

Tesis de Posgrado

Conductividad de mezclas gaseosas

Guzmán, José Oscar

1957

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias
Químicas 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:

Guzmán, José Oscar. (1957). Conductividad de mezclas gaseosas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0912_Guzman.pdf

Cita tipo Chicago:

Guzmán, José Oscar. "Conductividad de mezclas gaseosas". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1957.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0912_Guzman.pdf

Resumen de la tesis para optar al título
de Dr. en Química,
titulada:

CONDUCTIVIDAD DE MEZCLAS GASEOSAS

Con el fin de hallar un método, aplicable a la industria, que permita determinar fácilmente la composición de mezclas gaseosas, utilizando un aparato sencillo, de determinado grado de exactitud y límite de apreciación, es que hemos encarado el estudio de la conductividad térmica de gases cuya aplicación práctica a mezclas de tricloroetileno-aire era nuestro objetivo principal; pues queríamos conocer cuando el carbón activado, de los aparatos de recuperación industrial de este solvente, había alcanzado el estado de saturación, por medio de la medida del tricloroetileno que se pierde por las chimeneas de descarga de aire y también, de ser posible, determinar con fines sanitarios la proporción de tricloroetileno en ambientes en que se trabaja con dicho producto.

Se inicia el trabajo con el estudio teórico general de trasmisión de calor, para luego centralizarlo en el fenómeno de la conducción y en éste especialmente cuando el medio conductor es un gas.

Este estudio muestra que a presión moderada el fenó-

-Res. de Tesis: 912

meno de la conducción de calor en gases es muy semejante con el de viscosidad y permite llegar a una ecuación por vía cinética, en que la conductividad térmica de los gases, a presión moderada, resulta directamente proporcional al coeficiente de viscosidad, al calor específico (a volumen constante) e inversamente proporcional al peso molecular. Se emplea, además, una constante de proporcionalidad k , cuyo valor, para distintos gases, se discute en nuestro estudio, a través de opiniones de diversos autores tomando en cuenta los distintos factores: la energía interna, molecular, temperatura, etc..-

Fueron consideradas también en la parte teórica del trabajo las relaciones entre la conductividad térmica de los gases y la presión, las que tienen una correspondencia directa, para algunos gases, con la viscosidad a alta presión. Para Plots, esta relación, a presión reducida, es lineal.

Con respecto a la variación de la conductividad con la temperatura Graets llega a la conclusión de que el factor K es proporcional a \sqrt{T} , en cambio otros autores (Clausius) encontraron que es proporcional a T .

A bajas presiones hay que tomar en cuenta si son gases monoatómicos o diatómicos y las fórmulas que se deducen, aplicables a cada caso, se expresan en función

del camino libre medio.

También se consideró las relaciones que expresan las variaciones que aparecen debido a la estructura de las paredes del continente del gas, y a las presiones a que está sometido, que influyen en el gradiente de temperatura en la conductividad térmica. Como consecuencia de ello aparece el "factor de acomodación" que traduce las características de la discontinuidad de temperatura en las paredes.

Se describen métodos para calcular dicho factor y las leyes que rigen sus variaciones.

Considerando, luego, la elección del método experimental a seguir, entre los tres que más se utilizan para mediciones de conductividad térmica de gases, nos decidimos por el "método del alambre caliente" por su sencillez y por ser el más práctico, sin menoscabo de su sensibilidad.

Siendo la conductividad térmica del gas en el método del alambre caliente, proporcional al calor transmitido, al logaritmo de la relación de los radios del tubo y del alambre, e inversamente proporcional a la superficie del alambre y a la diferencia de temperatura, resulta claro que las medidas con dicho método se reducen solamente a dos, relacionadas con las variaciones del calor transmitido puesto que han quedado fijadas las demás variables.

Las variaciones de calor transmitido se conocen por una medida de intensidad de corriente y otra de resistencia y con ayuda de la ecuación que expresa la variación de la resistencia con la temperatura se calcula la diferencia de temperaturas.

La parte práctica exigió el estudio de los siguientes puntos:

- a) Construcción y cálculo del aparato, con el recinto de medida y demás constituyentes.
- b) Preparación de la solución gaseosa saturada de tricloroetileno-aire, y su dosaje usando carbón activado. Preparación a partir de esta solución gaseosa saturada de las demás a menor concentración.
- c) Determinación de la concentración de soluciones gaseosas conocidas de tricloroetileno-aire, por el método del "alambre caliente".

En la construcción del aparato de medida se siguió, en líneas generales, las características de los ya existentes, pero con modificaciones apropiadas de forma y dimensiones, haciéndolo desmontable en sus partes para mayor comodidad, y de vidrio, para descartar la posibilidad de que el gas utilizado (tricloroetileno), que por hidrólisis produce siempre, con la humedad y temperatura, pequeñas cantidades de ácido clorhídrico, pudiera crear algunos inconvenientes.

El alambre de platino utilizado fué el de menor diámetro que pudo conseguirse en plaza :de 0,1 mm de diámetro, y su longitud se calculó en base a esta característica y a datos de relación diámetro-longitud, encontrados en la bibliografía consultada.

La fuente de energía eléctrica se seleccionó teniendo en cuenta la de mayor constancia ,después de varios ensayos con fuentes de distinto origen.

Para el circuito y aparato de medida de la resistencia eléctrica se utilizó el más recomendable, es decir, el puente de Wheatstone ,con el cual se podía determinar apreciablemente una variación de 1 % ,en volumen, en la concentración de las mezclas tricloroetileno-aire ,para lo cual se calculó la variación de R en función de la concentración y se dedujo una fórmula que resultó de la aplicación de las leyes que rigen los fenómenos eléctricos y térmicos, referidos, actuando en conjunto.

La temperatura de los gases fué regulada por un termóstato, y las mezclas gaseosas que se usaron en este estudio, se efectuaron dentro del tubo de medida, partiendo de la solución gaseosa saturada de tricloroetileno-aire.

En cuanto al segundo punto, tanto la preparación de la solución gaseosa saturada de tricloroetileno en aire, así como la forma de determinar su concentración,

fueron problemas que costó resolver, por que se carecía de datos referentes a la solubilidad de estos gases.

Para determinar la concentración del tricloroetileno se adaptó y puso a punto a los fines analíticos, el método industrial de absorción de gases con carbón activado.

La solución gaseosa saturada de tricloroetileno en aire se preparó por burbujeo de aire en tricloroetileno líquido arrastrando el aire por el vacío de una trompa de agua.

Para el dosaje de tricloroetileno se hizo circular la mezcla gaseosa por absorbedores con carbón activado, tarados. Los primeros datos resultaron muy variables debido a que no se había conseguido llegar a la solución saturada. Para tener una referencia de cuando se llegaba a la saturación se ideó un dispositivo semejante al que se emplea en los psicrómetros, para determinación del porcentaje de humedad relativa atmosférica, conocido por el método del termómetro de bulbo húmedo; después de muchos cambios de aparatos saturadores, y subsanando otros inconvenientes se llegó a obtener la solución saturada del siguiente modo; se dejó, durante una noche, en una botella un poco de tricloroetileno líquido y la mezcla gaseosa saturada que se forma fué desplazada por el mismo líquido, remanente y agregado.

En el trabajo presentado se detallan los inconve-

nientes que se presentaron y como fueron subsanados, así como también el papel importante que juegan en nuestro caso la temperatura y la humedad .

Con respecto al tercer punto, referente al uso del método del alambre caliente, también hubo que sobrepasar algunas dificultades. Se empezó por estudiar cual era el voltaje más conveniente para obtener la mayor sensibilidad, pero también apareció un nuevo factor, la influencia de las resistencias que ocasionaba variaciones notables en los resultados. Después de varios ensayos se concluyó incluyendo las resistencias, que debían permanecer a temperatura constante, dentro de un tubo refrigerado con agua,

También fué necesario mantener constante la temperatura exterior del aparato, sin lo cual solo se obtenían datos discordantes .

En resumen: las condiciones en que se trabaja son sumamente importantes, a saber: temperatura exterior, tiempo de homogeneización de las mezclas gaseosas, termostatación y tiempo de funcionamiento del circuito para su estabilización. Una vez conocidas, por experiencia, la influencia de estas variables fué preciso establecer normas de trabajo, obteniéndose finalmente un método que nos dió diferencias constantes entre las lecturas para aire y tricloroetileno-aire. Siempre que los valores sean leídos para esas muestras con diferencias pequeñas de tiempo, puesto que al hacer las lectu-

ras con largos intervalos de tiempo ,los valores absolutos difieren,por la variación de la intensidad que se produce en el circuito utilizado.

Estas diferencias de la resistencia del alambre, cuando se halla en aire o en solución de determinada concentración puede representarse en un gráfico, con el cual ,determinada la misma diferencia para otra solución cualquiera puede conocerse su concentración.

Todos estos resultados, que fueron mejorando a medida que se eliminaban las causas de error, los hemos expuestos en treinta cuadros.De cada muestra obtuvimos cuatro serie de valores.

Finalmente con los datos promedios, aplicando las fórmulas que rigen el fenómeno,determinamos la conductividad de la solución saturada de tricloroetileno-aire.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FAACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

ANALISIS PARA OBTENER AL TITULO

DE DOCTOR EN QUIMICA

TEMA

CONDUCTIVIDAD DE MEZCLAS CASOSAS

TESIS: 912

AÑO 1957

José Oscar Guzmán

7512 912

INTRODUCCION

INTRODUCCION

Toda aprendizaje o estudio tiene por finalidad adquirir un cúmulo de conocimientos, que luego servirán para desarrollar nuevas ideas y concepciones que permitan devolver acrecentadas las enseñanzas y los beneficios recibidos.

Después de haber tenido en mis profesores y maestros, durante la carrera de Química, la guía en la hermosa pero espionada senda del saber, camino del conocimiento humano cuya etapa final jamás se llega a vislumbrar; y habiendo cumplido con una demostración primaria de los conocimientos adquiridos en los exámenes de la misma, es el momento de comenzar a emplear esos conocimientos adquiridos.

Mediante este trabajo trato de demostrar a mis profesores esta capacidad de elaborar para que juzguen por mi misma mi obra de formación siendo mi mayor satisfacción que, en su juicio, lo consideren digno de su aprobación.

Es tratado que tenga un objetivo realmente útil, cual es que, dada la importancia industrial del problema que estudio se pueda adaptar directamente mediante pocas modificaciones, a otros casos semejantes al que considero en este trabajo.

La parte fundamental del dispositivo empleado

para las medidas de conductividad eléctrica en ambientes gaseosos, ha sido diseñada y construida teniendo como mira la posibilidad de utilizar materiales no tóxicos, prescindiendo de los inertes que en muchos casos por su elevado costo hacen prohibitiva su utilización.-

CAPITULO I

GENERALIDADES

Uno de los problemas que debe encarar la industria química en los procesos de fabricación o recuperación es el del control, que puede ser practicado a los productos terminados, a las materias primas o a los medios líquidos, sólidos o gaseosos obtenidos en el transcurso de la elaboración cuya verificación es necesaria para obtener productos finales más homogéneos o como medio imprescindible para llegar al final del proceso mediante su corrección conveniente.

Este último es uno de los problemas que el analista debe resolver con mayor celeridad para disminuir al mínimo el tiempo de fabricación y es por este motivo que se buscan métodos rápidos, prácticos y en muchos casos sin mayor exactitud que la imprescindible.

Dentro de este grupo de métodos rápidos y a la vez exactos aplicados a la industria están los colorimétricos, generalmente comparativos, los físicos, las medidas de viscosidad, los volumétricos rápidos y los eléctricos; tal vez estos últimos, los más prácticos, puesto que mediante una lectura se puede conocer y seguir el ritmo de fabricación y en muchos casos hasta realizar la corrección automáticamente.

Con esta mira y teniendo en cuenta un problema industrial de este tipo es que encaramos el estudio de un sistema que con la rapidez de los métodos eléctricos permite efectuar determinaciones exactas y además, si se desea ,poderlo adaptar para obtener en un gráfico la marcha del proceso.

La absorción de solventes en fase gaseosa por el carbón activado, ya como método de separación de otros compuestos, o de recuperación, para evitar intoxicaciones o con fines económicos, constituye un proceso industrial de gran aplicación. En estos equipos de recuperación cuando el carbón activado está saturado y no absorbe más solvente, el aire que sale a las chimeneas de descarga contiene una determinada cantidad del mismo debiéndose suspender la operación con ese absorbedor y continuarla con otro, en turnos.

Para determinar la saturación, o sea este momento, algunos absorbedores poseen un sistema de control rudimentario y antieconómico que consiste en comprobar con el olfato cuándo la mezcla gaseosa está saturada. Este procedimiento constituye un control en que fácilmente el obrero que está a cargo del mismo se habitúa al olor y no lo percibe ya con la intensidad debida, originándose así pérdidas cada vez mayores pues la sensibilidad olfativa va disminuyendo con el tiempo.

Este es uno de los problemas para cuya solución se ha

desarrollado este estudio, sin dejar de tener presente otras aplicaciones en la que su utilización puede resultar muy conveniente, como ser, la medida de la cantidad de anhídrido carbónico de las chimeneas de los hogares.

También en la industria de sulfitos y bisulfatos, para medir la proporción de SO_2 , cuando se queman piritas.

En cada caso debe adaptarse el dispositivo, en este, por ejemplo, los gases de SO_2 deben previamente ser enfriados y luego pasados al medidor.

La eficacia de las cámaras de plomo en el proceso de manufactura del ácido sulfúrico puede controlarse por la medida del anhídrido sulfuroso en los gases que llegan a las mismas y también por el anhídrido sulfúrico absorbido. Además para determinar mezclas tóxicas o explosivas, las cuales constituyen un peligro constante en ambientes cerrados. Estas deben ser detectadas automáticamente y en forma continua. En este caso la sensibilidad del método debe ser muy grande pues las concentraciones son pequeñas.

Teniendo presente estos problemas industriales y la posibilidad de resolverlos en la forma más sencilla y fácil, estudiando métodos de análisis de mezclas gaseosas, se encuentra que uno de los más prácticos es por la medida de la conductividad térmica por medio de la determinación de las variaciones de resistencia eléctrica que experimenta un alambre metálico caliente (preferiblemente, platino) según se halle rodeado de mezclas gaseosas de distintas concentraciones, pues como cada mezcla tiene una

una conductividad térmica diferente, la pérdida de calor del alambre será distinta en cada caso y por lo tanto su resistencia eléctrica también. La variación de la conductividad térmica, como veremos después no es directamente proporcional a la mezcla, pero varía con ella dependiendo de las conductividades térmicas de los gases componentes.

Por esto, solamente se podrá determinar, en principio, mezclas de gases cuyas conductividades térmicas sean diferentes.

Plantado así el problema consensaremos por hacer el estudio teórico del proceso para conocer sus variables influencias exteriores, etc.-

CAPITULO II
PARTI CORRESPONDIENTE A
TEORIA

Transferencia de calor: Hay tres maneras por las que el calor puede pasar de un cuerpo a otro: **conducción**, **convección** y **radiación**.

La **conducción** es el modo más común de transmisión de calor entre pequeños objetos terrestres y en los ejemplos más comunes en la vida diaria. La **conducción** es un proceso molecular de transmisión de calor a través de capas adyacentes de cualquier medio material mediante la difusión de la energía elevada, cinética, del movimiento caótico de las moléculas desde las regiones calentadas a las sucesivamente más frías. Es decir, en el proceso de **conducción** la energía calórica difunde a través de un cuerpo por la acción de las moléculas, desde las que poseen mayor energía a aquellas que poseen menos.

En sólidos, cuando estos eléctricamente aislados, esta acción puede tener lugar por medio de fuerzas elásticas de ligadura entre los átomos, en líquidos por colisión entre moléculas recibiendo la energía cinética aquellas que poseen menos; el último proceso también probablemente tiene lugar en conductores eléctricos sólidos en el caso de poseer electrones libres.

En el proceso de **convección** hay un extremo movi-

niente de la materia, el cual es motivado por la diferencia de densidad de las partes del conjunto que están a distintas temperaturas, e, en algunos casos, el movimiento es causado o mantenido por un agente exterior. Este tipo de conducción sólo puede ocurrir en líquidos o gases.

La transmisión de calor por radiación se efectúa prescindiendo de la presencia de materia y es similar a la transmisión de la luz.

Conducción.

El estudio cuantitativo de la conducción consiste en una determinación de la conductividad térmica, la cual, como propuso Fourier en 1822, puede ser definida en la siguiente forma: si se considera una pequeña área dA , interior de un cuerpo y si $\frac{dT}{dx}$ es el gradiente de temperatura normal al dA , la cantidad de calor dQ que fluye a través de dA en un tiempo infinitesimal dt es proporcional a dA , a $\frac{dT}{dx}$ y también a dt .

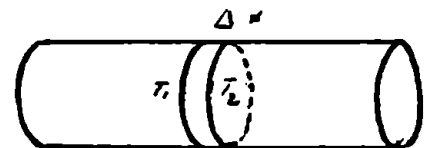
$$dQ = -K dA \left(\frac{dT}{dx} \right) dt$$

El signo negativo muestra, la dirección del camino del calor y K es una constante de proporcionalidad, es la llamada "conductividad térmica" de los cuerpos a la temperatura T . Si Q se mide en Joules la constante K se expresa en Joules $cm^{-1} seg.^{-1} C^{-1}$.

En el orden experimental, las consideraciones vistas podemos aplicarlas a un caso infinito.

Tomemos un cilindro el cual termina en dos secciones perpendiculares a la superficie lateral y mantenidas a una temperatura definida.

Si el calor que se pierde por los costados es en cantidad despreciable y si se obtiene un estado estacionario, los planos perpendiculares a las bases son planos de igual temperatura.



Si, A es el área de la sección paralela a las bases del cilindro, T_1 es la temperatura de un plano del cuerpo y T_2 es la de otro plano paralelo y colocado a la distancia Δx . El resultado de la experiencia muestra que el calor fluye del plano caliente al frío y que es proporcional al tiempo, al área A y a la diferencia de temperatura $(T_1 - T_2)$, y es inversamente proporcional al espesor que los separa Δx . De acuerdo a esto podemos expresar matemáticamente, para la cantidad de calor que fluye en la unidad de tiempo :

$$Q = K A (T_1 - T_2) / \Delta x$$

Esta ecuación resulta de la experiencia y conduce a la ecuación diferencial en el caso límite.

Resistividad y resistencia térmica

Por analogía con el caso eléctrico se define la resistividad térmica como la recíproca de la conductividad térmica. En la expresión de la ecuación de Q , el cociente $\frac{\Delta x}{K A}$ se define como "resistencia térmica". Podemos expresar

entonces el calor transmitido como el cociente entre la diferencia de temperatura y resistencia térmica. La resistencia térmica de cuerpos en serie es aditiva.

Teoría de la conducción del calor en gases

La inesperada gran conductividad térmica del hidrógeno fue observada por Priestley en 1871. Acharé encontró que un cuerpo se enfriaba más rápidamente en hidrógeno que en aire. Esto fue elegantemente demostrado en un experimento, debido a Andrew, quien encontró que un alambre de platino calentado al rojo por una corriente eléctrica, dentro de un tubo en que se ha hecho el vacío e estaba lleno con aire, tenía su ardor en uno u otro caso muy disminuido e aun eliminado, cuando el tubo estaba lleno con hidrógeno.

Magnus observó el efecto en tubos muy angostos, de 1 mm de diámetro, para eliminar el efecto de la convección.

Andrew dió valores comparativos para la corriente necesaria para mantener la misma brillantez en gases e vapores que en el aire, el cual ha sido tomado como unidad. Este constituye uno de los métodos de medida de la conductividad térmica de los gases debido al físico alemán Schloiermacher.

Andrew ha dado valores, para SO_2 0,967; N_2O 0,993; CO_2 1,010, con relación al aire. Dalton midió el tiempo que tardaba en enfriarse un termómetro calentado en distintos gases para una misma cantidad de grados.

Leslie también encontró que un cuerpo caliente ^{se} enfriaba

más rápidamente en hidrógeno que en aire . El experimento de Magnus, Prelet y Buff da resultados satisfactorios

Estos autores usan un gas a baja presión (15 mm o menos) y arreglan el aparato de tal manera que la convección sea la menor posible,

Conducción del calor a presión moderada.

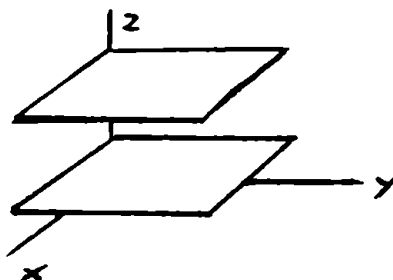
La conducción del calor a presión moderada es, con muy poca diferencia, un fenómeno enteramente análogo al de la viscosidad.

En el caso de la viscosidad, la cantidad transportada, especialmente el momento $m w$ en la dirección x , no tiene relación con la velocidad de transporte w en la dirección z , y el efecto de la desviación de la ley de Maxwell, en las primeras determinaciones, es pequeño.

En el caso presente, sin embargo, la cantidad transportada es la energía cinética $\frac{1}{2} m v^2$ y está directamente vinculada con la velocidad de transporte, la que varía con el gradiente de temperatura, punto por punto. El efecto de esto es que da una ecuación completa, incorrecta, con el procedimiento simplificado utilizado para su deducción, puesto que la modificación de la distribución no será tomada en cuenta. El resultado final, sin embargo, es correcto en la misma forma que utilizando la corrección de velocidad, pero se emplea un factor de corrección, numérico, como en el caso de la viscosidad.

Consideremos dos superficies planas de extensión in-

·finita colocadas paralelas al plano xy . Entre estas superficies está colocado el gas en ensayo, cuya densidad es tal que el camino libre medio es pequeño comparado con la distancia entre las superficies que llamaremos d . La superficie superior se mantiene a una temperatura T_2 y la inferior a una temperatura T_1 . Se establecerá en el gas una línea del gradiente de temperaturas, igual al gradiente de velocidades que se formará si las superficies estuvieran en movimiento.



En un punto determinado del gas, a una distancia z_0 del origen del gradiente, la temperatura será :

$$T_0 = T_1 + \frac{dT}{dz} z_0 = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{d} z_0$$

La densidad molecular en el lugar considerado será $N_A C$ y la velocidad media molecular W_0 , estará determinada por la temperatura T_0 . El número de moléculas que fluyan a través de 1 cm^2 de la misma, por segundo, está dado por

$$N_A (C_+ W_+ / 6)$$

Estas moléculas vienen de un lugar menos alejado que el camino libre medio Δ

W_+ y $N_A C_+$ son, respectivamente, la velocidad media y la densidad que prevalecen en el plano superior

y sus inmediaciones . Igualmente, hay movimiento hacia arriba en el mismo momento que hacia abajo, a través de la unidad de área de superficie.

Este número de moléculas es igual a :

$N_A (C_- W_- / 6)$, son las que vienen de un punto situado a una distancia menor que el camino libre medio. Puesto que no hay movimiento de las masas del gas en estado estacionario, se eliminan las corrientes de convección debido a la gravedad por que la zona calentada está arriba, de esta manera se consigue que el número de las moléculas que se mueven hacia arriba es igual al número de las que se mueven hacia abajo, al mismo tiempo.

$$N_A (C_+ W_+ / 6) = N_A (C_- W_- / 6) \quad (1)$$

o sea, dicho en otros términos, que el producto $C W$ se mantiene constante a través del gas.

Esta es la fórmula errónea que mencionamos anteriormente y que ibamos a deducir, debido a que nos lleva a la conclusión de que $C W^2$ es proporcional a W o que la presión $p = \frac{1}{3} C M W^2$ que va cambiando a través del gradiente de temperaturas lo hace debido a la proporcionalidad con W o con \sqrt{T} . Este resultado es erróneo, y , solamente responde al fenómeno en el caso en que las presiones sean muy bajas en donde las colisiones no juegan la misma parte en el proceso. A altas presiones no hay cambio

de presión a lo largo del gradiente de temperaturas, puesto que la densidad es inversamente proporcional a la temperatura ($C \propto \frac{1}{T}$). Todavía este argumento no ha satisfecho convenientemente por que la velocidad de las moléculas no se halla igualmente distribuida en todas direcciones. Por el contrario hay un exceso de la componente de velocidad en la dirección del decrecimiento de Z . La igualdad, del número de moléculas que se mueven hacia abajo con el número de las moléculas que se desplazan hacia arriba, es motivada por la siguiente causa: aunque la densidad C_+ de las moléculas que vienen de un lugar elevado es pequeña, una gran proporción de las mismas se mueve hacia abajo junto con el incremento de Z , la densidad decrece más rápidamente que lo esperado de la ecuación (1) y la presión permanece constante como se dijo anteriormente.

En cualquier caso la energía transportada por cada molécula que viene de arriba es:

$$\begin{aligned} 1/N_A E_+ &= 1/N_A \left(E_0 + \int \frac{dE}{dz} dz \right) = \\ &= 1/N_A \left(E_0 + C_v \frac{dT}{dz} \right) \end{aligned}$$

Si K representa la conductividad térmica, que es, la cantidad de calor que fluye por segundo a través de la unidad de área bajo un gradiente de temperatura de $1^\circ/\text{cm}$, el total de calor llevado a través de la unidad de un lado del gas en consideración es:

$$K \frac{dT}{dz} = C V / 6 \Delta C_V \frac{dT}{dz} = \frac{1}{3} C V \Delta C_V \frac{dT}{dz}$$

$K = \frac{1}{3} N C \Delta C_V = n \frac{C}{M}$, puesto que puede deducirse que $n = \frac{1}{3} N C \Delta H$

Esta fórmula establece la proporcionalidad entre conductividad térmica y coeficiente de viscosidad.

$$K : n = C_V : M$$

Como explicación aclaratoria, se puede decir que, en el primer caso, el pasaje de energía $C_V T$ se mide por $K \left(\frac{dT}{dz} \right)$ y, en el segundo caso, el pasaje del momento $M V$ está dado por $n \left(\frac{dV}{dz} \right)$, y el mecanismo de transporte de ambos casos es el mismo.

Podemos aclarar los conceptos anteriores siguiendo el camino de la energía cinética en la deducción de las fórmulas precedentes.

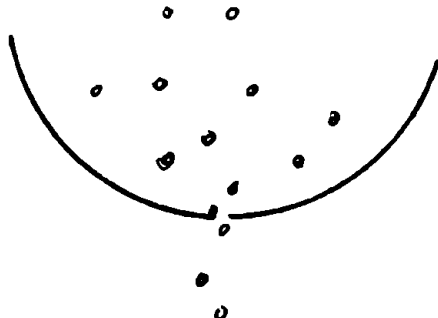
Consideremos el mismo sistema de planos anteriores, paralelos e infinitos, estando el superior a una mayor temperatura para evitar el efecto de la convección. Como en el caso anterior se establecerán en el gas planos de igual temperatura paralelos a xy . Si consideramos un plano particular de coordenadas z igual a z_0 y suponemos que la energía media, en ergios, para una molécula, es en este plano igual a E .

Basándose en el fenómeno llamado efusión molecular se puede llegar a un experimento gráfico que ponga de

manifieste las distintas velocidades medias de las moléculas.

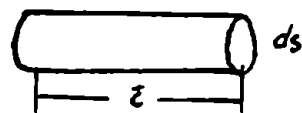
Consideremos para ello el dispositivo de la figura:

por el pequesísimo orificio se deja salir del recipiente las moléculas de un gas contenido a una cierta presión, siendo dicho orificio tan diminuto que la distri-



bución de velocidades del resto de las moléculas gaseosas no se modifica en absoluto, o sea, no se origina flujo en la dirección de salida. El número de las moléculas que se escapan por unidad de tiempo equivale al número de los que en su movimiento de desorden coinciden con el orificio y es proporcional a la velocidad media molecular.

Si consideramos un corte alargado del orificio de superficie dS , en que todas las moléculas se movieran en sentido normal a la abertura con velocidad media \bar{w} , en un segundo, acertarían con el orificio todas las moléculas contenidas en un volumen $\bar{w} dS$, para que una molécula situada a una distancia w pueda llegar al orificio justamente al fin del segundo.

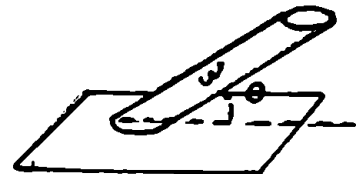


Si existen C moléculas por cm^3 , el número de ellas que pasarán será: $C w dS$. En primera aproximación se puede admitir que solamente un sexto del número total de moléculas se dirigen hacia el orificio puesto que hay

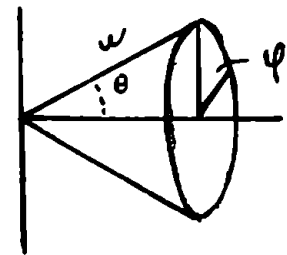
seis posibles y distintas direcciones de traslación correspondientes a los tres ejes rectangulares. El número de moléculas que atraviesa el orificio será igual a $\frac{1}{6} W C dS$, o por unidad de superficie $\frac{1}{6} W C$.

En realidad el problema es más complejo y deberá calcular un promedio entre todas las direcciones posibles del movimiento.

Si la dirección de las moléculas deja de ser normal a la pared, para cualquier dirección dada, el número de moléculas que chocan por unidad de tiempo en dS será el contenido en un cilindro de base dS y altura inclinada W el volumen de dicho cilindro será $W \cos \theta dS$ y el número de moléculas que contiene $C W \cos \theta dS$.



El siguiente paso es para discernir cuántas moléculas del total se mueven en la dirección indicada, si referimos a un sistema de coordenadas polares con su origen en la pared del recipiente. Esta figura representa algunas velocidades moleculares en el espacio de velocidades. La distancia W desde el origen define la magnitud de la velocidad y los ángulos θ y ψ la dirección del movimiento.



Cualquier dirección específica, desde el origen, viene dada por el ángulo sólido diferencial dW . La fracción

del número total de moléculas que poseen esta velocidad dentro de esta zona determinada de dirección es $d / 4$

puesto que 4π es el ángulo sólido total formado por la superficie de la esfera. En coordenadas polares este ángulo viene dado por $\sin.\theta d\theta d\phi$ pero si $d = 2$ el número de moléculas que por unidad de tiempo y desde las direcciones dadas (θ, ϕ) chocan contra la superficie dS se transforma en $1/4 W C \cos.\theta \sin.\theta d\theta d\phi$

Si $d = 2$ $dS = 1$ tenemos

$$\frac{1}{4} W C \cos.\theta \sin.\theta d\theta$$

Si llamamos λ al camino libre medio, una molécula que, como promedio se considera que viene de un plano cuya coordenada Z es $Z_0 + \lambda \cos.\theta$, la energía media de tales moléculas será por esta

$$E + \lambda \cos.\theta \frac{dE}{dZ}$$

Esta es la cantidad de energía llevada a través del plano pero, entonces, en la dirección de Z incrementa

$$-(E + \lambda \cos.\theta \frac{dE}{dZ}) \frac{1}{4} C W \cos.\theta \sin.\theta d\theta$$

, Integrando para todos los valores de θ de 0 a $\pi/2$ obtenemos para el total de energía que fluye a través del plano en la dirección de Z que incrementa en $-\frac{1}{3} C W \frac{dE}{dZ}$

Si K es la conductividad térmica del gas, en unidad mecánica, la energía, en ergios, que pasa a través de la unidad de área del plano es $-K \frac{dT}{dz}$, donde dT es la dife-

rencial de temperatura, tenemos entonces que:

$$K \frac{dT}{dz} = \frac{1}{3} \Lambda \rho W \frac{dE}{dT} \cdot \frac{dT}{dz}$$

$$K = \frac{\Lambda \rho W C}{3} \frac{dE}{dT}$$

Si tenemos que m es la masa de una molécula, el número de moléculas en un gramo es $1/m$ y el calor específico a volumen constante es C_v estará dado por $C_v = \frac{1}{m} \frac{dE}{dT}$.

Substituyendo en la ecuación que expresa K en función de $\frac{dE}{dT}$, el valor de éste en función de C_v tenemos que

$$K = \frac{1}{3} m \Lambda \rho W C_v$$

es inversamente proporcional a C (lo que puede demostrarse) y por esto, de acuerdo a la última ecuación la conductividad térmica es independiente de la presión.

Esta deducción teórica es confirmada por la experiencia.

Volviendo a la ecuación $K : \eta = C_v : M$

Esta ecuación no es exacta, pues de acuerdo a los datos experimentales de O.E. Meyer, ésta se transformaría para la expresión de $K = \eta \frac{C_v}{M}$, en $K = 1,6027 \eta \frac{C_v}{M}$.

Una expresión más general es:

$$K = k \eta \frac{C_v}{M} \quad \text{donde } k \text{ es una constante}$$

la cual puede hallarse empíricamente, independientemente del número de átomos de la molécula.

Un cálculo exacto realizado por Chapman da para gases monoatómicos y para moléculas esféricas movidas por una fuerza arbitraria central, el valor:

$$K = 2,5 \frac{GK}{K} \eta$$

Para moléculas repelentes, u otras con una fuerza inversamente proporcional al dominio de la distancia entre los centros, el valor 2,500 fué empleado en primera aproximación, pero avanzando en aproximación pues el error obtenido era de 1 %. La mayor desviación se observa para esferas elásticas para las cuales $K = 2,522$.

Enskog obtuvo una fórmula general en la cual $K = 2,50$ y para esferas rígidas $K = 2,522$. Para esferas rígidas con fuerzas atractivas la corrección de Sutherland es algo mayor para n que para n , así el término $1 + 0,036 \frac{a}{T}$ aparece en el denominador.

Para gases monoatómicos la ecuación $K = \eta \frac{GK}{K}$ se mantiene disminuyendo las temperaturas a valores muy bajos, de tal manera que el gas puede ser considerado como ideal.

Ubbink y Haas han medido la conductividad térmica del helio debajo de 162 ° K, y encontraron que la dependencia con la temperatura se rige según ecuaciones que concuerdan con la teoría de Bear.

Los valores experimentales del factor numérico difieren, para los gases monoatómicos, gases raros a bajas presiones y temperaturas, entre 2,42 y 2,59.

Las teorías modernas asignan una distribución de este factor como debida al transporte de energía en forma de

rotación y translación.

Según Encken $K = 1$ para el transporte de la energía interna molecular (no de translación). Jean sugirió que, en la simple ecuación $K = \eta \frac{Q_v}{H}$, la fuerza que se considera aplicada es la debida a la energía de rotación y la ecuación de Maxwell $K = \frac{5}{2} \eta \frac{Q_v}{H}$ es la correspondiente a la energía de translación.

$2n$ es el número de grados de libertad, el calor específico estará dado por $C_v = \frac{1}{2} n R$ y $C_p = \frac{1}{2} (n + 2) R$ por mol y como $\frac{C_p}{C_v} = \frac{n + 2}{n} = \gamma$ el factor K para la ecuación de la conductividad térmica, en la teoría supuesta es

$$3 \times \frac{9}{2} + (n + 1) \frac{1}{2} = 9(n - 2) - 5n \frac{1}{4n} - \frac{1}{4}(9\gamma - 5)$$

Esta es la ecuación dada por Encken.

Hinschelder y sus colaboradores han calculado la dependencia de la conductividad térmica con la temperatura de acuerdo con la teoría de Chapman, Enskog, usando la forma de la energía de interacción como en el caso de la viscosidad, obtuvieron resultados de una exactitud comparable a las medidas de Johnston y sus colaboradores.

La explicación de estas fenómenos fué dada por aquellos investigadores.

Esta teoría fué aplicada a moléculas poliatómicas pero no da resultados muy satisfactorios, atribuyéndose a la falla de la ecuación $K = \eta \frac{Q_v}{H}$ por que el cambio de energía es lento.

El incremento del factor 2,5 es acusado, de acuerdo con Sacken, por el efecto de aquellas moléculas que tienen un contenido de energía excepcionalmente alto, y transportan la misma en forma excepcionalmente rápida.

En la deducción aproximada, usando el promedio \bar{v} , este factor tampoco entra en la expresión.

El resultado exacto, sin embargo es que la velocidad media del transporte de energía es incrementada sobre aquella instantánea. La suposición factible que puede ahora esbozarse, es que la energía de rotación de cualquier molécula en un instante dado es independiente de los valores simultáneos de la energía de translación.

Así, una molécula puede tener una gran energía rotacional sin poseer al mismo tiempo una gran velocidad de translación.

Es evidente que una molécula en tal estado aspira no tener un incremento rápido de transporte de energía y la razón del factor 2,5 es por lo tanto disminuida, así, para moléculas diatómicas para las cuales $C_v = \frac{5}{2} R$ es la capacidad calorífica de translación y $C_{vr} = R$ es la de rotación.

$$K = (2,5 \times \frac{1}{2} + 1 \times 1) \frac{R}{M} \eta = 1,9 \frac{R}{M} \eta$$

Una explicación de los datos experimentales para gases diatómicos se encuentra en esta fórmula, pues estos oscilan entre 1,97 y 1,87.

En esta deducción se ha supuesto que una molécula que se dirige a la zona fría para llegar al equilibrio ha penetrado con una velocidad de acuerdo a la energía de rotación que posee.

Pidduck había intentado el cálculo del cambio de calor de una molécula en rotación usando el cálculo exacto de Chapman. De esta manera trata de conservar la simplicidad, de considerar esféricas a las moléculas y al mismo tiempo la posibilidad de un cambio de energía por rotación, supone pues, que las moléculas son esféricas perfectamente rígidas .

En el efecto de rotación de una molécula entra también en la fórmula el diámetro molecular y la masa, la cual regula el número de colisiones. Si la masa entera de la molécula fuera considerada concentrada en su centro su radio resultará igual a cero. Para una esfera sólida homogénea, en cambio, es de $2/5$ y para una esfera cuya masa se halla concentrada en la parte exterior de su corteza es de $2/3$.

Los números que en cada caso reemplazan al factor 2,5 en la ecuación $K = 1,9 \frac{2I}{M} \eta$, son respectivamente 1,85 , 1,85 , y 1,71 los que como se comprobó, están de acuerdo con la teoría de Eucken.

Chapman ha supuesto un modelo aún más avanzado, considerando no esférica la forma de las moléculas diatómicas. Supone que los radios, bajo colisiones, dependen de la velocidad y orientación . En las moléculas que cho-

can ,el radio/de giro ,sin embargo se mantiene constante.

Con el propósito de incluir el efecto de la energía de vibración en la conducción del calor, Backen ,recientemente ,supuso que parte de la energía de vibración contribuye en la capacidad calórfica, la cual sólo se toma en cuenta para aquellos componentes que están en la dirección del movimiento en un sentido determinado ,junto con la velocidad de la molécula , de esta forma el factor 2,5 se mantiene también en este caso ;pero, no para las otras direcciones.

Como un ejemplo, la ecuación deducida para el cloro muestra la veracidad de esta teoría:

$$\frac{K M}{n C_v} = \frac{(2,5 \times 3/2 + 1 \times 1) R + (2,5/3 + 2/3) C_s}{(3/2 + 1) R + C_s} =$$

El valor experimental encontrado, 1,8 ,muestra una gran analogía con el teórico pues es de 1,803.

Algunos gases, sin embargo (CO ,CO₂ , SO₂), se comportan como si el cambio de energía de rotación y vibración no fuera lo suficientemente rápido para tomar parte en la conducción de calor.

Ubbelohde ha tratado la influencia del cambio lento entre translación y rotación en un sentido y vibración en el otro. Así, moléculas en diferentes estados cuánticos de vibraciones internas se comportan como moléculas de diferentes clases.

Si una molécula en un lugar dado se somete a la colisión que afecta su energía interna y ajusta su valor a un estado particular; el futuro movimiento de esta molécula puede considerarse como el de una difusión, hasta que otras colisiones efectivas tengan lugar en cualquier otra parte.

Como título informativo, para una eventual aplicación en trabajos muy especiales, damos la fórmula deducida por Hbbelohde para el pasaje de calor entre dos planos a una distancia l , por centímetro cuadrado.

$$A \frac{T_2 - T_1}{l} \frac{D}{R} \left(2,5 \pi \frac{1}{2} R + C_{vr} + C_u \right) \left(1 + \frac{C_u}{2,5 \pi \frac{1}{2} R + C_{vr}} \times \frac{l^2}{D \tau^2} \right)^{-1}$$

La expresión en la segunda parte del parentesis tiene el factor de corrección B , definido por:

$$B^2 = \left(\frac{C_u}{2,5 \pi \frac{1}{2} R + C_{vr}} + 1 \right) \frac{l^2}{D \tau^2}$$

donde D es el coeficiente de difusión propia ("self difusión") y τ es el tiempo de relajación para el cambio de energía externa e interna.

Este estudio de los distintos experimentos realizados para determinar la correspondencia entre viscosidad y conducción de calor, además de proporcionarnos el conocimiento de como se relacionan estas funciones, nos da una noción exacta de cual es el mecanismo íntimo de la transmisión de calor por conducción.

Relación de dependencia de conductividad y presión para vapores y gases actuales o reales

Entre la presión y conductividad de gases actuales y vapores, Shäfer y Fezzagulla, han hallado que existe la misma dependencia para estos dos grupos de agentes.

Estos autores estimaron la dependencia de K con la presión y asignaron sus variaciones a la disociación de agregados.

Esting y Bucher explicaron el decrecimiento de K para CO_2 , a baja presión, como debido a limitaciones del cambio de energía de traslación y de vibración. Ubbink encontró 1,1 % de incremento de K , para 100 cm³ de mercurio de presión mayor, para el hidrógeno a 20°K. Para el gas helio K era independiente de la presión a 20°K, pero incrementa un 5% a 40% entre 0 y 100 cm de mercurio de presión.

Comings y Rathab encontraron que el dato de viscosidad puede ser usado en primera aproximación, para hallar el dato de conductividad a altas presiones, usando la siguiente ecuación

$$K_p : K_1 = \eta_p : \eta_1$$

Otra ecuación deducida por Mackay de la relación

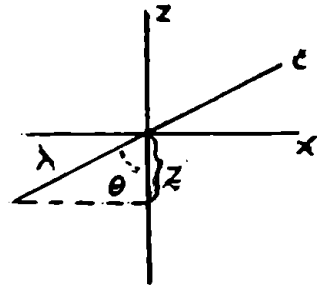
$$\frac{K_2}{K_1} = b p (1 / b p^x + 1,2 + 0,7374 b p^x)$$

donde a y b son constantes el x es una función de la

relación con la densidad solamente

$$b \rho x = \left(\frac{M}{R \rho} \right) \left(\frac{dp}{dT} \right)_v - 1$$

Plote usando presiones reducidas halla relaciones semejantes al caso de la viscosidad pudiendose expresar esta variación en un gráfico como una línea recta.



Efecto de la temperatura en la conductividad térmica de los gases.

Con respecto al efecto de la temperatura en la conductividad térmica de gases Graets ha encontrado un incremento mayor de la conductividad con la temperatura que en el caso de la viscosidad. K aproximadamente es proporcional a \sqrt{T} . Schleirmacher por el contrario ha encontrado una dependencia mayor de K con la temperatura y esta resulta aproximadamente igual que para el caso de la viscosidad.

Eucken encontró, al contrario, al estado de temperatura absoluta, no y K_0 para los valores de 273°K y demostró que que el coeficiente de temperatura para la viscosidad y para la conducción térmica no son muy diferentes pero el segundo, excepto para el argón, es menor que el primero. La exactitud de estos resultados no es muy alta.

Dos ecuaciones teóricas se han deducido para la de-

pendencia de la temperatura y K . En una K es proporcional a \sqrt{T} (Clausius) y en la otra K es proporcional a T (Maxwell)

Eckerlein en sus experimentos con anhídrido carbónico favorece la fórmula de Maxwell y los resultados más modernos dan una dependencia lineal con la temperatura.

Sherratt y Griffiths encontraron que $K/\eta C_v$ incrementa en el intervalo $0^\circ-300^\circ$ solo de 1,68 a 1,70 para CO_2 , mientras que para aire incrementa de 1,96 a 2,06.

Esto indica que la relación con la temperatura no es la misma. Para otros gases, por ejemplo, H_2 , se encontró que incrementa de 2,00 a temperatura ambiente, a 2,37 a la del oxígeno líquido.

El valor de $K/\eta C_v$ para vapor de $70^\circ-250^\circ C$ varía algo con la temperatura: a $288^\circ-476^\circ C$ la dependencia es mayor, el valor va de 1,416 a $288^\circ C$ a 1,546 a $476^\circ C$.

Conducción del calor a bajas presiones

Warburg encontró que a bajas presiones, tiene lugar una mayor discontinuidad de temperatura en las paredes.

Smoluchowski ha estudiado el fenómeno experimentalmente y Knudsen ha dado su explicación teórica.

El fenómeno es genéricamente idéntico al de la viscosidad. Estudiaremos primero los gases monoatómicos.

A bajas temperaturas y presiones, en las cuales no hay colisiones entre las moléculas en la región entre los planos, la fórmula:

$$N_A \left(C_+ \frac{W_+}{6} \right) = N_A \left(C_- \frac{W_-}{6} \right) \text{ para el nú-}$$

mere de moléculas que vienen de hacia arriba y las que se desplazan hacia abajo, que en el caso de presiones moderadas hallamos que era incorrecta es, en cambio, válida, puesto que una colisión difusa con el plano refuerza una distribución de velocidades de Maxwell. Considerando que el calor intercambiado entre el plano y las moléculas es total, la cantidad de energía transportada al plano inferior por una molécula que viene de arriba es

$$1/N_A C_v T_2 \delta \quad 1/N_A \int_0^{T_2} C_v dT$$

Si C_v varía con T .

Una ecuación correspondiente se encuentra para las moléculas que se mueven hacia el plano superior.

El paso de calor por cm^2 estará dado por

$$C W / \delta C_v (T_2 - T_1)$$

El cálculo más exacto da, substituyendo en la ecuación anterior $W = \sqrt{\frac{R}{2 M \pi}} \sqrt{\frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2}}$, quedando

$$C C_v \sqrt{\frac{R}{2 \pi M}} \sqrt{\frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2}} (T_1 - T_2) \quad (3)$$

Esta fórmula ha sido aplicada a la medida de bajas presiones por medio de un manómetro de alambre caliente (pirane gauge) en el cual el calor que se conduce a través del alambre ^{se mide} por una lectura de energía o resistencia eléctrica. En el caso considerado, no existe un gradiente de temperatura en el gas, pero el mismo está a

una temperatura uniforme (promedio) $\sqrt{T_1 T_2}$. Si hay existencia de coeficiente de acomodación f' (se dice que existe cuando una fracción de moléculas f' chocan con un plano teniendo la temperatura del plano mientras la fracción $1-f'$ no sufre cambio de energía) la ecuación (3) tiene que ser multiplicada por $f' / 2-f'$ en el caso de que ambos planos tengan el mismo coeficiente de acomodación y por f' si el coeficiente de acomodación de uno es f' y del otro es la unidad.

En el caso de presiones intermedias la energía transferida por unidad de área del plano por la fracción f' de moléculas es: $f' C W / 6 \Delta E'$ (4)

donde $E' = C v \Delta T$ y es la diferencia entre la energía correspondiente a la temperatura del mismo plano.

La energía transferida debe ser igual al flujo de calor a través del interior del gas, por esto

$$f' C W / 6 C v \Delta T' = C W / 3 C v \Delta \frac{dT}{dz} = K \frac{dT}{dz}$$

$\frac{dT}{dz}$ puede ser determinada del factor de diferencias de temperaturas

$$(T_2 - \Delta T_1) - (T_1 + \Delta T_1) = T_2 - T_1 - 2 \Delta T'$$

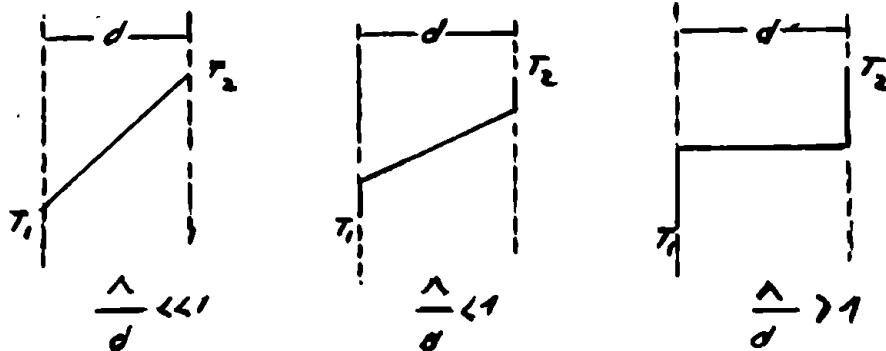
será distribuida en la distancia $2-2 \Delta$ de donde

$$\frac{dT}{dz} = T_2 - T_1 / d + 2 \frac{K-f'}{f'} \Delta \quad (5)$$

y la conducción del calor está dada por:

$$K \frac{dT}{dz} = K \frac{T_2 - T_1}{d + \frac{1-f''}{f''} \Delta}$$

Distribución de temperaturas entre los planos a diferentes presiones



La discontinuidad de temperatura en el plano de apoyo será por lo tanto

$$\begin{aligned} \Delta T'' &= \frac{1}{2} (\Delta T'' + (1 - f'') \Delta T'' + f'') = \\ &= \frac{1 - f''}{2} \Delta T'' = \frac{1 - f''}{f''} \Delta \frac{dT}{dz} \end{aligned}$$

El factor por el cual conviene multiplicar dT/dz para obtener $\Delta T''$ es conocido como "coeficiente de temperatura discontinua."

Este está dado por $(1 - f''/f'') \Delta$ y los cálculos más exactos confirman este valor.

Para el caso de superficies planas, la suposición de Maxwell es equivalente al postulado que dice que las moléculas chocan con la superficie rebotando a la temperatura media T_1 , donde $T_2 - T_1 = (1 - f'') (T_2 - T_1)$

y T_2 es la temperatura en el momento anterior a la colisión con la superficie. El experimento sin embargo

contradice la suposición de que todas las moléculas reflejadas tienen la misma temperatura.

Determinación del coeficiente de asociación

a) El calor transferido a diferentes presiones, menores que 1 atm, está dado por la ecuación () como es proporcional a $1/p$ y este puede ser calculado de datos experimentales por la ecuación

$$q = \frac{1}{16} \left(\frac{2k_1 k_2 T}{\pi} \right) \epsilon \Delta = \frac{1}{16} \left(\frac{2k_1 k_2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} p \Delta$$

así, el calor transportado a través de la unidad de área es:

$$q = k \frac{T_2 - T_1}{d} \left(1 + \frac{2k_1 k_2}{T^2} \frac{16}{9} \left(\frac{2k_1 k_2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{d} \frac{1}{p} \right)^{-1}$$

Si $T_2 = T_1 / q d$ se despeja de la ecuación anterior y se pone en función de $1/p$ resulta una ecuación en la que si llamamos $T = \frac{T_2 - T_1}{T^2} \frac{16}{9} \left(\frac{2k_1 k_2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{d}$, resulta del tipo

$$\frac{1}{k} + \frac{1}{k} \frac{T}{dq} = \frac{T_2 - T_1}{q d}$$

La representación gráfica da una línea recta que por intersección con la ordenada da el valor de $\frac{1}{k}$, mientras que la pendiente da el factor $1/p$.

Para cilindros de medidas comunes de $1/8$, conviene reemplazarla por diferentes factores numéricos.

Para eliminar la influencia del coeficiente de asociación Martín usa un alambre grueso central y ha hecho

este método aplicable a muy bajas temperaturas.

b) Si se puede trabajar a presiones muy bajas, las dimensiones de los aparatos son pequeñas comparadas con el camino libre medio. El calor transferido según (3) deberá ser multiplicado por $f'/2 - f'$ si ambos planos tienen el mismo coeficiente de acomodación, y por f' si uno es espere y el otro solo, no da cambio completo. (como ya se ha mencionado anteriormente)

Encken ha descubierto un método que permite medir simultáneamente C_v y f' .

El alambre delgado es reemplazado por una cinta de platino, de pocos milímetros de ancho. La presión del gas es generalmente de mil mm de mercurio, así Δ es alrededor de 1 cm. Enfrentado al mismo y paralelo a la cinta, a 1 mm de distancia hay un alambre de 1/70 mm de diámetro el que es bombardeado por moléculas que vienen de la cinta, por un lado, y, por otro, por las que vienen de la pared. El alambre es tan delgado que no arroja una sombra apreciable sobre la cinta. Por el calor recibido por el alambre es posible calcular la energía media de las moléculas que vienen del alambre.

Otro método usado para tales presiones es que el camino libre medio es pequeño comparado con el diámetro del tubo, pero grande en comparación con el del alambre que es extraordinariamente fino.

El argumento es muy similar al empleado para flujos

que pasan por orificios pequeños comparados con Δ . Las moléculas que chocan con el alambre tienen una colisión efectiva a una distancia de alrededor de Δ , pero las moléculas que se forman a una distancia Δ del alambre vienen sólo en una muy pequeña fracción ($2r / 2\pi\Delta$), del alambre, el resto viene del interior del gas.

Por esto, las propiedades del gas no son practicamente influenciadas por la presencia del alambre caliente.

Argumentos modernos expresan que la temperatura del gas, que se encuentra a la distancia Δ del alambre, está influenciada por este, no así el resto del gas que está influenciado por la pared del tubo.

Por esto la pérdida de calor puede expresarse con la misma fórmula que para el caso con alto vacío, si las condiciones no son excepcionales.

El coeficiente de acomodación para energía resultante de la luz

Las primeras medidas de f' , aire en vidrio, dieron valores alrededor de 0,7.

Determinaciones más recientes han dado como resultado de la importancia que tienen determinados factores en la determinación del coeficiente.

Se ha medido, a partir de 10°C , el coeficiente y comprobado la importancia que tiene la temperatura en su determinación.

Se ha medido la relación con la temperatura y las

curvas de su variación muestran la importancia que tiene la duración del contacto entre las moléculas del gas y la pared, para la clasificación de los resultados.

Laguir ha supuesto que cuando cualquier molécula de gas alcanza una superficie sólida, es condensada y reevaporada seguidamente con una energía promedio igual a la de la superficie.

Sin embargo, como ya se ha dicho recientemente que también dependen de ciertas condiciones, como por ejemplo el tiempo de contacto, que puede variar de 10^{-13} seg. hasta un tiempo un poco mayor.

El tiempo de contacto disminuye marcadamente con el incremento de temperatura, así, una molécula, que es absorbida por una superficie a baja temperatura y lentamente se evapora puede, a alta temperatura, separarse de dicha superficie en un tiempo de 10^{13} seg.

La acomodación, para energía, conviene distinguirla en la correspondiente a la de translación (y probable de rotación), y el otro caso.

La acomodación para energía de translación puede estudiarse mejor en gases monoatómicos, los que no poseen otra energía. Si el átomo permanece en la superficie un tiempo apreciablemente largo mayor que el tiempo de colisión, él es realmente absorbido y se reevaporará con la energía correspondiente a la temperatura superficial, $f' = 1$, por ejemplo: el mercurio sobre platino presenta

este fenómeno a baja temperatura.

Para los gases que no son apreciablemente absorbidos, el resultado de la mecánica elemental (clásica y cuántica) es que si una partícula liviana golpea a otra pesada, transferirá una pequeña parte de su energía. El mejor cambio se producirá cuando las moléculas pesadas de la pared (o del alambre) y del gas son aproximadamente iguales. Robert descubrió que el coeficiente de acomodación para algunos gases se halla fuertemente afectado por la presencia de una película monomolecular de gas absorbido en la superficie del alambre. Por ejemplo, el coeficiente de acomodación para el helio y tungsteno, a temperatura ambiente, es igual a 0,19 pero después de poner en incandescencia el alambre, rápidamente a 2000 °C, el valor se reduce a 0,057 y vuelve lentamente después al valor de la fórmula, probablemente debido a adsorción química de trazas de hidrógeno. El neón tiene, en un alambre de tungsteno puro un coeficiente de acomodación de 0,06; con un film de hidrógeno absorbido, dicho valor se eleva a 0,16 y con uno de oxígeno a 0,36. Esto demuestra que un film de gas absorbido incrementa el coeficiente de acomodación. En este caso, la interpretación según el mismo autor, es que el átomo del gas choca directamente con las moléculas livianas del film de gas, en lugar de hacerlo con los átomos pesados de tungsteno.

El coeficiente de acomodación generalmente aumenta

con la temperatura. Roberts de parafina sobre tungsteno
0,025 a 79°K , 0,037 a 295°K .

Es probable que estos valores , apesar de ser bajos
resultan también elevados por que la superficie del
alambre fuera probablemente rugosa , especialmente des-
pues de haber sido calentada y por este motivo el valor
obtenido es mayor del que debía encontrarse.

Lennar y Jones y sus colaboradores han estudiado y
aplicado una teoría cuantitativa basada en la mecánica
cuántica y en la energía de interacción entre las parti-
culas de las paredes y las moléculas que se dirigen a
ellas . Según dicha teoría la energía potencial ϵ depen-
de sólo de la distancia z entre la molécula de gas y la
partícula de la pared. (z es normal a la pared).

La partícula de la pared vibra y esta vibración pro-
porciona la energía que se transfiere a la molécula de
gas . La amplitud de la vibración es muy pequeña y la e-
nergía puede expresarse por una serie de Taylor en fun-
ción de z_1 . Si llamamos z_2 a la distancia instantánea en-
tre la molécula de gas y la posición de equilibrio de
la molécula de la pared tenemos: que z es igual a $z-z_1-z_2$

$$\epsilon(z) = \epsilon(z_2) + \left(\frac{d\epsilon}{dz} \right)_{z_2} z_1 + \dots$$

El término $\epsilon(z_2)$ no contiene la vibración y se es
directamente afectado con la energía transferida entre
las moléculas del gas a la distancia z_2 y las de la pa-

red pero no así el segundo término que está afectado.

Para nuestro cálculo podemos suponer exactamente, para el mejor tratamiento de la transferencia de calor o energía, la transformación de energía cinética a la de vibración de la pared es el caso inverso al considerado.

Ahora se tiene la siguiente situación sobre un lado tenemos el cristal atravesado por ondas longitudinales y transversales de la mayor variedad de longitudes de onda y dirección.

En la otra parte, tenemos las moléculas del gas que van desde una gran distancia y con una velocidad dada, hacia la pared. Cuando llegan cerca de pared ganan una aceleración positiva o negativa (principalmente definida por $\frac{d^2x}{dt^2}$) comparada con el segundo término en \mathcal{E} , es mucho mayor).

La partícula rebota y se aparta con otra velocidad constante. Durante su acercamiento a la pared, las partículas tienen una interacción con las vibraciones de la misma con una energía $E_1 \left(\frac{d^2x}{dt^2} \right)_{t_1}^{t_2}$. ¿Qué energía han perdido en la pared? En la forma planteada el problema es de la misma forma matemática que el del cálculo de la cantidad de radiación de una carga acelerada, por interacción $\frac{d^2x}{dt^2}$ que se existe en el átomo, el cristal se comporta como el átomo.

El problema se resuelve por cálculos de probabilidades considerando que la molécula contiene energía descripta

per una onda de función determinada por E , envía un quantum en una onda acústica particular al cristal. La integración de todas las ondas posibles que pueda aceptar un quantum de acuerdo a la distribución de velocidades de Maxwell, nos da el total de energía.

Se ha estudiado también el efecto de acomodación para la energía de rotación con hidrógeno.

Conductividad térmica de mezclas de gases

Uno de los más importantes usos de la conductividad térmica de los gases, medida con aparatos de laboratorio, ha sido el del análisis de mezclas de gases especiales, particularmente aquellos en los cuales los componentes tienen el mismo ancho molecular y la misma fuerza molecular el mismo camino libre y la misma masa.

El hidrógeno se encuentra en dos clases de moléculas para-hidrógeno y orto-hidrógeno, las cuales se diferencian por el spin nuclear y estado rotacional, y los gases que fácilmente no pasan de uno a otro estado. Como los diferentes estados rotacionales tienen distintas capacidades caloríficas una mezcla conteniendo los dos componentes y siendo la fracción molar x del gas (1) la conductividad es proporcional a :

$$(2,5 \times \frac{3}{2} R + Cr^1) + (2,5 \times \frac{3}{2} R + Cr^2)(1 - x)$$

El aparato se normaliza con una mezcla conocida.

Se observa que hay una desviación de la aditividad de la conductividad térmica en mezclas de gases cuando

hay diferencias en las fuerzas atractivas o en las masas de las moléculas de los componentes. La simple teoría cinética da para una mezcla de gases de conductividades K_1 y K_2 y con presiones parciales P_1 y P_2

$$K = \frac{K_1}{1 + A (P_2/P_1)} + \frac{K_2}{1 + B (P_1/P_2)} \quad (1)$$

$$A = \frac{1}{4} \sqrt{ \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \right) \left(1 + \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2 }$$

$$B = n A / n_1$$

donde n_1 y n_2 son las masas de las moléculas y η_1 y η_2 las viscosidades. Weber encontró que los valores experimentales de A y B varían algo con los teóricos, según la proporción de la mezcla.

Ishikawa y Jagi encontraron un rápido incremento de la conductividad térmica en mezclas de CO y CO₂, en comparación con la de los gases separadamente, alcanzando un valor máximo.

Para los propósitos prácticos la simple fórmula empírica tiene un valor suficiente de aproximación.

$$K = K_1 \left(\frac{n_1}{n} \right)^2 + K_{12} \left(\frac{n_1 n_2}{n^2} \right) + K_2 \left(\frac{n_2}{n} \right)^2$$

donde K_1 y K_2 son las conductividades de los gases componentes, K_{12} una constante empírica, n_1/n y n_2/n son las concentraciones en fracciones molares o volúmenes.

Algunas veces la mezcla puede gobernarse aplicando:

$$K = K_1 (n_1/n) + K_2 (n_2/n)$$

Esta fórmula, en general, dá resultados de relativa precisión y puede usarse cuando no se requiere gran exactitud.

Métodos para determinar conductividad térmica de gases

Hay, fundamentalmente, tres métodos de medida de la conducción del calor en gases; el primero determina el tiempo de enfriamiento de un sistema caliente sumergido en el gas. Este es el método más antiguo (Newton), pero ha sido usado de nuevo recientemente, -

El segundo método consiste en determinar la conducción de calor del gas que está contenido entre dos grandes platos metálicos horizontales. El calor se suministra continuamente y la lectura se hace cuando se alcanza un estado estacionario.

El calor fluye del plato superior al inferior; el superior posee un arrollamiento de calefacción y el inferior se enfría y mantiene a una temperatura constante. Se completa el dispositivo con otro plato superior para mantener constante la temperatura. El calor fluye del plato superior al inferior y se determina la cantidad de energía transmitida por la energía eléctrica suministrada.

La lectura de las temperaturas se hace con pares termoelectrónicos colocados en distintos lugares de las placas

de cobre.

Como hay conducción de calor por radiación se debe hacer una corrección que, alcanza en ciertos casos al 5 % .

Este método es el llamado de Heraeus y Laby, tiene muchas ventajas y da un grado elevado de exactitud, debido a que no se produce convección y, por lo tanto, no necesita correcciones pero sí de un aparato sumamente complicado y de muy delicada construcción.

El tercer método, debido a Schleiernacher y mejorado significativamente por Eucken, es el más popular. El aparato consiste en un tubo cilíndrico de vidrio o mejor de metal, que se mantiene a temperatura constante. Un alambre metálico, calentado eléctricamente, penetra por los extremos del tubo. Se mide la resistencia del alambre y la corriente que circula por el mismo. La cantidad de calor desarrollado por el efecto Joule al paso de la corriente por el alambre, se conoce midiendo su resistencia. El calor desarrollado por segundo es conocido, y dicho calor es conducido por el gas hacia la pared del aparato, en una proporción que depende del factor de conducción térmica del gas y de la diferencia de temperatura entre el alambre y el tubo. Ese factor de conducción depende de la naturaleza del gas .

En este método es necesario hacer una corrección para compensar la pérdida de calor a través de los terminales y

de la pérdida por radiación; esta última se conoce por experiencias al vacío y la primera puede ser determinada con un tubo similar pero de longitud diferente.

Un factor que debe tenerse en cuenta es el producido por la convección, la cual está ausente a bajas presiones pero es notable a presiones moderadas. Puede evitarse este trabajando con tubos angostos o haciendo lecturas con el tubo en distintas posiciones.

Comparando las ventajas e inconvenientes de los métodos considerados, vemos que, de los tres expuestos para medir conductividades térmicas, el primero, es ya, es exacto requiriendo las medidas de temperaturas mucha precisión a fin de obtener datos comparativos y por este motivo ha dejado de ser usado aunque últimamente se ha procurado de nuevo su utilización. El segundo método es muy preciso pero requiere el uso de aparatos complicados y condiciones de trabajo muy controladas para obtener datos exactos, adaptándose para determinaciones de laboratorio. El tercer método que según Ranken es el más conveniente por su simplicidad y exactitud, emplea aparatos sencillos para las determinaciones.

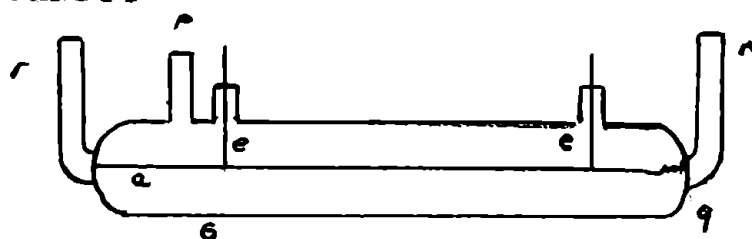
Siendo este el método más recomendable para nuestras necesidades lo adoptaremos para nuestras medidas, comenzando por estudiar su fundamento y teoría.

El método de Schläpfermacher, o del alambre caliente, fue dado en un principio por Andrews y usado para determinar la conductividad térmica por Zetzlitz.

Medida del alambre caliente

El aparato usado, representado esquemáticamente en la figura, consta de un tubo de vidrio que contiene al alambre de platino unido a los extremos por un resorte y calentado eléctricamente.

El alambre se ajusta al tubo de manera que quede en forma esférica y sólidamente colocado de manera de evitar oscilaciones o movimientos de los contactos y de la posición en que se encuentran. Los contactos pueden hacerse con mercurio.



El alambre fino de platino se usa, comúnmente, para medir su resistencia, a un circuito para tal fin.

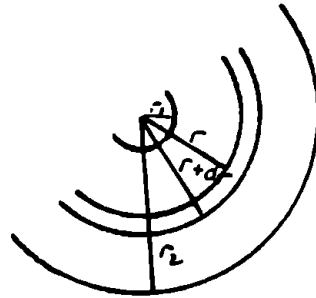
El gas se admite por g . Pede el tubo está sumergido en un baño de agua, generalmente, mantenido a temperatura constante. El alambre está circundado por el cilindro coaxial que contiene el gas y se calienta con una corriente eléctrica. Se alcanza un estado estacionario debido al calor que se pierde por conducción, convección y radiación.

Esta última como ya dijimos puede determinarse con el aparato al vacío.

Se toma en cuenta el calor que fluye entre los cilindros concéntricos, el fenómeno que se produce es el siguiente: sea llamemos r_1 y r_2 al radio del alambre y al del cilindro, respectivamente, y l la longitud de los mismos.

Un corte perpendicular al alambre estaría indicado en la figura.

Considerando el pasaje de gas a través de los elementos limitados por cilindros de radio r y $r + dr$, las temperaturas en r y en $r + dr$ serán T y $T + dT$ respectivamente;



el área será $2\pi r l$ y el gradiente de temperatura $\frac{dT}{dr}$.

Llamaremos Q al calor que fluye en la unidad de tiempo y que está dado por la fórmula

$$Q = -K 2\pi r l \frac{dT}{dr}$$

K es la conductividad térmica como ya vimos. Por lo tanto:

$$dT = -\frac{Q}{2\pi l K} \frac{dr}{r}$$

Integrando y recordando que Q es independiente de r puesto que no hay pérdida de calor por las partes terminales del cilindro obtenemos

$$T = -\frac{Q}{2\pi l K} \ln r + A$$

Donde A es una constante de integración. Si T_1 es

la temperatura del límite interior cuando $r=r_1$ y T_1 es la temperatura límite exterior cuando $r=r_2$ se tiene

$$T_1 = - \frac{Q}{2 \pi l K} \lg r_1 + A$$

$$T_2 = - \frac{Q}{2 \pi l K} \lg r_2 + A$$

Si eliminamos A , se tiene:

$$K = \frac{1}{2 \pi l} \frac{Q}{(T_1 - T_2)} \lg \frac{r_2}{r_1}$$

La temperatura del alambre puede entonces ser determinada por su resistencia y el pasaje de calor de la energía que se le suministra a él. El calor es producido por efecto Joule y está dado, por segundo: $q = I^2 R$

Mickins usó para el calor transportado la ecuación

$$Q = 2 \pi K l (T_1 - T_2) \ln \frac{r_1}{r_2} + \frac{K}{p}$$

donde K/p es la corrección para el coeficiente de conducción y la discontinuidad de temperatura en las paredes del alambre.

Este último efecto, Martin lo ha eliminado usando un alambre grueso junto con otros aislantes que hacen la corrección innecesaria. Con el alambre grueso además, se puede tener un conocimiento de las pérdidas por los extremos.

Los resultados obtenidos están en concordancia con los del método del plato de cobre que es muy exacto.

En una modificación del método anterior se ha utilizado un par de alambres gruesos de níquel, colocados en un par de tubos similares metálicos.

Tranta y Mandel han modificado el aparato de Schleichermacher por que consideraron que los resultados eran insatisfactorios, ellos encontraron una forma (aparato en block) con la que se obtiene resultados con la que se obtienen resultados con aproximación de 0,1 %.

Otra de las causas de error es que, en determinadas circunstancias, especialmente a baja presión, el gradiente de temperaturas a lo largo del alambre calentado eléctricamente puede volverse repentinamente inestable y, en algunas partes, puede llegar a tener una temperatura del rojo. Además y especialmente cuando el gas que lo rodea es hidrógeno a baja presión el alambre puede poseer, en diferentes partes del mismo, temperaturas distintas.

Este efecto no se observa en el vacío o en otros gases pero en el caso del hidrógeno el fenómeno se hace fácilmente observable.

CAPITULO III

PARTE PRÁCTICA

Cálculo para la construcción del dispositivo de medida

Para calcular y construir el aparato de medida tendremos que tener en cuenta distintos factores.

Podemos dividir el estudio en varios pasos:

- a) dispositivo de medida, es decir aquel en que se encuentra encerrado el gas que va a ser ensayado,
 - b) fuente de corriente utilizada,
 - c) aparato para las mediciones eléctricas,
 - d) regulación de la temperatura exterior del gas y termostatación del mismo,
 - e) manera de introducir el gas y forma de hacer las mediciones conocidas, para la calibración del aparato.
- a) Los dispositivos de medida usados en las determinaciones de laboratorio han sido de forma en general muy semejantes, por lo menos en las características estructurales, las similitudes en cuanto a distinciones no las conocemos.

Consisten generalmente en dos tubos cilíndricos concéntricos que contienen, el interior, el gas en ensayo, y el exterior que hace las veces de cámara refrigerante para mantener la temperatura del gas constante.

Este dispositivo puede construirse en vidrio o metal, siendo este último más conveniente para fines industriales.

por su mayor seguridad, pues se evitan las roturas y, además, por que poseen mayor conductividad que el vidrio pudiendo realizarse las lecturas más rápidamente ya que el gas tarda menos en tomar la temperatura del recinto.

Tiene el inconveniente que, en ciertos casos, no es aplicable, cuando el gas es corrosivo. En nuestro caso, como es con fines experimentales, es más sencilla su construcción y, además, no se corre el riesgo de introducir la variable de la corrosión, pues usaremos tricloroetileno, gas que en ciertas condiciones puede, especialmente en presencia de platino caliente descomponerse dando ácido clorhídrico, corrosivo; hemos creído conveniente utilizar en la construcción vidrio Pyrex material que por sus características es estable y resistente.

Con respecto a la forma y dimensiones estas han tenido que ser regidas por las características del alambre de platino que pudimos obtener en plaza, porque, como dijimos, nos hemos propuesto que todos los materiales sean nacionales. Según datos que hemos obtenido los aparatos construidos en el extranjero utilizan un alambre de un diámetro menor, unas centésimas de milímetro de espesor, que permite reducir las dimensiones del aparato y, como se evitan con estos los fenómenos laterales, puede colocarse en un armazón de hierro que hace completamente estático todo el dispositivo.

En nuestro país el alambre de menor diámetro obtenible

es de 0,1 mm. Para compensar esta diferencia tratamos que la longitud fuera la mayor posible para que al aumentar la resistencia, permita realizar lecturas con más exactitud.

La longitud del alambre está limitada también, porque debe tener en todos los puntos la misma temperatura.

La mejor relación entre diámetro y longitud se halla experimentalmente. También depende del gas utilizado, como ya vimos en el caso del hidrógeno. Los "catharómetros" así llaman los americanos a estos aparatos, poseen un hilo de 1,5 cm de longitud y un diámetro de 0,01 mm.

Como primera aproximación guardaremos esta relación donde por lo tanto una longitud al hilo, de 15 cm, puesto que como dijimos el diámetro es 0,1 mm.

Pero esta se tendrá que variar si la sensibilidad del aparato de lectura no nos permite apreciar variaciones con esta resistencia.

Otra de las propiedades del platino que debemos tener en cuenta es la histéresis, del mismo; que hace que a medida que se efectúan las determinaciones, varía su longitud, cambiando de posición y de tensión. Como consecuencia los datos no resultan parejos, ni concordantes. Para obviar este inconveniente se colocó en uno de los extremos del mismo un resorte que mantiene en tensión al hilo. Este se construyó en bronce y se soldó al hilo de platino con plata.

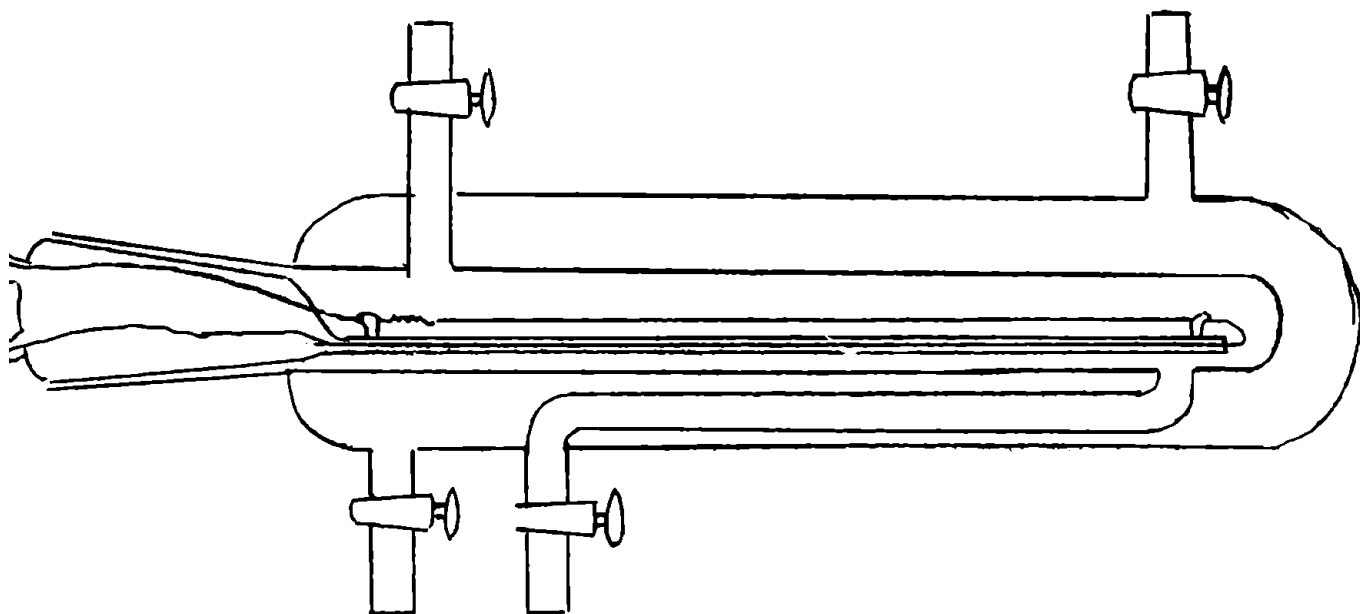
Las conexiones entre el aparato de medida que tiene el alambre de platino y el empleado para medir las resistencias se hacen de cobre de 1 mm de espesor, para que la resistencia sea mínima y no se produzcan efectos Joule al circular la corriente. Los contactos fueron soldados con plata y el que conecta con el puente de Wheatstone, como no se puede soldar pues este tenía previsto de dos terminales, se hizo con mercurio.

Con respecto al tubo interior, es decir el que contendrá el gas en ensayo, lo ideal es hacer que su diámetro sea lo más pequeño posible para evitar el efecto de convección, pero por inconvenientes de construcción éste queda limitado, pues debe tenerse en cuenta que el alambre debe quedar en el centro del tubo y el soporte que lo mantiene en su posición no debe tocar las paredes del mismo.

El dispositivo lo hemos construido desarmable para poder subsanar cualquier imperfección o corregir cualquier defecto de construcción e variar algunas características en cualquier momento. Por estos motivos adoptamos la forma que se indica en el esquema.

Finalmente diremos que la forma dada al tubo 1, para introducir el gas al aparato, tiene sus motivos. No quisimos que el tubo-entrada de gas llevara directamente al receptáculo de medida, sino que previamente el gas hiciera un recorrido a través de dicho tubo, para que,

estando las paredes del mismo bañadas por líquido refrigerante termostático previamente el gas, así en caso de trabajar en forma continua llegará al recinto de medida con la temperatura del ensayo.



Esquema del aparato

b) Fuente de energía eléctrica

La corriente eléctrica que podemos emplear puede ser de cualquier naturaleza u origen, siempre que su intensidad sea perfectamente constante durante la determinación.

La corriente eléctrica del servicio domiciliario, previa transformación de su voltaje, podría emplearse, pero en el caso que sea alterna tenemos que tener en cuenta el dispositivo de medida que en el caso de ser un puente de Wheatstone habrá que reemplazar el galvanómetro por un teléfono, perdiéndose así sensibilidad en las determinaciones. Además en el caso de utilizarlo actualmente en nuestro país se presenta el inconveniente de que el voltaje varía mucho, de un momento a otro del día no siendo conv

conveniente por estos motivos la utilización de este tipo de corriente eléctrica.

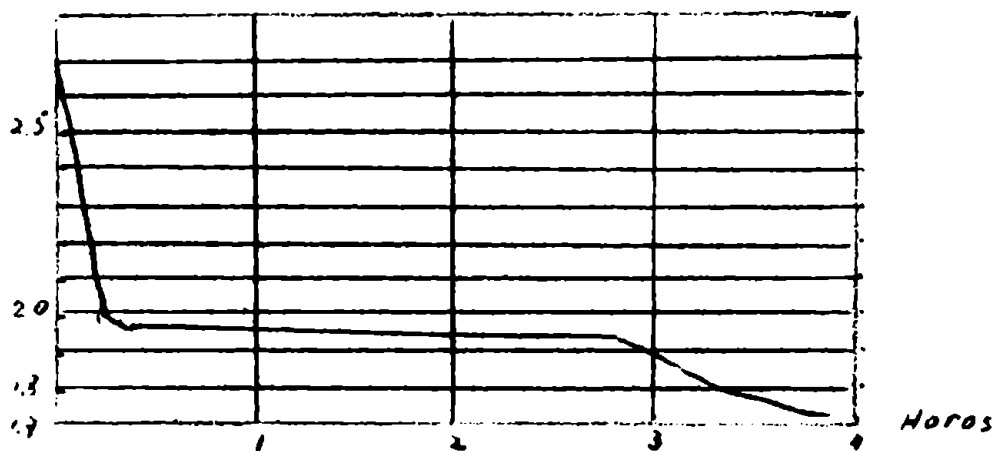
Otra fuente práctica de corriente sería la constituida por un motor y una dinamo. Como también se producen en este caso pequeñas variaciones de voltaje, puede regularse éste mediante dos lámparas eléctricas intercaladas en serie en el circuito, pues estas absorben las variaciones de intensidad manteniendo el potencial constante. Nosotros no adoptamos esta fuente por ser muy cara su instalación y no disponer de los medios necesarios, además, como la inversión de capital es grande resultaría en parte antieconómica para el caso de que este dispositivo fuera empleado industrialmente.

Si el aparato de medida fuera posible realizarlo portátil, la instalación de este tipo de fuente tampoco sería práctica.

Un acumulador de 6 voltios, constituido por tres elementos, es una fuente constante y práctica de corriente eléctrica.

La curva de descarga de un acumulador de plomo con ácido sulfúrico como electrolito es de la forma indicada en el esquema.

La observación de estas curvas muestran que durante dos horas de trabajo continuo tenemos un potencial de 1,97 a 2,00 voltios por elemento, constancia suficiente para muestras determinaciones.



Si bien esta fuente de energía hay que recargarla periódicamente y es incómoda en el caso de hacer portátil el dispositivo; para nuestro uso experimental, creemos que es la más conveniente y la adoptamos como la mejor.

A pesar de que no la hemos ensayado, como guía para futuras aplicaciones, diremos que tenemos conocimientos de la efectividad que poseen circuitos electrónicos, rectificador y regulador de voltaje, que utilizan la corriente de la línea domiciliaria facilitando las lecturas en cualquier lugar.

c) Aparato y circuito de medición

Las medidas que deben realizarse para determinar la conductividad térmica por el método del alambre caliente se reducen a dos: una, es la de la resistencia del alambre de platino y, otra, la de la intensidad de la corriente que circula por el mismo.

Según se desprende del estudio de la bibliografía sobre el tema, el método que han empleado todos los que

han empleado todos los que han trabajado en el mismo, para medir la resistencia, ha sido el que emplea el puente de Wheatstone, pues la exactitud de la medida con él obtenida es suficiente.

Ahora encararemos el estudio de las condiciones que deberá reunir, en cuanto a sensibilidad, límite de apreciación y demás características, para obtener determinada exactitud y precisión a medir.

Veremos en términos generales el orden de magnitud con que trabajaremos para obtener las condiciones óptimas y sin exigir demasiado a los aparatos.

La temperatura de hilo deberá ser tal que permita una máxima diferencia entre las lecturas correspondientes a los gases de diferente composición, pero estará limitada en nuestro caso, por que como hemos dicho el vapor de tricloroetileno puede descomponerse fácilmente a temperatura elevada en presencia de platino.

Con respecto a esto supusimos (lo confirmé luego la experiencia) que a unos 300 °C dicho producto no se descompone.

Cuando realizamos la experiencia se comprobó la ausencia de ácido clorhídrico libre con un indicador. Haciendo burbujear el gas en agua y tomado su pH con naranja de metilo.

Cálculo aproximado de la precisión requerida para el instrumento utilizado en las mediciones

La constante de conductividad de una mezcla de gases

varía con la proporción en que se encuentran éstos .

Las fórmulas que rigen estas variaciones como ya vimos son varias, según los autores, y de entre las cuales pueden extractarse principalmente dos.

Como el único fin que perseguimos es hallar el orden de magnitud con que trabajaremos emplearemos la más sencilla ,por ser más cómodas y satisfacer nuestros propósitos aunque los resultados sean aproximados.

Según Partington cuando no se requiere gran exactitud puede usarse la fórmula:

$$K = K_1 \left(\frac{n_1}{n} \right) + K_2 \left(\frac{n_2}{n} \right)$$

Donde K es la constante de conductividad térmica de la mezcla , K_1 y K_2 la de los gases que lo componen y n_1 , n_2 y n las fracciones molares de los gases y el número total de moléculas por centímetro cúbico, respectivamente.

Tomaremos como límite de nuestra apreciación aquella variación que se produce en la resistencia cuando la composición de la mezcla de gases varía en 1 % .-

Esta variación en la composición influirá de muy distinta manera según la proporción de los gases en la mezcla, pero como el dato que más nos interesa es el cercano al punto de saturación haremos los cálculos para las inmediaciones de dicho punto.

La concentración de una solución saturada de triolo-

$$K'' = 0,0000768 \left(\frac{0,08014}{0,08392} \right) + 0,0000154 \left(\frac{0,0138}{0,08392} \right)$$

$$K'' = 0,0000540$$

Ahora, procederemos a calcular la variación de la resistencia en función de la conductividad térmica considerando que la intensidad se mantiene constante. Esta suposición parece correcta, en principio, puesto que la variación de la intensidad no nos interesa como influye, pues sólo se trata de determinar el orden de la magnitud.

La constante de conductividad térmica, cuando estudiamos la teoría del método del alambre caliente, viene que está dada por la ecuación:

$$K = \frac{1}{2\pi l} \frac{Q}{(T_2 - T_1)} \text{ log. } \frac{R_2}{R_1} \quad (1)$$

El calor producido en la unidad de tiempo por una corriente de intensidad I que pasa a través de un conductor de resistencia R_t , está dada por $Q = I^2 R_t$ (2)

Además, la variación de la resistencia con la temperatura se rige por la siguiente ley

$$R_t = R_0 (1 + \alpha (T_2 - T_1)) \quad (3)$$

Si despejamos $(T_2 - T_1)$ de (1) y lo reemplazamos en (3)

$$(T_2 - T_1) = \frac{1}{2\pi l} \frac{Q}{K} \text{ log. } \frac{R_2}{R_1} \quad (3')$$

$$R_t = R_0 \left(1 + \alpha \left(\frac{1}{2\pi l} \frac{Q}{K} \text{ log. } \frac{R_2}{R_1} \right) \right)$$

$$R_t = R_0 + R_0 \alpha \frac{1}{2\pi l} \frac{Q}{K} \text{ log. } \frac{R_2}{R_1}$$

Reemplazando por su valor de (2) R_0 , puede expresarse:

$$R_1 = R_0 + R_0 \alpha \frac{1}{2\pi I} \frac{I^2 R_0}{K} \log. \frac{R_1}{R_0}$$

$$R_1 - R_0 \alpha \frac{1}{2\pi I} \frac{I^2 R_0}{K} \log. \frac{R_1}{R_0} = R_0$$

$$R_1 \left(1 - \alpha \frac{1}{2\pi I} \frac{I^2 R_0}{K} \log. \frac{R_1}{R_0} \right) = R_0$$

$$R_1 = \frac{R_0}{1 - \frac{R_0 \alpha}{2\pi I} \frac{I^2}{K} \log. \frac{R_1}{R_0}}$$

De modo que, conociendo K y dando distintos valores a I , podemos ver cual es la intensidad con la que más nos conviene trabajar (con la que R_1 sea mayor), y luego conocer la sensibilidad del instrumento necesario para los fines previstos.

Este es en definitiva el objeto de nuestros cálculos, pues conocida la sensibilidad requerida, elegiremos el aparato que se adapte a nuestras necesidades.

En el caso de poseer un instrumento de una determinada sensibilidad, podremos, siguiendo el camino inverso, saber qué variación, en la concentración de la muestra, estaremos en condiciones de detectar.

Siguiendo la deducción anterior, procederemos a establecer el sistema de unidades, hacerlas homogéneas o introducir los factores de corrección correspondientes.

$$R_0 = \frac{R_0 \Omega}{1 - \frac{R_0 \Omega \alpha (\cdot \cdot \cdot)^2}{2 \pi l \text{ cm}} \log \frac{R_2}{R_1} \frac{l^2 \Delta^2}{K \frac{221 \text{ cm}}{\text{seg cm}^{2.5}}}} \quad (5)$$

En las unidades de la constante de conductividad podemos reemplazar las calorías por su equivalente expresado en Joules. Así tenemos que:

4,19 Joules = 1 caloría, y si dividimos por seg.

$$\frac{4,19 \text{ Joules}}{\text{seg.}} = \frac{1 \text{ cal.}}{\text{seg.}}$$

Pero como 1 Joule = $A^2 \text{ seg. } \Omega$

$$\frac{4,19 A^2 \Omega \text{ seg.}}{\text{seg.}} = \frac{1 \text{ cal.}}{\text{seg.}}$$

Reemplazando en (5) tenemos que

$$R_0 = \frac{R_0 \Omega}{1 - \frac{R_0 \Omega \frac{l^2 \Delta^2}{2 \pi l \text{ cm}} \log \frac{R_2}{R_1}}{K \frac{221 \text{ cm}}{4,19 \frac{A^2 \Omega \text{ seg.}}{\text{seg.}} \text{ cm}^{2.5}}}}$$

que es una ecuación homogénea en sus unidades.

Aplicando esta fórmula, y sabiendo por el cálculo correspondiente que $K' = 0,0000344$ y $K'' = 0,0000940$ varían como varía R_0 con l .

Calcularemos primero el valor de R_0 para el alambre de platino de 0,12 mm de diámetro y 15 cm de largo.

$$R_0 = R \frac{l}{S}$$

R = resistencia específica del platino

$$R = 10 \times 10^{-6} \Omega \text{ en } a = 25^\circ \text{C}$$

$$R_0 = 10 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ en } \frac{1.5 \text{ cm}}{1,1420,009^2}$$

$$R_0 = 10 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ en } \frac{1.5 \text{ cm}}{0,0000785 \text{ cm}^2}$$

$$R_0 = 191 \Omega$$

Llamaremos:

R_1' = resistencia del hilo cuando la calamina está saturada.

R_1'' = resistencia del hilo cuando la calamina está 1/3 menos concentrada que cuando está saturada (tricloroetileno-aire)

$$R_1' = \frac{191 \Omega}{1 - \frac{0,219 \cdot 1,91 \cdot 0,0016}{2,3,14,19} \log \frac{2,73}{0,609} \frac{I^2}{0,0000944}}$$

$$R_1'' = \frac{1,91}{1 - 0,2298 I^2}$$

$$R_1' = \frac{1,91 \Omega}{1 - \frac{0,219 \cdot 1,91 \cdot 0,0016}{2,3,14,19} \log \frac{2,73}{0,609} \frac{I^2}{0,0000944}}$$

$$R_1'' = \frac{1,91}{1 - 0,2220 I^2}$$

En el cuadro siguiente ordenamos los valores hallados dando en las fórmulas precedentes distintas magnitudes a I.

I Amp.	I ²	Rt (ohms)		Et
		Papa R ₁	Papa R ₂	
0,1	0,01	1,914	1,914	0,000
0,2	0,04	1,927	1,926	0,001
0,3	0,09	1,930	1,946	0,003
0,5	0,25	2,026	2,011	0,013
1,0	1,00	2,145	2,455	0,110

De la observación del cuadro se desprende fácilmente que a medida que se aumenta la intensidad se aumenta la sensibilidad de la determinación, pero tenemos que tener en cuenta que la intensidad que puede soportar un puente de Wheatstone es limitada.

Los puentes comunes tienen una sensibilidad de 0,005 ohms aproximadamente, por lo tanto trabajando con 0,5 A tenemos un margen para efectuar nuestras apreciaciones, pero estos puentes no pueden soportar un superaje tan elevado. Como ensayo comenzaremos por trabajar a una intensidad más baja sacrificando la sensibilidad.

Luego haremos algunas modificaciones al aparato que consideramos más lógico, para seguir un orden cronológico, explicarlo en la parte que se refiere a las determinaciones de conductividad, -

Con respecto a la temperatura del hilo, calcularemos para tener una noción de la misma, con la fórmula (3') reemplazando los valores encontrados.

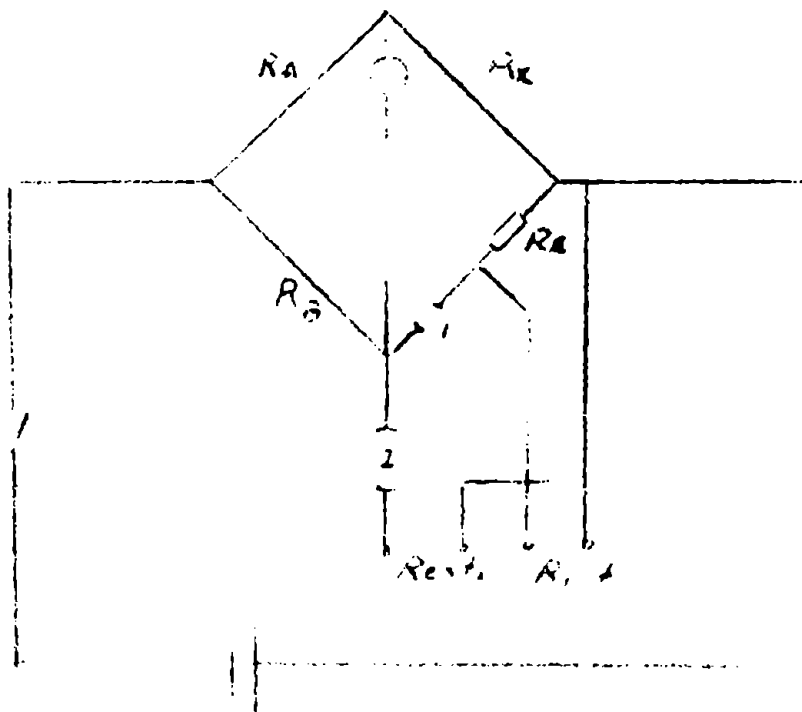
$$(T_2 - T_1) = \frac{1}{2.3,14.15} \frac{0.5^2 \cdot 2.026}{0,0000940} 0,239 \log. \frac{2.75}{0,005}$$

$$(T_2 - T_1) = 152 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \text{para } T_1 = 25^\circ\text{C} \quad T_2 = 177 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Volviendo al aparato de medida, podemos utilizar uno que nos proporcione seguridad en la lectura de 0,005 .

Nosotros para nuestras determinaciones emplearemos un puente cuya sensibilidad es de 0,001 Ohm pero como debemos trabajar en condiciones que no son las óptimas y la intensidad es mayor, no obtendremos la que indica el aparato, pero como tenemos un margen suficiente que no se excederá.

Un esquema del circuito del puente empleado es el de la figura.



d) Regulación de la temperatura

La regulación de la temperatura se hace con un termostato eléctrico de laboratorio, con circulación producida por una turbina y control de la temperatura con un termómetro a mercurio.

El mantenimiento de la temperatura constante es de suma importancia por dos motivos: primero, por que la temperatura exterior entra en la fórmula para el cálculo de la conductividad y segundo, por que de ésta depende la temperatura del gas.

e) Otro de los aspectos que tenemos que resolver para efectuar las medidas es la manera de introducir el gas en el aparato en que se realizan las determinaciones.

Debemos considerar dos aspectos principalmente, uno, el de introducir una mezcla de gas que se halle en un ambiente determinado y el de introducir una mezcla conocida e aire puro para la calibración del aparato.

1) para llenar el aparato con una mezcla de gas procedemos haciendo el vacío con una buena bomba de vacío y luego se llena el dispositivo con gas del ambiente en que se va a tomar la muestra.

También se puede, lavar el dispositivo con el gas a ensayar haciéndolo circular con una sople de gas.

2) para llenar el aparato con aire puro se hace circular éste, haciéndolo pasar previamente por carbón activado a fin de secarlo y extraer todo otro gas disuelto,

La circulación se puede hacer con la bomba o con una sople de goma como en el caso anterior .

En el caso de llenarlo con aire saturado con tricloroetileno, gas utilizado en nuestras experiencias, se procede a hacer el vacío del recinto. Luego se conecta con otro recinto que contiene el aire saturado y que a su vez está en comunicación con un recipiente con tricloroetileno líquido, además tiene un manómetro diferencial con el mismo líquido (tricloroetileno). Regulando la aperturas de las llaves se puede llenar con gas el aparato de medida al cual se le ha hecho el vacío, y medida que se va llenando de gas saturado el tricloroetileno líquido va desplazando a dicho gas del recipiente que lo contiene hacia el aparato de medida. Se utiliza el manómetro diferencial para que la presión se mantenga constante y no se produzcan variaciones de la composición resultante de la modificación de aquella variable (ver fotografía)

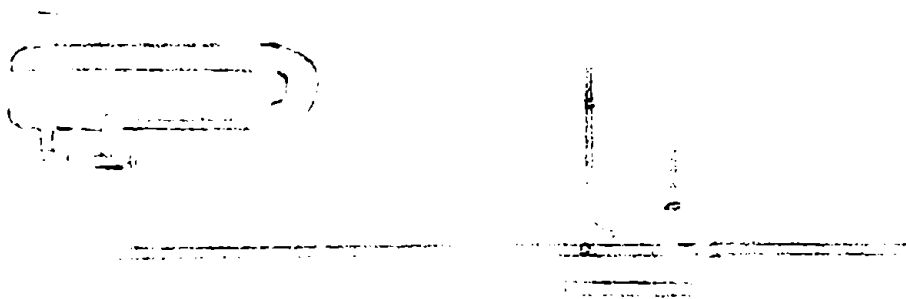
Las mezclas de gases, de concentraciones menores que la de saturación, se hacen en el mismo aparato de medida.

Para obtener la curva de variación de la conductividad en función de la concentración utilizamos soluciones preparadas en forma de NaCl que cualquiera de ellas tiene la mitad de la concentración de la precedente, habiendo partido de una solución saturada.

Procedemos así:

Se une el aparato de medida a un manómetro diferencial a mercurio y éste a una bomba de vacío, cuidando que las conexiones tengan el mismo volumen que el del aparato donde se hacen las mediciones. Se comprueba haciendo el vacío en las conexiones y luego cuando se pone en comunicación con el recinto de medida la depresión se reduce a la mitad.

Para obtener las mezclas se llena el aparato con una solución original. Se hace el vacío de las conexiones, estando las llaves 1 y 2 cerradas. Se para la bomba. Se abre la llave 1 que comunica con el aparato de medida, se cierra a continuación la llave 1 y se abre la 2 para que penetre aire e iguale las presiones nuevamente. Todas las mezclas se ensayan a presión atmosférica.



Determinación de la concentración de las soluciones de aire tricloroetileno.

Es necesario antes de comenzar a realizar las medidas de la concentración de mezclas, por el método del alambre caliente, conocer la composición de las mismas.

En nuestro caso, como hemos dicho, procederemos a medir primero soluciones saturadas y luego diluciones a media saturación, al cuarto, octavo, etc. Será necesario entonces conocer la concentración de la solución original o saturada y luego deducir la de las otras.

Los métodos para determinar la concentración de mezclas de gases se basan, en general, en la aplicación de una reacción química en que uno de los componentes es fijado y luego por la medida de la diferencia del volumen o variación de peso se conoce la cantidad de gas que ha reaccionado.

En el caso que la mezcla sea binaria y uno de los componentes, aire, pensemos estudiar un método que sea general, es decir aplicable a cualquier mezcla. Este método debe utilizar un reactivo que actúe de la misma manera con vapores a diferentes concentraciones, y consiste en hacer absorber el gas o vapor con carbón activado, propiedad que se utiliza también con fines industriales y que trataremos de adaptarla a su aplicación con fines analíticos..

consiste en hacer circular la mezcla a determinar, a través del carbón activado, colocado en recipientes tarados que por diferencia de peso nos dá el vapor absorbido. Se mide también el gas que ha circulado.

Primeramente ,para saber que cantidad de carbón debíamos usar para la absorción, procedimos a determinar que peso máximo adquiere el carbón activado. cuando se lo ha colocado en un ambiente del gas o vapor considerado.

Para esto, en una campana hermética se colocó un vaso con tricloroetileno líquido y un cristizador tarado con 5 gramos de carbón. Se dejó 24 horas ,al final de las cuales se pesó nuevamente el cristizador con el vapor absorbido por el carbón, Experimentó un aumento de peso de 0,85 gr. equivalente a 11 %. Dejado otras 48 horas aumentó el porcentaje a 12 %. Pensamos que sería esta la máxima absorción pero al secar previamente el carbón y someterlo al mismo ensayo se determinó un absorción de 20 % a las 48 horas (atribuible al secado del carbón), pero al dejar cuatro o cinco días se observó que la absorción llegó 266 % ,habiéndose producido una verdadera destilación del recipiente con tricloroetileno al carbón.

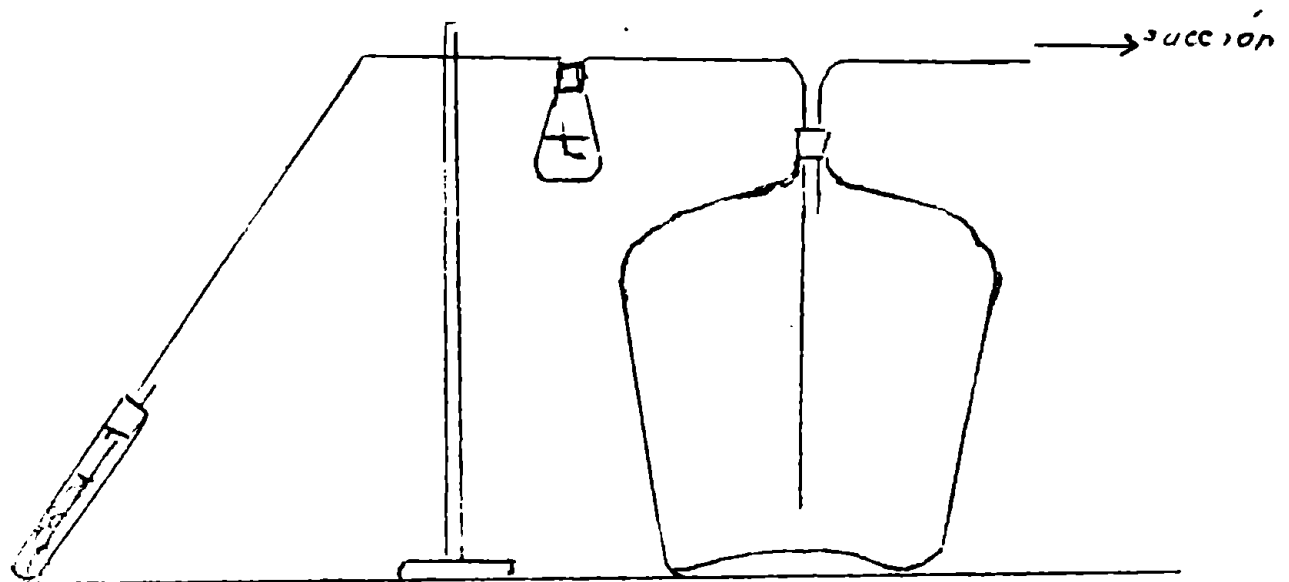
Este ensayo si bien nos dió un índice de la gran absorción del carbón activado no nos proporcionó un dato semejante al que obtendremos cuando realicemos la absorción del vapor contenido en el aire puesto que en un caso la determinación es estática y en el otro es dinámica,

y, como hemos comprobado que la absorción varía con el tiempo tendremos que proceder de otra manera.

Una sería colocando un control al final del tren de absorción y hacer variar, o bien, la velocidad del gas, o, la cantidad de carbón activado, hasta que el peso del mismo permanezca constante.

Además tendremos que tener en cuenta el estado de secado del carbón, porque como hemos observado, en el mismo tiempo, la absorción es mayor cuando está seco. El secado del carbón se realiza en una estufa de laboratorio a 100°C durante una hora.

Para la obtención de la solución saturada comenzamos por preparar un volumen grande, 10 litros para que la pesada fuera mayor y por lo tanto más exacta. Esta solución se preparó en una damajuana de vidrio de esa capacidad. El gas saturado lo obtuvimos haciendo burbujear aire a través de dos burbujeadores, según indica la figura.



Para originar la corriente de gas se hace un ligero vacío y se mantiene una o dos horas la corriente para lavar completamente el aire limpio que contenía la damajuana.

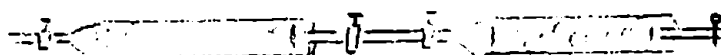
Con esto se presenta el inconveniente que se obtiene una solución saturada a una presión menor que la ambiente.

Para evitarlo, al terminar el proceso se hace circular el aire con presión empujándolo mediante una bomba. Pudo haberse efectuado la saturación del aire con tricloroetileno empleando el aire a presión como se hizo al final del proceso precedente, pero no se llevó a cabo de esta manera porque la bomba trabaja un tiempo muy largo y se recalienta mucho.

En ambos casos la corriente de gas está indicada por el burbujeo del aire en el tricloroetileno.

Obtenida la solución gaseosa saturada procedimos a determinar el contenido de tricloroetileno disuelto en ella. Para lo cual se conectó la damajuana, conteniendo el gas, con dos absorbedores colocados en serie con 25 gr. de carbón activado cada uno. El gas contenido en el recipiente se desplaza por medio de la depresión producida por una simple trompa de agua,-

El vapor absorbido se conoce por la diferencia de peso antes y después de la determinación.



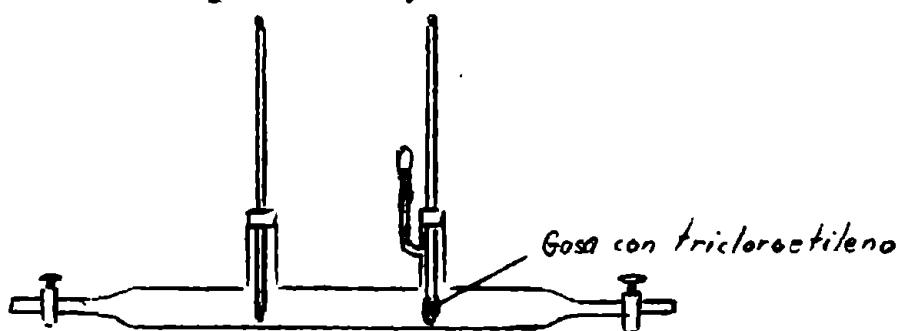
Esquema de los absorbedores

Los datos obtenidos no fueron parejos y se puede observar que si el proceso de saturación se hace más lentamente el resultado demuestra que la cantidad de vapor disuelto es mayor.

Pensamos que podía deberse a la mala saturación del gas o a un lavado deficiente del aire que contiene originariamente el recipiente.

En cualquiera de los dos casos se debía a que el gas no está saturado. Para comprobarlo se pensó aplicar el principio del dispositivo de bulbo húmedo utilizado para determinar la humedad relativa del aire, pero en este caso en vez de agua colocamos tricloroetileno en el bulbo del termómetro que debe permanecer húmedo.

Un esquema del dispositivo, construido en vidrio sería:



Para mantener la humedad de la gasa se colocó en un tubo lateral un cuentagotas que, al oprimirlo permitía deslizarse gotas de tricloroetileno líquido que llegan a la gasa. Una temperatura igual en los dos tubos, cuando circula gas, indica que la solución está saturada; en caso contrario la diferencia depende de la velocidad del gas,

el

y de la falta de saturación. Manteniendo constante el caudal tenemos una indicación de la concentración de la solución solamente.

En nuestro caso, pudo comprobarse, coincidiendo con nuestra suposición, que la solución no estaba saturada pues se producían diferencias de temperaturas.

Ahora el problema está en obtener la solución saturada. Debido a que el aparato tenía pérdidas se pensó que al entrar aire puro (ya que se trabajaba con depresión) la solución se diluiría, además, al mismo tiempo evapora el tricloroetileno de la gasa; y por esto trabajamos empujando el aire con presión; con esto se evitan los dos inconvenientes apuntados, pero no obstante la solución permanecía sin saturar.

Quedaba la posibilidad que el defecto de saturación se debiera a que el aire puro no se lavaba totalmente o que la saturación no se produjera en el burbujeador.

Para comprobarlo se conectó directamente el dispositivo de bulbo húmedo a la salida del burbujeador, observándose que no es suficiente este dispositivo para saturar el aire.

Se modificó el sistema de burbujeador agregando otro tubo burbujeador pero resultó insuficiente.

Se siguió aumentando los tubos hasta cinco, colocados en serie, pero si bien se obtenía una solución más concentrada todavía no estaba saturada.

La corriente de burbujas influye en la saturación, ésta es a razón de 30 burbujas a cuarenta por minuto.

Para aumentar la superficie de contacto se llenaron los burbujeadores con trozos, pero no se llega a la saturación.

Después se colocó a continuación de los cinco tubos entre de un metro de largo, de cinco centímetros de diámetro, lleno de trozos de vidrio, y colocados con una inclinación de unos 20 grados, consiguiéndose después de cuatro a cinco horas, aproximadamente, que la solución llegue a su completa saturación. Se verifica con el aparato termométrico de bulbo húmedo el instante en que sale de la cámara la solución gaseosa saturada.

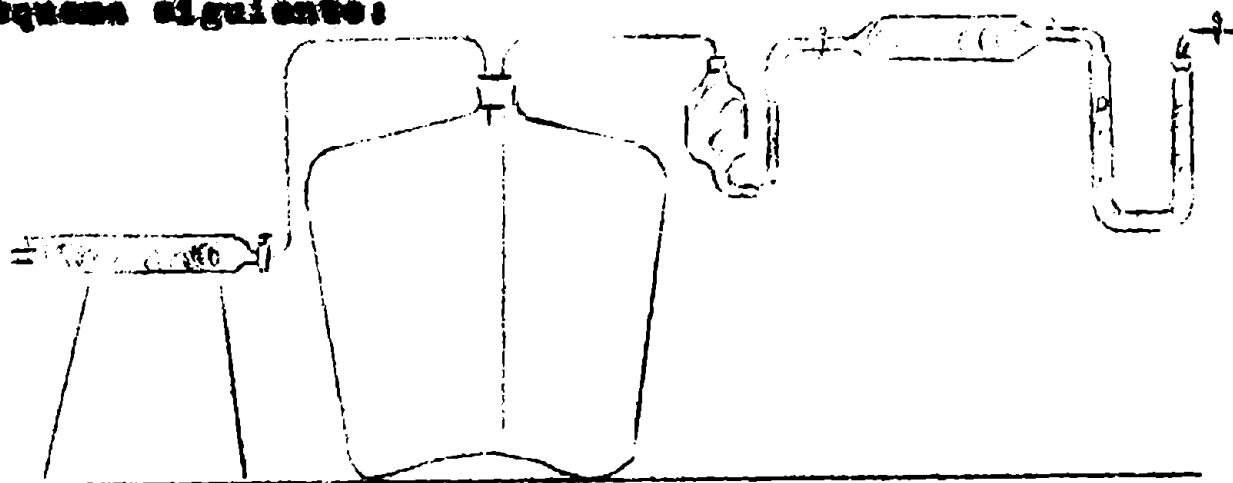
Con esta solución procedimos, como antes, a determinar su contenido en tricloroetileno. Se hace como dijimos por circulación del gas con vacío, durante dos horas primero, y luego hasta peso constante en los absorbentes de carbón activado. A las dos horas absorbí el primero 2,4838 gr. a las tres horas: 2,5114 gr. y a las cuatro horas 2,9416 gr. luego comencé a aumentar el peso del segundo absorbente.

Este aumento continúa hasta las siete horas de circulación, hecho que nos hace pensar que no se debe al contenido de tricloroetileno sino a un agente exterior por que es casi constante. Tratamos de ver si se debía a la humedad del aire, para evitarla se colocó un tubo con ácido sulfúrico concentrado por el cual burbujea el aire que empuja la solución, pero ocurre el mismo fenómeno aunque

los datos que se obtienen son menores. Puede deberse dicho aumento a que el aire ambiente contiene tricloroetileno por-que en ambiente ambiente existe una proporción considerable puesto que es muy volátil y se estuvo haciendo la saturación en el mismo local.

Para solucionar los dos problemas se colocó el absorbedor n° 2 al principio ,pero el primero solo resulta insuficiente. Este fué comprobado haciendo la reacción para halógenos a la salida del mismo; ésta es la clásica del alambre de cobre calentado en un mechero que en presencia de un compuesto orgánico que lo contiene la llama del mismo se colorea de azul.

Para evitar estos inconvenientes se reemplaza el absorbedor del final por un tren de tres, colocándose al principio uno de los anteriores quedando el sistema según el esquema siguiente:



En las salidas y entradas de los absorbedores se colocó lana de vidrio para retener el polvo que siempre se arrastra al circular el gas.

Con este dispositivo se comenzó a hacer una serie de determinaciones. En la primera de ellas pudo observarse que en vez de aumentar, los absorbentes N° 2 y 3, disminuyen de peso. La única explicación que cabe es que previa a la realización del ensayo los absorbentes se secan en estufa y al retirarlos de la misma se dejan enfriar en el ambiente, el carbón absorbe humedad que luego se elimina al circular aire seco por el aparato.

En lo sucesivo se enfría en un secador con cloruro de calcio recién seco.

Se ensayó también secar el carbón con aire seco y caliente, pero no dió buen resultado.

Igualmente los datos obtenidos no son homogéneos, encontrándose en algunos casos que los absorbentes son suficientes, puesto que el testigo permanece invariable, pero en otros no, pues aumenta de peso indefinidamente.

Otras veces se llega a un límite en aumento de peso y luego disminuye.

La absorción del tricloroetileno por la goma de las conexiones puede ser otra causa de error, pues fácilmente la ataca. Se trató de suprimir las mismas en la medida de lo posible y las imprescindibles se cubren con plástico inatacable por el tricloroetileno.

Además la solución saturada se preparó con aire seco.

Como la obtención de la misma nos consume mucho tiempo, alrededor de seis horas, el método no resulta conveniente.

niente, pues nos permite realizar una sola determinación por día, tratamos de obtenerla por otro camino.

1º) Se coloca en una botella de 2,5 l, aproximadamente, un peso de tricloroetileno. Esta botella está provista de dos tubos de salida con sus correspondientes rebinetos y un manómetro de tricloroetileno. Se cierran las llaves y se deja 24 horas a temperatura constante (ambiente).

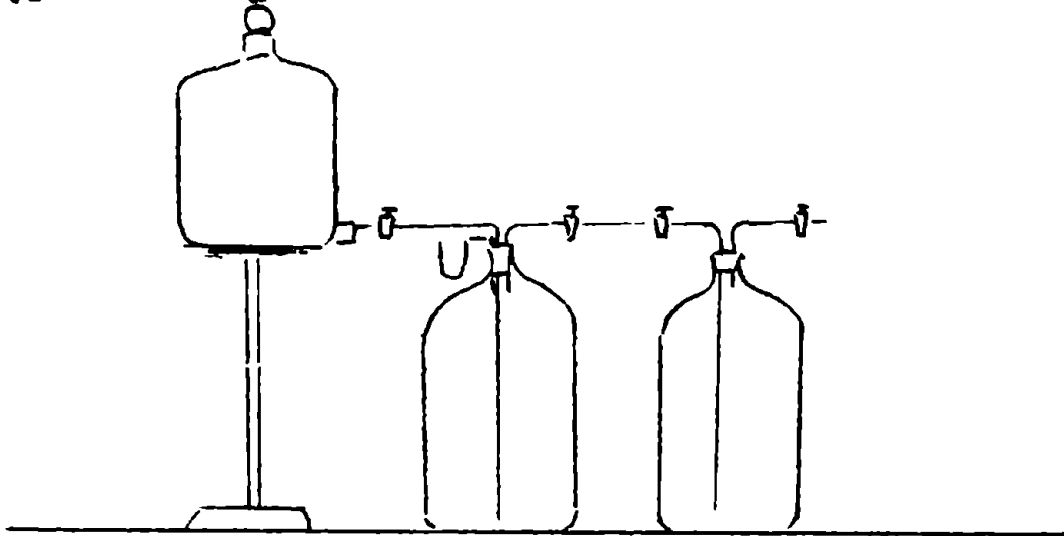
2º) Se toma otra botella con, exactamente, el mismo volumen y provista de dos salidas con sus rebinetos, tapada con un tapón de goma que ajuste perfectamente. Se hace el vacío a la misma y se conecta con una de las salidas de la botella anterior.

3º) Se dispone en un plano superior, un recipiente con tricloroetileno (se usa este líquido para no introducir otro vapor que contamine) que se conecta a la otra salida de la botella que contiene algo de tricloroetileno y el gas saturado. Un esquema se muestra en la figura.

Para pasar la solución saturada que contiene la botella 1 se abre la llave (1) que conecta con el recipiente que contiene el líquido. Se abre previamente (2), luego, y tratando que ambas ramas del manómetro permanezcan a la misma altura, se regula la salida de líquido y la abertura de la llave (3). Con esto se consigue hacer pasar todo el gas saturado del recipiente 1 al 2.

Para comprobar si la solución gaseosa está saturada se

conectó a continuación de la llave (4), estando ésta abierta y (3) cerrada, con el aparato de bulbo húmedo. Se dejó una hora, constatándose que las temperaturas permanecen iguales, probando que la solución está saturada.



Con esta solución hacemos las determinaciones, en la misma forma que antes, pero reemplazando la demajuma por la botella N° 2.

En estas condiciones pedimos realizar varias determinaciones por día, por que por la noche dejamos varias botellas llenándose de gas saturado.

El cuadro reproduce los valores obtenidos.

En la determinación indicada con (1) se observó que variando el tiempo en que circula aire los datos varían.

Esto se comprobó circunstancialmente por que, al dejarlo menos tiempo (una hora solamente), se observó que el dato del primer absorbedor es más alto que todos los obtenidos anteriormente y el último no varió casi de peso.

Aumento de peso en gramos

Det.	1°Absorbedor	2°Absorbedor	3°Absorbedor	Observ.
1°	1,2053	0,0360	0,0030	
2°	1,2113	0,0230	0,0156	
3°	1,2998	0,0190	0,0000	
4°	1,2274	0,0298	0,0132	
5°	1,2318	0,0160	0,0200	
6°	1,2510	0,0020	0,0160	
7°	1,3220	0,0050	0,0003	(1)
8°	1,3790	0,0084	0,0002	a las 2 Hs
	1,3980	0,0280	0,0066	" " 4 "
	1,3755	0,0310	0,1350	" " 6 "
9°	1,3710	0,0142	0,0056	" " 2 "
	1,3434	0,0044	0,0004(2)	" " 4 "
	1,3212	0,0060	0,0012(2)	" " 6 "
10°	1,3800	0,0060	0,0010	" " 2 "
	1,3760	0,0140	0,0080	" " 4 "
	1,3680	0,0080	0,0076	" " 6 "
11°	1,3710	0,0053	0,0033	" " 2 "
	1,3760	0,0204	0,0072	" " 4 "
	1,3650	0,0135	0,0055	" " 6 "
	1,3310	0,0128	0,0090	" " 10 "

(2) Aquí se experimentó pérdida respecto al valor inicial.
 Las sucesivas lecturas se hacen en distintos tiempos.
 Observando los resultados obtenidos puede verse que,

si bien estos no son comparables y existe variación de una determinación a otra, hay una correlatividad en las variaciones de los valores de los absorbedores correspondientes.

Pueden agruparse ciertos fenómenos que se repiten ,

- 1°) en el primer absorbedor, a las dos horas, se tiene un valor que luego aumenta con el tiempo para luego disminuir al continuar la circulación de aire,
- 2°) en el segundo absorbedor, en todos los casos, desde las dos primeras horas, hay un aumento pero este no es el mismo y no se repite su variación con el tiempo en forma constante, pero puede observarse que en general primero aumenta y luego disminuye,
- 3°) en los datos del tercer absorbedor no se puede establecer relaciones.

En conclusión: podemos decir que el carbón absorbe hasta un cierto límite pasado el cual, en vez de absorber pierde peso, cediendo por lo tanto parte de lo absorbido.

La explicación de esto podría ser, y trataremos de comprobarlo:

El caso que estamos estudiando tiene las características del tipo llamado de absorción física, fenómeno que se rige por la isoterma de absorción de vapor, que indica que la misma varía de acuerdo a la presión parcial del vapor ensayado aumentando cuando este aumenta, hasta lle-

gar a un máximo en que se alcanza la tensión de vapor del líquido, condensándose el mismo sobre el carbón. Esto se ha comprobado al principio del capítulo.

Estas curvas demuestran que se trata de un fenómeno reversible en el cual al disminuir la presión parcial del vapor disminuye la cantidad del mismo absorbida, perdiendo el absorbente al absorbido.

Así se explicaría perfectamente lo ocurrido en nuestras experiencias puesto que mediante la presión parcial se rige el fenómeno y así mientras esta se mantiene por encima de un cierto valor la absorción continúa pero al lavar el recinto, con aire puro, para alcanzar a arrastrar los restos de vapor, la presión parcial disminuye y el equilibrio se desplaza hacia el otro lado de la igualdad comenzando a invertirse la curva de absorción, desprendiéndose lo absorbido y disminuyendo en consecuencia el peso de los absorbedores, tal como lo hemos notado en nuestras experiencias.

Con el fin de solucionar este inconveniente, vale decir, para que la presión no se encuentre en ningún momento debajo de ese límite de absorción, como consecuencia de la dilución producida por el aire de lavado eliminaremos este sistema de arrastre.

Procederemos a desplazar el aire saturado con vapor, contenido en una botella de 2,5 litros, mediante el tricloroetileno líquido, que irá llenando la misma, procedien-

de de otro recipiente que está colocado en un plano superior..

No utilizamos agua o mercurio para, tampoco en este caso, introducir otro vapor e impureza que pudiera interferir los resultados.

Trabajando en esta forma, tenemos la ventaja que el tiempo que toma cada ensayo se reduce considerablemente, pues de seis horas que tardábamos antes se reducen a 10 minutos.

Entre la botella y los absorbedores se intercala el dispositivo de bulbo húmedo para verificar si el gas que circula está saturado.

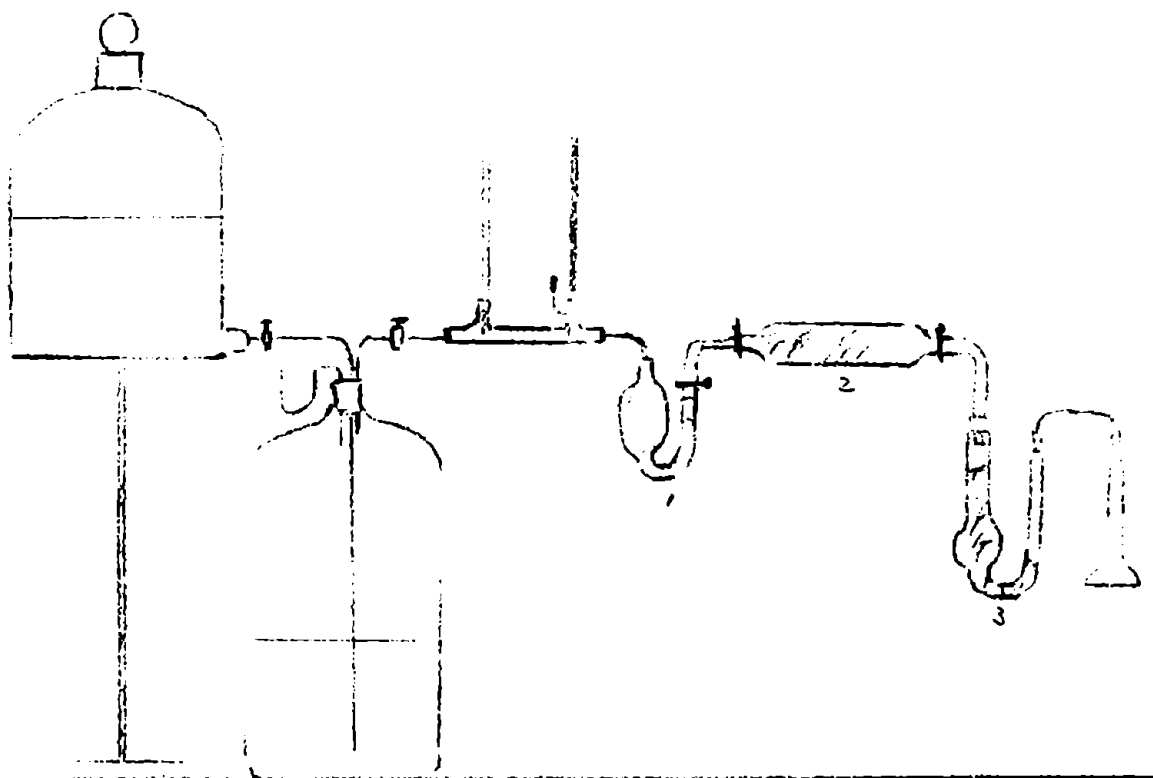
Como control final de la operación, para comprobar que el sistema de absorbedores está correctamente en ensayo, a la salida del tren, la presencia de cloro orgánico en el gas con un alambre de cobre calentado en la llama de un mechero, el cual, cuando se halla en presencia de halógenos produce en la llama una intensa coloración azul.

Esta es una reacción de gran sensibilidad y al ser negativa indica que no se pierde absolutamente nada de vapor con tricloroetileno es decir que los absorbedores funcionan bien.

Esto tiene mucha importancia por que podría ocurrir que, aunque el control del último absorbedor indique, al no aumentar de peso, que los otros dos son suficientes

para retener todo el vapor ,la tensión de vapor en el gas que circula por el ultimo sea tan pequeña que resulte insuficiente para desplazar el equilibrio hacia el lado de la absorción por el carbón.

A continuación tenemos un esquema del aparato empleado en estas últimas experiencias.



Resumen de los datos obtenidos por este método.

t°C	Aumento de peso de los absorbedores cc. de			trielero a t del ensayo
	1°	2°	3°	
23	1,0480	0,0072	0,0038	71
23	1,1982	0,0000	0,0030	82
23	1,1652	0,0006	0,0000	79,9
23	1,1942	0,0090	0,0000	82,3
23	1,1938	0,0024	0,0014	81,8
23	1,1566	0,0028	0,0000	79,3
23	1,1936	0,0000	0,0000	81,6
23	1,1819	0,0046	0,0000	81,1
23	1,1860	0,0012	0,0003	81,9
24,5	1,2438	0,0014	0,0000	85,1
24,5	1,2430	0,0019	0,0006	85,0
24,5	1,2792	0,0016	0,0000	87,5
24,5	1,2630	0,0011	0,0004	86,4
25	1,2826	0,0018	0,0009	87,7
25	1,3070	0,0000	0,0000	89,4
25	1,2694	0,0036	0,0008	87,2
25	1,2916	0,0008	0,0004	88,4

Los datos obtenidos muestran que en general los absorbedores resultan eficientes para retener totalmente el vapor puesto que el peso del tercero no varía.

Además los resultados obtenidos son bastantes parejos puesto que las variaciones entre una determinación y otra son de alrededor de 1,5 por mil en la concentración expresada en volumen, no descartándose la posibilidad de obtener mayor exactitud aún si se cuidan ciertos detalles, como la velocidad de circulación y la temperatura principalmente.

Con respecto al primer dato obtenido, que encabeza el cuadro, puede observarse que es bajo. Se obtuvo con una velocidad de circulación muy grande notándose que la reacción del globo, con cobre, sobre la llama, daba positiva. Luego se trabajó a menor velocidad, alrededor de 200cm³ por minuto, obteniéndose así los demás datos.

Otro motivo que produce variación de los datos obtenidos es la presencia de burbujas de aire, las que son arrastradas a través de las conexiones por la corriente de líquido que desplaza el gas, diluyéndolo.

La temperatura tiene suma importancia y ella le atribuimos la mayor parte de las variaciones encontradas, por que si bien en el cuadro se indica la existente en el momento de la determinación, como varía de un instante a otro, pues trabajamos a temperatura ambiente, suponemos que no se produce la total homogenización de la solución determinándose la operación a una temperatura pero el estado de saturación corresponde a otra.

Para evitar esta causa de error en lo sucesivo procederemos a homogeneizar el gas a determinada temperatura, igual a la que se realiza el ensayo. Para ello en una habitación completamente cerrada colocamos las botellas para la saturación e instalamos el aparato también, así conseguimos que por espacio de 36 a 72 horas se mantuviera la temperatura constante. Por lo demás se procedió en condiciones análogas a los ensayos anteriores.

Los resultados se indican en el cuadro siguiente:

t°C	Aumento de peso de los absorbedores cc. de			trioler. at° del ensayo
	1°	2°	3°	
24	1,2386	0,0014	0,0001	84,80
24	1,2367	0,0022	0,0008	84,6
24	1,2406	0,0009	0,0003	84,9
24	1,2339	0,0008	0,0004	84,5
24	1,2360	0,0018	0,0003	84,6
24	1,2342	0,0026	0,0007	84,4
24,5	1,2536	0,0017	0,0000	85,8
24,5	1,2534	0,0022	0,0004	85,7
24,5	1,2528	0,0028	0,0008	85,7
24,5	1,2558	0,0020	0,0002	85,9
24,5	1,2544	0,0029	0,0005	85,8
24,5	1,2560	0,0026	0,0000	85,9
25	1,2880	0,0023	0,0000	88,2

t°C	Aumento de peso de los absorbedores			cc. de tricolor. por l. a t°C
	1°	2°	3°	
25	1,2894	0,0019	0,0010	88,2
25	1,2866	0,0012	0,0006	87,9
25	1,2858	0,0011	0,0007	87,9
25	1,2865	0,0021	0,0009	87,9
25	1,2872	0,0016	0,0001	88,0
25,5	1,2970	0,0038	0,0009	88,7
25,5	1,3029	0,0026	0,0009	89,1
25,5	1,2958	0,0023	0,0001	88,7
25,5	1,3002	0,0018	0,0008	88,9
25,5	1,3010	0,0025	0,0010	89,0
25,5	1,3008	0,0016	0,0005	89,0
26	1,3127	0,0018	0,0000	89,8
26	1,3166	0,0024	0,0006	90,1
26	1,3200	0,0030	0,0010	90,3
26	1,3150	0,0021	0,0004	89,9
26	1,3183	0,0016	0,0003	90,2
26	1,3148	0,0019	0,0008	89,9
26,5	1,3318	0,0013	0,0002	91,0
26,5	1,3298	0,0029	0,0014	90,9
26,5	1,3308	0,0018	0,0012	91,1
26,5	1,3310	0,0030	0,0015	91,1
26,5	1,3296	0,0017	0,0009	90,9
26,5	1,3290	0,0009	0,0006	90,9

Conclusión

Como puede verse en el cuadro anterior, la experiencia ha confirmado lo que habíamos previsto. El cuidado de la temperatura tenía una importancia insospechada en un principio, así es que cuidando al máximo ese detalle hemos logrado obtener valores concordantes y parejos.

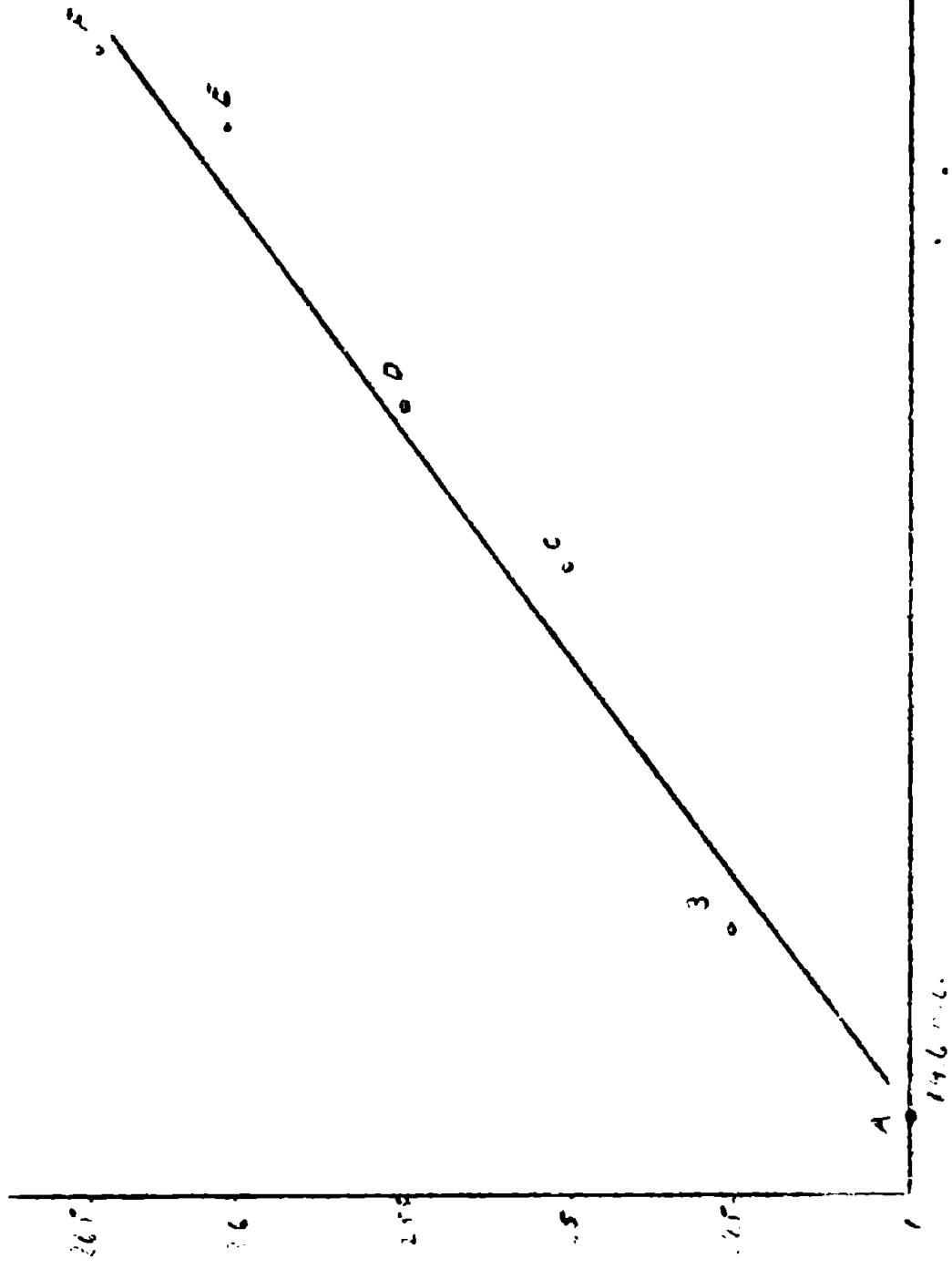
El período de estacionamiento de la solución gaseosa a cada temperatura es de alrededor de seis horas .

Esto nos ha tomado mucho tiempo por que es muy difícil mantener con nuestros medios una temperatura constante.

Por otra parte, podemos observar la variación de la solubilidad del vapor con la temperatura que expresamos gráficamente a continuación.

Los valores tomados son el promedio de las determinaciones que consignamos en el cuadro anterior.

22



	t	ml/l
A	24	146
B	24.5	151
C	25	160
D	25.5	170
E	26	180
F	26.5	190

$\frac{0.5 \text{ ml}}{1.1}$ Vol/L

146 ml

CAPITULO IV

PARTI PRÁCTICA FUNDAMENTAL

Determinación de la concentración de una solución ácida por la medida de la conductividad térmica

En este capítulo nos referiremos al objeto principal de nuestro trabajo. Ya descripto el aparato y sus características, así como las resoluciones que se a medir y la manera de obtenerlas, entraremos directamente a la descripción la parte práctica propiamente dicha, es decir, las determinaciones, con sus dificultades, errores manera de evitarlos, datos obtenidos, discusión de los mismos y finalmente las conclusiones a que hemos llegado.

Hemos dicho que utilizaríamos para las medida de la resistencia un puente de Wheatstone el cual, según sus constructoras, posee determinadas características de alcance y exactitud que, como primera medida, trataríamos de verificar.

Para esto no encontramos mejor medio que medir la magnitud de una resistencia variable conocida, ésta la improvisamos con una columna de mercurio formada en el interior de un tubo de vidrio.

Como la sección del tubo no se puede determinar con la exactitud requerida recurrimos a un artificio.

Pesamos el mercurio en una balanza analítica. Conociendo la densidad determinamos su volumen y como podemos conocer, por su medida, la altura de la columna, determinamos su sección.

La resistencia variable la obtenemos desplazando desde un extremo el contacto de cobre. El otro contacto está soldado al vidrio directamente.

Leídas estas resistencias se comparan con su valor teórico deducido de las dimensiones y con el valor del Oha internacional, que es la resistencia de una columna de 14,4521 gr. de mercurio de sección constante y de 106,300 cm de longitud.

También se pueden determinar las resistencias de mercurio conociendo la resistencia específica del mismo y aplicando la fórmula:

$$R = \frac{l}{s} \alpha$$

Adeptemos este método por ser más sencillo

$$\alpha = 9,6 \times 10^{-6}$$

Cálculo de la sección:

$$\text{Peso del mercurio} = 18,9112 \text{ gr.}$$

$$l = 16,7 \text{ cm}$$

$$d = 13,5 \text{ gr/cm}^3$$

$$s = \frac{\text{Vol.}}{l} = \frac{\text{Peso}}{d \cdot l} = \frac{18,9112}{13,5 \cdot 16,7} = 0,084 \text{ cm}^2$$

La resistencia del alambre de cobre empleado en las conexiones la calcularemos a continuación, para conocida la longitud, igual a 60 cm, y el diámetro 0,8 mm, si la resistencia específica del cobre es $1,7 \cdot 10^{-6}$

$$R = 1,7 \cdot 10^{-6} \frac{60}{0,0008} = 0,021 \Omega$$

Consignemos, en el cuadro que sigue, las resistencias prácticas y sus correspondientes téóricas así como las diferencias entre ellas, para distintas longitudes de la columna de mercurio:

l	R _{merc. + Cobre}	R deter.	$\Delta R \Omega$
16,7	0,041	0,043	0,002
16,2	0,040	0,041	0,001
15,5	0,039	0,040	0,001
15	0,038	0,040	0,002
15	0,038	0,039	0,001
14	0,036	0,037	0,001

Como vemos la sensibilidad del puente está dentro de lo que habíamos supuesto como necesaria para nuestras determinaciones.

Ahora, para dar paso a explicar el curso de nuestras determinaciones y los valores hallados.

Como dijimos anteriormente de acuerdo con los motivos

enunciados, comenzaremos a trabajar con un voltaje bajo para luego, según lo permita el aparato, elevarlo hasta llegar al máximo permisible por la sensibilidad del mismo.

Comenzamos determinando las resistencias a temperatura ambiente, es decir 25°C , aproximadamente, con un potencial muy bajo, 1,6 voltios, que es el potencial indicado para trabajar con el aparato sin que se produzca elevación de temperatura de las resistencias.

Se encontró que, cuando, la resistencia del alambre de platino incluídas las conexiones, es de 2,686 Ohms. No se encontró variación cambiando dicho gas.

Luego se trabajó con un voltaje de 2,5 V encontrándose, para aire, $R = 2,948 \Omega$ y para mezcla de aire-tri-clorotileno $R = 2,956 \Omega$. La diferencia es muy pequeña y no es utilizable para hacer determinaciones intermedias, pues si con tan amplia variación de la concentración varía tan poco la resistencia (casi lo mínimo observable) el método sería utilizable sólo para diferenciar estas dos soluciones.

Otra prueba de que este voltaje es poco conveniente es que, realizada una serie de lecturas sólo con aire en el recinto de medida, se obtienen diferencias que disminuyen aún más al límite de apreciación.

Las lecturas siguientes se realizaron a temperatura ambiente.

Lectura de R en Ohms	Condiciones de determi- nación
2,885	1 minuto de estabilización
2,884	1 " " "
2,886	2 " " "
2,889	2 " " "
2,885	dá la misma lectura que
2,885	en la primer determ. por
2,885	que se estabilizó un tiempo
2,885	mucho mayor.

Trabajamos luego con 3,5 V, obteniendo los resultados siguientes:

Aire R en Ohms = 2,965 - 2,967 - 2,967 - 2,967 - 2,966
 2,964 - 2,967 - 2,966 - 2,967 - 2,965

Aire saturado
con tricloro.

R en Ohms = 2,969 - 2,974 - 2,967 - 2,975 - 2,976
 2,973 - 2,976

Como vemos, sigue siendo insuficiente este voltaje.

Aumentamos a 4 V.

Como primera aproximación leemos con aire y luego con aire saturado con tricloroetileno.

aire R = 2,962 - 2,963 - 2,965

Aire
sat. R = 3,003 - 3,005 - 3,004

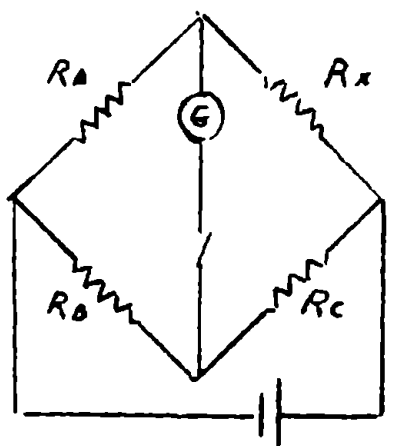
Vemos que hay un margen de lectura entre uno y otro gas de 40 miliohms aproximadamente por lo que presumimos que puedan realizarse lecturas intermedias.

Para trabajar con 4 V , como ya dijimos, disponemos de un acumulador de 6 V tuvimos que intercalar una resistencia de 2Ω en serie.

Debido a que el puente empleado no puede soportar una intensidad tan grande como la que resulta de la aplicación de 4 V reemplazamos la rama A del mismo por otra resistencia.

Solamente había que reemplazar la rama A que es donde circula la mayor intensidad puesto que es la misma que la intensidad de la rama incognita que estábamos tratando de aumentar.

Para entender bien esto volvamos al esquema del circuito del puente.



Cuando el puente está equilibrado la intensidad que circula por la rama A y R_x es la misma.

Para calcular R_x usamos la fórmula $R_x = \frac{R_B A}{B}$

Cuanto menor es la relación A/B mayor será la exactitud de la medida. Si hacemos la resistencia B máxima

y calculamos el valor de A para que R_c oscile también entre los valores más altos que permita el aparato, obtenemos la máxima sensibilidad a la vez que la intensidad que circula por las ramas B y R_c es muy pequeña y no afectará ni al aparato ni la sensibilidad del mismo.

En consecuencia la única rama que puede alterar su valor por el aumento de su temperatura es la resistencia A.

Para reemplazarla eliminamos la clavija correspondiente y en su lugar soldamos una resistencia de 10 Ohms construida con alambre de cobre de 0,35 mm de diámetro y una longitud de 22 m., arrollada en un cuadro de vidrio para que sea más fácil la difusión del calor.

Se hace circular la corriente eléctrica y se observa si se calienta la resistencia A, cosa que no se aprecia.

En estas condiciones comenzamos a realizar las mediciones, cuyos resultados figuran en el cuadro que sigue:

gas	t°	Int.	Vol.	R	Observ.
aire	26	0,15	3,5	2,963	
"	26	0,15	3,5	2,963	
"	26	0,15	3,5	2,964	
"	26,3	0,15	3,5	2,964	
"	26,5	0,15	3,5	2,965	
Aire sat	26,5	0,15	3,5	2,996	
" "	27	0,15	3,5	2,994	
" "	27	0,15	3,5	2,994	
" "	27	0,15	3,5	2,995	
" "	27	0,15	3,5	2,994	

gas	t°C	Int.	Vol.	R	Observ.
aire	27	0,2	4,5	3,064	-Se disminuyó la resistencia intercambiada.
"	27	0,2	4,5	3,064	
"	27	0,2	4,5	3,065	
"	27	0,2	4,5	3,065	
"	27	0,2	4,5	3,067	
"	27	0,2	4,5	3,057	
"	27	0,2	4,5	3,060	- Se cambió la posición del alambre de platino.
aire sat.	27	0,2	4,5	3,092	
"	27	0,2	4,5	3,093	
"	27	0,2	4,5	3,080	
"	27	0,2	4,5	3,087	
"	27	0,2	4,5	3,090	
"					

Los datos obtenidos son bastante parejos, pero las lecturas para aire y aire saturado con tricloroetileno difieren muy poco unas de otras, por lo tanto el límite de apreciación es también pequeño.

Para aumentar la sensibilidad disminuimos R_A acortando el alambre con que está construida.

Las determinaciones arrojan los resultados que se indican en el cuadro N° 2.

Estos muestran que son desparejos. Esto puede deberse a dos causas.

La primera, es que la resistencia A aumenta de tempe-

CUADRO N.º 2.

Gen	g°C	Int.	Vot.	Lectura	R	Observ.
Aire	24,5	0,3	4,5	7,092	3,446	} min. estabi- lización.
"	24,5	0,3	4,5	7,207	3,603	
"	24,5	0,3	4,5	7,323	3,661	
"	24,5	0,3	4,5	7,223	3,601	
"	25	0,3	4,5	7,323	3,661	
"	25	0,3	4,5	7,235	3,617	
"	25	0,3	4,5	7,240	3,620	
Aire sat.	25	0,3	4,5	7,204	3,602	
" "	25	0,3	4,5	7,132	3,586	
" "	25	0,3	4,5	7,126	3,583	
" "	25	0,3	4,5	7,116	3,558	
" "	25	0,3	4,5	7,324	3,663	
" "	25	0,3	4,5	7,230	3,615	
" "	25	0,3	4,5	7,232	3,616	
" "	25	0,3	4,5	7,323	3,661	
" "	25	0,3	4,5	7,300	3,650	

ratura, sustrayendo en consecuencia su valor absoluto.

Para equilibrar el puente hay que disminuir R, tratándose esto en una disminución figurada de la resistencia incognita.

La segunda causa es que la resistencia usada para disminuir el potencial se calienta también, variando en consecuencia la intensidad que circula por el puente.

Para eliminar estos dos inconvenientes, que son los

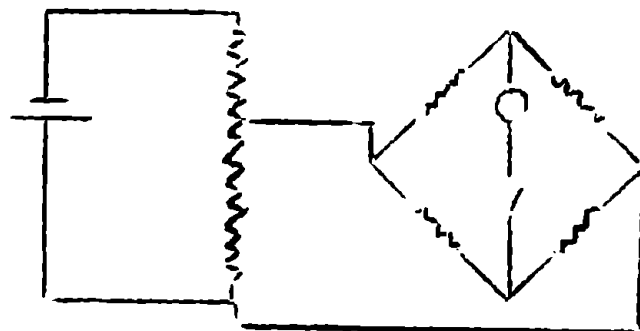
que supusimos originan las variaciones en los valores leídos, reemplazamos la resistencia R_1 por otra que esta-
 ba constituida por un hilo de mayor diámetro pues al te-
 ner mayor longitud, para la misma resistencia, la difusión
 del calor se favorece y se aumenta tanto la temperatura.

El nuevo alambre empleado tiene 0,45 mm de diámetro
 y 49 m de largo.

Se determinó la resistencia de este alambre, hallán-
 dose que es de 4,430 Ω a temperatura de 25 °C.

Para disminuir el potencial reemplazamos la resisten-
 cia de 2 Ω por otra de 75 Ω de la que sacamos en deri-
 vación el voltaje conveniente. Usamos ésta por ser la que
 disponíamos.

En esquema del circuito sería :



Los resultados obtenidos con este arreglo son:

Gas	t°C	Int.	Volt.	lectura	R	Observ.
aire	24,5	0,35	4,0	8,294	3,674	
"	24,5	0,35	4,0	8,123	3,998	
"	24,5	0,35	4,0	8,533	3,780	
"	26	0,35	4,0	8,429	3,734	

Gas	t°C	Int.	Vol.	Lectura R	Observ.
aire	26	0,35	4,0	8,391	3,771
" sat.	26	0,35	4,0	8,634	3,824
" "	27	0,35	4,0	8,555	3,789
" "	26	0,35	4,0	8,629	3,822
" "	26	0,35	4,0	8,552	3,788
" "	26	0,35	4,0	8,580	3,800

Los valores hallados son todavía muy desparejos .

La resistencia R_A aparentemente no aumenta de temperatura, pero sí lo hace la resistencia usada para disminuir el voltaje. Para evitar esta causa de error se eliminó esta resistencia y se trabajó con el voltaje de salida de la batería obteniendo los resultados que se leen en el cuadro N° 5 .

Las lecturas no son más constante, tendiendo en general a disminuir con el tiempo. Puede ser que, como en el caso anterior, no disminuya realmente sino que sea R_A que aumenta porque su temperatura se eleva.

Además la temperatura no se mantiene constante porque trabajamos con el límite inferior del termómetro y la radiación del mismo no es suficiente para mantenerla en el valor deseado y aquella se eleva.

Para comprobar si es esta la causa de las variaciones elevamos intencionalmente la temperatura; se observa que R_x aumenta y por lo tanto, descartamos la posibilidad

CUADRO N° 5

gas	t°C	Int.	Vol.	Lectura	R	Observ.
aire	27	0,6	5,5	8,563	3,793	
"	27	0,6	5,5	8,569	3,796	
"	27	0,6	5,5	8,605	3,812	
aire sat.	26,5	0,6	5,5	9,611	4,297	(1)
" "	26,5	0,6	5,5	9,625	4,263	
" "	28	0,6	5,5	9,692	4,293	
" "	32	0,6	5,5	9,732	4,321	(2)
aire	26	0,6	5,5	9,802	4,342	(b) al minuto
				9,792	4,337	al 1/2 "
				9,792	4,337	a 2 "
aire sat.	26	0,6	5,5	9,887	4,379	
" "	27,5	0,6	5,5	9,897	4,384	se deja 5
" "	28	0,6	5,5	9,992	4,391	minutos pa-
(otra sol) sol. Int.	28	0,6	5,5	9,917	4,393	ra enfriar.
idem	28	0,6	5,5	9,922	4,395	a los 2 min.
"	28	0,6	5,5	9,922	4,395	" " 2 "
"	28	0,6	5,5	9,913	4,391	" " 1 "
"	28	0,6	5,5	9,928	4,398	" " 2 "
"	28	0,6	5,5	9,924	4,396	" " 2 "
"	28	0,6	5,5	9,920	4,395	" " 2 2 "
"	28	0,6	5,5	9,922	4,395	" " 2 "
"	28	0,6	5,5	9,925	4,396	" " 2 "
"	28	0,6	5,5	9,925	4,396	" " 2 "
"	28	0,6	5,5	9,925	4,396	" " 2 "
"	28	0,6	5,5	9,925	4,396	" " 2 2

que sea ésta la causa de error.

Esto se comprobó en la determinación indicada con (2) en el cuadro anterior.

La experiencia está de acuerdo a la teoría, pues al encontrar que al aumentar la temperatura la conductividad disminuye, se prueba la siguiente deducción: al aumentar la temperatura exterior la conductividad disminuye porque el calor transportado es menor, en consecuencia la temperatura del alambre aumenta, por consiguiente su resistencia también lo hace.

Para ver si la causa es la elevación de temperatura de R_A , la sumergimos en un baño de agua (no afecta al conductor por que está aislado). El baño no es más que una cápsula grande donde se coloca la resistencia.

Las lecturas que corresponden al emplear este dispositivo son las que figuran en el cuadro anterior a partir de (b).

Se ha observado que el tiempo que está conectado el circuito del puente, es decir cuando circula corriente por el hilo, influye en la lectura. Para tiempos iguales los valores se repiten.

Otro efecto que se observó es que cuando se hacen varias lecturas seguidas los resultados no son iguales, pero, si se espera un cierto tiempo, para que el aparato o el sistema vuelva a las condiciones iniciales y se repite la lectura, los resultados coinciden.

Es muy probable que el agua no sea lo suficientemente conductora del calor para mantener constante la temperatura de la resistencia eliminando el calor que se produce. Esto en parte se confirma porque agitando el agua del baño las condiciones mejoran.

Otra prueba en favor de lo dicho anteriormente es lo siguiente :si se hacen dos lecturas seguidas en las mismas condiciones ,con el mismo gas ,pero dejando que el sistema se estabilice entre una determinación y otra, el dato se repite, pero si inmediatamente de la segunda al minuto, por ejemplo ,hacemos otra lectura, el valor obtenido es menor. Ver cuadro N° 5 indicación (3).

En conclusión: las condiciones en que se trabaja tienen mucha importancia sobre la exactitud y veracidad de la lectura. Por lo tanto, para tener resultados concordantes y reproducibles es conveniente hacer normas a las cuales deberán ajustarse nuestras determinaciones.

1°) Cada determinación se hará cada diez minutos para volver al origen las condiciones del sistema.

2°) Después de conectar se esperará 2 minutos antes de hacer la lectura.

3°) La temperatura exterior se mantendrá constante.

4°) La resistencia R_A se mantendrá sumergida durante la operación.

5°) El gas se termostatará 20 minutos.

Establecidas estas guías realizamos las lecturas cuyos resultados se informan en el cuadro N° 6.

CUADRO N° 6

Gas	t°C	Int.	Vol.	Lectura	K	Observ.
Aire	28	0,6	5,5	9,816	4,348	
"	28	0,6	5,5	9,816	4,348	
"	27,5	0,6	5,5	9,826	4,352	
"	27,5	0,6	5,5	9,854	4,365	
"	27	0,6	5,5	9,852	4,365	
"	27	0,6	5,5	9,854	4,365	
"	27	0,6	5,5	9,840	4,407	
"	27	0,6	5,5	9,856	4,366	
"	27	0,6	5,5	9,833	4,356	Otro gas(1)
"	27,5	0,6	5,5	9,818	4,348	
"	28	0,6	5,5	9,818	4,348	
"	28	0,6	5,5	9,815	4,347	
Aire seq.	28	0,6	5,5	9,890	4,381	
" "	28	0,6	5,5	9,910	4,390	
" "	28	0,6	5,5	9,902	4,386	
Aire	28	0,6	5,5	9,781	4,332	De más bajo
"	29	0,6	5,5	9,796	4,339	por que el
"	29	0,6	5,5	9,796	4,339	gas está a
"	29	0,6	5,5	9,792	4,381	temp. menor
"	29	0,6	5,5	9,798	4,340	No se homoge-
"	29	0,6	5,5	9,798	4,340	neizó.
"	29	0,6	5,5	9,796	4,339	

(1) se refiere a otra muestra.

A pesar de haber tenido la precaución de seguir en lo posible las normas anteriores, no se pudo evitar que la temperatura variara porque el termómetro no la mantiene aumentando aquella por las razones expuestas anteriormente. En las determinaciones con aire se nota que aumenta con el tiempo. La primera serie de lecturas se inició a las 9⁰⁵ horas y terminó a las 12¹⁰ horas.

Al abrir el aparato para renovar el gas se percibió un leve chasquido por la depresión que se había producido en el interior del recinto de medida. Esto nos hizo sospechar que ésta fuera la causa del aumento de los valores hallados porque al haber vacío o ligera depresión la conductividad térmica disminuye y la resistencia aumenta.

Esta depresión se produce porque la temperatura ambiente es mayor que la del recinto y al tomar el gas una temperatura inferior a la que tenía disminuye su volumen.

En la segunda serie de lecturas los resultados son más parejos porque se ha tomado esto en cuenta.

Los valores absolutos son todos menores que los anteriores. Es posible que en los de la primera serie haya existido depresión ya desde las primeras lecturas.

Sin embargo no son suficientemente constantes los valores leídos.

Para poder mantener la temperatura en un valor constante y alrededor de 25°C , instalamos entonces el aparato cerca de una canilla y hacemos circular por el tambor agua corriente para bajar la temperatura hasta el valor deseado.

Ensayamos siguiendo las normas anteriores y en resumen se obtuvo los valores del cuadro N° 7.

En general, los datos obtenidos ahora todavía no son para tener una seguridad en los mismos porque no hay constancia absoluta de los valores hallados.

Aparecen algunas anomalías cuyas causas no nos explicamos.

En la segunda serie del cuadro N° 7, tratamos de mantener más estrictas las condiciones establecidas obteniendo mejores resultados. Creemos que esta es la solución.

Cuidando aún más estrictamente todos los detalles repetimos las lecturas.

Para estudiar la constancia de los resultados solamente se efectuaron determinaciones con aire y aire saturado con tricloroetileno.

Los valores encontrados y traducidos en el cuadro N° 8 son bastante parejos, hallándose pocas observaciones de importancia como constan en el mismo.

Realizamos luego otra serie de lecturas que se indican en el cuadro N° 9 concluyendo que las condiciones deben ser muy estrictas siendo necesario cuidarlas constantemente para obtener resultados comparables.

CUADRO N° 7

Gas	t°C	Int,	Vol.	Lectura	R	Observ.
Aire	26	0,6	5,5	9,815	4,348	
"	26	0,6	5,5	9,817	4,349	
"	26,5	0,6	5,5	9,817	4,349	
"	26,5	0,6	5,5	9,817	4,349	
"	26,5	0,6	5,5	9,817	4,349	
"	26	0,6	5,5	9,829	4,354	Muestra nue- va.
"	26	0,6	5,5	9,837	4,357	
"	26	0,6	5,5	9,848	4,362	
"	26	0,6	5,5	9,818	4,349	
"	26,5	0,6	5,5	9,805	4,343	
"	26,5	0,6	5,5	9,838	4,353	
"	26,3	0,6	5,5	9,880	4,377	
" sat.	26	0,6	5,5	9,800	4,341	
"	26	0,6	5,5	9,786	4,335	
"	26	0,6	5,5	9,796	4,339	La misma muestra sat.
"	26	0,6	5,5	9,793	4,338	
"	26	0,6	5,5	9,793	4,338	
"	26	0,6	5,5	9,795	4,339	
" sat.	26	0,6	5,5	9,893	4,382	
" "	26	0,6	5,5	9,891	4,381	
" "	26	0,6	5,5	9,881	4,377	
" "	26	0,6	5,5	9,886	4,380	
"	26	0,6	5,5	9,820	4,350	homogeneiza- do 2 veces
"	26	0,6	5,5	9,806	4,344	
"	26	0,6	5,5	9,820	4,350	

CUADRO N° 8

Gas	t°C	Int.	Vol.	Lectura	R	Observ.
aire	25	0,6	5,5	9,7756	4,321	Mezcla nueva
"	25	0,6	5,5	9,751	4,319	va .15 min.
"	25	0,6	5,5	9,754	4,321	homogeneizado. 2 min.
"	25	0,6	5,5	9,756	4,321	de espera antes de leer.
"	25	0,6	5,5	9,757	4,322	
"	25	0,6	5,5	9,757	4,322	Nueva muestra
"	25	0,6	5,5	9,757	4,322	
"	25	0,6	5,5	9,757	4,322	
"	25	0,6	5,5	9,757	4,322	
"	24,5	0,6	5,5	9,734	4,312	Varia latemp.,
"	24,8	0,6	5,5	9,746	4,317	homogeneizando
"	25	0,6	5,5	9,754	4,321	de vuelve al
"	25	0,6	5,5	9,751	4,319	valor anterior
"	25	0,6	5,5	9,754	4,321	
"	25	0,6	5,5	9,757	4,322	
"	25	0,6	5,5	9,757	4,322	
"	25	0,6	5,5	9,757	4,322	
"	25	0,6	5,5	9,758	4,322	
"	25	0,6	5,5	9,756	4,321	
"	25	0,6	5,5	9,757	4,322	
"	25	0,6	5,5	9,753	4,320	
"	25	0,6	5,5	9,756	4,321	
"	25	0,6	5,5	9,757	4,322	
"	25	0,6	5,5	9,756	4,322	

CUADRO N° 9

Gas	t°C	Int.	Vol.	Lectura	R	Observ.
aire	25	0,6	5,5	9,748	4,318	
"	25	0,6	5,5	9,746	4,317	
"	25	0,6	5,5	9,746	4,317	
"	25	0,6	5,5	9,746	4,317	
"	25	0,6	5,5	9,746	4,317	
"	25	0,6	5,5	9,748	4,318	
"	25	0,6	5,5	9,749	4,318	
"	25	0,6	5,5	9,747	4,317	
P sat.	25	0,6	5,5	9,846	4,317	Habia depre- sion
" "	25	0,6	5,6	9,846	4,317	" "
" "	25,3	0,6	5,6	9,838	4,358	
" "	25,2	0,6	5,6	9,838	4,358	
" "	25,1	0,6	5,6	9,838	4,358	
" "	25,1	0,6	5,6	9,836	4,356	
" "	25,0	0,6	5,6	9,838	4,358	
" "	25	0,6	5,6	9,838	4,358	
" "	25	0,6	5,6	9,836	4,357	
" "	25	0,6	5,6	9,836	4,357	
" "	25	0,6	5,6	9,836	4,357	

Los datos que figuran en el cuadro N° 9 muestran que hay constancia de los resultados para un mismo gas.

Procedimos entonces a la determinación de mezclas cuya composición se conocía.

Comenzamos por determinar el valor para aire puro, el que usaremos como referencia, luego determinamos aire saturado con tricloroetileno y a continuación soluciones al medio, al cuarto, etc. obtenidas a partir de la primera según ya hemos descrito en el capítulo anterior.

Los datos se resumen en el cuadro N° 10.

Se determinó aproximadamente como ensayo, para conocer el valor aproximado, con soluciones de concentración decrecientes,

El mismo día, al seguir trabajando por la tarde, encontramos que para la solución saturada la lectura es mucho más alta y se repetía en una serie de determinaciones.

Lo que se observa es que la diferencia entre las lecturas con el aire se mantiene casi constante.

Los datos coincidentes para una solución de concentración determinada son obtenidos con gas que se renueva cada vez.

Como el ambiente contiene vapores de tricloroetileno, provenientes de los recipientes con que se obtienen las mezclas, de los trasvases, etc., es necesario purificar el gas (aire) que utilizamos para hacer las diluciones.

CUADRO N° 10

Gas	t°O	Int.	Vol.	Lectura	R	Observ.
Aire	25	0,6	5,5	9,756	4,321	
"	25	0,6	5,5	9,754	4,320	
"	25	0,6	5,5	9,752	4,320	
"	25	0,6	5,5	9,754	4,320	
" sat.	25	0,6	5,5	9,834	4,356	t. amb. 28°O
" "	25	0,6	5,5	9,813	4,347	
" "	25	0,6	5,5	9,834	4,356	
" "	25	0,6	5,5	9,834	4,356	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,820	4,350	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,6	5,5	9,781	4,332	Essayo
" $\frac{1}{3}$ "	25	0,6	5,5	9,800	4,341	
aire sat.	25	0,6	5,5	9,897	4,384	
" "	25	0,6	5,5	9,894	4,383	
" "	25	0,6	5,5	9,897	4,384	
" "	25	0,6	5,5	9,897	4,384	
" "	25	0,6	5,5	9,897	4,384	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,6	5,5	9,834	4,356	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,6	5,5	9,834	4,356	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,5	5,5	9,834	4,356	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,5	5,5	9,836	4,357	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,5	5,5	9,836	4,357	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,5	5,5	9,820	4,350	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,5	5,5	9,822	4,351	

CHADRO N° 11

Gas	t°C	Int.	Vol.	Lectura	R	Observ.
aire sat.	25	0,6	5,5	9,834	4,356	
" "	25	0,6	5,5	9,834	4,356	
" "	25	0,6	5,5	9,834	4,356	
" "	25	0,6	5,5	9,834	4,356	
" "	25	0,6	5,5	9,834	4,356	
" $\frac{1}{8}$ "	25	0,6	5,5	9,809	4,345	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,6	5,5	9,814	4,347	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,816	4,348	
" $\frac{3}{4}$ "	25	0,6	5,5	9,816	4,348	
" $\frac{7}{8}$ "	25	0,6	5,5	9,810	4,345	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,811	4,346	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,6	5,5	9,809	4,345	
" 1/8 "	25	0,6	5,5	9,818	4,349	
aire	25	0,6	5,5	9,879	4,376	
"	25	0,6	5,5	9,880	4,376	
"	25	0,6	5,5	9,880	4,376	
" sat.	25	0,6	5,5	9,880	4,427	
" "	25	0,6	5,5	9,986	4,423	
" "	25	0,6	5,5	9,988	4,424	
" $\frac{1}{8}$ "	25	0,6	5,5	9,911	4,410	Recién lleno.
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,6	5,5	9,924	4,396	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,929	4,398	
" $\frac{3}{4}$ "	25	0,6	5,5	9,902	4,386	
" $\frac{7}{8}$ "	25	0,6	5,5	9,902	4,386	

CUADRO N° 12

Gas	t°C	Int,	Vol.	Lectura	R	Observ.
aire	25	0,6	5,5	9,760	4,323	
"	25	0,6	5,5	9,760	4,323	
"	25	0,6	5,5	9,761	4,324	
"	25	0,6	5,5	9,762	4,324	
"	25	0,6	5,5	9,760	4,323	
" sat,	25	0,6	5,5	9,864	4,370	Había depre-
" "	25	0,6	5,5	9,858	4,367	sión.
" "	25	0,6	5,5	9,856	4,366	
" "	25	0,6	5,5	9,856	4,366	
" "	25	0,6	5,5	9,856	4,366	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,801	4,341	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,801	4,341	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,801	4,341	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,803	4,342	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,803	4,342	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,6	5,5	9,785	4,335	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,6	5,5	9,787	4,335	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,6	5,5	9,787	4,335	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,6	5,5	9,787	4,335	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,6	5,5	9,786	4,325	
"1/8"	25	0,6	5,5	9,777	4,331	
" " "	25	0,6	5,5	9,772	4,329	
" " "	25	0,6	5,5	9,772	4,329	
" " "	25	0,6	5,5	9,772	4,329	

QUADRO Nº 13

Gas	t°C	Int.	Vol.	Lectura	R	Observ.
aire	25	0,6	5,5	9,752	4,320	
"	25	0,6	5,5	9,752	4,320	
"	25	0,6	5,5	9,750	4,320	
" sat.	25	0,6	5,5	9,860	4,367	
" "	25	0,6	5,5	9,863	4,369	
" "	25	0,6	5,5	9,861	4,367	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,778	4,332	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,778	4,332	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,778	4,332	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,756	4,321	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,747	4,318	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,752	4,320	
"	25	0,6	5,5	9,688	4,291	
"	25	0,6	5,5	9,687	4,291	
"	25	0,6	5,5	9,689	4,291	
" sat.	25	0,6	5,5	9,880	4,341	
" "	25	0,6	5,5	9,803	4,342	
" "	25	0,6	5,5	9,803	4,342	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,706	4,299	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,706	4,299	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,707	4,299	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,686	4,290	
aire	25	0,6	5,5	9,678	4,287	

Para esto hacemos pasar el aire antes de emplearlo, por un absorbedor de carbón activado.

Luego, se siguen haciendo determinaciones en las mismas condiciones. Los datos se reúnen en los cuadros 11 y 12. Se observa que de una serie de lecturas a otra los valores obtenidos no se repiten, pero en cambio la diferencia con el aire, aproximadamente, sí.

Esto se repite en determinaciones efectuadas en distintos días.

En el cuadro N° 13 se nota que el valor hallado, para las distintas mezclas, lo mismo que para aire, disminuye de una determinación a otra cuando entre ambas hay un intervalo de tiempo grande. Esto se nota cuando después de una serie de lecturas se vuelve al mismo gas, lo que nos hace sospechar que las diferencias obtenidas, que dijimos son aproximadamente constantes, sean erróneas repitiéndose el error sistemáticamente.

Como el mantenimiento de la temperatura de R_A es muy engorroso, una por que se pierde mucho tiempo para dar lugar a que el agua no aumente de temperatura, y por que hay necesidad de agitar el agua en cada determinación, ya que la difusión del calor en el agua es pequeña,

para evitar estos inconvenientes se modificó la disposición de dicha resistencia. Para esto el mismo alambre se arrolló en un tubo de vidrio que se colocó concen-

co a otro por el que circula agua, la misma agua se la hace circular por el refrigerante del dispositivo de medida para regular su temperatura manteniéndolo en consecuencia los dos sistemas al mismo valor de temperatura.

Con esta modificación se volvieron a realizar otra serie de lecturas, pero el fenómeno incipiente observado anteriormente, la disminución de los valores con el tiempo, se hizo más evidente. En los cuadros 14 y 15 reproducimos los valores hallados.

Se comprueba, efectivamente, que la disminución del valor leído para aire es muy grande con el tiempo. Paralelamente se observan que el potencial varía, disminuyendo también, atribuyendo esta variación a la diferencia de intensidad que circula, producida seguramente por la descarga del acumulador.

Se comprobó este por, que recargado ligeramente con un rectificador de laboratorio a selenio y ensayando de nuevo los valores aumentan. Como los resultados con este procedimiento no son enteramente satisfactorios para la recarga del acumulador, se envió para tal fin a gente especializada.

En el cuadro 14 puede apreciarse muy bien este fenómeno .

En el cuadro N° 15 reproducimos los valores obtenidos después de recargar ligeramente el acumulador.

CUADRO N° 14

Gas	t° C	Int.	Vol.	Lectura	R	Observ.
Aire	25	0,6	5,5	9,700	4,271	
"	25	0,6	5,5	9,677	4,287	
aire sat.	25	0,6	5,5	9,760	4,323	
aire	25	0,6	5,5	9,565	4,337	
"	25	0,6	5,5	9,565	4,337	
"	25	0,6	5,5	9,568	4,338	
"	25	0,6	5,5	9,565	4,337	
"	25	0,6	5,5	9,563	4,336	
aire sat.	25	0,6	5,5	9,620	4,262	
" "	25	0,6	5,5	9,626	4,264	
" "	25	0,6	5,5	9,628	4,265	
" "	25	0,6	5,5	9,625	4,262	
" "	25	0,6	5,5	9,625	4,262	
aire	25	0,6	4,8	9,531	4,222	
"	25	0,6	4,8	9,526	4,220	
"	25	0,6	4,8	9,531	4,222	
"	25	0,6	4,8	9,561	4,236	
aire sat.	25	0,6	5,3	9,903	4,387	
" "	25	0,6	5,3	9,900	4,386	
" "	25	0,6	5,3	9,989	4,425	
" "	25	0,6	5,3	9,989	4,425	
" "	25	0,6	5,4	9,989	4,425	

**Lig. recor-
rada la bat.**

CUADRO 15

Gas	t°C	Int.	Volt.	Lectura	R	Observ.
aire	25	0,6	5,5	9,626	4,264	
				9,626	4,264	
				9,626	4,264	
				9,625	4,264	
aire sat.	25	0,6	5,5	9,726	4,308	
				9,723	4,308	
				9,724	4,307	
				9,723	4,307	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,649	4,274	
				9,639	4,270	
				9,643	4,272	
				9,645	4,272	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,55	5,4	9,601	4,253	
				9,603	4,252	
				9,608	4,254	
				9,606	4,254	
aire	25	0,55	5,4	9,555	4,233	
				9,550	4,231	
				9,558	4,234	
				9,552	4,231	
aire sat.	25	0,55	5,4	9,661	4,280	
				9,648	4,274	
				9,662	4,280	
				9,666	4,282	

Con el acumulador recién cargado se volvieron a efectuar las mismas determinaciones cuyos resultados figuran en el cuadro N° 16.

Se observa que los mismos son desparejos subsistiendo el fenómeno anterior. Pero ahora se explica por lo siguiente: un acumulador recién cargado cuando comienza a descargarse su potencial varía mucho, disminuyendo hasta que se estabiliza. Anteriormente al hablar de fuentes de corriente hemos representado el gráfico de variación del potencial de los acumuladores en la descarga.

En los cuadros N° 16, 17 y 18 se muestran los valores que han dado origen a estas conclusiones.

Como no se conseguía normalizar las lecturas y sospechando que ocurriera de acuerdo a la teoría, tratamos de llegar al potencial constante descargando el acumulador con una resistencia por la que se da una corriente circular constante durante unos diez minutos.

De esta manera se llegó a tener un potencial de 5,5 V entre bornes con los que se siguen las determinaciones.

Los resultados se resumen en el cuadro 19.

Los resultados que figuran en el cuadro N° 20 demuestran que se han mejorado las condiciones pues en el lapso de 12 horas aproximadamente en un mismo día no han variado los valores absolutos de cada lectura.

En el cuadro 21 se nota todavía mejor la constancia de los datos obtenidos.

CUADRO N° 16

Gas	t°C	Int.	Vol.	Lectura	R	Observ.
aire	25	0,7	5,8	9,743	4,316	
"	25	0,7	5,8	9,743	4,316	
"	25	0,7	5,8	9,743	4,316	
" sat.	25	0,7	5,8	9,845	4,361	
" "	25	0,7	5,8	9,847	4,362	
" "	25	0,7	5,8	9,847	4,362	
" "	25	0,7	5,8	9,848	4,362	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,7	5,8	9,775	4,330	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,7	5,6	9,773	4,330	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,7	5,7	9,770	4,329	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,7	5,7	9,772	4,330	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,7	5,6	9,749	4,319	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,7	5,6	9,746	4,318	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,7	5,6	9,747	4,318	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,7	5,6	9,739	4,314	
" 1/8 "	25	0,7	5,6	9,737	4,313	
" 1/8 "	25	0,65	5,6	9,738	4,313	
"	25	0,65	5,6	9,723	4,307	
"	25	0,65	5,6	9,724	4,307	
"	25	0,65	5,6	9,728	4,309	

CUADRO N° 17

Gas	t°B	Int.	Volt.	Lectura	R	Observ.
aire	29	0,65	5,6	9,643	4,272	
				9,642	4,272	
				9,640	4,271	
" sat.	29	0,65	5,6	9,744	4,316	
				9,744	4,316	
				9,742	4,316	
" $\frac{1}{2}$ "	29	0,65	5,6	9,660	4,279	
				9,655	4,277	
				9,654	4,277	
" $\frac{1}{4}$ "	29	0,65	5,6	9,620	4,262	
				9,610	4,257	
				9,603	4,254	
"1/8"	29	0,62	5,6	9,560	4,235	
				9,563	4,236	
				9,560	4,235	
aire	29	0,61	5,6	9,548	4,230	
				9,550	4,231	
				9,550	4,231	
" sat,	29	0,61	5,6	9,675	4,286	
				9,672	4,287	
				9,668	4,283	
" $\frac{1}{2}$ "	29	0,61	5,6	9,554	4,232	
" $\frac{1}{4}$ "	29	0,61	5,6	9,552	4,231	

CUADRO 18

Gas	t°G	Int,	Volt.	Lectura	R	Observ.
aire	28	0,62	5,6	9,670	4,284	
				9,673	4,285	
				9,672	4,285	
" sat.	29	0,62	5,6	9,770	4,328	
				9,776	4,331	
				9,773	4,330	
" 1/4 "	29	0,62	5,6	9,711	4,302	
				9,713	4,303	
				9,721	4,306	
" " 1/4 "	28,6	0,62	5,6	9,681	4,288	
				9,683	4,289	
				9,688	4,292	
" 1/8 "	28,5	0,62	5,6	9,671	4,284	
				9,672	4,284	
				9,670	4,283	
"	28,5	0,65	5,6	9,661	4,299	
				9,660	4,299	
				9,663	4,299	
" sat.	28,5	0,62	5,6	9,773	4,329	
				9,776	4,331	
				9,778	4,332	
" 1/4 "	28,5	0,65	5,6	9,710	4,300	
				9,709	4,299	
				9,709	4,299	

QUADRO Nº 19

Gas	t°C	Int.	Volt.	Lectura	R	Observ.
aire	25	0,6	5,5	9,684	4,290	
"	2			9,684	4,290	
				9,684	4,290	
				9,691	4,293	
				9,690	4,293	
" sat	25	0,6	5,5	9,802	4,342	
				9,803	4,342	
				9,805	4,343	
				9,802	4,342	
" $\frac{1}{2}$ "	25	0,6	5,5	9,725	4,308	
				9,723	4,307	
				9,726	4,308	
				9,703	4,310	
" $\frac{1}{4}$ "	25	0,6	5,5	9,712	4,302	
				9,710	4,301	
				9,701	4,298	
				9,703	4,298	
"1/8"	25	0,6	5,5	9,690	4,293	
				9,690	4,293	
				9,690	4,293	
aire	25	0,6	5,5	9,687	4,291	
				9,688	4,291	
				9,683	4,290	

CUADRO N° 20

Gas	°C	Int.	Volt.	Lectura	R	Δ R
aire	25	0,6	5,5	9,673	4,284	
"				9,673	4,284	
"				9,673	4,284	
"				9,673	4,284	
" ½ sat.	25	0,6	5,5	9,783	4,334	
"				9,783	4,334	
"				9,783	4,335	
"				9,783	4,334	50
" ½ "	25	0,6	5,5	9,713	4,303	
"				9,713	4,303	
"				9,715	4,304	
"				9,711	4,302	18
" ¼ "	25	0,6	5,5	9,686	4,291	
"				9,684	4,291	
"				9,689	4,292	
"				9,684	4,291	7
" 1/8 "	25	0,6	5,5	9,680	4,388	
"				9,680	4,288	
"				9,681	4,288	
"				9,681	4,288	4
aire	25	0,6	5,5	9,674	4,286	
"				9,675	4,286	
"				9,673	4,285	
"				9,676	4,286	

Al continuar con las determinaciones se anotan en los cuadros N° 22 y 23; se observa que si bien el valor absoluto para aire y aire con tricloroetileno no es igual al determinado en días anteriores se encuentra como en otros casos que se mantiene aproximadamente constante la diferencia entre las lecturas , correspondientes a las diferentes soluciones y aire.

Atribuimos fundamentalmente aquella variación a que la intensidad no es lo suficientemente constante, pero esta variación no la podemos verificar por no contar con un galvanómetro más sensible.

Se observó además que al iniciar las determinaciones, después de un período de inactividad del acumulador, los valores hallados son desparejos y además se encuentra poca seguridad en los datos.

Se encontró además , en todos los casos que, después de trabajar un tiempo, las lecturas se hacen más fáciles porque el galvanómetro se estabiliza más rápido después de conectar el circuito.

Para no tener este inconveniente, al principio de las determinaciones, se hace circular corriente antes de empezar a leer a través de una resistencia eléctrica conectada a los bornes del acumulador.

En estas condiciones y cuidando muy bien la temperatura se consensó a hacer una serie de lecturas para establecer la reproductibilidad de los resultados y la sen-

sibilidad de este método.

Como el dato que, de acuerdo con la observación de los cuadros anteriores, nos parece será el más importante por las razones vistas, es la diferencia entre las lecturas de las soluciones y la correspondiente al aire, en los cuadros que siguen en las páginas siguientes la hacemos figurar.

Se ha realizado una serie grande de lecturas para poder comparar y promediar resultados.

Las lecturas entre líneas horizontales pertenecen a la misma muestra de aire o mezcla según los casos.

Se termostatan las muestras en el aparato, 3 o 4 minutos, para homogeneizar las soluciones preparadas en el interior del mismo se deja más tiempo. Las soluciones se preparan a temperatura ambiente.

Se lee después de conectar, cuando se estabiliza el circuito, lo indica el galvanómetro, (uno o dos minutos).

CUADRO N° 21

	Gas	t°C	Int,	Volt.	Lectura	R	Δ R
aire		26	0,6	5,5	9,683	4,289	
					9,683	4,289	
					9,683	4,289	
					9,683	4,289	
"	sat	26	0,6	5,5	9,800	4,341	
					9,800	4,341	
					9,801	4,341	
					9,800	4,341	52
"	1/2 "	26	0,6	5,5	9,726	4,309	
					9,726	4,309	
					9,729	4,310	
					9,728	4,310	21
"	1/2 "	26	0,6	5,5	9,696	4,295	
					9,696	4,295	
					9,696	4,295	
					9,697	4,295	6
21/8"		26	0,6	5,5	9,680	4,288	
					9,680	4,288	
					9,683	4,288	
					9,683	4,289	
"		26	0,6	5,5	9,676	4,286	
					9,676	4,286	
					9,676	4,286	
					9,676	4,286	

QUADRO N° 22

Gas	t°C	Int.	Volt.	Lectura	R	ΔR
aire	28	0,6	5,5	9,672	4,285	
				9,672	4,285	
				9,672	4,285	
				9,672	4,285	
" oct.	28	0,6	5,5	9,788	4,336	
				9,788	4,336	
				9,788	4,336	
				9,788	4,336	51
" 1/4 "	28	0,6	5,5	9,710	4,301	
				9,712	4,302	
				9,710	4,301	
				9,711	4,302	17
" 1/8 "	28	0,6	5,5	9,660	4,279	
				9,660	4,279	
				9,659	4,279	
				9,659	4,279	-13(2)
"1/8"	28,2	0,6	5,5	9,680	4,288	
				9,681	4,288	
				9,681	4,288	
				9,682	4,289	4
aire	28,1	0,6	5,5	9,670	4,284	
				9,671	4,284	
				9,671	4,284	
				9,671	4,284	

QUADRO N° 23

Gas	t°C	Int.	Volt. Lectura	R	ΔR	
aire	28	0,6	5,5	9,672	4,285	
				9,673	4,285	
				9,674	4,286	
				9,672	4,285	
" est,	28	0,6	5,5	9,776	4,331	
				9,776	4,331	
				9,778	4,332	
				9,775	4,331	46
" 1/2 "	28	0,6	5,5	9,714	4,303	
				9,714	4,303	
				9,715	4,303	
				9,716	4,304	19
" 1/8 "	28,3	0,6	5,5	9,684	4,290	
				9,684	4,290	
				9,683	4,290	
				9,684	4,290	5
" 1/8 "	28,1	0,6	5,5	9,678	4,287	
				9,680	4,288	
				9,679	4,278	
				9,682	4,289	4
2 aire	28,1	0,6	5,5	9,673	4,285	
				9,676	4,286	
				9,673	4,285	
				9,672	4,285	

CUADRO N° 24

Gas	t° C	Int.	Volt.	Lectura	R	Δ R
aire	25	0,6	5,5	9,740	4,315	
				9,742	4,315	
				9,743	4,316	
				9,742	4,315	
" sat.	25	0,6	5,5	9,846	4,362	
				9,845	4,362	
				9,846	4,362	
				9,846	4,362	47
" 1/2 "	25	0,6	5,5	9,782	4,333	
				9,783	4,333	
				9,784	4,333	
				9,783	4,333	18
" 1/4 "	25	0,6	5,5	9,794	4,321	
				9,795	4,321	
				9,795	4,321	
				9,795	4,321	6
"1/8"	25	0,6	5,5	9,748	4,318	
				9,748	4,318	
				9,748	4,318	
				9,748	4,318	3
aire	25	0,6	5,5	9,742	4,316	
				9,742	4,316	
				9,742	4,316	
				9,742	4,316	

CUADRO N° 25

Gas	t°C	Int.	Volt.	Lectura	R	Δ R
aire	25	0,6	5,5	9,740	4,315	
				9,741	4,315	
				9,742	4,315	
				9,743	4,316	
" sat.	25	0,6	5,5	9,843	4,360	
				9,846	4,362	
				9,846	4,362	
				9,845	4,362	46
" 1/2 "	25	0,6	5,5	9,760	4,324	
				9,763	4,325	
				9,762	4,324	
				9,761	4,324	18
" 3/4 "	25	0,6	5,5	9,753	4,321	
				9,752	4,320	
				9,752	4,320	
				9,752	4,320	
"1/8"	25	0,6	5,5	9,746	4,317	
				9,746	4,317	
				9,746	4,317	
				9,746	4,317	2
aire	25	0,6	5,5	9,741	4,315	
				9,741	4,315	
				9,741	4,315	
				9,741	4,315	

Cuadro N° 26

Gas	t°C	Int.	Volt.	Lectura	R	ΔR
aire	25	0,6	5,5	9,720	4,306	
				9,720	4,306	
				9,720	4,306	
				9,720	4,306	
" sat.	25	0,6	5,5	9,820	4,350	
				9,823	4,351	
				9,821	4,350	
				9,823	4,351	45
" 1/2 "	25	0,6	5,5	9,758	4,323	
				9,756	4,322	
				9,757	4,322	
				9,756	4,322	16
" 1/4 "	25	0,6	5,5	9,735	4,313	
				9,736	4,313	
				9,736	4,313	
				9,736	4,313	7
"1/8"	25	0,6	5,5	9,730	4,310	
				9,730	4,310	
				9,732	4,319	
				9,731	4,310	4
aire	25	0,6	5,5	9,721	4,306	
				9,722	4,306	
				9,721	4,306	
				9,722	4,306	

CUADRO N° 27

Gas	t°c	Int.	Vol.	§. Lectura	R	Δ R
aire	25	0,6	5,5	9,721	4,306	
				9,723	4,307	
				9,723	4,307	
				9,723	4,307	
2" sat.	25	0,6	5,5	9,834	4,352	
				9,823	4,352	
				9,823	4,352	
				9,824	4,352	45
" ½ "	25	0,6	5,5	9,760	4,324	
				9,762	4,325	
				9,762	4,324	
				9,762	4,324	17
" ¼ "	25	0,6	5,5	9,733	4,312	
				9,733	4,312	
				9,734	4,312	
				9,734	4,312	5
"1/8"	25	0,6	5,5	9,728	4,309	
				9,728	4,309	
				9,726	4,308	
				9,729	4,310	3
aire	25	0,6	5,5	9,721	4,306	
				9,723	4,307	
				9,721	4,306	
				9,721	4,306	

CUADRO N° 28

Gas	t°O	Int.	Volt.	Lectura	R	ΔR
aire	25	0,6	5,5	9,705	4,299	
				9,705	4,299	
				9,705	4,299	
				9,705	4,299	
" sat.	25	0,6	5,5	9,813	4,347	
				9,812	4,347	
				9,812	4,347	
				9,812	4,347	48
" 1/8 "	25	0,6	5,5	9,746	4,317	
				9,746	4,317	
				9,744	4,316	
				9,744	4,316	17
" 1/2 "	25	0,6	5,5	9,723	4,307	
				9,725	4,308	
				9,724	4,307	
				9,725	4,308	9
"1/8"	25	0,6	5,5	9,717	4,304	
				9,717	4,304	
				9,717	4,304	
				9,717	4,304	3
aire	25	0,6	5,5	9,709	4,301	
				9,708	4,301	
				9,708	4,301	
				9,708	4,301	

CUADRO N° 29

Gas	t°C	Int.	Volt.	Lectura	R	ΔR
aire	25	0,6	5,5	9,705	4,299	
				9,705	4,299	
				9,706	4,299	
				9,706	4,299	
" ent.	25	0,6	5,5	9,812	4,347	
				9,814	4,347	
				9,814	4,347	
				9,813	4,347	48
" 1/2 "	25	0,6	5,5	9,745	4,317	
				9,745	4,317	
				9,745	4,317	
				9,745	4,317	18
" 3/4 "	25	0,6	5,5	9,720	4,306	
				9,723	4,307	
				9,722	4,306	
				9,722	4,306	7
"1/8"	25	0,6	5,5	9,713	4,303	
				9,713	4,303	
				9,713	4,303	
				9,713	4,303	4
aire	26	0,6	5,5	9,706	4,300	
				9,706	4,300	
				9,706	4,300	
				9,706	4,300	

CUADRO N° 30

Gas	t°C	Int.	Volt.	Lectura	R	ΔR
aire	25	0,6	5,5	9,700	4,297	
				9,700	4,297	
				9,703	4,298	
				9,701	4,297	
" est.	25	0,6	5,5	9,810	4,346	
				9,811	4,346	
				9,810	4,346	
				9,810	4,346	49
" 1/2 "	25	0,6	5,5	9,738	4,314	
				9,736	4,314	
				9,737	4,314	
				9,736	4,314	17
" 3/4 "	25	0,6	5,5	9,720	4,306	
				9,722	4,307	
				9,725	4,308	
				9,736	4,306	9
"1/8"	25	0,6	5,5	9,712	4,302	
				9,714	4,303	
				9,713	4,303	
				9,716	4,305	6
aire	25	0,6	5,5	9,695	4,295	
				9,693	4,294	
				9,695	4,295	
				9,693	4,294	

CUADRO N° 31

Gas	t°C	Int.	Volt.	Lectura	R	Δ R
aire	26	0,55	5,4	9,603	4,254	
				9,605	4,255	
				9,603	4,254	
				9,603	4,254	
" sat.	26,2	0,55	5,5	9,703	4,298	
				9,703	4,298	
				9,705	4,299	
				9,705	4,299	44
" 1/8 "	26,2	0,55	5,5	9,640	4,270	
				9,642	4,271	
				9,640	4,271	
				9,642	4,270	16
" 1/4 "	26,2	0,55	5,4	9,619	4,261	
				9,618	4,261	
				9,620	4,262	
				9,620	4,262	8
"1/8"	26,3	0,55	5,4	9,609	4,257	
				9,603	4,254	
				9,608	4,257	
				9,609	4,257	5
aire	26,2	0,55	5,4	9,600	4,252	
				9,600	4,252	
				9,600	4,252	
				9,600	4,252	

QUADRO N° 32

Gas	t°C	Int.	Volt.	Lectura	R	ΔR
aire	28	0,55	5,4	9,572	4,240	
				9,573	4,240	
				9,573	4,240	
				9,573	4,240	
" sat.	28,5	0,55	5,4	9,680	4,288	
				9,680	4,288	
				9,681	4,288	
				9,680	4,288	48
" 1/2 "	28,5	0,55	5,4	9,605	4,255	
				9,604	4,254	
				9,605	4,255	
				9,603	4,255	15
" 1/4 "	28,3	0,55	5,4	9,585	4,246	
				9,584	4,246	
				9,585	4,246	
				9,585	4,246	6
"1/8"	28,2	0,55	5,4	9,579	4,243	
				9,586	4,247	
				9,579	4,243	
				9,581	4,247	4
aire	28,3	0,55	5,4	9,574	4,241	
				9,574	4,241	
				9,574	4,241	
				9,574	4,241	

GRANRO N° 28

Gas	t°c	Int.	Volt.	Lectura	R	ΔR
aire	26	0,55	5,4	9,561	4,235	
				9,563	4,235	
				9,562	4,235	
				9,561	4,235	48
" sat.	26	0,55	5,4	9,670	4,283	
				9,673	4,283	
				9,670	4,283	
				9,670	4,283	18
" 1/2 "	26,1	0,55	5,4	9,600	4,252	
				9,599	4,252	
				9,603	4,253	
				9,603	4,253	8
" 1/2 "	26,2	0,55	5,4	9,578	4,243	
				9,576	4,243	
				9,578	4,243	
				9,576	4,243	5
"1/8"	26,2	0,55	5,4	9,570	4,239	
				9,572	4,240	
				9,573	4,240	
				9,574	4,240	
aire	26,2	0,55	5,4	9,560	4,235	
				9,542	4,227	
				9,558	4,235	
				9,558	4,235	

CUADRO N° 34

Gas	t°C	Int.	Volt.	Lectura	R	Δ R
aire	28	0,55	5,4	9,560	4,235	
				9,562	4,235	
				9,560	4,235	
				9,561	4,235	
" nat.	28	0,55	5,4	9,674	4,285	
				9,670	4,284	
				9,678	4,287	
				9,676	4,286	51
" $\frac{1}{2}$ "	28	0,55	5,4	9,594	4,250	
				9,590	4,248	
				9,593	4,250	
				9,592	4,250	15
" $\frac{1}{4}$ "	28	0,55	5,4	9,573	4,240	
				9,573	4,240	
				9,573	4,240	
				9,573	4,240	5
"1/8"	28	0,55	5,4	9,568	4,238	
				9,568	4,238	
				9,566	4,237	
				9,568	4,238	3
aire	28	0,55	5,4	9,560	4,235	
				9,562	4,235	
				9,564	4,236	
				9,563	4,236	

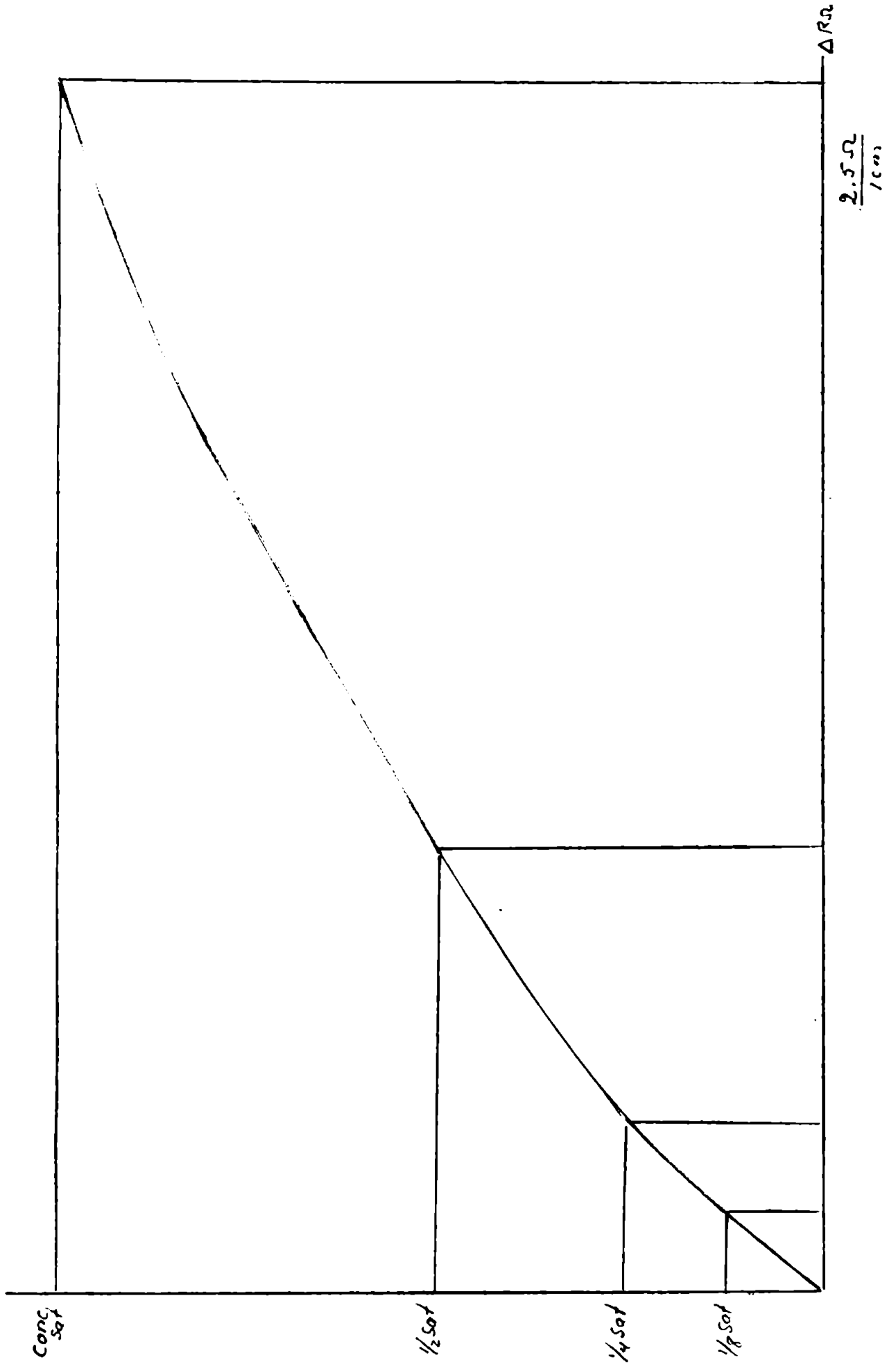
CUADRO N° 35

Gas	t°C	Int.	Volt.	Lectura	R	Δ R
aire	28	0,55	5,4	9,562	4,236	
				9,563	4,236	
				9,562	4,236	
				9,563	4,236	
" sat.	28	0,55	5,4	9,663	4,281	
				9,664	4,281	
				9,662	4,281	
				9,662	4,281	45
" ½ "	28	0,55	5,4	9,590	4,248	
				9,588	4,247	
				9,588	4,247	
				9,588	4,247	11
" ¾ "	28,1	0,55	5,4	9,565	4,237	
				9,563	4,236	
				9,566	4,237	
				9,566	4,237	6
"1/8"	28,1	0,55	5,4	9,559	4,235	
				9,556	4,233	
				9,553	4,231	
				9,552	4,231	2
aire	28	0,55	5,4	9,549	4,230	
				9,546	4,229	
				9,549	4,230	
				9,549	4,230	

En el cuadro siguiente agrupamos los valores de R de cada lectura para las soluciones ensayadas a distintas temperaturas. Luego los valores promedio se representan en un gráfico, que muestra la variación de R con la concentración.

Con este gráfico se puede conocer la concentración de una solución mediante la medida de la resistencia del alambre de platino cuando se halla en un ambiente gaseoso determinado y cuando está rodeado con aire.

$t^{\circ}C$	R aire- aire sat.	R aire- aire 90%	R aire- aire 80%	R aire- aire 70%
25	90	18	7	4
26	92	21	6	2
28	91	18	6	4
28	46	19	5	4
29	47	18	6	3
29	46	18	4	2
29	45	16	7	4
29	45	17	5	3
29	48	17	9	3
29	48	18	7	4
29	49	17	9	6
26	44	16	8	5
28	48	15	6	4
26	48	18	8	5
28	51	15	5	3
28	45	11	6	3
Promedio	47,9	17,4	6,6	3,6



Ahora con los datos promedios obtenidos procederemos al cálculo de la conductividad térmica de la mezcla tricloroetileno aire.

En el método del alambre caliente:

$$K = \frac{1}{2 \pi l} \cdot \log \frac{R_2}{R_1} \frac{Q}{(T_1 - T_2)}$$

$$K_{\text{aire}} = \frac{1}{2 \pi l} \log \frac{R_2}{R_1} \frac{Q_{\text{aire}}}{(T_1 - T_2)_{\text{aire}}} \quad (1)$$

$$K_{\text{a. sat.}} = \frac{1}{2 \pi l} \log \frac{R_2}{R_1} \frac{Q_{\text{a. sat.}}}{(T_1 - T_2)_{\text{a. sat.}}} \quad (2)$$

T_1 = temperatura exterior

T_2 = " del alambre

Las diferencias de temperatura ($T_1 - T_2$) podemos ponerlas en función de las resistencias,

$$R_{\text{a. sat.}} = R_0 (1 + \alpha (T_1 - T_2)) \quad (3)$$

Esta diferencia de temperatura es igual a la expresada en (1) por que R_0 la hemos medido aproximadamente (uno o dos grados de diferencia, que no influyen) a la misma temperatura que la exterior del dispositivo de medida, y T_1 será en ambos casos la correspondiente a la del alambre caliente.

Haciendo el cociente entre (1) y (2) nos queda:

$$\frac{K_{\text{aire}}}{K_{\text{a. s.}}} = \frac{Q_{\text{aire}}}{(T_1 - T_2)_{\text{aire}}} \frac{(T_1 - T_2)_{\text{a. s.}}}{Q_{\text{a. s.}}}$$

de la ecuación (3) despejamos $(T_1 - T_2)$ para los dos gases

$$(T_1 - T_2)_a = \frac{R_{t\text{aire}} - R_o}{R_o \alpha}$$

$$(T_1 - T_2)_{a.s.} = \frac{R_{t.a.s.} - R_o}{R_o \alpha}$$

reemplazando en (4)

$$\frac{K_{\text{aire}}}{K_{a.s.}} = \frac{Q_{\text{aire}} R_o \alpha}{R_{t\text{aire}} - R_o} \quad \frac{R_{t.a.s.} - R_o}{R_o Q_{a.s.}}$$

$$Q_{\text{aire}} = I_{\text{aire}}^2 R_{t\text{aire}}$$

$$Q_{a.s.} = I_{a.s.}^2 R_{t.a.s.}$$

$$\frac{K_{\text{aire}}}{K_{a.s.}} = \frac{I_{\text{aire}}^2 R_{t\text{aire}}}{I_{a.s.}^2 R_{t.a.s.}} \quad \frac{R_{t.a.s.} - R_o}{R_{t\text{aire}} - R_o}$$

Reemplazando por los valores conocidos o determinados

$$\frac{0.0000568}{K_{a.s.}} = \frac{0.692^2}{0.683^2} \quad \frac{4.273}{4.325} \quad \frac{4.325 - 1.910}{4.273 - 1.910}$$

$$\underline{K_{a.s.} = 0.0000546 \text{ cal/seg. cm}^2 (\text{°C/cm})}$$

Conclusiones

Con el método del alambre caliente o de Scheiermacher basado en la medida de la variación de la conductividad eléctrica de un alambre de platino que se encuentra en un ambiente gaseoso, podemos determinar, con nuestro aparato, concentraciones de soluciones de tricloroetileno-aire hasta de un octavo de saturación es decir 0,06g/l de tricloroetileno en aire.

Las determinaciones deben hacerse comparando con aire y con las diferencias de lecturas para este y una mezcla cualquiera puede, mediante el gráfico construido con soluciones conocidas, determinarse la concentración de aquellas desconocidas.

Con concentraciones menores, los ensayos mostraron que el método no nos proporciona la seguridad conveniente pues los datos obtenidos no son reproducibles. Además la lectura es muy cercana a la del aire.

Los datos obtenidos muestran que el método es muy exacto. Las pequeñas variaciones obtenidas las atribuimos a que la intensidad no es perfectamente constante y suponemos que mejorando la fuente de corriente los resultados serían aún mejores.

Es por este motivo que nuestra determinación de la concentración no pudimos hacerla en base a valores absolutos, cosa que podría llevarse a cabo si la fuente nos proporcionara la constancia necesaria.

A pesar que con nuestros aparatos de medida de intensidad y voltaje no pudimos determinar la magnitud de esta variación exactamente, hay hechos que nos inducen a pensar que este es el origen de las variaciones. Uno de ellos es que al hacer funcionar la batería después de varias horas de reposo, al principio se obtiene un valor que varía al continuar unos minutos en funcionamiento.

También la variación de la temperatura es un motivo de cambios en los resultados, por que la resistencia R_2 varía con aquella y por lo tanto lo hará la lectura de R_x .

No hemos considerado en los cálculos esta variación para hacer más práctico el método y, en el caso de adaptarse a la industria, poder reemplazar el termostato por agua corriente.

Además la manera de obtener las soluciones gaseosas (las de concentración menor que la de saturación) es también un motivo de error por el pequeño volumen con que se hacen las mezclas.

La aplicación de este dispositivo a los aparatos de recuperación de tricloroetileno con carbón activado puede efectuarse pues, directamente.

Las condiciones de lectura son suficientes para darnos la exactitud necesaria para saber cuando la mezcla que sale a la chimenea está saturada.

No hay inconvenientes para que el dispositivo sea

automático, indicando, la desviación del galvanómetro, el momento en que la concentración tiene el valor correspondiente a la saturación.

Si bien el aparato montado para los ensayos no posee las características de los que podrían adaptarse a la industria, su adaptación sería sencilla, puesto que lo único importante es el puente de Whatstone y el dispositivo de medida .

El termóstato se puede eliminar, haciendo circular agua por el refrigerante, pues leyendo para ambas muestras, aire y aire saturado de tricloroetileno, a la misma temperatura no se disminuye la exactitud.

Como aceptación final podemos decir que puede reemplazarse la resistencia R_A por otro recinto como el que contiene el gas en ensayo pero lleno con aire el cual sirve como gas de referencia.

Con respecto a la aplicación del dispositivo para determinar o detectar mezclas de gases tóxicos de tricloroetileno- aire, dado que los valores en que oscilan estas mezclas tóxicas son de 10.000 a 25.000 partes por millón pueden ser determinadas con el aparato que utilizamos, pudiéndose en consecuencia emplear para tales fines.

J. B. ...

=====

J. C. ...

BIBLIOGRAFIA

- A. Taylor y Glasstone. A treatise on Physical Chemistry.
- John Strong . Procedures in experimental Physics.
- Partington . An advance in Physical Chemistry.
- J.K. Roberts. Heat and Thermodynamics.
- Hans Teuchert . Tecnicas de las medidas eléctricas.
- John H. Perry . Chemical Engineers' Handbook.
- Walter J. Moore . Química Física.
- Samuel Glasstone . Tratado de Química-Física.
- The Instrument manual.
- Leguir : J.A.C.S. 1912 N° 34
- Imardi T. Z. Electrochemystri 1915- 21
- Busch . Ann. Phys. 1921 N° 64
- Sherrat and Griffiths . Phyl . Mag. 1939 N° 27
- Daynes. Gas analysis by measurements of Thermal conductivity.
- Brunauer Stephen. The adsorption of gases and vapours.
- Imardi Teófile. Conductividad termica y disociacion de bromo.
- Rubermann, Martin. La separación de gases.
-

