los gráficos número 1 y 2, observándose una dependencia casi lineal e independiente de la celda usada. Las curvas de este gráfico fueron consideradas como calibración del instrumento que nos permite interpretar sus lecturas directamente en unidades de conductancia.

La calibración se hizo independientemente para cada punto de sensibilidad del microamperímetro. Las escalas utilizadas fueron las numeradas 4 y 5.



Calibración de las Lecturas
del Microamperímetro

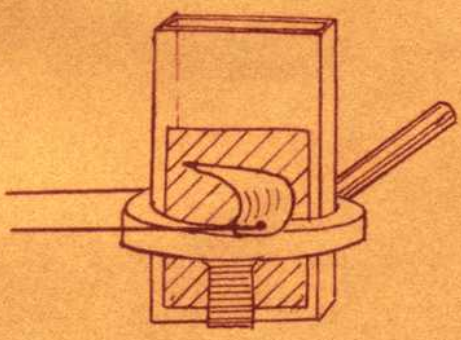
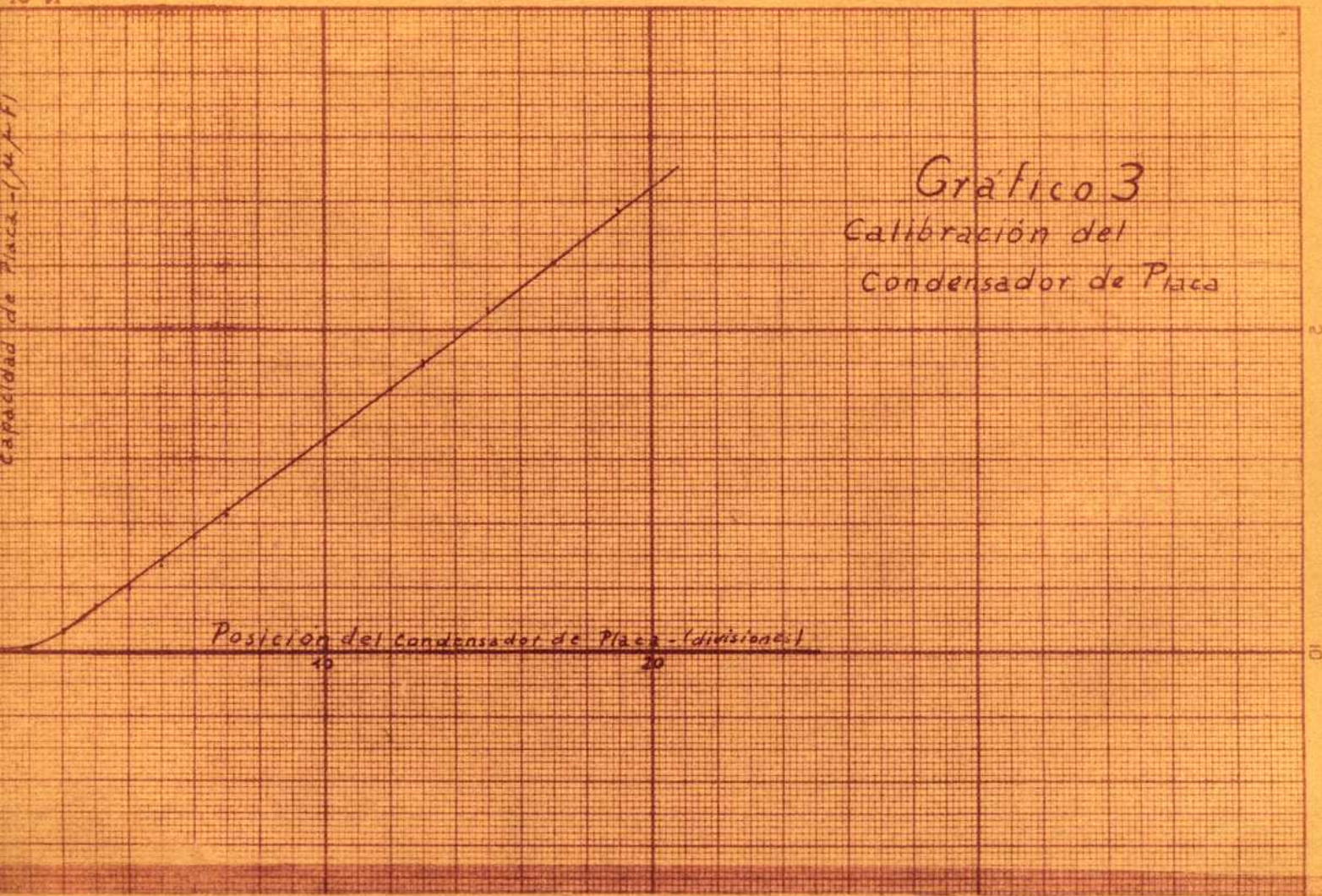


Figura 14
Celda 1 en su soporte

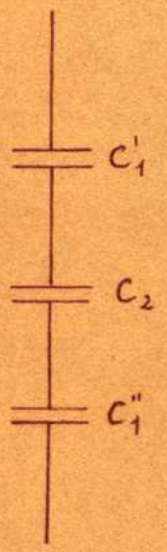


Figura 15

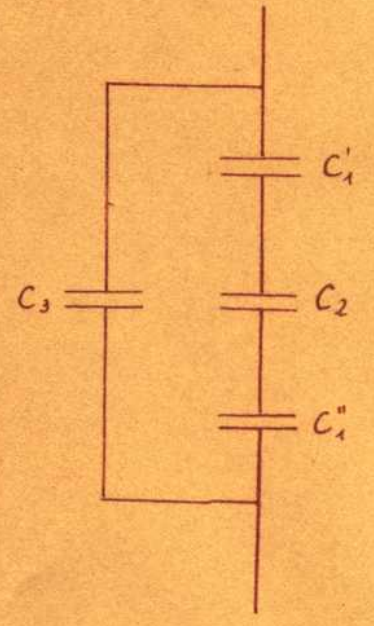
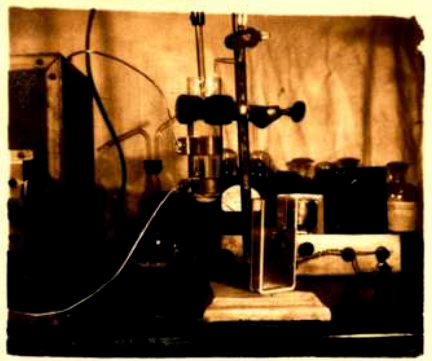
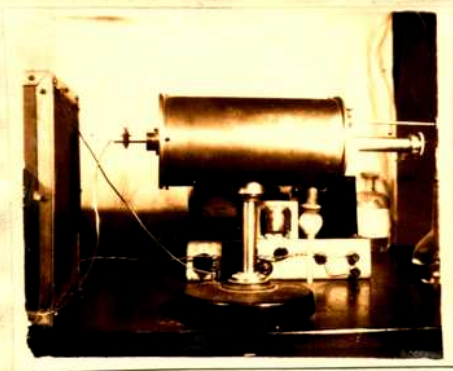


Figura 16



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

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 foto 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 No. 3. 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: Para comprobar si las lecturas del aparato describe anteriormente dependen directamente de la conductancia equivalente paralelo G_p , trataremos de calcular los valores de G_p en función de la conductividad y compararlos con los obtenidos por las lecturas del instrumento.

En la fórmula deducida por Reilley y McQuady, (51) (página 7), vemos que G_p está expresado en función de C_1 , C_2 , w y R .

Más cómodo nos resulta independizar los factores que dependen de la celda de los que dependen de la solución. Para ello consideremos que existe una constante A de la celda con un sentido análogo al que tiene la constante de una celda de conductividad, de manera que

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

por comodidad reemplazamos $p = 0,08842 D \cdot 10^{-12}$ y obtendremos la fórmula

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

en la que:

- k = conductividad o conductancia específica de la solución (en $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
- A = constante de la celda en cm
- w = 2π frecuencia (en ciclos/seg)
- C_1 = capacidad a través de las paredes de vidrio (en faradios)
- p = $0,08842 D \cdot 10^{-12}$ (D = constante dieléctrica del líquido)

En la fórmula (1) observamos que hay dos valores dependientes de la celda: A que representa la relación entre el área de los electrodos y el espesor de la capa líquida que los separa y C_1 , o sea la capacidad a través de las paredes de vidrio del recipiente.

En el caso de una celda de caras planas paralelas los valores de A 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 15.

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 en μmf $C_1' = 0,08842 D_v s/d$

$$C_1'' = 0,08842 D_v s/d'$$

$$C_2 = 0,08842 D s/d''$$

D_v : constante dieléctrica del vidrio

D : constante dieléctrica del contenido de la celda

d y d' : espesor de ambas paredes de vidrio

S : superficie de los electrodos

d'' : separación interior de las paredes de vidrio

Se deduce inmediatamente que

$$\frac{1}{C_1'} + \frac{1}{C_1''} = \frac{1}{0,08842 \frac{S}{d+d'} D_v} = \frac{1}{C_1}$$

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 4,5 cm x 6,2 cm medidas con una aproximación de 0,2mm. Luego $S = 26,7 \text{ cm}^2 \pm 0,02 \text{ cm}^2$

$$d = 2,6 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$$

$$d' = 2,65 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$$

$$d'' = 14,7 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$$

$$D_v = 6 \pm 1 \quad (55)$$

Por lo tanto:

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

$$C_1 = 0,08842 \times \frac{26,7 \times 6}{2,6 + 2,65} = 27 \pm 5 \text{ } \mu\text{mf}$$

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.

Reilly y McCurdy (51) y Hall (55) efectúan dicha medición llenando la celda con mercurio o con soluciones suficientemente concentradas para considerar cierto el resultado a C_2 . Queda sin embargo un factor de error: la capacidad de los conductores y la capacidad de las placas debida a las líneas del campo que pasan por

fuera de la solución. La primera es apreciada por los autores mencionados en forma aproximada y la segunda es considerada responsable (51) de una pequeña discrepancia entre las curvas teórica y práctica.

Proponemos la siguiente solución: si al circuito de la figura 15 agregamos una capacidad C_3 que represente las capacidades parásitas (figura 16) y medimos la capacidad total del conjunto con tres contenidos diferentes y conocidos de la celda tendremos tres ecuaciones con tres incógnitas y podremos resolver el sistema.

Hemos elegido aire, agua de conductividad y mercurio como contenidos.

Con aire: C_2 (aire) = 0,08842 A

Con agua: C_2 (agua) = 0,08842 x 78,8 B (a 25°0) $D_{H_2O} = 78,8$ (29)

Con mercurio: C_2 queda cortocircuitado.

Llamemos:

- C_a : capacidad total con aire en la celda
- C_b : capacidad total con agua en la celda
- C_c : capacidad total con mercurio en la celda

$$\left\{ \begin{array}{l} C_1 + C_3 = C_c \\ \frac{1}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2(\text{agua})}} + C_3 = C_b \\ \frac{1}{\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2(\text{aire})}} + C_3 = C_a \\ \\ C_1 + C_3 = C_c \\ \frac{C_1 \times 0,08842 \text{ A} + C_3}{C_1 + 0,08842 \text{ A}} = C_b \\ \frac{C_1 \times 0,08842 \times 78,8 \text{ A} + C_3}{C_1 + 0,08842 \times 78,8 \text{ A}} = C_b \end{array} \right.$$

Resolviendo el sistema se obtiene:

$$A = \frac{(C_b - C_a)(C_c - C_a)(C_c - C_b)(78,8 - 1)}{[78,8(C_c - C_b) - C_c + C_a] \cdot 0,08842}$$

$$C_1 = \frac{(C_c - C_a)(C_c - C_b)(78,8 - 1)}{78,8(C_c - C_b) - C_c + C_a}$$

La mejor manera de efectuar las mediciones de capacidades es con un puente especialmente diseñado para ello. Como no se disponía de dicho instrumento, se midieron las capacidades utilizando nuestro oscilador.

Se hicieron 17 determinaciones de C_a , C_b , C_c , en distintos días y a medida que se efectuaba el resto del trabajo experimental, mediante el procedimiento siguiente:

El instrumento con los bornes libres es llevado por medio del condensador de placa al punto de cese de oscilaciones; la capacidad a medir es conectada y el punto de cese de oscilaciones es restituido operando el condensador de placa. Ambos puntos son leídos en el dial micrométrico, sus equivalencias en unidades de capacidad buscadas en el gráfico No. 3 y restadas. Ese valor representa la capacidad que fué conectada.

Los resultados obtenidos son los siguientes: (expresados en μmf)

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

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

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

Aplicando estos valores a las fórmulas anteriormente deducidas se obtienen:

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

$$C_1 = 30,9 \mu\text{mf} \pm 0,3 \mu\text{mf}$$

$$\text{La capacidad parásita } C_3 = C_c - C_1 = 10,2 \mu\text{mf}$$

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)

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

$$C_b = 13,56 \pm 0,07$$

$$C_c = 64,30 \pm 0,35$$

Con estos valores se obtienen:

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

$$C_1 = 56,0 \pm 0,3 \mu\text{mf}$$

$$C_3 = 8,73 \mu\text{mf}$$

70.) Ajuste del microamperímetro: Con el selector de sensibilidad en mínimo se ajusta el potenciómetro de compensación hasta obtener lectura 0 en el microamperímetro; se aumenta la sensibilidad en el microamperímetro y se reajusta el potenciómetro; se repite hasta tener el selector en la sensibilidad deseada; es conveniente disminuir la sensibilidad antes de efectuar cualquier maniobra que pueda sacar al microamperímetro de escala para evitar que el instrumento se dañe.

80.) 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

Ácido 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.

90.) Desarrollo de la experiencia: Se llena la celda con un volumen de agua destilada suficiente para sobrepasar el nivel de los electrodos, medido con un matraz aforado; dicho volumen debe ser siempre el mismo para cada celda. Se coloca un agitador que no penetre por debajo del nivel de los electrodos, y se introduce un termómetro. Se lleva la temperatura a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5$, introduciendo un calefactor de inmersión. Se retira calefactor y termómetro. En el transcurso de la experiencia se controla la temperatura a intervalos corrigiéndola cuando sea necesario. Se opera con el condensador de placa hasta obtener mínima lectura en el microamperímetro y se anota dicha lectura. Se agrega a la celda un volumen de una determinada solución medida con la bureta de 10 ml; se restablece el mínimo de intensidad en el microamperímetro o sea la resonancia y se lee y anota dicha lectura. Se repiten los agregados de solución y las lecturas en el microamperímetro hasta cubrir el rango de concentraciones que se desea estudiar.

- 3 -

Determinaciones efectuadas

Mediante el procedimiento descrito en el ítem 2 se obtuvieron lecturas del microamperímetro en función del volumen agregado de solución de cloruro de potasio, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico e hidróxido de potasio. De las lecturas del microamperímetro se calcularon los valores de la conductancia equivalente paralela mediante el gráfico 1 ó 2.

De los volúmenes agregados, la concentración de la solución titulada y el volumen inicial de agua se calcularon las concentraciones molares de la solución contenida en la celda en cada lectura y de ella, mediante datos extraídos de la bibliografía se obtuvieron las conductividades de la solución en cada uno de esos puntos.

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

De este modo se encontraron 283 valores para la celda 1, comprendidos en un rango de conductividades de $2 \cdot 10^{-6}$ a 10^{-3} $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ y 257 valores para la celda 2, comprendidos entre conductividades de $2 \cdot 10^{-6}$ y $4 \cdot 10^{-3}$ $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Los gráficos número 4 y 5 resumen las determinaciones efectuadas.

Una serie típica de determinaciones se detalla a continuación a modo de ejemplo:

EXPERIENCIA No. 19

Celda No. 1

Volumen inicial: 49,9 ml

Solución: SO_4H_2 0,0127 N

V	log k	D1	Gp(med)	Gp(calc)	Dif	rGp
ml.	$\frac{k}{\text{ohm cm}}$	div.(5)	micromho	micromho	micromho	
0	-5,66	4,5	1,3	1,6	-0,3	1,7
0,08	-4,98	12	4,2	7	-2,8	1,7
0,15	-4,76	22,5	8,7	10,6	-1,9	1,5
0,23	-4,59	29,5	11,9	14,4	-2,5	1,3
0,3	-4,49	31,5	12,7	16,6	-3,9	1,2
0,38	-4,39	40,8	17,4	18,4	-1	1,1
0,43	-4,34	44	19,1	18,8	0,3	1,1
0,52	-4,26	44	19,1	19,1	0	0,9
0,63	-4,18	43,5	18,7	18,8	0,1	0,9
0,77	-4,10	42,5	18,2	18	0,2	0,7
0,90	-4,04	40	17	17	0	0,7
1,24	-3,90	33,5	13,6	14	-0,4	0,6
2,18	-3,68	22,5	8,7	9,2	-0,5	0,5
4,91	-3,35	12,5	4,4	4,6	-0,2	0,5
8,16	-3,17	8,5	2,8	3,1	-0,3	0,5

- 4 -

Resultados obtenidos

Los resultados obtenidos en las determinaciones descritas antes se resumen en el gráfico 4 para la celda 1 y en el gráfico 5 para la celda 2. La forma de las curvas concuerdan con lo ya obtenido por numerosos investigadores.

Nuestro objeto es comparar esos datos con los resultados que se obtendrían según la hipótesis en que hemos basado nuestro trabajo.

Para ello, tomando los valores de las constantes de la celda que han sido calculadas y aplicando la fórmula

Gráfico 4

Celda 1

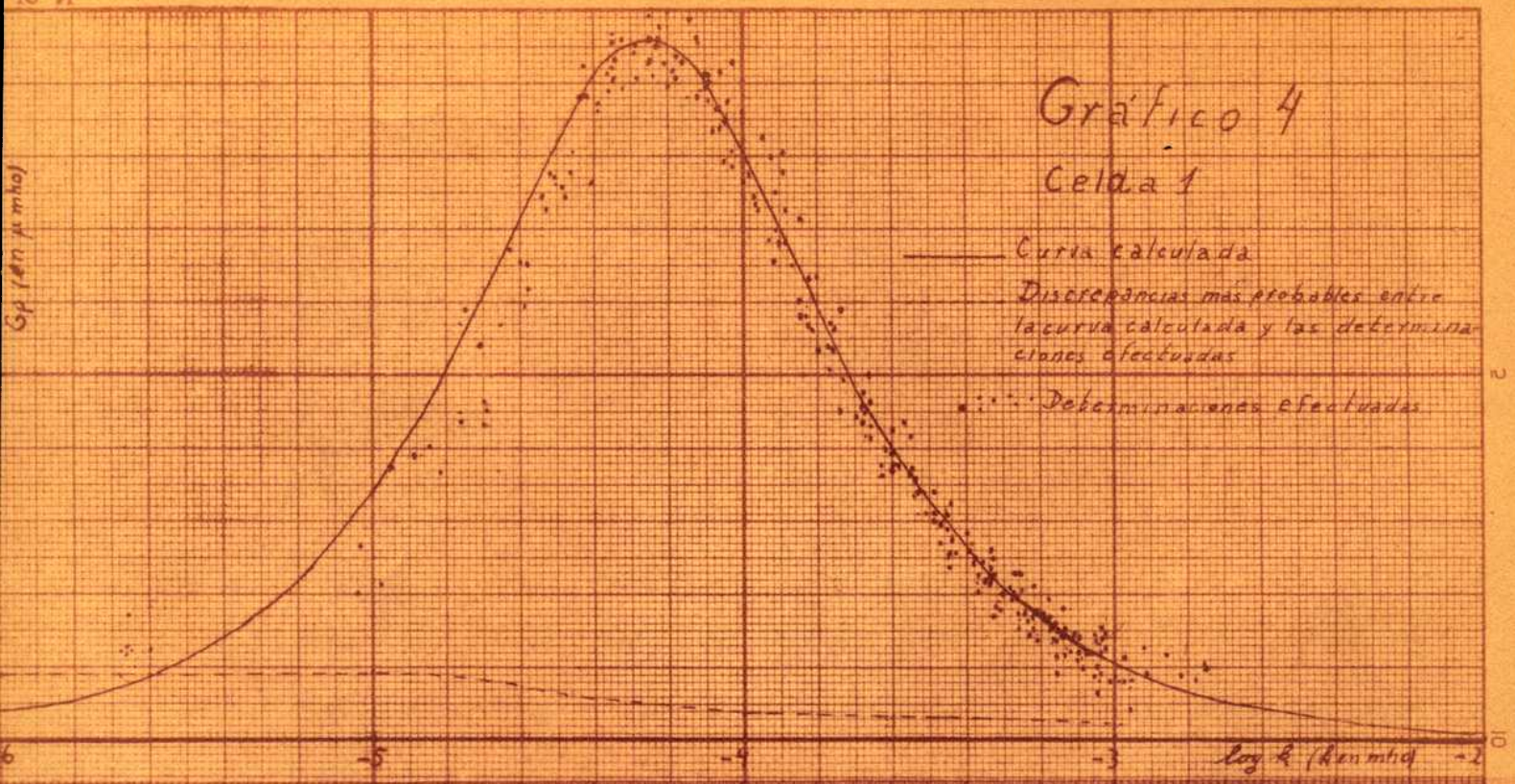
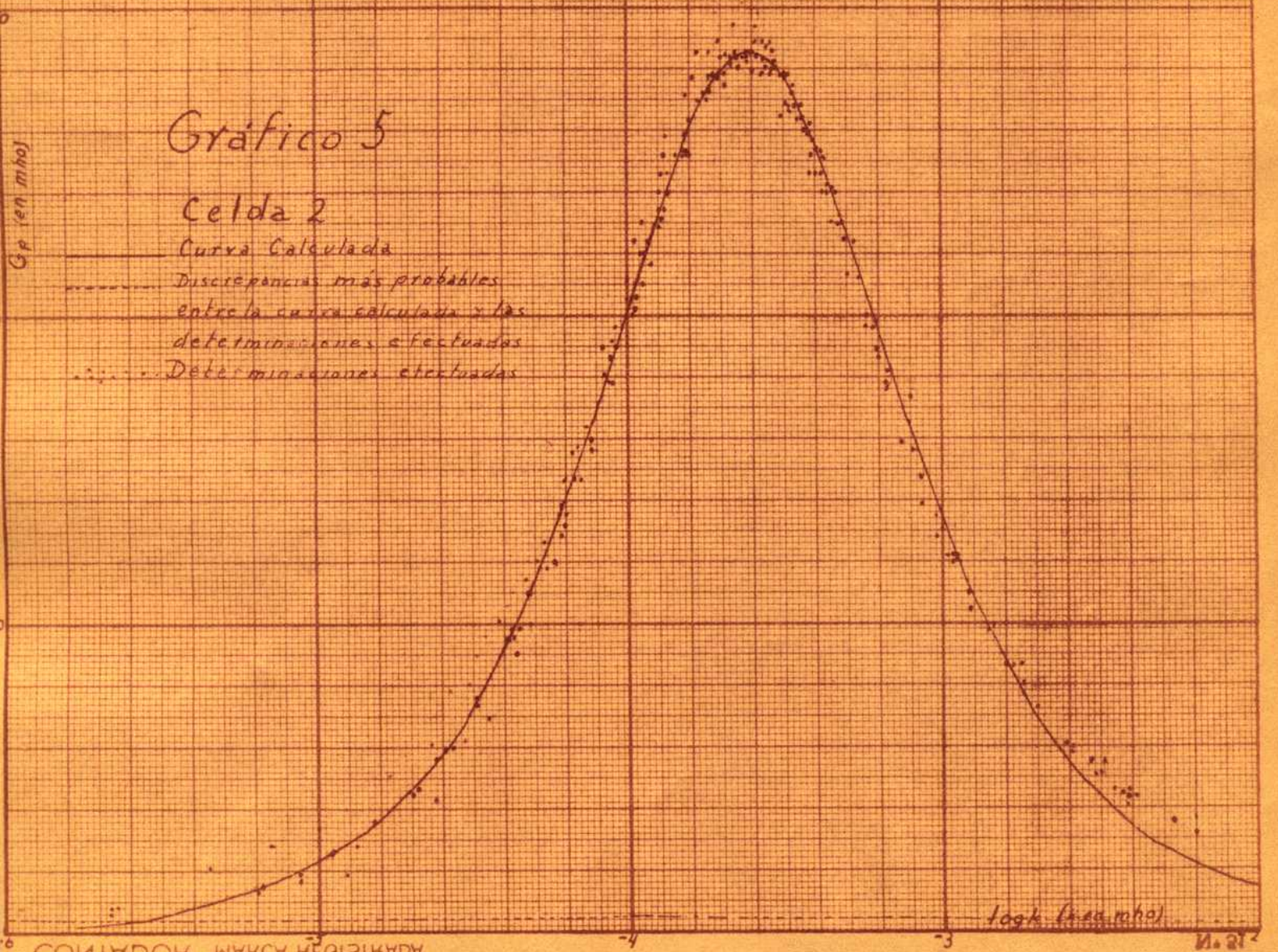


Gráfico 5

Celda 2



$$G_p = \frac{k A \omega^2 \sigma_1^2}{k^2 A^2 + \omega^2 (O_1 + p A)^2}$$

se calcularon los valores de la conductancia equivalente paralela en función de la conductividad del contenido para las dos celdas, según puede verse en los gráficos 4 y 5.

El criterio de concordancia entre los valores obtenidos de estas dos maneras se aplicó de la siguiente forma: por los métodos habituales (1) se calculó el error probable de las curvas representadas en los gráficos 4 y 5 de acuerdo con la aproximación de los datos con que fueron calculados. El error de las determinaciones experimentales de G_p fue apreciado por medio de las diferencias entre las curvas de calibración del microemperímetro y los puntos experimentales con que fueron trazadas dichas curvas. La suma de estos dos errores es considerada como el error más probable entre las determinaciones efectuadas y los valores calculados correspondientes, y se representó también en los gráficos 4 y 5.

Se halló para cada determinación su discrepancia con el valor de G_p calculado para la misma conductancia y se comparó con el error más probable.

Para la celda 1 se hallaron, sobre 285 determinaciones 109 con una discrepancia mayor que la más probable, lo que representa aproximadamente 40 por ciento.

Para la celda 2, sobre 257 determinaciones, 126 sobrepasaron la discrepancia más probable, correspondiendo al 53 por ciento.

Siendo la probabilidad de obtener discrepancias mayores que la más probable de 0,5 puede considerarse que los resultados obtenidos concuerdan con lo teóricamente previsto.

- 5 -

Conclusiones

Los resultados obtenidos permiten afirmar que:

CONECTANDO A UN OSCILADOR DE GRILLA SINTONIZADA Y PLACA SINTONIZADA, QUE OPERE CON LOS DOS CIRCUITOS SINTONIZADOS EN RESONANCIA, CELDAS DE ELECTRODOS EXTERIORES, SEGUN EL CIRCUITO DE LA FIGURA 12, SE PRODUCEN VARIACIONES DE INTENSIDAD DE CORRIENTE DE PLACA QUE DEPENDEN UNICAMENTE DE LA CONDUCTANCIA EQUIVALENTE PARALELO DE LA CELDA CONECTADA, SIENDO LA DEPENDENCIA DE FORMA APROXIMADAMENTE LINEAL (gráfico 1 y 2).

Se dan los métodos de calibración del instrumento (página 11) y de medida de las constantes de las celdas (página 12).

La precisión obtenida depende de la celda utilizada y de la conductividad del contenido, siendo en nuestro caso, para el rango de conductividades estudiado (página 17) el error probable inferior en general a 2 micromho.

El significado de las lecturas de capacidad con este mismo instrumento ha sido estudiado por Arnolde Varsavsky en su Tesis para optar al título de Doctor en Química. Hemos mantenido una estrecha colaboración en algunos aspectos del trabajo, que eran comunes a ambas fases del problema.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - Altman S.L. y Puente H.A. - Teoría y cálculo de errores - Centre de Estudios del Doctorado en Química. (1948)
- (2) - Andersen K., Bettis E.S. y Revinson D. - Anal. Chem. 22-743 (1950)
- (3) - Andersen K. y Revinson D. - Anal. Chem. 22-1272 (1950)
- (4) - Arditi R. y Heitzmann P. - Compt. Rend. 229-44 (1949)
- (5) - Bender P. - J. Chem. Education, 23-179 (1946)
- (6) - Bever R.J., Chreuthamel C.E. y Diehl H. - Iowa State Coll. J. Sci. 23-289 (1949)
- (7) - Blaedel W.J. y Malmstadt H.W. - Anal. Chem. 22-734 (1950)
- (8) - Blaedel W.J. y Malmstad H.W. - Anal. Chem. 22-1410 (1950)
- (9) - Blaedel W.J. y Malmstadt H.W. - Anal. Chem. 22-1415 (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. 1930
- (25) - Blake G.G. - Analyst 73, 52 (1930)
- (26) - Blake G.G. - Analyst 73-689 (1930)
- (27) - Blake G.G. - Chem. and Ind. 70-59 (1931)
- (28) - Chartergee S.K. y Breckantan B.V. - Indian J. Phys. 22-229-323 (1948)
- (29) - Falkenhagen H. - "Electrolytes" London, Oxford Un. Pres. (1954)
- (30) - Flom D.G. y Elving P.J. - Anal. Chem. 27-541 (1955)
- (31) - Ferman J. y Orisp D. - Trans. Farad. Soc. 42 A - 186 (1946)
- (32) - Gent 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 L. L. y Bigson 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 Hayes R.C. - Private Communication from Beckman Instruments Co. Pasadena, Calif. Maye 26, 1950.
- (38) - Jensen F.W. y Parrack A.L. - Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 18-595 (1946)
- (39) - Jensen F.W. y Parrack 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. 23-1527 (1951)
- (41) - Jensen F.W., Watson G.M. y Betham J.B. - Anal. Chem. 23-1770 (1951)
- (42) - Keye G.W.O. y Laby T.H. - Physical and Chemical Constants. Ed. Longmans, Green and Co. London, N.York, Toronto (1944)
- (43) - Kremen S.S., Matthews L.M. y Borders O.R. - J. Am. Leather Chemists' Assoc. 44-439 (1949)
- (44) - Massachusetts Institute of Technology, Electrical Engineering Staff, "Applied Electronics". New York, John Wiley and Sons, 1945
- (45) - Milner J.O. - Anal. Chem. 24-1247 (1952)
- (46) - Monaghan P.H., Moseley R.B., Burckhalter T.S. y Nance O.A. - Anal. Chem. 24-195 (1952)

CONFIDENTIAL

- (47) - Nance O.A., Burkhalter T.S. y Monaghan P.H. Anal. Chem. 24-214 (19 52)
- (48) - Nishigai Masaki, Hideo Okabayashi J. y Nobuyuki Tanaka. - Repts. Radiation Chem. Reserch. Inst. Tokio Univ. 5-457 (1950)
- (49) - Geras F. y Wof S. - Chem. Tech. (Berlin) 2-216 (1950)
- (50) - Okabayashi H., Nakano K. y Shizuo Fujiwara - Repts. Radiation. Chem. Research Inst. (Tokio Univ.) 25-4- (1950)
- (51) - Reilly Charles H. y Mc Curdy W.H. Jr. - Anal. Chem. 25-86 (1953)
- (52) - Reynolds H.E. y De Vries T. - J. Am. Chem. Soc. 72-471 (1951)
- (53) - Reichardt W.T. y Leamas A.L. - Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. - 15-587 (1929)
- (54) - Sinclair D.B. - Proc. Inst. Radio Eng. 28-310 (1940)
- (55) - Terman Frederick E. - "Ingenieria de Radio" (Trad. J.P. Calvello) 2a. ed. Arbo editores, Bs. As. Arg. (1947)
- (56) - Thomas B.W., Faigin F.J. y Wilson W.G. - Anal. Chem. 25-1750 (1951)
- (57) - Wagner W.F. y Kauffman W.B. - Anal. Chem. 25-537 (1953)
- (58) - Weissberger A. - Technique of organic Chemistry. Vol I, part II. New York Interscience Publishers, 1949
- (59) - West P.W., Burkhalter T.S. y Breussard - Anal. Chem. 22-469 (1950)
- (60) - West P.W., Robichaux Th. y Burkhalter T.S. - Anal. Chem. 25-1625 (1951)

Liberio Alvarez Emilio R. Blauk