

Tesis de Posgrado

Potencial de congelación

Milman, Oscar

1963

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:

Milman, Oscar. (1963). Potencial de congelación. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1200_Milman.pdf

Cita tipo Chicago:

Milman, Oscar. "Potencial de congelación". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1963.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1200_Milman.pdf

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Potencial de Congelación

Oscar Milman

Resumen presentado para optar al

Título de Doctor en Química

Orientación Química Analítica

Año 1963

1200
5-6
1

RESUMEN

Quando se congela una solución acuosa diluída de un electrolito aparece, entre las fases sólida y líquida, una diferencia de potencial que designamos con el nombre de potencial de congelación.

El fenómeno se atribuye a la captación selectiva de los iones por parte del hielo, lo que determina el signo de la diferencia de potencial entre ambas fases.

Hasta el presente los resultados han sido, a veces, difícilmente reproducibles mostrando, en general, una apreciable dispersión de valores.

Esta tesis es un intento de precisar el papel que desempeñan las distintas variables que condicionan el fenómeno, lo que nos ha llevado a la revisión experimental de diversos factores, algunos de los cuales han sido anteriormente abordados por distintos autores y otros, que lo son aquí por primera vez.

I - PARTE EXPERIMENTAL

El crecimiento de hielo se logró por la inmersión progresiva de una probeta de lucite, conteniendo la solución en estudio, en un baño enfriado entre -10 y -65°C según la velocidad de congelación a la que se realizó la experiencia. Se emplearon probetas cuyo diámetro interno variaba entre 2 y 5 cm., y las mediciones eléctricas fueron realizadas con un electrómetro monofilar de Wulf.

Se trabajó fundamentalmente con soluciones de ClNa y NH₃ poniéndose a punto métodos químicos adecuados a las pequeñas concentraciones que debieron medirse y a los relativamente reducidos volúmenes de que se dispuso.

El Na se determinó empleando un fotómetro de llama; siguiendo una técnica que permite llegar hasta una precisión del 2° / °°.

El Cl⁻ fué analizado tipificando un método potenciométrico basado en la determinación de la fuerza electromotriz de la pila :



Para el NH₃ se empleó el clásico método colorimétrico de Nessler.

La estructura de los cristales fué analizada estudiando las figuras de corrosión producidas en la superficie del hielo por ataque térmico (evaporación) y por ataque químico. Las primeras indican la orientación

de los cristales y las segundas revelan la existencia de dislocaciones en la red cristalina

II - RESULTADOS

Estado Estacionario - Experiencias de larga duración, con diferentes electrolitos, permiten afirmar que, en condiciones de velocidad constante, se establece para el potencial de congelación un régimen de estado estacionario. Por lo tanto, curvas consideradas típicas por otros autores, en especial las que muestran elevados picos de potencial al iniciarse el fenómeno, no son tales.

Velocidad de Congelación - Para soluciones de NH_3 y dentro del rango estudiado, que comprende cuatro concentraciones ($7. 10^{-7}$, $7. 10^{-6}$, $4. 10^{-5}$ y $7. 10^{-5}N$) y cinco velocidades (0,17 - 0,29 - 0,42 - 0,74 - y 1,60 mm./min.), puede admitirse como válida, en primera aproximación, una ley lineal

$P_c = a_c + k_c v$ donde P_c es el potencial de congelación a concentración constante y $k_c = 27 V \text{ min./mm.}$ un parámetro que puede considerarse independiente de la concentración.

Para soluciones de $ClNa$ se ha comprobado que la ley de velocidad es válida, al menos, para cada experiencia aisladamente.

Importancia del Electrolito - Corroborando la opinión de la mayoría de los autores se comprobó que la presencia del electrolito es fundamental. Con agua obtenida de un intercambiador iónico y de conductividad aproximada $1. 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm.}^{-1}$, no se obtuvo nunca diferencia de potencial medible. Disolviendo un electrolito en dicha agua se obtuvieron potenciales de congelación que dependen, en cuanto a valor y signo, de su naturaleza y concentración.

Concentración - En general y esquemáticamente se comprueba que, a velocidad constante:

para toda concentración de NH_3 menor que $4. 10^{-5}N$

$$P_v = a_v - k_v c$$

y para las concentraciones mayores

$$P_v = a'_v - k'_v c$$

donde $k_v = 2. 10^6 V \text{ l/eq.}$ y $k'_v = 5,7. 10^5 V \text{ l/eq}$ son las pendientes de la recta, independientes de la velocidad, y a_v y a'_v son las ordenadas al origen .

Segregación - En las diferentes experiencias se determinó la concentración del electrolito en el hielo y en la solución líquida residual.

Para las soluciones amoniacales se encontró en el hielo una concentración prácticamente igual a la del líquido (segregación aparente, aproximadamente uno). Se valuó también, indirectamente, la concentración de la capa líquida en inmediato contacto con el sólido (capa concentrada) obteniéndose para esta zona una sobreconcentración pequeña. Finalmente, el análisis por secciones a lo largo del espesor del hielo no mostró diferencias sensibles de concentración.

En consecuencia, el coeficiente de segregación real (relación de la concentración del electrolito en el líquido y sólido en inmediato contacto) resulta pequeño.

Llama fuertemente la atención que, para el valor $4 \cdot 10^{-5}N$ de la concentración de NH_3 , donde aproximadamente se unen las rectas $P_v = a_v - k_v c$ y $P_v = a'_v - k'_v c$, parecen producirse anomalías en la segregación las que indicarían una particularmente fácil captación del ion NH_4^+ .

El análisis de los resultados existentes para congelaciones realizadas a partir de soluciones de $ClNa$, permiten afirmar que, de existir la captación selectiva de iones por parte del hielo, la diferencia de concentraciones está por debajo del error experimental.

Por lo demás, la diferencia de concentración del electrolito entre ambas fases es, también en este caso, pequeña.

Influencia de las primeras capas de hielo - Diversos hechos parecen mostrar que las primeras capas de hielo formado determinan el comportamiento posterior del fenómeno. En especial mencionaremos aquí que crecimientos considerados totalmente atípicos, por dar potenciales iniciales demasiado altos e bajos, conservan posteriormente esta característica respondiendo a la forma general de la ley de velocidad.

Crecimientos sobre base - La existencia de una base de hielo preformado condiciona de diversas maneras el potencial de congelación y, en principio, su acción puede compararse a la que ejercen las primeras capas de hielo en un crecimiento normal.

Se realizaron crecimientos de soluciones amoniacales sobre base de hielo puro obteniéndose frecuentemente valores del potencial altos, en relación con los crecimientos normales. En cambio no se modificaron los resultados de segregación.

Sección de crecimiento - Los diámetros variables de las probetas de crecimiento usadas permiten afirmar que el potencial de congelación es un fenómeno independiente de la sección de crecimiento del hielo.

Gradiente de temperatura - Algunas pocas experiencias realizadas muestran que este factor podría dar cuenta de variaciones de potencial, no explicables con la sola consideración de la velocidad de congelación.

Estructura cristalina - El análisis de las figuras de corrosión por ataque térmico muestra que el hielo obtenido es policristalino; los pequeños cristales tienen muy diferentes orientaciones pero, salvo pocas excepciones, todos tienen el eje "c" perpendicular al de crecimiento.

Las figuras de corrosión por ataque químico revelan, en casos que resultaron atípicos respecto del potencial, particulares ordenamientos según líneas paralelas al eje de crecimiento. Estas deben relacionarse con la existencia de fuertes tensiones en el hielo, producidas probablemente durante la congelación.

Los análisis cristalográficos indicarían que el potencial es independiente de la orientación de los cristales, pero que estaría influido por el estado de tensión del hielo.

Conclusión - Los resultados experimentales de esta tesis han permitido formular ciertas leyes generales que rigen el fenómeno.

En cuanto a la dispersión de los resultados, con que se han enfrentado todos los autores, la consideración del gradiente de temperatura y, en especial, el estudio de la estructura cristalina del hielo, abren nuevas perspectivas para la solución del problema.

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Potencial de Congelación

Oscar Milman

Tesis presentada para optar al

Título de Doctor en Química

Orientación Química Analítica

Año 1963

I - INTRODUCCION

A) PLAN GENERAL -

Designamos con el nombre de potencial de congelación a la diferencia de potencial que existe, entre las fases sólida y líquida, durante la congelación de una solución acuosa de un electrolito.

Se trata de un fenómeno que hasta el presente ha conducido a resultados a veces difícilmente reproducibles y que muestran, en general, una apreciable dispersión de valores.

Esta tesis es un intento de precisar el papel que desempeñan las distintas variables condicionantes del fenómeno, lo que nos ha llevado a una revisión experimental de factores diversos, algunos de los cuales han sido previamente abordados por distintos autores y otros que aquí lo son por primera vez.

Estudiaremos así, el potencial de congelación considerando:

- 1) Estado estacionario del fenómeno.
- 2) Velocidad de congelación.
- 3) Naturaleza del electrolito.
- 4) Concentración del electrolito.
- 5) Segregación.
- 6) Base de hielo sobre la cual se efectúa el crecimiento.
- 7) Influencia de las primeras capas de hielo.
- 8) Area de la superficie del hielo en crecimiento.
- 9) Gradiente de temperatura.
- 10) Características cristalinas del hielo.

Habremos de preceder este estudio con un breve enfoque general de lo conocido hasta el presente.

Finalmente, y puesto que el potencial de congelación está íntimamente vinculado con el llamado efecto termodieléctrico, habremos de hacer una permanente comparación entre ambos fenómenos.

B) EFEECTO TERMODIELECTRICO -

(1)
En 1944 Costa Ribeiro observó que, para varios dieléctricos, los procesos de solidificación y fusión están acompañados por un fenómeno de separación de cargas entre las dos fases. Este autor estudió el fenómeno en caso de carnaúba, colofonia, parafina, naftalina, etc. y consideró que se trata en principio de una característica general del cambio de fases en dieléctricos. Realizó inclusive algunas experiencias de congelación de agua.

Costa Ribeiro dió al fenómeno el nombre de efecto termodielectrico, y trató, en varios trabajos, de determinar sus leyes.

El método de trabajo empleado por este autor consiste en medir durante la solidificación, o la fusión, la corriente de carga de un electrómetro, siendo conocida la capacidad y la resistencia del circuito. La duración de las experiencias era generalmente breve y el cambio de fase se producía en pocos miligramos de sustancia. En la tabla I damos algunos ejemplos de los resultados obtenidos.

TABLA I

Dieléctrico	Masa solidificada g	Carga 10^{+9} C
Naftalina	14,27	39,8
Cera licuri	13,8	31,5
Cera Carnaúba (oscura)	14,3	-4,8
Cera Carnaúba (clara)	15,3	-1,5

En el grupo de trabajos experimentales que van de 1944 a 1959 Costa Ribeiro,⁽¹⁾ Días Tavares^(2,3) y Mascarenhas⁽⁴⁾ llegan principalmente a las siguientes conclusiones:

1) La corriente i que acompaña el fenómeno de solidificación es proporcional a la velocidad de crecimiento v , con otras palabras, a la masa sólida formada por unidad de tiempo

$$i = k \frac{dm}{dt}$$

dando a k el nombre de constante termodielectrica. Por lo tanto, la ^{cantidad} total de carga separada es proporcional a la masa de sólido formada.

2) El fenómeno es reversible obteniéndose en la fusión una corriente de signo opuesto pero, en valor absoluto, aproximadamente igual a la de solidificación.

En cuanto al origen del fenómeno, Costa Ribeiro propuso dos hipótesis relacionándelas con la polarización del dieléctrico o con una incorporación preferencial de cargas eléctricas.

Días Tavares, siguiendo la misma línea de Costa Ribeiro, realizó algunas experiencias midiendo la carga eléctrica inducida en un electrodo muy próximo

a la superficie del sólido en formación, pero sin contacto directo con ella. Observó que la carga del electrodo iba aumentando con el espesor de la capa solidificada y consideró, este resultado, como una demostración de que el fenómeno no es una polarización dieléctrica sino que está determinado por la incorporación preferencial de cargas de un signo en el sólido. Quedaba por determinar si se trata de un fenómeno electrónico e iónico.

Días Tavares se inclina por la primera hipótesis; sin embargo, experiencias recientes de Mascarenhas podrían ser interpretadas suponiendo una incorporación preferencial, en el sólido, de iones de un signo. Mascarenhas realizó experiencias fundamentalmente análogas a las de Costa Ribeiro, pero tomando particulares cuidados respecto de la pureza de la sustancia y tratando de obtener, mediante la siembra de un germen, un sólido monocristalino.

C) POTENCIAL DE CONGELACION-

Independientemente de los trabajos citados, Workman y Reynolds⁽⁵⁾ observaron en 1948 que, cuando se forma hielo a partir de determinadas soluciones electrolíticas, un fenómeno de separación de cargas acompaña la congelación. Estos autores midieron, por medio de un electrómetro, la diferencia de potencial entre las dos fases. Algunos de sus resultados están resumidos en la tabla II. Se observa que el signo de la fase líquida con respecto al sólido depende de la impureza disuelta. Se nota también la particular importancia de los electrolitos conteniendo NH_4^+ que dan en general, excepción hecha del FNH_4 , diferencias de potencial elevadas, siendo el líquido de signo negativo respecto del sólido. Al contrario, para sales de halogenuros, es el líquido el generalmente positivo.

Workman y Reynolds interpretaron cualitativamente estos resultados suponiendo diferentes las concentraciones del anión y el catión que quedan en el hielo (por lo tanto también en el líquido). En cuanto al papel particular del ion NH_4^+ , lo atribuyen a su analogía en dimensiones y simetría con la molécula de H_2O lo que permitiría su incorporación en la red cristalina del hielo con mayor facilidad que otros iones. La excepción del FNH_4 se explica por la analogía que también existe entre F^- y O^- .

Dichos autores midieron también valores aproximados de la cantidad de carga separada durante el proceso de congelación a partir de diferentes soluciones electrolíticas, obteniendo, en algunos casos, valores entre 100 y 500 $\mu\text{e.s.}$ por cm^3 .

Los resultados obtenidos por Workman y Reynolds dieron lugar a una serie de trabajos en los que se trató de investigar la importancia de diferentes

factores sobre las características del fenómeno.

TABLA II

Substancia	Potencial de Congelación	Normalidad o Conductividad Específica
	V	$\times 10^{+6}$
$ClNH_4$	- 105	70 N
NO_3NH_4	- 185	3 N
$HONH_4$	- 232	30 N
$CO_3(NH_4)_2$	- 109	8 mho-cm.
FNH_4	+ 9	1000 N
FNa	+ 21	20 N
INa	+ 2	10 N
FCa	+ 34	30 N
F_2Ca	+ 13	8 mho-cm.
Cl_2Cd	+ 16	9 mho-cm.

Mencionaremos aquí algunas experiencias realizadas por Noracini e Iribarne (6) en el Instituto de Física de la Atmósfera, y en las que se estudió la distribución del potencial que se produce durante la congelación, a lo largo del sólido. La fig 1 es un ejemplo típico de los resultados obtenidos con soluciones diluidas de NH_3 . El origen de las abscisas corresponde a la superficie del sólido en contacto con el líquido. El potencial se midió con respecto al electrodo que forma la base de crecimiento puesto a tierra. Se observa que la caída total del potencial de 150 V está distribuida en una profundidad aproximada de 6mm. dentro del hielo. No se observa caída de potencial en el líquido. De acuerdo con estos resultados, las diferencias de potencial observadas entre líquido y sólido no se encuentran en la interfase, como había supuesto Workman y Reynolds, aunque también evidentemente, origen en esta zona.

Finalmente, en un trabajo reciente, Heinmetz (7) pudo verificar que diferencias de potencial mucho menores se producen entre hielo y solución acuosa también en condiciones estáticas. Los resultados obtenidos en este sentido están representados en la fig. 2 donde el potencial del líquido respecto del sólido, se da en función del logaritmo de la concentración de las soluciones usadas. Se observa que las diferencias de potencial no

sobrepasan los 150 mV.

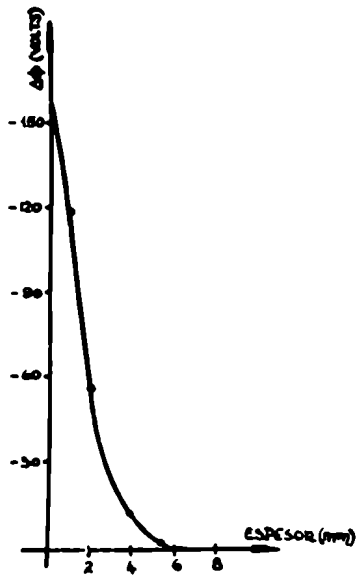


Fig.1 - Diferencia de potencial en el sólido respecto de la base.

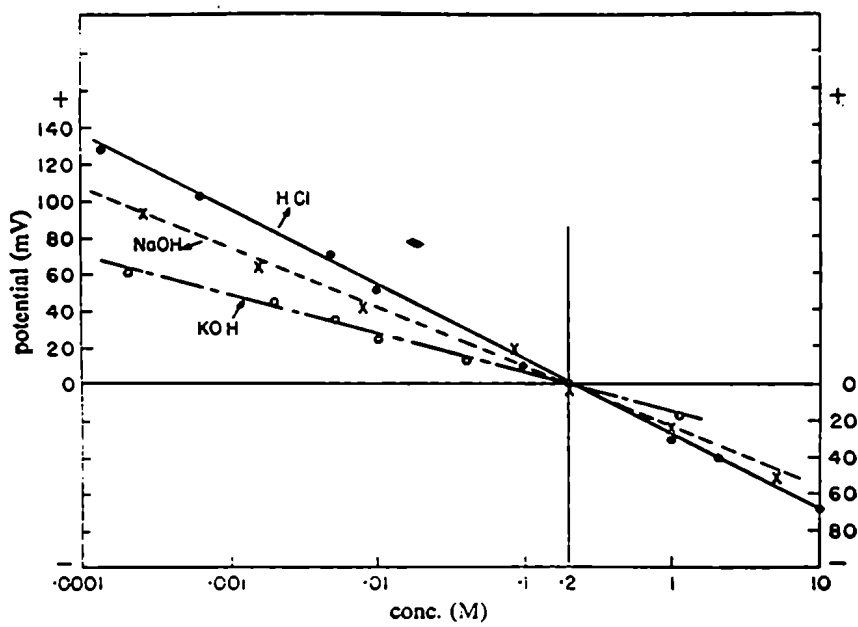


Fig. 2 - Potencial estático hielo - solución acuosa.

D) INTERPRETACIONES TEORICAS EXISTENTES-

En el rápido resumen de resultados experimentales dados en el párrafo anterior, hemos considerado: 1) el efecto termodielectrico observado durante la cristalización de diversos dieléctricos; 2) el potencial de congelación observado durante la formación del hielo. Estos fenómenos presentan una evidente analogía, aunque no sea posible compararlos cuantitativamente ya que en el primer caso, se midieron intensidades de corriente y en el segundo, diferencias de potencial.

En particular, las experiencias de Dias Tavares^(2,3) de un lado y de Norscini e Iribarne⁽⁶⁾ del otro, indican que en ambos casos el efecto observado no interesa únicamente la interfase sino que penetra, más o menos profundamente, en el sólido.

De acuerdo con la hipótesis más generalmente aceptada, ambos fenómenos se relacionan con la existencia de una captación selectiva por parte del sólido en crecimiento, de los portadores de cargas eléctricas, probablemente iones, eventualmente electrones. Considerando el caso del hielo, Gill y Alfrey⁽⁸⁾ indican que el fenómeno debe tener su origen en la interfase, donde existiría una diferencia de potencial de contacto entre sólido y líquido posiblemente de pocos décimos de voltio. Esta hipótesis puede considerarse verificada por los resultados experimentales de Heinmetz (fig.2). Las cargas eléctricas atrapadas en el hielo debido a la relativa inmovilidad de los iones, originarían una caída de potencial mucho más elevada distribuida a lo largo del sólido.

En 1954 Gross⁽⁹⁾ volvió a considerar el punto de vista de Gill y Alfrey y lo desarrolló teóricamente para el caso ideal de que el sólido sea un aislador perfecto. Gross admite la existencia de una interfase de espesor finito $2d_0$, cuyo modelo representa con el gráfico de la fig.3 donde I representa la fase sólida y III la fase líquida. El autor supone que, para pasar a la fase sólida, los iones positivos y negativos deben saltar las barreras de potencial U_1^+ y U_1^- ; barreras de potencial análogas U_2^+ y U_2^- , aunque mucho menores, existirían para el paso de los iones en el camino inverso, hacia la fase líquida. La transmisión de iones a través de la interfase podría representarse por medio de expresiones del tipo:

$$\frac{dN_1^+}{dt} = -w_{12}^+ N_1^+ + w_{21}^+ N_2^+ \quad (1a)$$

$$\frac{dN_1^-}{dt} = -w_{12}^- N_1^- + w_{21}^- N_2^- \quad (1b)$$

$$i = e \frac{d}{dt} (N_1^+ - N_1^-) \quad (2)$$

donde i es la corriente en la interfase, e la carga de los iones, N_1^+ , N_1^-

N_2^+ y N_2^- son las concentraciones de los iones positivos y negativos en las fases I y II y w_{12}^+ , w_{12}^- , w_{21}^+ y w_{21}^- son las probabilidades de pasaje; a estas últimas se atribuyen expresiones generales del tipo

$$w = w_0 \exp(-U/kT) \quad (3)$$

Un campo eléctrico impuesto E^E , modificará la energía U que aparece en el exponencial, siendo entonces:

$$w' = w_0 \exp(-U \pm ed_0 E^E) / kT \quad (4)$$

Desarrollando en serie los exponenciales, Gross obtiene para la corriente en la interfase, dada por (2), la expresión aproximada

$$i = e w_0 \left\{ (N_2^+ - N_2^-) - (N_1^+ - N_1^-) \right\} + \frac{4e^2 w_0 N_0 d_0}{kT} \left\{ \frac{(H+W \frac{\Delta T}{T})}{ed_0} - E^E \right\} \quad (5)$$

siendo N_0 un valor medio de concentración que puede reemplazar en algunos casos a N_1 y N_2 y $\Delta T = \frac{T_2 - T_1}{2}$;

además, por definición

$$4H = (U_1^+ - U_2^+) - (U_1^- - U_2^-) \quad (6)$$

$$4W = (U_1^+ + U_2^+) - (U_1^- + U_2^-) \quad (7)$$

El término $(H + W \frac{\Delta T}{T}) / ed_0$ representa la fuerza electroquímica que determina la segregación preferencial. Ésta puede describirse mediante un campo eléctrico interno.

$$E_0 = (H + W \frac{\Delta T}{T}) / ed_0 \quad (8)$$

Gross considera entonces, al factor constante que multiplica en (5) el segundo corchete que representa el campo $E_0 - E^E$, como el equivalente de una conductividad eléctrica σ_0 y pone

$$\sigma_0 = 4e^2 d_0 w_0 N_0 / AkT \quad (9)$$

siendo A , el área de la superficie del hielo.

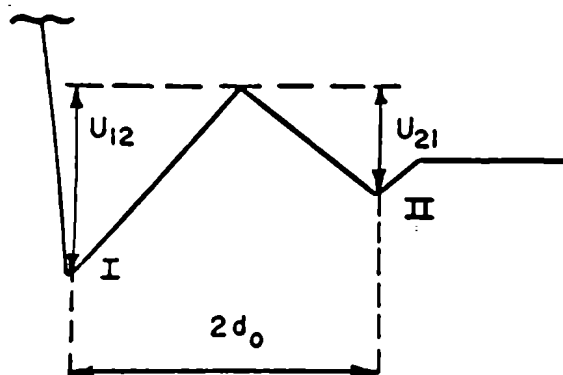


Fig. 3 Modelo de interfase.

Estando así planteado el problema, estudia la distribución del campo eléctrico, del potencial y de las cargas eléctricas a lo largo del sólido en crecimiento; éste se va cargando por el flujo de corriente en la interfase dado por (5).

Los resultados obtenidos, en circuito abierto, se representan por las curvas de la figura 4.

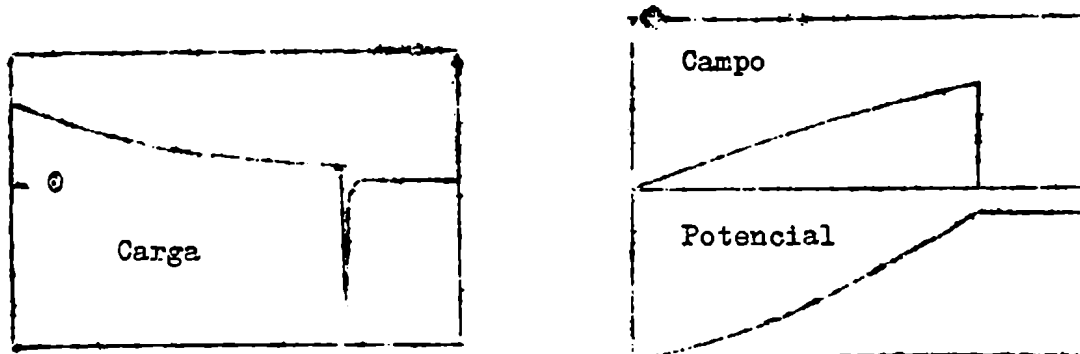


Fig. 4 Circuito abierto.

No se indica caída de potencial en la interfase, pues ésta es despreciable con respecto a la caída $\frac{e^n}{\epsilon}$ del sólido.

Considerando que ΔT y la velocidad de crecimiento v resultan proporcionales, Gross escribe la (8) en la forma

$$E_0 = c_1 + c_2 v \quad (10)$$

y obtiene para la diferencia total de potencial entre los electrodos, la expresión general en función del tiempo. $V(t) = (c_1 v + c_2 v^2) f(t)$ (11) donde V es la diferencia de potencial y t el tiempo.

En las condiciones adoptadas por Gross, la caída de potencial en el sólido aumenta indefinidamente a lo largo del crecimiento. A estas condiciones ideales se aproximan, probablemente bastante bien, las sustancias estudiadas en el efecto termodielectrico. En el caso del hielo el fenómeno se encuentra complicado por la existencia de una conductividad eléctrica no despreciable debiéndose tener en cuenta, no sólo la movilidad de los iones, sino también las interacciones entre iones de diferentes signo, velocidades de recombinación y disociación, etc. Un ensayo teórico de interpretación del fenómeno en estas condiciones, ha sido realizado por Norscini e Iribarne. Sin embargo, el gran número de parámetros no suficientemente conocidos que entran en juego en este caso, no permitió hasta ahora, llegar a una solución satisfactoria.

No obstante, desde un punto de vista cualitativo puede observarse que las cargas eléctricas captadas por el hielo, siendo móviles, migrarán en el sólido según la dirección del campo eléctrico y originarán una caída de

encial del tipo de la indicada en la figura 1.

Se llegaría además a un estado estacionario en el que el campo eléctrico en la interfase sería suficiente para contraponerse a la segregación selectiva. El fenómeno de separación de cargas eléctricas se produce, entonces, únicamente antes de que estas condiciones sean alcanzadas.

II - PARTE EXPERIMENTAL.

A - METODO DE CONGELACION.

El fenómeno se estudia midiendo la diferencia de potencial existente entre las fases sólida y líquida de una solución que se va congelando.

En la figura 5 representamos un esquema general del sistema usado.

El crecimiento del hielo se logra por la inmersión progresiva de una probeta cilíndrica que contiene la solución, en un baño enfriado por debajo de 0°C.

Se va formando así, entre las dos fases, una superficie separatoria aproximadamente horizontal. El material usado para el tubo cilíndrico es "lucite" por sus condiciones de rigidez y aislación, a la vez térmica y, fundamentalmente, eléctrica.

Contrariamente el fondo de la probeta es metálico para permitir una buena transmisión del calor con el baño de enfriamiento y para que, conectado a tierra y en contacto con el hielo que se le forma encima, constituya el electrodo inferior del sistema. El electrodo superior conecta eléctricamente el líquido al electrómetro.

Las experiencias se realizan bajo vacío, a una presión de aproximadamente 30 mm. de mercurio, para eliminar los gases disueltos que pueden modificar los resultados. Por lo tanto el fondo debe constituir un cierre hermético y permanente lo que es algo difícil de lograr dado las diferentes características del metal y la lucite y las bajas temperaturas a las que están expuestos.

Se usaron probetas de diferentes diámetros. Para las de diámetro mayor (5 cm.) la base metálica, generalmente bronce con un baño de oro para no alterar la composición de la solución, se enroscó en el tubo de lucite y, enroscado a su vez en él, va una tuerca que, al presionar una arandela de goma contra el fondo de la probeta, no permite la introducción del aire del exterior. La figura 6 trae los detalles del dispositivo.

Para probetas de menor diámetro (aproximadamente 2,4 cm.) el dispositivo es más simple; consiste en un tapón de goma perforado que permite el paso de una pieza metálica ensanchada en su parte superior para que tenga el diámetro.

interior del tubo y cubra totalmente la goma. Una arandela metálica, accionada por un tornillo, comprime la goma desde abajo haciendo perfecto el ajuste (figura 7.)

El cierre superior no ofrece problema; un tapón de goma perforado deja pasar un tubo de "lucite" por el que se hace la conexión con la bomba de vacío y, a través de un pequeño orificio sellado con una solución de "lucite", permite el paso del alambre de platino que constituye el segundo electrodo.

Las probetas usadas, cuya longitud varió entre los 18 y los 50 cm., estaban graduadas en mm. para medir el espesor del hielo formado.

En las primeras experiencias, casi todas las realizadas con soluciones de ClNa, la probeta se hacía descender, dentro del baño, manualmente; controlando el espesor del hielo y el tiempo de su formación podía regularse aproximadamente la velocidad media. Se sustituyó luego esta primitiva forma de inmersión por un sistema mecánico en el cual la velocidad de descenso estaba regulada por un pequeño motor eléctrico de 1 revolución por minuto que accionaba, a través de una caja de velocidades, una polea de la cual se suspendía la probeta. El sistema permitía obtener cinco velocidades de descenso (0,17- 0,28- 0,42- ~~0,54~~^{0,74} y 1,60 mm./min.) pudiéndose pasar de una a la otra durante el mismo crecimiento.

Las ventajas de este sistema residen en una mayor continuidad del descenso y en la comodidad del experimentador. Se pueden obtener así fácilmente, crecimientos de larga duración necesarios para verificar y asegurar la existencia de un régimen estacionario en el fenómeno. En cambio, la velocidad de congelación continúa siendo bastante irregular por varias razones:

- a) La velocidad es bastante sensible a las oscilaciones de temperatura del baño termostático que no estaba regulado automáticamente.
- b) La evaporación del alcohol y su arrastre, producido por el desprendimiento del CO₂ usado en el enfriamiento, conduce a sensibles variaciones en el nivel del baño.
- c) Imperfecciones en el sistema mecánico.

Todo esto obligó a no considerar como velocidad de congelación la de descenso sino a calcularla, a pesar del hecho de que los errores de la lectura del espesor del hielo, realizada a simple vista, pueden ser muy grandes.

El baño de enfriamiento estaba constituido por dos recipientes concéntricos conteniendo ambos alcohol etílico desnaturalizado enfriado previamente con hielo seco. En el recipiente interno se hacía descender la probeta; en el segundo podía añadirse, toda vez que hacía falta, pequeños trozos de CO₂ sólido para mantener las bajas temperaturas necesarias sin perturbar demasiado el crecimiento del hielo, con el burbujear, los cambios de nivel o los enfria-

mientos muy irregulares.

Finalmente, el conjunto de los dos baños se encuentra rodeado por un recipiente relleno con "tergopor" desmenuzado que actúa de aislante.

La medición de temperatura del baño se hace mediante una termocoupla conectada a un registrador siendo su sensibilidad de 1°C/división.

Se trabaja con temperaturas que van desde - 10 a - 65°C, variables según la velocidad del crecimiento. La temperatura se regula de manera de mantener el nivel del hielo unos pocos mm. por encima del nivel del alcohol debiendo, en consecuencia, ser tanto más baja cuanto mayor la velocidad.

Para realizar cada experiencia, teniendo el baño enfriado convenientemente, se vierte la solución en la probeta y se hacen las conexiones eléctricas (a tierra y al electrómetro) y a la bomba de vacío. Se pone a funcionar ésta hasta que se ve por la falta de disprendimiento de burbujas que se ha hecho una buena degasificación. Se sumerge algo la base metálica de la probeta en el alcohol frío y se espera hasta que empiece a crecer hielo. En general, simultáneamente aparece una diferencia de potencial. Una vez formada la primer capa de hielo, lo que suele ocurrir a una velocidad muy rápida y difícil de controlar, se pone en movimiento el sistema regulado de descenso de la probeta.

B - MEDICION DEL POTENCIAL .

La diferencia de potencial entre ambas fases se mide con un electrómetro monofililar de Wulf. Los potenciales aplicados a las placas del electrómetro fueron +45 y -45 V. En estas condiciones se calibró el aparato obteniéndose los siguientes valores de la sensibilidad en función de la distancia entre placas:

Distancia entre Placas mm.	Sensibilidad V/div.
8	0,75
12	1,45
18	2,40

C - ANALISIS QUIMICOS.

El problema general es contar con métodos adecuados a las pequeñas concentraciones que deben medirse y a los relativamente reducidos volúmenes de hielo fundido y de solución residual de que se dispone .

1) Determinación de So₂.

Se trabajó con un fotómetro de llama de los Laboratorios Crudo Caamaño y Cia. La lectura debe hacerse por comparación de la solución incógnita con un testigo.

El aparato permite medir un amplio range de concentraciones variando su sensibilidad. En condiciones de máxima sensibilidad puede determinarse hasta una concentración $1.10^{-5}N$. La mayor dificultad para lograr mediciones ^{exactas} ~~correctas~~ se debe a cierta irreproducibilidad de resultados determinada por la inestabilidad del aparato. Esta se salva adoptando la siguiente técnica:

- a) Operando con máxima sensibilidad y usando agua bidestilada, u otra equivalente, se lleva la aguja a cero.
- b) Se nebuliza el testigo y, modificando la sensibilidad, se lleva la aguja a un valor arbitrario de la escala; de ser posible, al centro del dial.
- c) Se cambia el testigo por la solución incógnita y se lee rápidamente.
- d) Se vuelve a poner el testigo y se lee, siempre rápidamente, la indicación de la aguja.
- e) Se repiten b), c), y d) aproximadamente cinco veces. Se toma como valor del testigo el promedio de b) y d) y se halla la relación de este promedio con la lectura correspondiente a la incógnita. Se halla el valor medio de todas las relaciones. La diferencia de valores obtenida entre b) y d) es un índice de la estabilidad del aparato en el tiempo que duró la medición y, cuando la variación se considera excesiva, puede anularse aún la lectura correspondiente.
- f) Se repiten todas las operaciones una o dos veces para obtener nuevas series de valores y se promedian las medias de todas las series. Este último valor da finalmente el factor de proporcionalidad entre las concentraciones del testigo y la incógnita.

Trabajando de esta manera, una misma solución de concentración aproximada $2.10^{-4}N$ usada, en parte como testigo y en parte como incógnita, dió diferencias de tan sólo $2^{\circ}/^{\circ}$ y para una concentración aproximadamente $3.10^{-5}N$ la diferencia fué de $4^{\circ}/^{\circ}$.

La otra dificultad, común a cualquier fotómetro de llama, es que la desviación de la aguja es proporcional a la concentración de la solución sólo para concentraciones bastante similares. Se optó por ello operar de la siguiente manera: mediante una simple lectura se puede tener una idea aproximada de la concentración de la incógnita en base a una calibración grosera del fotómetro.

Se prepara luego una solución testigo teniendo en cuenta esa primera aproximación y con ella, y ajustando la sensibilidad de modo que la aguja caiga dentro de la escala, se lee rápidamente el valor que da el testigo y enseguida la incógnita. Si los valores son similares se procede a hacer la determinación en la forma indicada y si la relación entre testigo e incógnita (o la inversa) es mayor que 1, se calcula la concentración de la incógnita

suponiendo que existe proporcionalidad de concentraciones y lecturas y se prepara un nuevo testigo con el valor hallado. Procediendo así uno puede ir aproximando el valor del testigo al de la incógnita todo lo que considere necesario siempre que se disponga de suficiente volumen de muestra.

Operando con una solución, supuesta incógnita, de concentración 4.10^{-5} N y con un solo testigo, se obtuvo como valor de la incógnita $4,15.10^{-5}$ N, es decir, que el error fué de 3,7% .

2) Determinación de Cloruro.

Se realiza midiendo la fuerza electromotriz de una pila; el método está basado en el hecho de que el factor de actividad del cloruro no varía, sensiblemente, en las diferentes muestras obtenidas durante la congelación de soluciones de ClNa, inicialmente 4.10^{-4} N.

La pila elegida fué:

Ag, Cl Ag / sol. conteniendo Cl^- // sol. saturada de $SO_4 K_2 / Hg, SO_4 Hg_2$

El electrodo de $Hg, SO_4 Hg_2$ se obtiene, como se hace corrientemente, preparando una pasta con el $SO_4 Hg_2$, cubriendo con ella el Hg y sumergiendo la mezcla en la solución de $SO_4 K_2$.

Para preparar el electrodo de Ag, ClAg se siguió el método indicado por Masson y Mellon⁽¹⁰⁾ se recubre un alambre de platino con una pasta de OAg_2 y se calienta, en una mufla, a $450-500^\circ C$ formándose así una capa de Ag amorfa. Se repite la operación 8 veces y luego se electroliza una solución 1 N de ClH haciendo de ánodo el alambre de platino recubierto por la Ag.

En la determinación de la fuerza electromotriz, con diferentes técnicas, se tropezó con la dificultad de obtener valores reproducibles, en especial, al pasar a mediciones de diferente concentración. Se obvia el inconveniente con la siguiente técnica:

- a) Los dos electrodos se lavan bien con agua obtenida de un intercambiador iónico y se secan con papel de filtro. Con el electrodo de $Hg, SO_4 Hg_2$ no es necesario ninguna precaución especial pero sí con el de Ag, ClAg que se seca muy cuidadosamente por absorción, apoyando el papel de filtro sobre él.
- b) En un pequeño tubo de ensayo conteniendo una pequeña porción de la solución en la que hay que hacer la determinación, se sumerge el electrodo de Ag, ClAg. Al cabo de un tiempo se lo saca de la solución y se seca con papel de filtro. Se repite esta operación tres veces más.
- c) Se sumergen los electrodos en la solución contenida en un vaso de precipitado y toda va al termóstato, mantenido a $35^\circ C$, durante 75 minutos. Al cabo de este tiempo se lee la fuerza electromotriz, con un potenciómetro, por el método de posición de Poggendorff.

La técnica adoptada permite:

- a) Lograr valores reproducibles para concentraciones entre 1.10^{-4} y 1.10^{-3} N.
- b) de la recta que, en escala semilogarítmica, representa los milivoltios en función de la concentración de Cl^{-} , obtener ésta con un error de $\pm 10\%$.

3) Determinación de NH_3 .

Se utilizó el clásico método de Nessler empleando un espectrofotómetro Spectronic 20 de Bausch y Lomb cuyo rango de medida estaba comprendido entre 3.10^{-5} y 2.10^{-4} N.

El error de las medidas, relativamente grande por las oscilaciones del aparato, fué de $\pm 10\%$ para toda la zona media de concentración pero aumentando considerablemente cuando nos acercamos al extremo inferior. La parte superior de la escala, donde el error aumenta nuevamente, no fué necesario emplearla.

D + ANALISIS CRISTALOGRAFICO.

La estructura de los cristales se ha analizado en algunas muestras estudiando las figuras de corrosión producidas en la superficie del hielo por ataques térmico (evaporación del hielo) y químico (11,12) Estas figuras se obtienen mediante dos aplicaciones sucesivas de una ligera capa de solución de formvar en dicloroetileno al 2%. Al evaporar el solvente se obtiene una delgada película plástica conteniendo pequeños agujeros que permiten la evaporación del hielo en zonas limitadas. Las figuras de corrosión, en general de unas decenas de micrones, están limitadas por superficies de bajo índice cristalográfico (principalmente plano basal, de simetría exagonal, y superficies laterales del prisma) permitiendo su forma determinar la orientación de los cristales.

La segunda aplicación de formvar se utiliza para obtener la réplica de la superficie atacada del hielo, puesto que, al evaporar el solvente, la película plástica reproduce las características de la superficie sobre la cual se ha formado.

Se ha observado además que la segunda aplicación de formvar revela, por ataque químico, las emergencias de dislocaciones existentes en el hielo. Estas pueden aparecer como puntos o pequeñas líneas, de unos pocos micrones, que aparecen en el interior de las figuras de corrosión mayores producidas por el ataque térmico; observadas en mayores ampliaciones muestran, por lo general, formas piramidales relacionadas con la simetría del cristal.

Una vez seca la solución de formvar la réplica, separada de la muestra de hielo y depositada invertida sobre un portaobjetos, es estudiada bajo el microscopio.

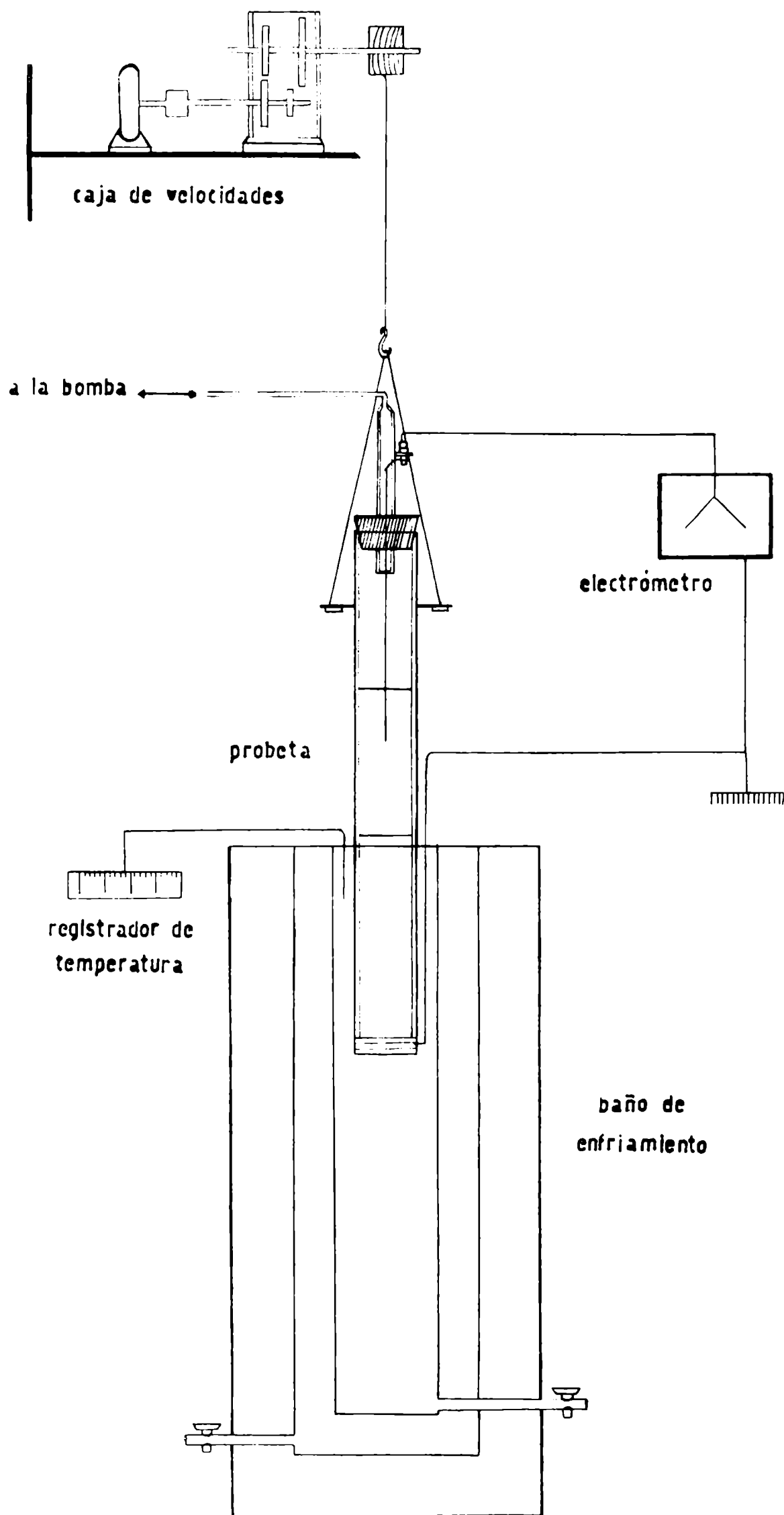
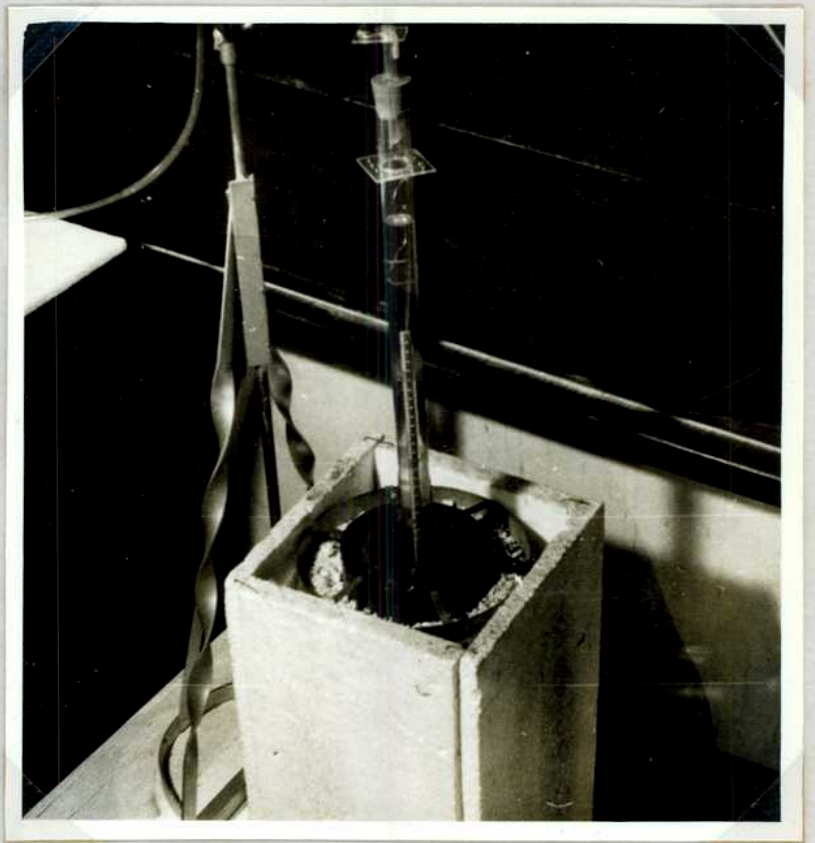
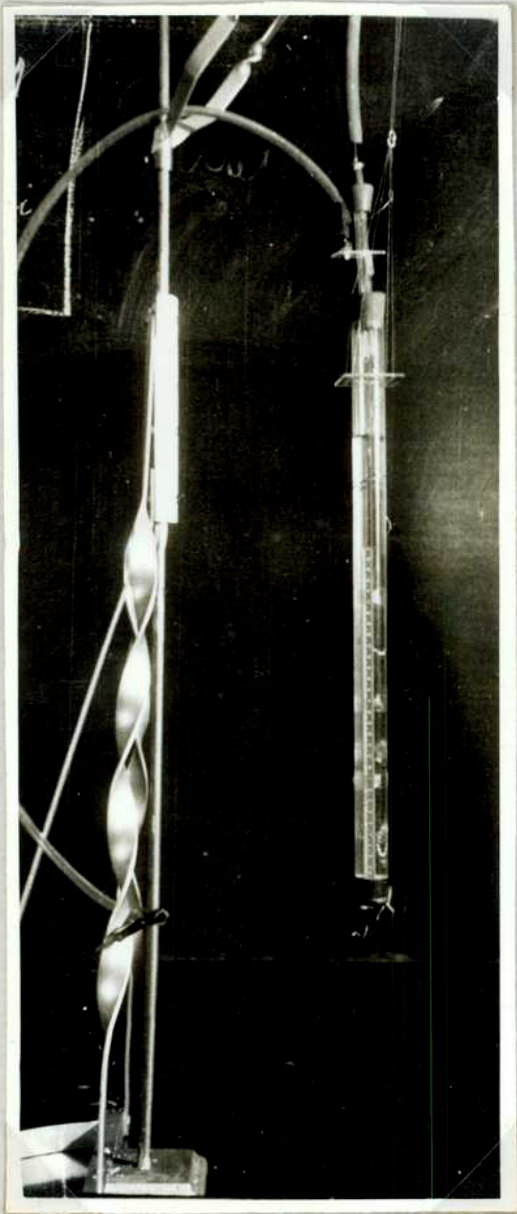
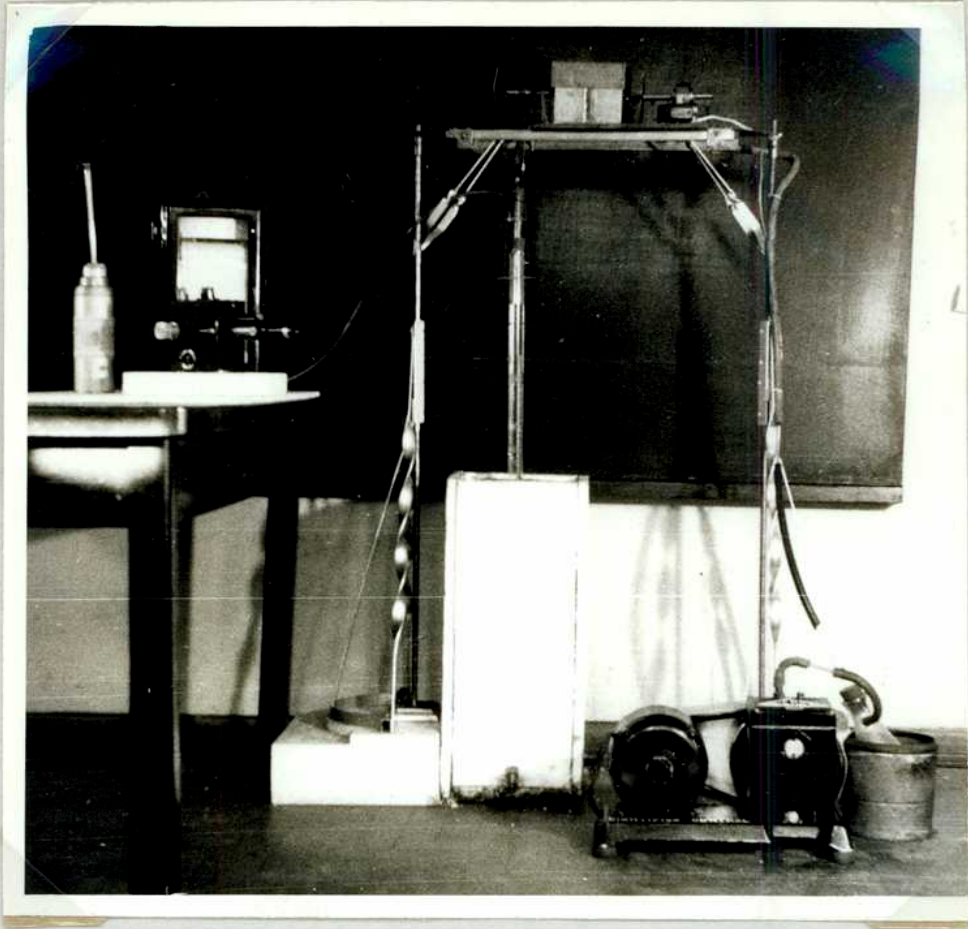


FIG. 5



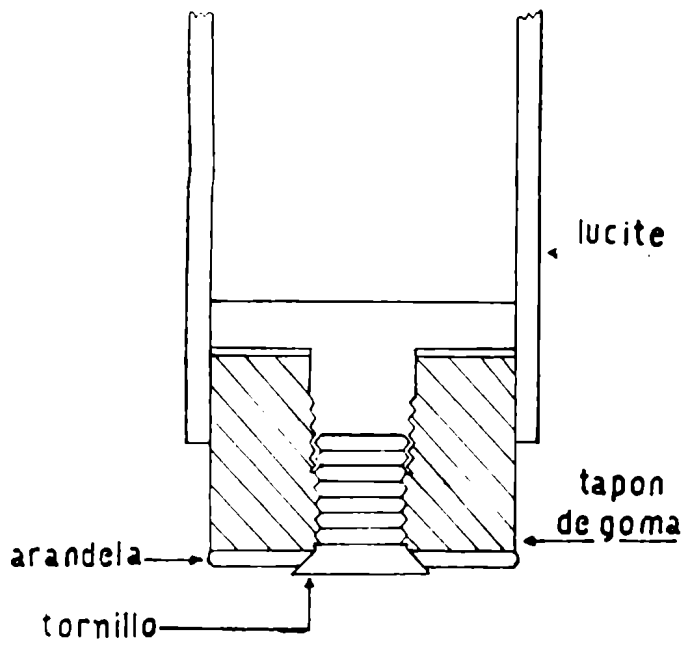


FIG. 7

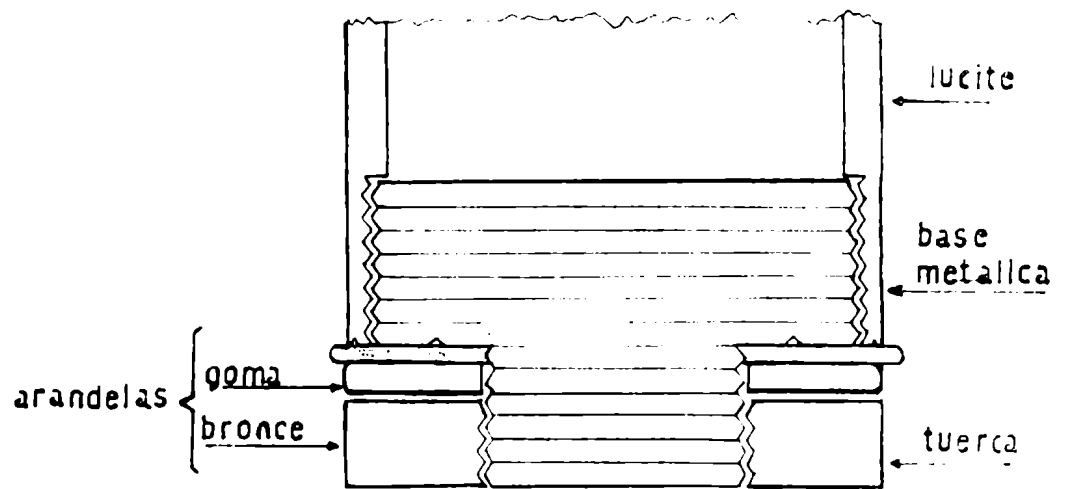


FIG. 6

IXI. - ESTADO ESTACIONARIO

Diremos que el potencial de congelación es un fenómeno que alcanza un régimen estacionario si se llega a un valor del potencial que se mantiene constante, independientemente de la cantidad de hielo formado y, por lo tanto, del tiempo.

Decidir sobre su existencia es esencial para todo intento posterior de comprensión del fenómeno.

Las curvas del potencial en función del tiempo de Workman y Reynolds⁽⁵⁾, Lodge, Baker, y Pierrard⁽¹³⁾ y Heinmets⁽⁷⁾ que reproducimos respectivamente en las figuras 8, 9 y 10, parecieran indicar la no existencia de tal estado.

Sin embargo, si fijamos la condición velocidad de crecimiento constante, veremos que durante la congelación se produce un régimen estacionario.

Expresado de un modo general, diremos que la comprobación surge de todas nuestras experiencias, que describiremos más adelante, pero con la siguiente aclaración: Cuando hablamos de potencial constante no lo decimos en sentido absoluto. Queremos expresar que, prácticamente, un valor del potencial que prescinde de las fluctuaciones menores puede tomarse como aproximadamente constante.

No es posible, por ahora, una mejor aproximación porque, fundamentalmente, no se dispuso de los diferentes dispositivos (caja de velocidades, baño termostático para bajas temperaturas, etc.) con la imprescindible sensibilidad y automatismo como para asegurar una verdadera constancia de la velocidad.

Por lo demás, aunque es frecuente que el régimen estacionario se alcance ya con sólo unos pocos mm. de hielo, no faltan casos en que ello se da de otro modo; en especial, cuando se trabaja con la velocidad mínima (0,17 mm./min.) .

Se lo puede apreciar en las figuras 17 y 20 donde el estado estacionario se estableció recién a los 50 y 60 minutos respectivamente, después de iniciada la experiencia.

Para eliminar toda posible duda, los crecimientos con soluciones de NH_3 se proyectaron para ser prolongados durante lapsos suficientemente largos.

Así resultan particularmente demostrativas las curvas de las figuras 19 y 23 donde el potencial de congelación se midió hasta durante 280 y 200 minutos .

Las experiencias con soluciones de $ClNa$, realizadas primero, fueron más breves.

El resultado, que parecía ser el mismo, se lo confirmó definitivamente con algunos crecimientos largos.

Inclusiva, experiencias con otros electrolitos (por ejemplo ClNH_4) y mezclas de electrolitos, permiten llegar a la misma conclusión respecto del estado estacionario. Se dan ejemplos en las figuras 29, 31 y 32.

En rigor, en el párrafo siguiente se verá cómo el estado estacionario es previsible dentro de una ley más general respecto del factor velocidad y constituye una de las pruebas experimentales de dicha ley.

Corresponde hacer aquí, finalmente, una consideración en relación con el efecto termodielectrico. La directa comparación experimental no es posible pues los autores que trabajaron en él midieron intensidad de corriente y no potencial y, además, sus crecimientos muy breves no pueden asegurar cual es la tendencia real del fenómeno. Pero si consideramos la teoría de Gross, este aspecto se nos presenta como una diferencia entre los dos fenómenos pues dicha teoría prevé para el efecto termodielectrico un aumento permanente del potencial.

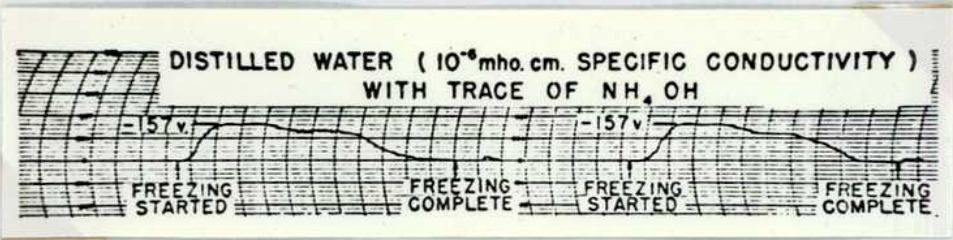


FIG. 8
(Abscissas: 1 div. = 30 seg.)

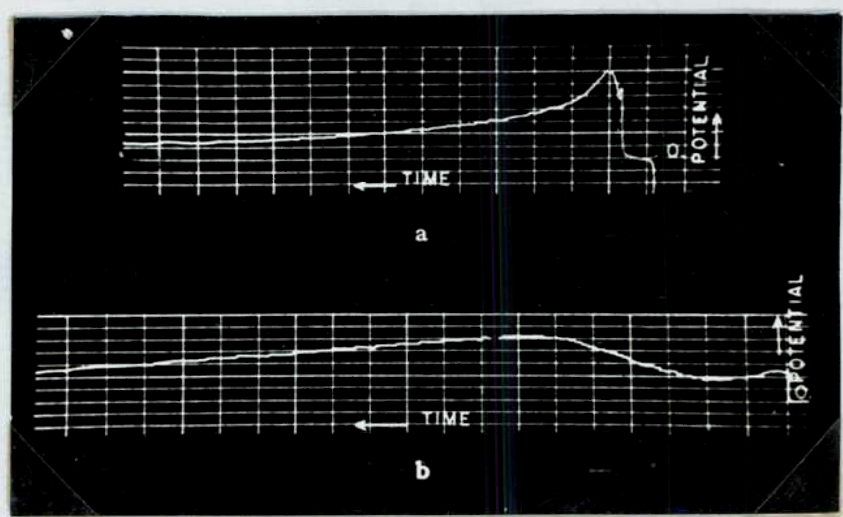


FIG. 9
Curvas: a) Rápido decaimiento; b) Fluctuante
(Abscissas: 1 div. = 50 seg.)
(Ordenadas: 1 div. \rightarrow 3 V.)

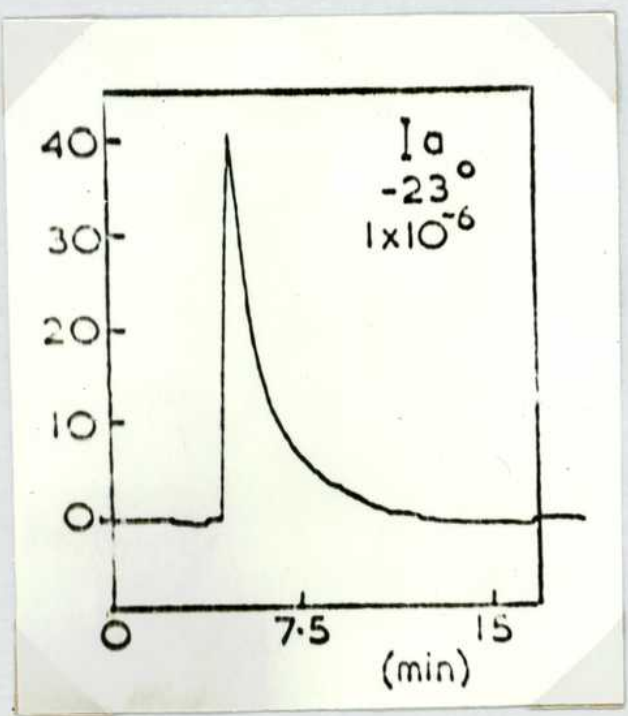


FIG. 10
 $\text{ClH } 1.10^{-6} \text{ N}$
Potencial(V) vs. tiempo(min.)

IV - VELOCIDAD DE CONGELACION

A veinte años de sus primeros estudios, la consideración del factor velocidad de crecimiento del hielo constituyo una buena ejemplificación del real grado de desconocimiento del fenómeno de potencial de congelación. Entraron, independientemente de una evolución cronológica, las más variadas posiciones.

Para el efecto termoelectrónico Costa Ribeiro⁽¹⁾ y Mascarenhas⁽⁴⁾ han sostenido que velocidad e intensidad de corriente - no realizaron determinaciones de diferencia de potencial - son proporcionales.

Además, debido a la forma en que planearon sus experiencias (Mascarenhas trabajó en un campo microscópico) podría objetárseles que sus mediciones se han hecho en lapsos demasiado breves por lo que sólo podrían asegurar lo que ocurre en la parte inicial del fenómeno.

Workman y Reynolds⁽⁵⁾ declaran explícitamente que el potencial de congelación es independiente de la velocidad salvo para valores muy bajos, debido a las corrientes internas de pérdida, o para valores muy altos, debido al desorden de los cristales.

Heinmets⁽⁷⁾ en un trabajo bastante reciente, aunque a veces habla de velocidades rápidas o lentas, no la considera cuantitativamente. Lodge, Baker y Pierrard⁽¹³⁾ en cambio, la tienen muy en cuenta y han representado, para soluciones de ClNa, curvas de $P_0 = f(v)$ (designaremos con P_0 la diferencia de potencial a concentración constante y con v la velocidad) para distintas concentraciones. Sus crecimientos no se realizaron a velocidad constante, pero obedecían a la expresión empírica $At = Z^{1,63}$ donde Z es el espesor del hielo, t el tiempo y A una constante.

Dichos autores tomaban arbitrariamente, como valor de la velocidad para cada crecimiento, el de la tangente $\frac{dZ}{dt}$ para $Z = 3$ mm. en cuyas condiciones es $\frac{dZ}{dt} = 0,307 A$.

Las principales objeciones que se les puede hacer a estos últimos autores, y que derivan también de su forma de planear la experiencia, son:

a) Toman como valor de la velocidad uno que corresponde a los comienzos de la congelación. Pero es entonces, según nuestras experiencias tanto con soluciones de ClNa como de NH_3 , cuando menos se puede asegurar que se está trabajando en una situación de estado estacionario.

b) No permiten objetivar ciertas características importantes del fenómeno, como ser la existencia del estado estacionario, o por el contrario, según veremos luego, pueden conducir a objetivaciones erróneas.

Nosotros pues, hemos optado por otro camino experimental. Con la hipótesis de que el factor velocidad pudiera tener importante gravitación en el

fenómeno, hemos tratado de trabajar en condiciones de velocidad constante.

En casi todos nuestros gráficos, que figuran al final del texto, se incluyen además de las curvas $P_c = f(t)$ (representadas por el trazo continuo ———) las de $v = f(t)$ (indicadas por el trazo de pequeños y finos guiones---).

Surge, como primera evidencia, que en cada experiencia hay paralelismo entre potencial y velocidad. Aunque las desviaciones son apreciables, tal paralelismo puede admitirse teniendo en cuenta que:

- a) El registro del potencial tiene mayor continuidad que el de la velocidad.
- b) El error que se comete al calcular la velocidad a partir de las lecturas del espesor del hielo, a intervalos de unos pocos mm., puede ser muy grande y debe considerarse la mayor causa de desviación.
- c) El sistema solución-hielo en crecimiento, tiene bastante inercia. Si llevamos la fase líquida a tierra y volvemos luego a conectarla al electrómetro, el potencial estable no es registrado instantáneamente sino que hay un continuo aumento del mismo hasta llegar a su valor. Este efecto es tanto más marcado cuanto mayor es el espesor de hielo formado y explicaría ciertos ~~corrimientos~~ **corrimientos** de la curva de potencial con respecto a la de velocidad.

En la figura 24, a los 121 minutos de iniciada la experiencia (corresponde a 178 mm. de hielo), se tiene un ejemplo de este comportamiento y en la figura 22, donde a los 17,61 y 89 min. (que corresponden respectivamente a 28,57 y 81 mm. de espesor del hielo) se conectó el líquido a tierra, se aprecia muy bien como cuanto mayor es la longitud de hielo formado, más es el tiempo que tarda el potencial en volver a su valor.

Para independizarnos, en cierta medida, de todos estos factores que perturbaban el paralelismo entre potencial y velocidad representamos, en algunas figuras (las 18,19,20,21,22,24,25,26 y 27) la velocidad considerando intervalos mayores de espesor que los habituales, de uno, o unos pocos, mm. de hielo. La representación gráfica se hace con guiones largos y gruesos(-----).

En la figura 11 representamos $P_c = f(v)$ para cuatro concentraciones diferentes de las soluciones amoniacales. Para este gráfico tomamos como velocidad de crecimiento la de descenso de la probeta regulada por la caja de velocidades y aceptablemente coincidente con la velocidad media que en cada crecimiento se calcula a partir de las lecturas directas del espesor.

Algunas experiencias permiten obtener dos puntos de la curva.

Los potenciales son los que pueden considerarse estables, a constancia de velocidad.

No obstante cierta dispersión de resultados y, como una primera aproximación, puede afirmarse que el potencial de congelación P_c es representable

por una ley lineal

$$P_c = a_c + k_c v$$

donde puede atribuirse a k_c un único valor, $k_c = 27 \text{ V. min/mm.}$

Hacemos notar, por otra parte, que la ley indicada es una aproximación cuya validez puede afirmarse sólo para el rango de concentraciones y velocidades estudiado.

El hecho de que a velocidad cero no hay potencial de congelación indica que alguna inflexión importante debe producirse en las curvas, a bajas velocidades.

La ley de la velocidad es aplicable tanto a diferentes experiencias como a variaciones de velocidad dentro de una misma congelación. Por lo tanto, da cuenta del paralelismo entre potencial y velocidad al que nos hemos referido.

A título de ejemplo, y para verificar la validez de la ley, en las figuras 23 y 25 hemos representado (con el trazo $\dots \leftarrow \dots \rightarrow \dots$) los valores de la velocidad $v = (P_c - a_c) / k_c$ calculados a partir de los potenciales registrados y tomando 60 y 0 V, como valores de a_c , para las concentraciones $7 \cdot 10^{-6}$ y $4 \cdot 10^{-5} \text{ N}$ respectivamente, según surge de la figura 11.

La concordancia con las curvas experimentales $v = f(\phi)$ no olvidando las causas de error ya mencionados, es aceptable.

Por supuesto que si consideramos un valor muy disperso la concordancia será menor. Se lo observa, por ejemplo, en la figura 21 que corresponde a los puntos marcados "d" en el gráfico de la figura 11.

Debe, no obstante, haberse notado que eligiendo a_c y k_c convenientemente, puede aplicarse la misma ley, aunque con diferentes parámetros, para representar la variación del potencial dentro de una misma experiencia.

En dicha figura ejemplificamos incluyendo las dos curvas de la velocidad calculadas para $a_c = 38 \text{ V}$ y $k_c = 104 \text{ V min./mm.}$ (representada con el trazo $\dots \leftarrow \dots$) y para $a_c = 50$ y $k_c = 27 \text{ V min./mm.}$ (representada con el trazo $\dots \leftarrow \dots$).

En la figura 17, que corresponde a la concentración $7 \cdot 10^{-7} \text{ N}$, se ha calculado la velocidad en base a los parámetros $a_c = 75 \text{ V}$ y $k_c = 58 \text{ V min./mm.}$ que definen, en la figura 11, la recta que une los dos puntos experimentales.

La existencia de valores de a_c y k_c que, para algunas experiencias, difieren de los parámetros de la ley general será considerada más ampliamente en el párrafo VIII.

Analogamente hemos trazado, como ejemplo para las soluciones de ClNa, la curva calculada de $\bar{v} = (P_c - a_c) / k_c$ eligiendo convenientemente el valor de los parámetros a_c y k_c .

En la figura 27 se ha tomado $a_c = 0$ y $k_c = 1,20$. Corroboramos así la

existencia de una ley lineal de velocidad, al menos para cada experiencia separadamente. Una verificación más amplia no es posible en este caso porque con el ClNa se trabajó prácticamente a una única velocidad media ($0,50 \frac{\text{mm}}{\text{seg}}$)

Incluimos finalmente un ejemplo de curva de velocidad calculada para una solución de ClNa alcalinizada. La figura 28 corresponde a una solución de ClNa 4.10^{-4} N + HONa 1.10^{-5} N y en ella se ha representado la velocidad tomando $a_c = 0$ y $k_c = 1$.

Una consecuencia inmediata de la ley de velocidad es que, si uno realiza-se una congelación que desde los momentos iniciales pudiera mantenerse a la misma velocidad que la que será la media de la experiencia, no tendríamos que tener en el comienzo picos de potencial.

Esto lo hemos comprobado bien en algunas experiencias tanto con soluciones de NH_3 como de ClNa de las que las figuras 23, 29 y 30 constituyen ejemplos.

Además, repitiendo lo ya dicho, esta verificación es también importante porque pone en evidencia que las curvas que Workman y Reynolds⁽⁵⁾ y Heilmets⁽⁷⁾ dan como típicas, no son tales. (figuras 8 y 10).

Tampoco tiene sentido la clasificación que, para el ClNa, hacen Lodge, Baker, y Pierrard⁽¹³⁾ en curvas de tipo fluctuante y de rápido decaimiento (figura 9).

Finalmente, como hemos visto, la ley de velocidad establece la relación entre los potenciales de congelación para diferentes estados estacionarios; pero también da cuenta de las pequeñas fluctuaciones de velocidad que se producen en cada experiencia. Por lo tanto, ha de admitirse que el régimen estacionario se establece en estas condiciones rápidamente.

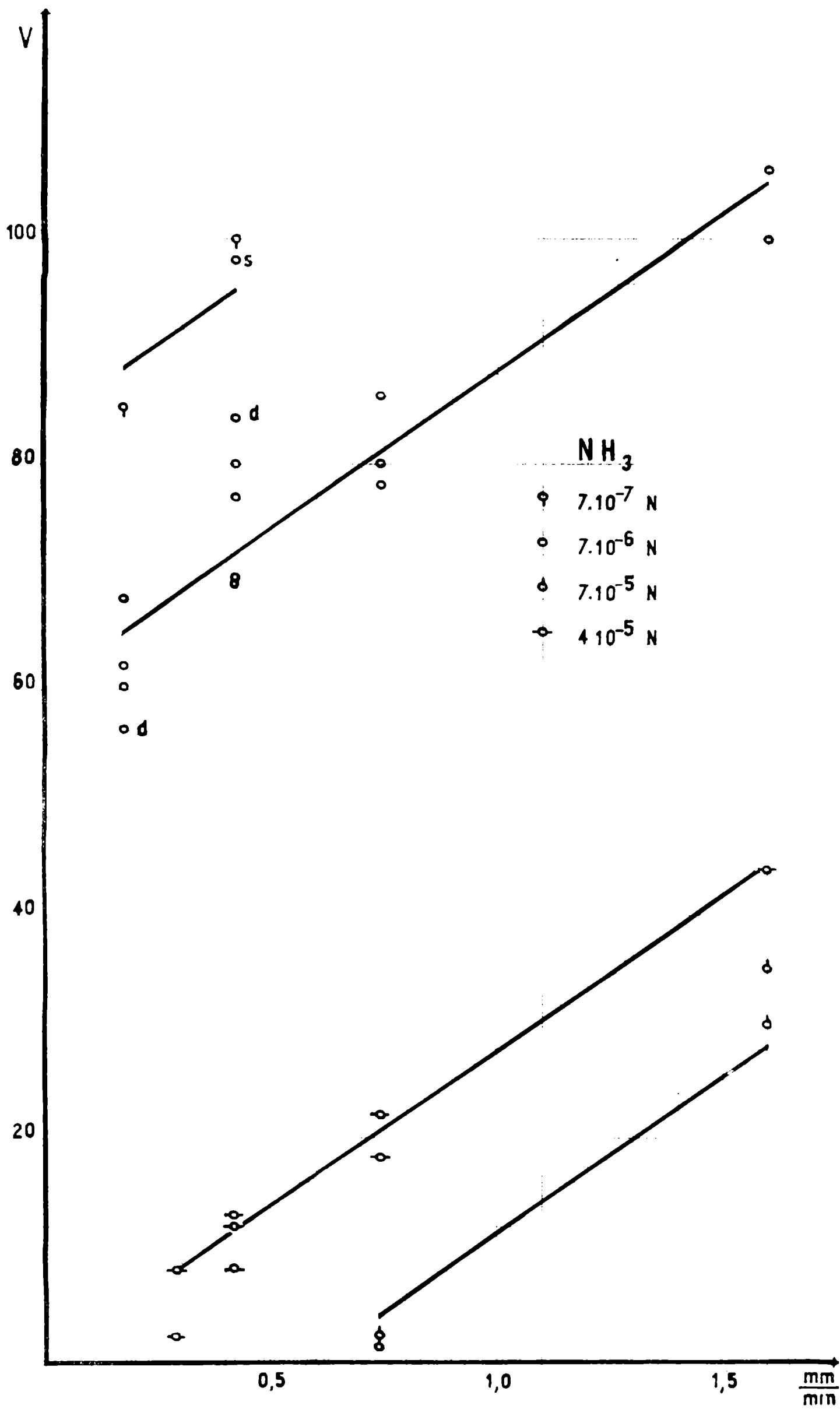


FIG. 11

V - CONCENTRACION Y NATURALEZA DEL ELECTROLITO

El potencial de congelación, en función de la concentración, se estudió únicamente para las soluciones amoniacales; su comportamiento, para distintas velocidades, está representado en la figura 12.

Surgen las siguientes conclusiones:

- 1) En general, el comportamiento para cada velocidad puede representarse esquemáticamente por dos semirrectas que se cruzan en un punto que corresponde, aproximadamente, a la concentración 4.10^{-5} N.
- 2) Las curvas para las diferentes velocidades son paralelas tanto en su rama recta superior - izquierda como en la inferior - derecha.

Es decir, en primera aproximación:

para toda concentración de NH_3 menor que $3.6.10^{-5}$ N

$$P_v = a_v - k_v c$$

y para las concentraciones mayores

$$P_v = a'_v - k'_v c$$

donde P_v es el potencial de congelación a velocidad constante; a_v y a'_v son las ordenadas al origen y $k_v = 2.10^6$ V l/eq. y $k'_v = 5.7.10^5$ V l/eq. son las pendientes de las rectas, independientes de la velocidad.

La curva correspondiente a la velocidad mínima, 0,17 mm./min, tiene sólo la rama izquierda porque a esa velocidad se obtiene potencial 0 antes de llegar a la concentración 4.10^{-5} N. Concordando con esto, en todas las experiencias con concentraciones mayores hemos obtenido potencial 0 para dicha velocidad.

- 3) Se nota de las curvas que una pequeña variación en la concentración puede provocar una enorme modificación en el potencial. Un error, por ejemplo, del 10% en la concentración (aproximadamente la precisión de nuestro espectrofotómetro) puede llegar a errores superiores al 100% en la zona de bajo potencial.

Ha de considerarse esto entonces, un factor que contribuye a la dispersión de datos que a veces se observa. Por lo demás nos remitimos al parágrafo VIII

- 4) De acuerdo con nuestro gráfico, para toda $v \leq 1,60$ mm./min., no se medirá potencial de congelación para toda concentración de NH_3 mayor a $1,2.10^{-4}$ N.

En concordancia con esto, todas las experiencias que realizamos con una concentración mayor que 2.10^{-4} N no dieron potencial.

Por supuesto, las leyes dadas para el potencial de congelación en función de la concentración, son válidas sólo para el rango considerado. De no ser así el potencial aumentaría constantemente hasta dilución infinita, lo que implicaría que el fenómeno es una característica propia del agua, no determinada por la presencia del electrolito. A diferencia de los demás autores

este es el punto de vista de Roulleau (14) que ensayando con agua cada vez más purificada obtenía potenciales más elevados. La pureza del agua se medía por el aumento de resistividad. Reproducimos en la tabla III sus valores.

TABLA III

ρ	Potencial	Nº de casos observados
Megohm. cm.	V	
0,3	38	4
0,55	60	5
0,65	84	7
0,80	125	7
1,00	145	6
1,50	210	3

De aquí infiere que no es el electrolito, en particular el NH_3 , el que provoca el potencial. Nuestros propios resultados experimentales concuerdan con los de Roulleau, en el sentido de que un aumento de concentración trae una disminución del potencial. Pero la interpretación es totalmente distinta y coincidente con la de los demás autores. Testimonian en este sentido diferentes hechos:

a) Nosotros trabajamos con agua de resistividad aproximada 1.10^6 ohm. cm. obtenida a través de un intercambiador iónico. Se utilizó resina marca "Permutita" mezcla de la "Zeo-Karb 225" (1 parte) y la "De-acidite FF" (2 partes).

Con dicha agua pura desgasificada al vacío nunca obtuvimos potencial. Diluíamos con ella el NH_3 a la concentración deseada y llegamos a los resultados consiguados.

Puede observarse, por otra parte, que valores como los dados por Roulleau no aseguran la ausencia de NH_3 : una solución 1.10^{-6} N de NH_3 tendrá una resistividad del orden de los megohm. cm. .

b) De igual manera, con otros electrolitos y la misma agua obtuvimos diferencias de potencial que dependían en valor y signo del electrolito empleado.

Por todo lo dicho, no ha de ponerse en duda que la presencia del electrolito es fundamental y el comportamiento que observa Roulleau simplemente se explica por la forma particular que tiene la ley que da la variación de potencial en función de la concentración de amoníaco.

Inclusive, a partir del trabajo de Mascarenhas (4) pareciera que lo mismo está ocurriendo en el efecto termodielectrico. En la tabla IV damos los resultados que dicho autor obtuvo trabajando con naptalina que, siguiendo

ungrado creciente de pureza, designa con las letras I, S, R y P. Mascarenhas mide la carga separada por unidad de masa depositada (Q/m), obtenida como promedio de n determinaciones.

TABLA IV

Naftalina	Q/m $10^{+9} C/g$	n
I	158	21
S	12	26
R	7,3	29
P	4,2	31

Se observa que aumentando la pureza disminuye la carga separada Q/m .

Y aunque no ha sido verificada la naturaleza de la impureza, queda abierta la hipótesis de que sea una impureza ionizada la responsable del efecto termodieléctrico. No habría pues, contradicción, si finalmente resultase que no hay separación alguna de carga con un dieléctrico totalmente puro.

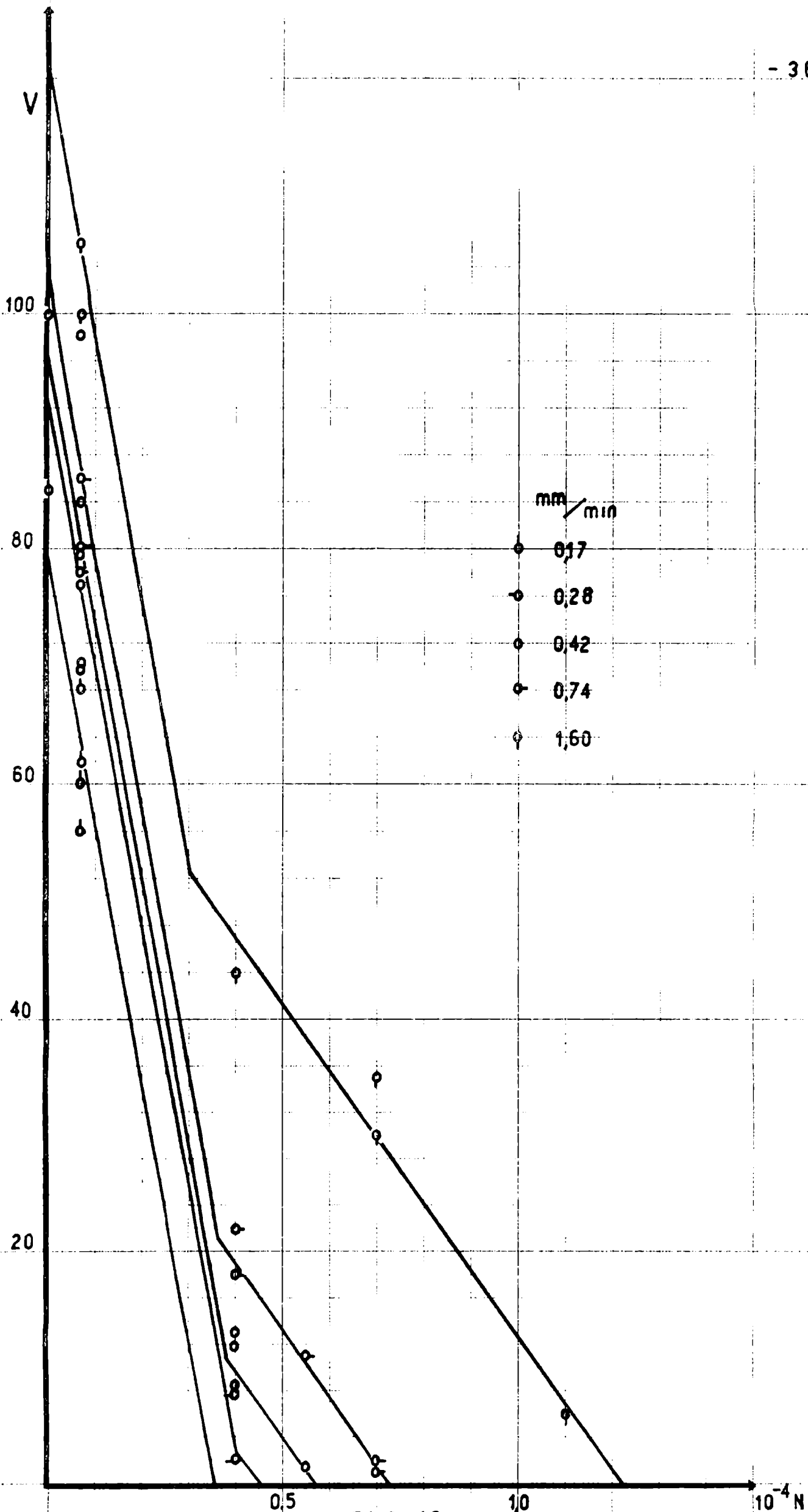


FIG. 12

VI - SEGREGACION

Se define con el nombre de coeficiente de segregación a la relación existente entre la concentración de una sustancia disuelta en el seno de un líquido y la concentración de dicha sustancia en la fase sólida, que se va formando durante la congelación del líquido.

Normalmente, en un crecimiento de hielo y por efecto de la segregación, tiende a formarse sobre la interfase una capa más concentrada que el resto del líquido; a menos que con un medio adecuado, por ejemplo agitación mecánica, se la destruya. Por ello es que se distinguen la segregación aparente de la real según exista o no, respectivamente, la capa concentrada.

Hacemos extensiva la definición a los iones, con lo que se presupone que los valores para el anión y el catión de un mismo electrolito pueden diferir. O sea, en el proceso de congelación puede haber una captación o, más exactamente, una repulsión selectiva de los iones del electrolito. Esta es la hipótesis básica que se formula para explicar la aparición de una diferencia de potencial y su signo respectivo.

Pero además, aunque no referidas a potencial de congelación, hay pruebas experimentales de que, expresado de un modo amplio, el anión y el catión pueden quedar en el sólido en una relación diferente de la que tienen en el líquido. Vease al respecto nuestro reciente trabajo con soluciones de $\text{Fe} + \text{HONH}_4$ (15).

Consideraremos primero lo que se refiere a las soluciones de ClNa donde el potencial positivo del líquido, respecto del sólido, indicaría una mayor segregación para el Na^+ .

En la tabla V se dan separadamente, y para ambas fases, el peso total, las concentraciones de los dos iones, el número de moles que le corresponde y los valores de segregación iónica aparentes. En una última columna figura la suma total de moles de modo que la diferencia entre el Na^+ y el Cl^- permite valorar el error con que se ha trabajado.

Los datos de la tabla no autorizan a sostener que hay una segregación selectiva de iones. No quaremos decir que no la haya sino que, en todo caso, ha de estar por debajo de nuestro error experimental.

Es lo que en rigor se desprende también del trabajo de Lodge, Baker y Pierrard (13), si nos atenemos estrictamente a sus resultados cuantitativos. En la tabla VI reproducimos sus datos donde en algunos casos se observa una concentración de Na^+ en el sólido mayor que la de Cl^- . Para explicar esta anomalía los autores suponen que puede existir, por autoelectrólisis, una pérdida de Cl^- en el hielo con lo que justifican que puedan tomar como valor de ese ión en el sólido, el calculado directamente a partir del balan-

ce de masas. Para demostrarlo, ellos toman una solución de ClNa , congelan la mitad de la misma, funden el hielo (que no se separa de la porción líquida), vuelven a repetir la congelación y así sucesivamente. Observan que la concentración de Cl^- final, determinada por su titulación amperométrica, va disminuyendo y es tanto menor cuanto mayor número de veces se congela la solución. Esto coincide con el error en defecto de Cl^- que figura en su tabla.

Nosotros compartimos la opinión de De Micheli e Iribarne ⁽¹⁶⁾ de que dicha explicación no es admisible pues, en todo caso, tal mecanismo conduciría a pérdidas pero en el líquido.

Además, hacemos notar que la citada experiencia demuestra una disminución de Cl^- , pero en el sistema total.

Congruentemente, consideramos no demostrado el incremento de la separación de carga (resultante de una selección iónica) con la velocidad, como figura en la tabla VI.

La cuestión de la segregación selectiva de los iones trasciende al terreno de la explicación teórica del fenómeno. Si suponemos que la teoría de Gross para el efecto termodiédtrico es aplicable al potencial de congelación, habría segregación selectiva durante todo el proceso de congelación. De nuestra tabla V, aunque no los consideramos resultados definitivos, no surge que aumente la diferencia de concentración entre los dos iones cuando aumenta la cantidad de hielo formado.

En cambio, según la explicación teórica de Norcini e Iribarne ⁽⁶⁾ sólo al comienzo se produciría una selección de iones y la diferencia entre ambos estaría por debajo del error experimental.

Digamos de paso, y en relación con la segregación aparente de las soluciones de ClNa , que nuestros resultados son coincidentes con los de De Micheli e Iribarne ⁽¹⁶⁾.

También hemos tratado de analizar, separadamente, la segregación iónica aparente producida durante la congelación de soluciones acidificadas de ClNa . Los resultados figuran en la tabla VII. Otra vez aquí, las diferencias no tienen significado por estar por debajo de nuestro error experimental.

Por esta razón, nuevas determinaciones químicas nuestras se hicieron, solamente, del Na que es el elemento que con nuestros métodos, podemos determinar con mucha más precisión.

En la tabla VIII figuran la naturaleza y concentración inicial de la solución que se va a congelar, la concentración del Na en ambas fases, el coeficiente ^{de} segregación aparente, la velocidad media de congelación y las masas que permiten calcular el número de moles y con ello valorar el error que se comete.

Consideraremos ahora nuestros resultados obtenidos con las soluciones amoniacales y que figuran en la tabla IX.

La columna " C_1 " es la concentración de la solución original que se va a congelar. En la " C_s " se da la concentración del NH_3 en el seno del líquido; es la que se obtiene tomando, directamente de la probeta, una muestra de la porción superior y que se supone no contaminada por la capa concentrada.

En la columna " C_c ", en cambio, figura la concentración de la solución después que se ha agitado bien toda la fase líquida. Operando así se tiene una idea de la importancia de la sobreconcentración en la capa, pues si ella es significativa las dos concentraciones diferirán apreciablemente.

Cuando sólo figura el dato de " C_c " significa que la muestra se tomó únicamente de la totalidad del líquido.

En algunos casos se ha procedido a determinar la concentración de NH_3 a lo largo del espesor de hielo. Para realizarlo se lo divide en varias rodajas cilíndricas de algunos cm. de altura; los suficientes como para no tener menos de 1 a 2 ml. de solución necesarios para la determinación colorimétrica.

Una sierrita, instalada dentro de una cámara refrigeradora, se emplea para el corte. Se numeran las rodajas a partir de la que está en contacto con la base metálica de crecimiento.

En algunos casos todo el hielo de una experiencia ha servido para obtener un único valor medio de la concentración; es el que figura en la columna " C_t ". En otros, se obtuvieron números variables de rodajas.

Se incluyen también en la tabla los valores de la velocidad de congelación y de la segregación aparente tomando, para el cálculo de esta última, " C_t " o la concentración de la última rodaja, para el sólido y " C_s ", o " C_c " cuando la anterior no figura, para el líquido.

Se llega a las siguientes conclusiones:

- 1) La segregación aparente, para las concentraciones que la sensibilidad del método ha permitido determinar, es prácticamente igual a 1 y, además, independiente del factor velocidad.
- 2) Al margen de pequeñas desviaciones accidentales, la concentración a lo largo del sólido no varía con el espesor de hielo formado.
- 3) La sobreconcentración de la capa concentrada es pequeña. Tomemos un ejemplo de nuestra tabla: la concentración de las rodajas de hielo es $6,5 \cdot 10^{-5} N$ y las concentraciones " C_s " y " C_c " son, respectivamente, $6,5 \cdot 10^{-5}$ y $7 \cdot 10^{-5} N$. Al tomar la muestra diluimos la capa concentrada en 20 ml. de la solución residual. Si la sección del tubo de crecimiento es de 5 cm.^2 y atribuimos a la capa concentrada un espesor de 1 mm. obtenemos para ella una concentración de $2 \cdot 10^{-4} N$ que, dada, en una estimación grosera del coeficiente de segregación un valor de

aproximadamente 3 .

Conviene aquí puntualizar las características que diferencian ambos tipos de segregación . En la real y puesto que, por acción de la agitación, la concentración en la interfase permanece siempre igual a la de la solución original (con tal de que haya abundancia de líquido residual) , su valor no varía a lo largo del espesor del hielo y no es función de la velocidad.

La segregación aparente por el contrario, y dicho en rasgos generales, depende de la velocidad, que modifica el tiempo de formación de la capa concentrada, y su valor disminuye a lo largo del crecimiento.

Pero se tiende a una situación límite en la cual la segregación de iones por el sólido está compensada por la difusión de la capa concentrada hacia el seno de la solución. Se llega entonces a una situación estacionaria y en la que la segregación es igual a 1 y deja de ser función de la velocidad. Cuanto más baja sea la segregación real, más rápidamente se alcanzará el estado estacionario y menor será la sobre concentración en la capa concentrada. Para una completa comprensión teórica del problema véase el trabajo de Jaccard y Levi⁽¹⁷⁾ .

Por lo tanto, las conclusiones 1), 2) y 3) permiten deducir que la segregación real, para las concentraciones en las que hemos trabajado, es baja.

A objeto de orientación realizamos algunas determinaciones de segregación real, con agitación mecánica del líquido y base de hielo puro, a partir de soluciones de NH_3 $7 \cdot 10^{-5}$ y $4 \cdot 10^{-5}$ N . La concentración que quedaba en el hielo, para la primera, estaba debajo de la sensibilidad del espectrofotómetro y para la $4 \cdot 10^{-5}$ N , aunque tan cerca del límite como para que el dato cuantitativo no merezca demasiada confianza, llegaba sin embargo a detectarse. Se produciría así la anomalía de tener mayor concentración en el hielo a partir de una solución más diluida y se tendría, para la concentración $4 \cdot 10^{-5}$ N, una segregación menor que 10 .

4) Con la relatividad que da el hecho de estar trabajando en una zona dudosa de nuestro colorímetro y de que las determinaciones son escasas, hacemos notar que para la concentración $4 \cdot 10^{-5}$ N resulta también otra anomalía: $C_g > C_c$.

Es evidentemente llamativo el hecho de que la intersección de las dos rectas que, para cada velocidad, representan el potencial de congelación en función de la concentración (figura 12) se produzca aproximadamente a esa concentración.

5) Resulta de todos los datos existentes de segregación de NH_3 que el potencial de congelación es un fenómeno ligado a valores bajos del coeficiente

de segregación.

En la bibliografía sólo se dispone de datos de segregación de NH_3 obtenidos partiendo de soluciones mucho más concentradas. De la comparación de nuestros valores con los de De Micheli e Iribarne⁽¹⁶⁾ resultaría que se obtendrían las mismas concentraciones en el hielo, a partir de soluciones que difieren entre 100 y 1000 veces en su concentración.

Sin embargo debe mencionarse aquí que las soluciones de NH_3 empleadas para el estudio del potencial de congelación han sido preparadas, tanto por nosotros, como por los otros autores, sin tomar ninguna precaución respecto de la presencia de CO_2 . En estas condiciones es indudable que se parte de soluciones de $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$.

Esto explicaría el hecho mencionado de que se obtengan concentraciones en el hielo análogas partiendo de soluciones de concentraciones muy diferentes.

Además se entendería que el potencial de congelación del líquido, respecto del sólido, sea negativo sin tener que suponer, como se admite generalmente, que el NH_4^+ entra en el hielo con mayor facilidad que el HO^+ .

Pero el hecho de haber trabajado bajo vacío y en una probeta cuya superficie libre es relativamente pequeña, conduce a una indeterminación respecto al desplazamiento de equilibrio que afecta al CO_2 y, por lo tanto, a los porcentajes de NH_3 y $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$.

Pequeños cambios de las condiciones experimentales explicarían alguna dispersión de resultados.

Con respecto a la concentración total de NH_3 , los análisis demostraron que no ha habido pérdidas. No se realizaron, en cambio, análisis del CO_2 .

T A B L A V

Solución original : $\text{ClNa } 4 \cdot 10^{-4} \text{ N}$

Masa	S O L I D O				L I Q U I D O				Coeeficiente de Segregación Aparente		Nº total de moles		
	Sodio		Cloruro		Masa	Sodio		Cloruro		Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-
	Conc.	Nº de moles	Conc.	Nº de moles		Conc.	Nº de moles	Conc.	Nº de moles				
g	$\text{N} \times 10^4$	$\times 10^7$	$\text{N} \times 10^4$	$\times 10^7$	g	$\text{N} \times 10^4$	$\times 10^7$	$\text{N} \times 10^4$	$\times 10^7$	$\times 10^4$	$\times 10^7$	$\times 10^4$	$\times 10^7$
46,60	2,52	117	2,5	116	44,60	7,12	317	6,9	307	2,8	2,8	434	423
38,58	1,50	577	1,6	61	55,38	6,40	354	6,5	363	4,3	4,1	412	424
39,53	2,86	112	2,8	112	47,88	5,99	287	5,9	282	2,1	2,1	399	394
13,33	0,48	6	---	---	68,03	5,35	364	5,8	402	10,6	---	370	---
34,48	0,61	21	0,8	27	56,83	6,51	369	7,7	438	10,8	9,6	390	465
37,33	0,90	333	1,2	47	57,92	6,63	366	7,8	454	7,3	6,5	399	501
37,08	1,72	64	1,9	72	57,66	5,92	340	5,3	305	3,5	2,8	403	377
47,95	0,65	31	0,6	28	53,30	7,38	394	7,4	395	12,1	12,3	425	422
40,12	1,29	52	1,1	45	57,51	6,38	367	6,2	357	4,9	5,6	419	402

± Los dos electrodos a tierra

±± Congelación con agitación parcial

T A B L A V I

Solución original : $\text{ClNa } 5,31 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Velocidad de Contelación mm. seg. ⁻¹	Masa (g)		Concentración final ($\text{Mx}10^4$)				Errores, %		Cloruro en el sólido (calculado)	Separación de carga electrónica
	Sólido	Líquido	Sólido		Líquido		Na^+	Cl^-		
			Na^+	Cl^-	Na^+	Cl^-				
0,0240	6,20	5,72	2,39	2,69	7,67	7,57	7,2	6,2	3,22	$2,80 \times 10^{16}$
0,0254	6,51	6,20	3,06	3,15	7,41	6,61	2,4	8,8	4,07	5,45
0,0270	6,43	5,46	3,48	3,92	6,92	6,38	2,1	3,0	4,24	3,92
0,0273	6,84	6,46	3,06	2,56	7,38	6,52	2,9	15,6	4,17	5,93
0,0276	5,84	7,28	2,55	2,68	6,92	5,87	5,5	16,2	4,61	3,9,06
0,0347	6,35	6,98	3,37	2,86	6,61	5,68	4,6	16,3	4,98	7,64
0,0418	5,68	8,43	3,39	3,42	6,92	5,37	3,0	7,3	5,22	10,18

T A B L A V I I

Solución Original	S O L I D O						L I Q U I D O						Coeficiente Segregación Aparente		Nº total de moles	
	Masa	Sodio		Cloruro		Masa	Sodio		Cloruro		Na ⁺	Cl ⁻				
		Conc. N ^o de moles	Nº de moles	Conc. N ^o de moles	Nº de moles		Conc. N ^o de moles	Nº de moles	Conc. N ^o de moles	Nº de moles						
g	Nx10 ⁴	x10 ⁷	Nx10 ⁴	x10 ⁷	g	Nx10 ⁴	x10 ⁷	Nx10 ⁴	x10 ⁷	Nx10 ⁴	x10 ⁷	x10 ⁷	x10 ⁷			
$\text{Cl}_2 \cdot 4 \cdot 10^4 \text{ N}$ + $\text{Cl} \cdot 1 \cdot 10^4 \text{ N}$ Original	39,11	2,06	80	1,7	66	57,40	5,83	335	6,2	355	2,8	3,7	415	421		
	37,06	1,67	62	0,9	35	61,55	5,60	344	6,6	406	3,4	7,3	406	441		
	41,62	1,75	73	2,2	92	58,40	6,02	351	7,8	455	3,4	3,5	424	547		
	39,54	0,89	35	0,9	40	57,91	6,55	379	6,5	376	7,3	7,2	414	416		
	43,75	1,24	54	1,3	57	57,51	6,58	379	6,4	368	5,3	4,9	433	425		
$\text{ClNa}^{-4} \cdot 4 \cdot 10^4 \text{ N}$ + $\text{ClH}^{-5} \cdot 1 \cdot 10^4 \text{ N}$	43,17	1,02	44	1,4	60	60,60	6,65	403	7,8	476	6,5	5,6	447	536		
	39,59	1,15	45	1,2	48	63,38	6,24	395	5,9	374	5,4	4,9	440	422		

TABLA VIII

Composición	SOLIDO		LIQUIDO		R + S $\times 10^7$	Coeficiente de segregación aparente	Velocidad Medida mm./min.		
	Masa	N° de moles	Masa	N° de moles					
	g	$\times 10^7$	g	$\times 10^7$					
CIN 4.10 ⁻⁴ N	99,35	397	44,53	90	54,76	313	403	2,8	0,50
	116,77	467	28,72	38	86,57	419	457	3,7	0,52
	101,80	407	42,27	50	58,18	357	407	5,2	0,67
	103,97	436	45,39	81	61,13	364	445	3,3	0,67
	98,39	393	42,71	31	55,37	362	393	8,9	0,50
	98,43	394	41,97	33	55,67	357	390	8,2	0,50
	101,14	404	44,69	45	55,66	348	393	6,1	0,51
	97,26	390	44,02	50	51,89	320	370	5,5	0,50
	98,27	393	21,61	32	75,70	367	399	3,3	0,50
	96,02	384	44,89	101	50,82	283	334	2,5	0,52
	98,33	393	44,55	97	52,72	293	390	2,6	0,67

(continúa)

(continuación)

Composición	SOLUCION ORIGINAL		SOLIDO			LIQUIDO			R + S $\times 10^7$	Coeficiente de segregación aparente	Velocidad media mm./min.
	Masa	Nº de moles	Masa	Conc.	Nº de moles (R)	Masa	Conc.	Nº de moles (S)			
	g	$\times 10^7$	g	$\times 10^4$	$\times 10^7$	g	$\times 10^4$	$\times 10^7$			
$\text{ClNa } 4 \cdot 10^4$ $\text{ClH } 2 \cdot 10^6$ $\text{ClH } 2 \cdot 10^6$	107,30	430	44,55	0,68	30	62,51	6,31	395	425	9,3	0,52
	100,53	402	42,35	0,80	34	57,56	6,31	363	397	7,9	0,51
	102,15	410	35,54	1,89	67	65,03	5,24	340	407	2,8	0,67
$\text{ClNa } 4 \cdot 10^4$ $\text{ClNa } 4 \cdot 10^4$ $\text{ClH } 5 \cdot 10^6$ $\text{ClH } 5 \cdot 10^6$	104,51	418	25,68	0,46	12	78,28	5,37	420	432	11,7	0,50
	96,96	389	42,42	0,49	21	54,40	6,67	363	384	13,6	0,50
$\text{ClNa } 4 \cdot 10^4$ $\text{ClH } 5 \cdot 10^6$ $\text{ClH } 5 \cdot 10^6$	97,05	388	44,56	2,45	109	50,60	5,66	286	395	2,3	0,50
	97,21	389	45,75	1,76	84	49,29	6,10	300	384	3,5	0,50
	94,53	378	46,20	2,89	133	45,14	5,56	251	384	1,9	0,50
$\text{ClNa } 4 \cdot 10^4$	102,68	410	43,27	1,20	52	58,30	6,16	359	411	5,1	0,50

(continúa)

(continuación)

SOLUCION ORIGINAL	SOLIDO			LIQUIDO			R + S	Coeficiente de Segregación Aparente	Velocidad media mm./min.		
	Masa g	Nº de moles $\times 10^7$	Sodio		Masa g	Nº de moles $\times 10^7$				Nº de moles $\times 10^7$	
			Conc. $\times 10^4$	Nº de moles (R) $\times 10^7$							Conc. $\times 10^4$
$\text{CINa } 4 \cdot 10^{-4} \text{ N}$ + $\text{HONa } 1 \cdot 10^{-6} \text{ N}$	103,56	417	43,52	1,41	61	60,01	6,4	384	445	4,5	0,49
	102,83	412	45,09	2,24	101	57,78	5,96	345	446	2,7	0,51
	101,33	407	44,91	1,21	54	56,05	6,38	358	412	5,3	0,52
	96,82	389	43,64	1,44	63	52,54	6,29	330	393	4,4	0,52
	100,45	405	42,57	1,40	60	57,41	6,22	357	417	4,4	0,50
95,12	382	44,47	1,59	71	49,00	6,20	304	375	3,9	0,50	
$\text{CINa } 4 \cdot 10^{-4} \text{ N}$ + $\text{HONa } 1 \cdot 10^{-5} \text{ N}$	102,30	418	47,30	3,06	145	54,65	6,14	336	481	2,0	0,51
	98,62	405	43,10	3,26	141	55,33	5,92	326	467	1,8	0,50
	101,86	417	44,14	2,04	90	56,26	5,98	337	427	2,9	0,48

* Los dos electrodos a tierra

T A B L A I X

Solución original: NH_3

Conc. inicial	LIQUIDO RESIDUAL		SOLIDO					Coeficiente de segregación aparente	Velocidad de congelación	
	C_i	C_s	C_c	C_t	$N \times 10^5$					
	N	N	N	Rodajas						
$\times 10^5$	$\times 10^5$	$\times 10^5$	$\times 10^5$	1	2	3	4	5	$\frac{mm.}{min.}$	
11		11		8	10	9,5	10,5	10	1,1	1,60
11	10	11	8						1,2	1,60
8		9		8				9,5	0,9	1,60
8		9		8				8	1,1	1,60
7		9		8	8	7	8	8	0,9	1,60
7	6,5	7		10	X	7	X	6	1,1	1,60
7	7	9	9,5						0,7	0,89 y
7		8	6						1,3	1,60
7		6,5		6	X	6,5	X	6,5	1,0	1,60
7	6,5	7		6,5	X	6,5	X	6,5	1,0	0,89
4		4,3	5						0,9	0,89 y
4		3,4	4						0,3	1,60
4		1,8	5,3						0,3	1,50

X - Rodajas no analizadas

VII - CONGELACION SOBRE BASE PREFORMADA

Si en lugar de proceder normalmente congelando una solución que está en contacto directo con el fondo metálico de la probeta, vertemos la solución, enfriada un poco por encima de 0°C , sobre un trozo de hielo previamente formado y luego comenzamos la congelación, decimos que estamos realizando un "crecimiento sobre base". Esta puede ser de hielo puro o depado con diferentes electrolitos y con distintas concentraciones.

Se encaró la medición de potenciales de congelación en estas condiciones como complemento del estudio de segregación y potencial y para ampliar la comprensión de la influencia que tienen en el fenómeno las primeras capas de hielo formado.

En la tabla X se dan los valores de concentración y segregación aparente obtenidos durante la congelación de soluciones de NH_3 , aproximadamente 1.10^{-4} N , sobre base de hielo puro.

No se ha hecho un estudio con una amplia variación de concentraciones y en todos los casos la velocidad de crecimiento ha sido $1,60 \text{ mm./min.}$.

Los significados de las diferentes columnas (C_i , C_s , C_t , etc.) son los mismos que los de la tabla IX que se refiere a crecimientos de NH_3 sin el uso de base preformada (crecimientos sobre base propia). Los análisis corresponden únicamente al hielo congelado a partir de la solución amoniacal, sin incluir la base.

Las conclusiones son coincidentes a las vistas en el parágrafo VI :

- 1) La segregación aparente^{es} prácticamente igual a 1.
- 2) La concentración a lo largo del hielo no se modifica apreciablemente.
- 3) La sobrecencentración de la capa concentrada es pequeña.

Por lo tanto, también aquí, resultaría pequeño el valor de la segregación real.

En la bibliografía⁽¹⁶⁾ se encuentra que para el NH_3 , lo mismo que sucede con otros electrolitos, el valor de la segregación real es mayor en congelaciones sobre hielo puro que sobre base propia. Sin embargo, una comparación adecuada con los datos bibliográficos no puede hacerse porque éstos han sido obtenidos a partir de soluciones mucho más concentradas que las empleadas en nuestras experiencias.

Respecto del potencial, los valores obtenidos fueron muy dispersos aunque llama la atención la frecuencia con que se midieron potenciales más altos que los obtenidos a partir de soluciones de igual concentración y con la misma velocidad, pero en crecimientos con base propia. Por ejemplo, congelando una solución de NH_3 $1,1.10^{-4} \text{ N}$ y a una velocidad de crecimiento del hielo de

1,60 mm./min. , se llegó a 35 y 40 V.

Viene al caso considerar ahora las experiencias que Reynolds, Brook y Gourley⁽¹⁸⁾ realizaron a propósito del fenómeno de la electrificación por frotamiento en el hielo. Trabajando prácticamente con el mismo sistema de crecimiento, nuestros resultados difieren siempre notablemente en el aspecto cuantitativo y, muchas veces, aun en el cualitativo.

Dichos autores hacían crecer primero una base de hielo dopado con ClNa y después, sobre ella, congelaban una solución diluida de NH_3 obteniendo un potencial, del líquido respecto del sólido, de + 20 V hasta la total congelación de la muestra. Ello implica una inversión en el signo del potencial respecto de lo que ocurre normalmente.

Procediendo a la inversa (ClNa sobre NH_3) obtenían una inversión momentánea de potencial (- 15 V) que duraba unos 15 segundos pasando luego a valores normales.

Nosotros no hemos logrado, en ninguno de los dos casos y a pesar de numerosos intentos, tales inversiones.

En cambio, aunque obteniendo valores generalmente bajos y durante lapsos muy breves, se nos han producido inversiones durante la congelación de soluciones amoniacales con base de hielo puro.

En resumen : La existencia de una base condiciona de diversas maneras el potencial de congelación por lo que, en principio, su acción puede compararse a la que ejercen las primeras capas de hielo en un crecimiento normal (Véase el párrafo VIII) .

T A B L A X

Solución original: NH_3
 Base preformada: hielo puro

Conc. inicial	LIQUIDO RESIDUAL		S O L I D O				Coeficiente de segregación aparato	
	C_s	C_c	C_t	$N \times 10^5$				
	N	N	N	R o d a j a s				
$\times 10^5$	$\times 10^5$	$\times 10^5$	$\times 10^5$	1	2	3	4	
11		11	8,8					1,2
11	10	11	8,6					1,2
11	13	16		14	X	X	11	1,2
9	9,5	12	7,2					1,3
9	9	10		10	X	X	10	0,9

X- Rodajas no analizadas

VIII - DISPERSION DE RESULTADOS Y CONDICIONES INICIALES DEL CRECIMIENTO

Anticipamos ya que, ante el potencial de congelación, estamos en presencia de un fenómeno con dificultades de reproducibilidad lo que lleva a una apreciable dispersión de resultados. Esto surge tanto de la comparación de datos de diferentes autores como de los propios de un mismo experimentador. Así lo reconocen Lodge, Baker y Pierrard⁽¹³⁾, Roulleau⁽¹⁴⁾ y Heinmets⁽⁷⁾.

En la figura 12 en la que representamos $P_v = f(c)$ nos encontramos con algunos resultados más o menos dispersos. Lo mismo se observa en el gráfico del trabajo de Lodge, Baker y Pierrard en el que representan el potencial máximo en función de la concentración.

En nuestras curvas de $P_c = f(v)$ (figura 11) existen valores alejados de las rectas que representan el fenómeno. Algunos puntos, tal como el que hemos indicado con la letra "s", tan apartados que no pueden considerarse originados en errores menores como pueden ser, por ejemplo, los provenientes de la determinación química de la concentración o cierta imprecisión al fijar el potencial estable.

Lodge, Baker y Pierrard, por su parte, para soluciones de ClNa $3,63 \cdot 10^{-4} \text{ N}$ y para una velocidad de congelación aproximada de $0,75 \text{ mm./min.}$ obtienen 10, 15 y 22 V.

Al hablar de los crecimientos sobre base dijimos que nuestros resultados difieren siempre notablemente en el aspecto cuantitativo y, a menudo, aún en el cualitativo, con los de Reynolds, Brock y Gourley⁽¹⁸⁾.

Por otra parte, trabajando tanto con soluciones amoniacales como de ClNa se obtiene, a veces, que la congelación no da ningún potencial para concentraciones y velocidades que normalmente lo dan.

Finalmente, para cerrar esta ejemplificación respecto de la dispersión e irreproducibilidad de datos, sucedió alguna vez que a pesar de mantener constante la velocidad de crecimiento, el potencial desciende continuamente.

Sin embargo, a despecho de esta irreproducibilidad y dispersión encontramos que, en líneas generales, cada experiencia considerada en su totalidad es en sí consistente. Abonan esta afirmación:

- a) Existencia de un régimen estacionario.
- b) Existencia de una ley de velocidad aunque ésta no sea idéntica a la ley general aplicable a diferentes experiencias (parágrafo IV).
- c) Lo más frecuentemente observable es que la ley de velocidad se cumple desde que han crecido apenas unos pocos mm. de hielo.
- d) Si se provoca una variación en el potencial estable que corresponde al régimen estacionario ya sea porque por ejemplo se interrumpe el descenso un cierto tiempo, o se produce una brusca modificación del gradiente de tempera-

tura en la zona próxima a la superficie del hielo, o simplemente líquido y sólido se conectan a tierra, al cesar la perturbación el potencial recupera su valor estable.

Por otra parte:

e) Si se perturba desde el comienzo una congelación, por ejemplo mediante una agitación rasante de la superficie de crecimiento, cuando se suspende la perturbación no se obtiene un potencial comparable al que se produce en condiciones normales.

f) Lo común es que crecimientos que en los primeros mm. de hielo formado no dan potencial, tampoco lo den luego. Este comportamiento se lo ha observado en lapsos de hasta 120 min. de duración (correspondientes a 60 mm. de hielo).

g) Crecimientos sobrepases preformadas alteran los valores normales del potencial de congelación, a veces radicalmente.

h) Crecimientos que consideramos totalmente atípicos por dar potenciales demasiado altos o bajos, tienen sin embargo las características indicadas en a) , b), c) y d) .

Puede pues suponerse que existe una continuidad en el crecimiento del hielo determinada generalmente por las características de sus primeras capas. Las condiciones iniciales, tan difíciles de controlar especialmente a las velocidades en que el potencial es significativo, podrían ser causa de diferencias en la orientación, número o cualquier otra característica de los cristales formados dando cuenta de la irreproducibilidad y dispersión de los resultados.

Para verificar esta hipótesis se encaró el estudio cristalográfico del hielo obtenido durante las mediciones del potencial, como se verá en el parágrafo XI .

IX - SECCION DE CRECIMIENTO

Hemos realizado la congelación de soluciones en probetas cuyo diámetro interno variaba entre los 2 y los 5 cm. , pudiendo afirmarse que el potencial de congelación, al igual que el efecto termodieléctrico, es un fenómeno independiente de la sección de crecimiento del hielo.

X - GRADIENTE DE TEMPERATURA

Algunas pocas experiencias realizadas con NH_3 de concentración $7 \cdot 10^{-6}$ N muestran que presumiblemente el gradiente de temperatura existente en la interfase sólido-líquido, vinculado con la diferencia de nivel existente entre la superficie muy fría del baño y la superficie a 0°C del hielo, puede ser un factor de consideración.

En una experiencia pudo observarse que cada vez que se retiraba un poco fuera del baño la probeta de crecimiento, el potencial aumentaba en correspondencia directa con el desnivel.

Especialmente representativo es el gráfico de la figura 26 donde puede observarse bien la influencia del desnivel en un crecimiento realizado en condiciones adecuadas de constancia de velocidad.

Dado el escaso número de experiencias realizadas teniendo en cuenta el factor aquí considerado y, más aún, que todas no han sido hechas en idénticas condiciones, no puede deducirse ninguna conclusión. Más como aquel podría ser la causa de la presencia, en las curvas $P_c = f(t)$, de picos no justificables con la única consideración de la velocidad, será imprescindible ajustar en el futuro las condiciones experimentales para controlar eficazmente el desnivel y medir el gradiente de temperatura.

XI - CARACTERISTICAS CRISTALINAS

El estudio de las figuras de corrosión producidas por ataque térmico indica que las muestras están formadas por pequeños cristales de pocos mm.^2 de sección, generalmente alargados en la dirección del eje de crecimiento. Estos cristales presentan diferentes orientaciones conservando, la mayoría de ellos, su eje "c" en un plano paralelo a la superficie del hielo en crecimiento,

En las figuras 13, 14, 15 y 16 se reproducen algunos resultados típicos obtenidos sobre cuatro muestras de hielo dopadas, respectivamente, con ClNa la primera, y con NH_3 las otras tres. En todos los casos se estudiaron las superficies laterales de las muestras.

En la figura 13, las figuras de corrosión térmicas son exágonos incompletos siendo, la superficie en estudio, aproximadamente paralela al plano basal. La línea irregular y algo indeterminada que atraviesa la fotografía indica un límite de grano (superficie de separación entre cristalitas), paralelo al eje de crecimiento. Las figuras de corrosión por ataque químico son muy pequeñas, pero su presencia puede reconocerse en el interior de algunos exágonos.

En la figura 14 el ataque térmico revela tres planos prismáticos y el plano basal formando, todos, un ángulo relativamente grande respecto de la

muestra.

Los puntos alargados que aparecen en las caras prismáticas son figuras de corrosión por ataque químico. Su distribución y densidad (del orden de 10^5 a 10^6 por cm.^2) no se aparta de lo normalmente observable en cristales reales.

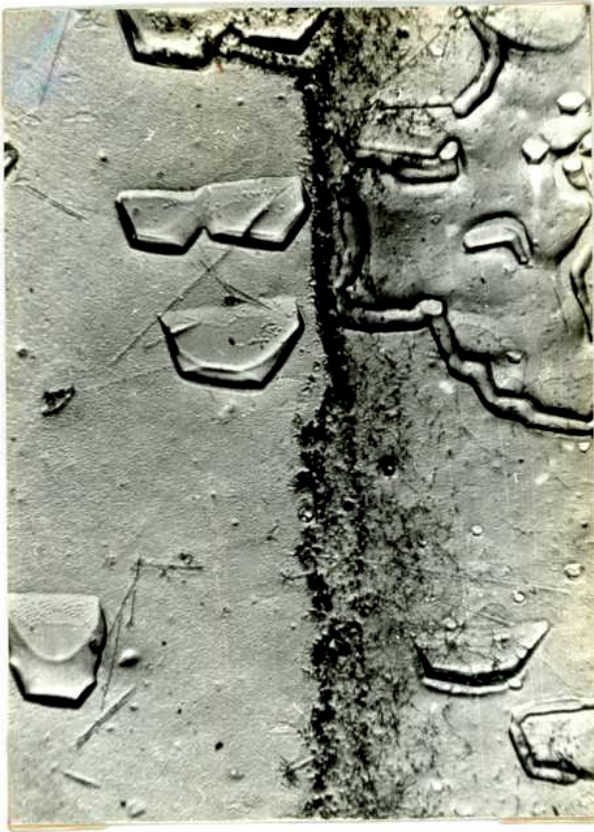
En la figura 15 se presenta un caso excepcional en el cual el eje ^{"c"} está orientado paralelamente al eje de crecimiento. Varios cristallitos de la misma muestra presentaban análoga orientación. Por lo que se refiere al potencial de congelación, este crecimiento no mostró anomalías.

En la figura 16 se observan exágonos incompletos producidos por ataque térmico. Llama la atención los marcados alineamientos de las figuras de corrosión pequeñas, producidas por ataque químico. Estos ordenamientos son paralelos al eje de crecimiento; de acuerdo con las propiedades conocidas de los cristales deformados plásticamente, indican que se han producido fuertes tensiones entre la probeta de lucite y el hielo, probablemente, por efectos de variaciones de temperatura.

Debe notarse que la muestra indicada pertenecía a una experiencia en la cual no se obtuvo potencial de congelación, lo que permite suponer que las variaciones normales del potencial pueden estar relacionadas con diferentes estados de tensión del hielo. En cambio, la orientación de los cristales no sería causa de dispersión de resultados.

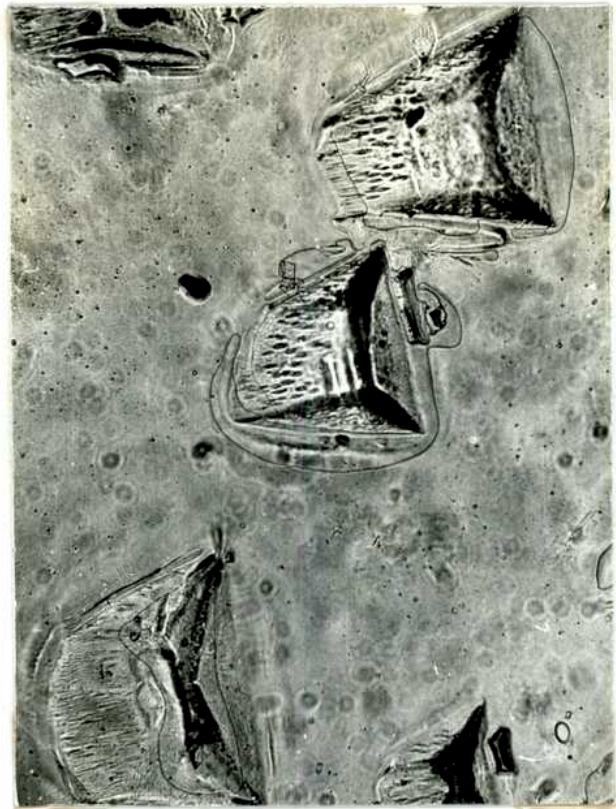
El número de casos estudiados hasta el presente ha sido pequeño. Además, debe tenerse en cuenta que las técnicas empleadas para el análisis de la estructura cristalina del hielo son muy recientes y todavía en una etapa inicial.

En consecuencia, será necesario un estudio mucho más sistemático para que pueda darse a los resultados obtenidos un valor definitivo.



↑
Eje de
crecimiento

FIG. 13
x 160



Eje de
crecimiento ↑

FIG. 14
x 200



Eje "c"

FIG. 15
x 80

Eje de
crecimiento



FIG. 16
x 100



- CURVAS EXPERIMENTALES -

Todas las curvas están trazadas en función del tiempo.

Potencial de congelación.	_____
Velocidad de congelación leída (para pequeños intervalos de espesor).	-----
Velocidad de congelación leída (para mayores intervalos de espesor).	-----
Velocidad de congelación calculada en base a la ley de velocidad.	-----
Velocidad de congelación calculada (con parámetros diferentes).	-----
Diferencia de nivel (Sup. hielo - Sup. baño).	-----

- Valor de las escalas -

a) Soluciones de ClNa :

Potencial de congelación (ordenadas)	: 1 cm. = 1 V.
Velocidad de congelación (ordenadas)	: 1 cm. = 0,20 $\frac{\text{mm.}}{\text{min.}}$
Tiempo (abscisas)	: 1 cm. = 4 min.

b) Soluciones de NH₃ :

Potencial de congelación (ordenadas)	: 1 cm. = 8 V.
Velocidad de congelación (ordenadas)	: 1 cm. = 0,20 $\frac{\text{mm.}}{\text{min.}}$
Diferencia de nivel (abscisas) (Sup. hielo - Sup. baño).	: 1 cm. = 1 mm.
Tiempo (abscisas)	: 1 cm. = 10 min.

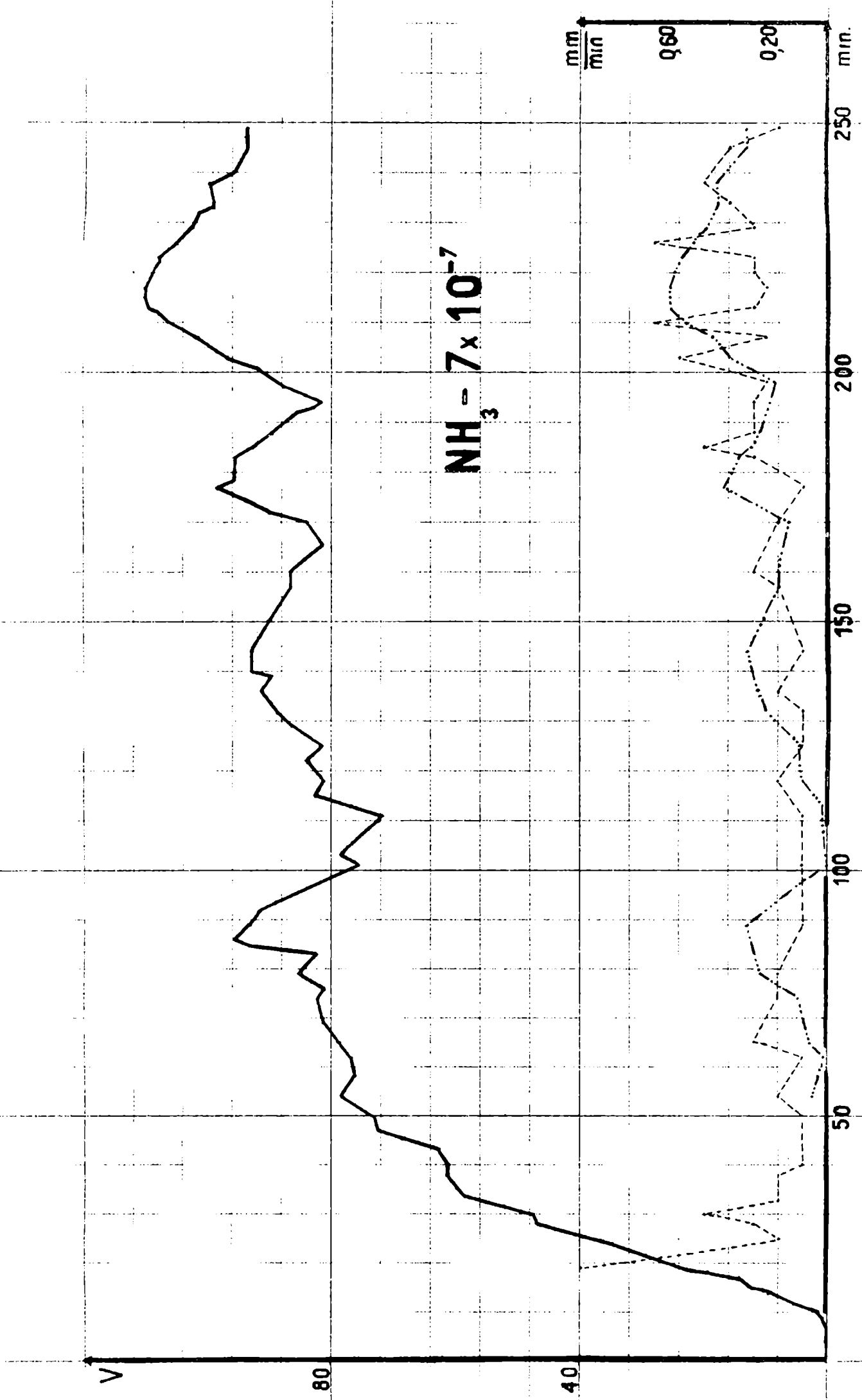


FIG. 17

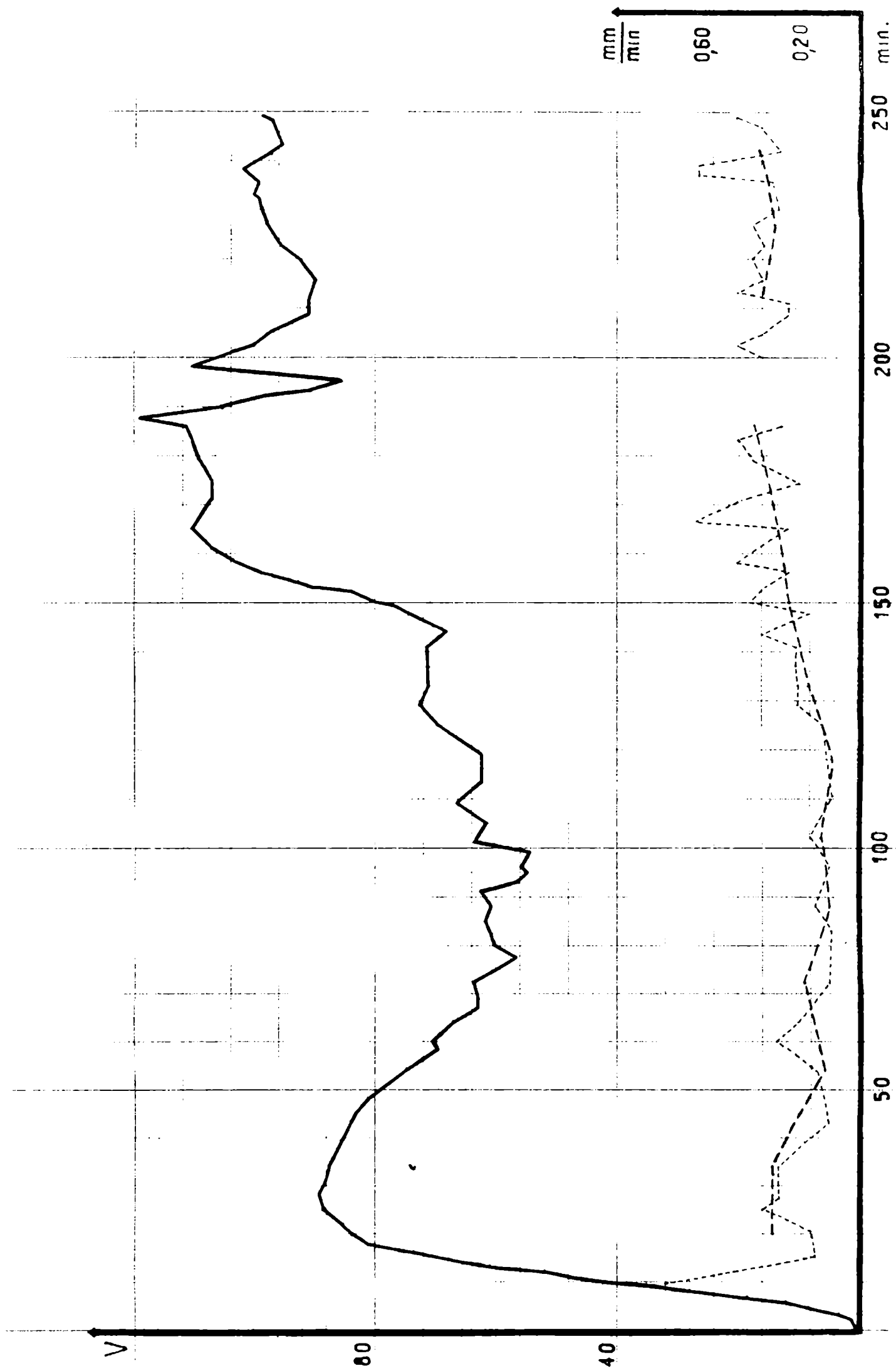
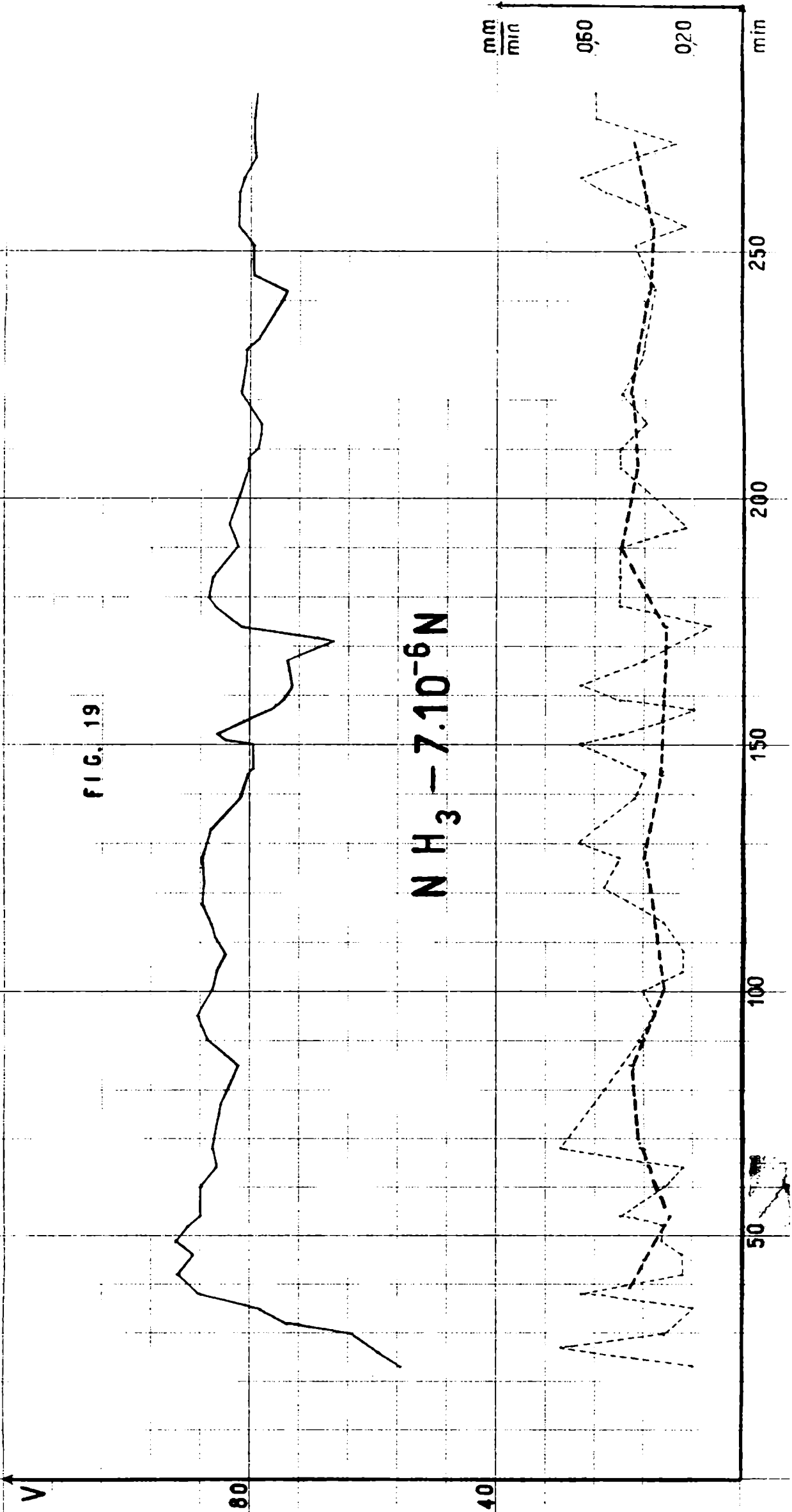
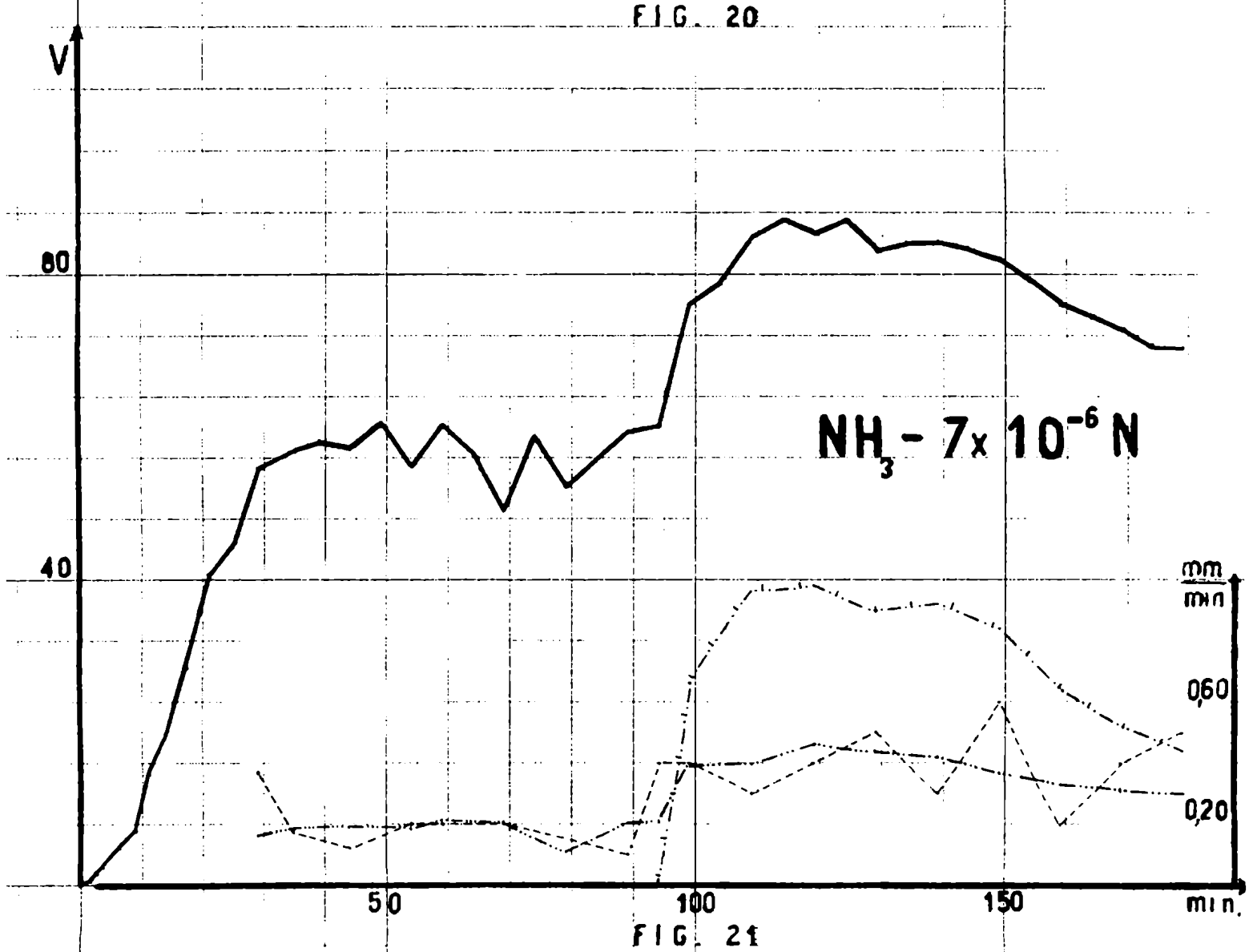
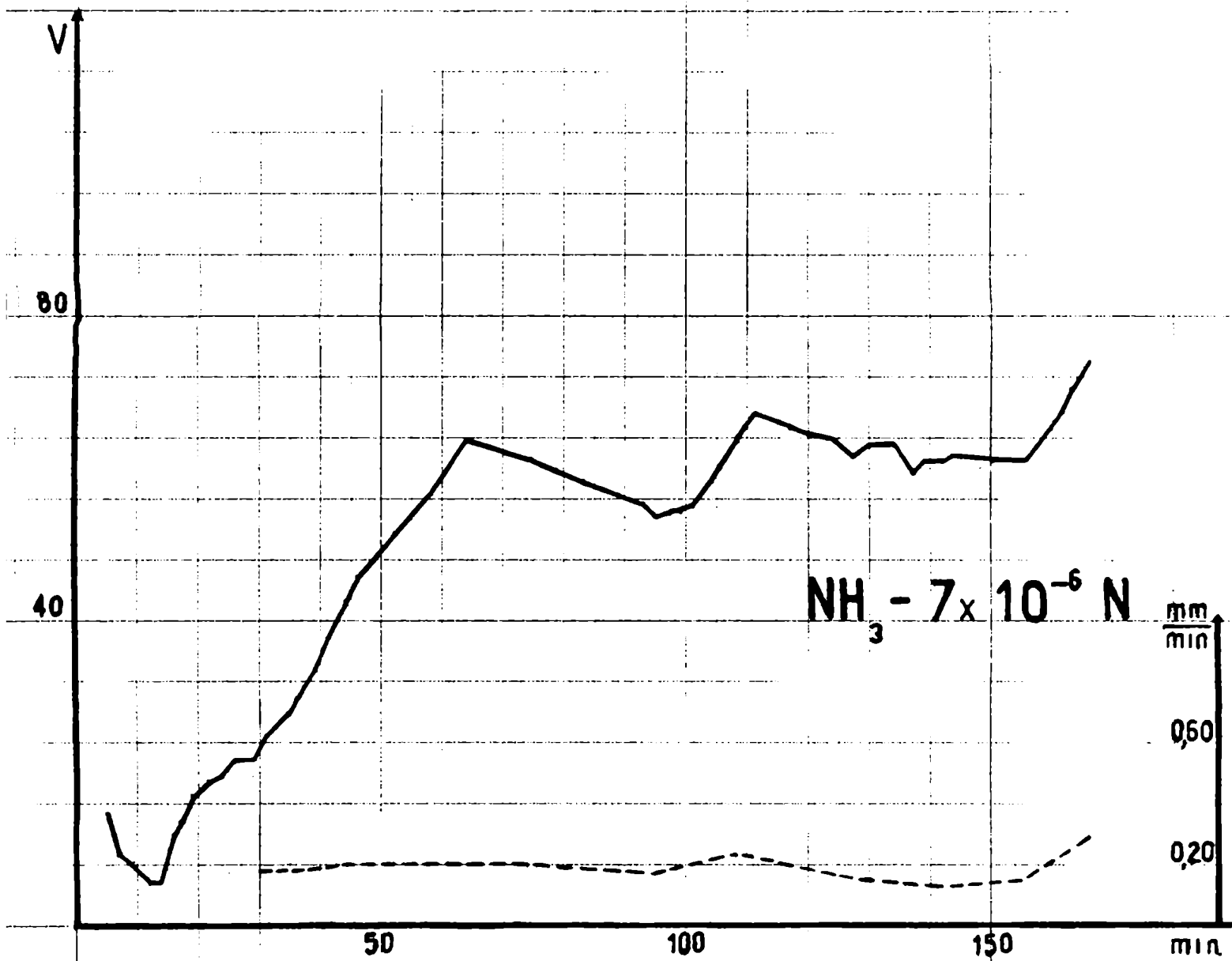


FIG 18

FIG. 19

$\text{NH}_3 - 7 \cdot 10^{-6} \text{N}$





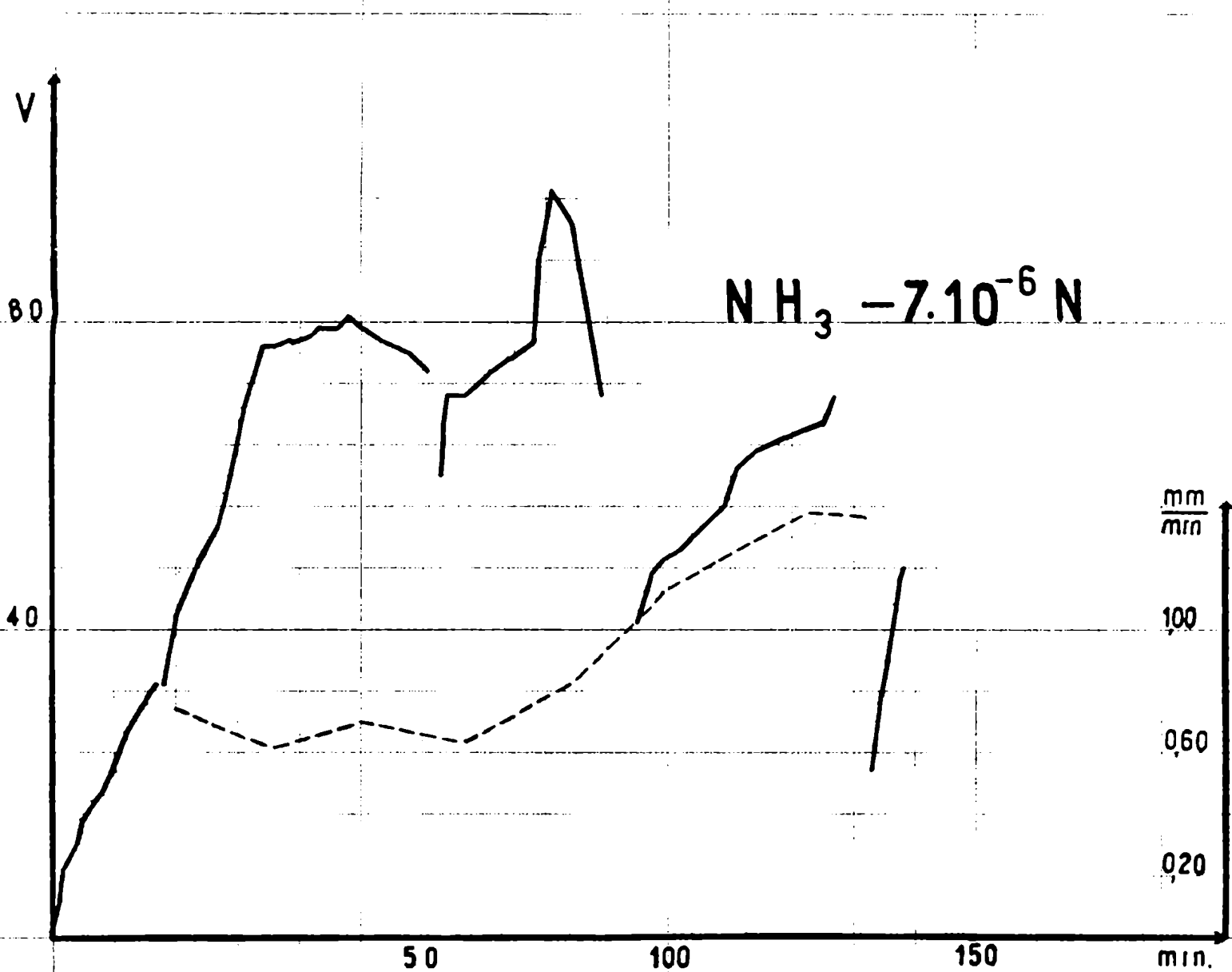


FIG. 22

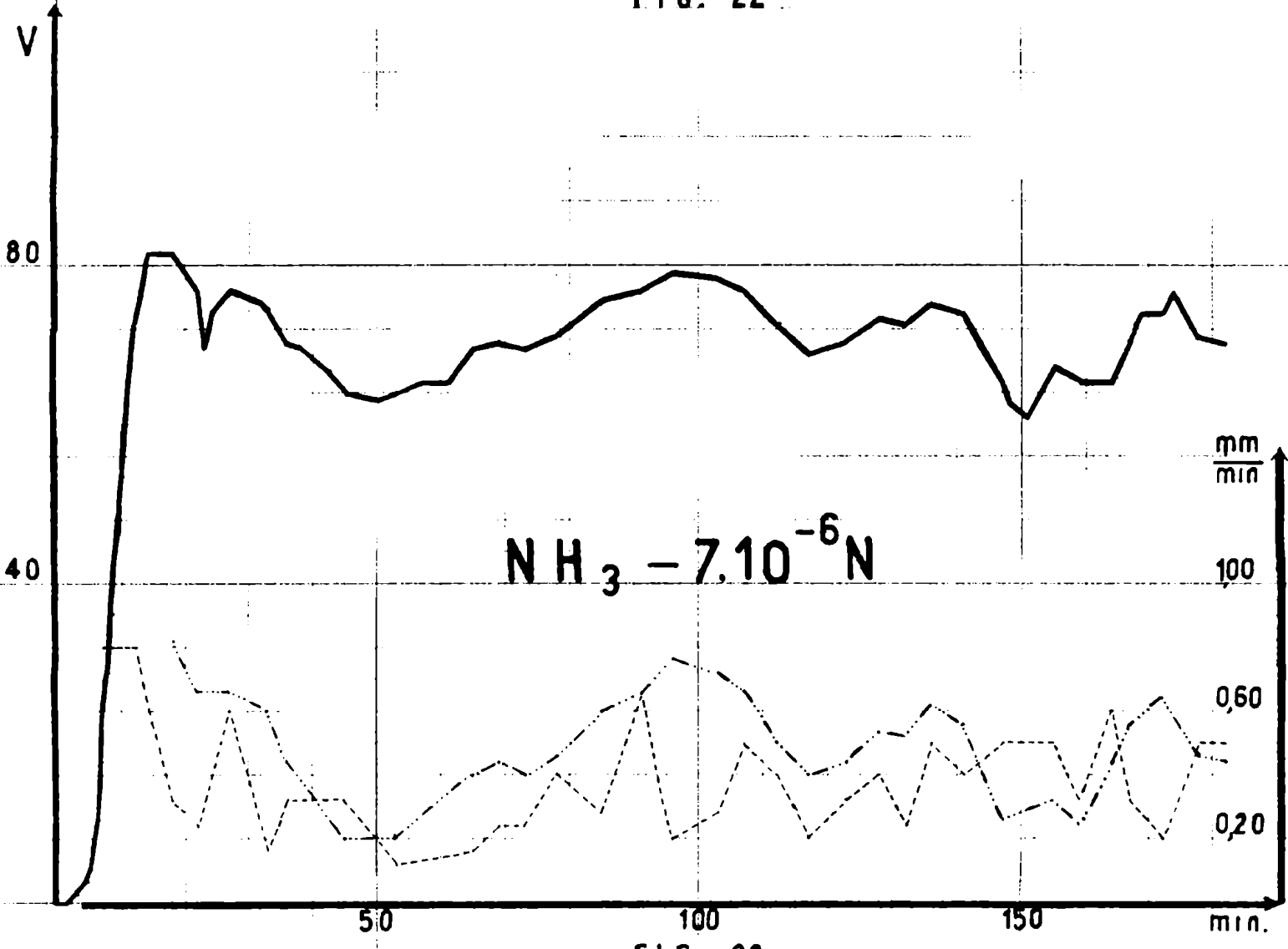


FIG. 23

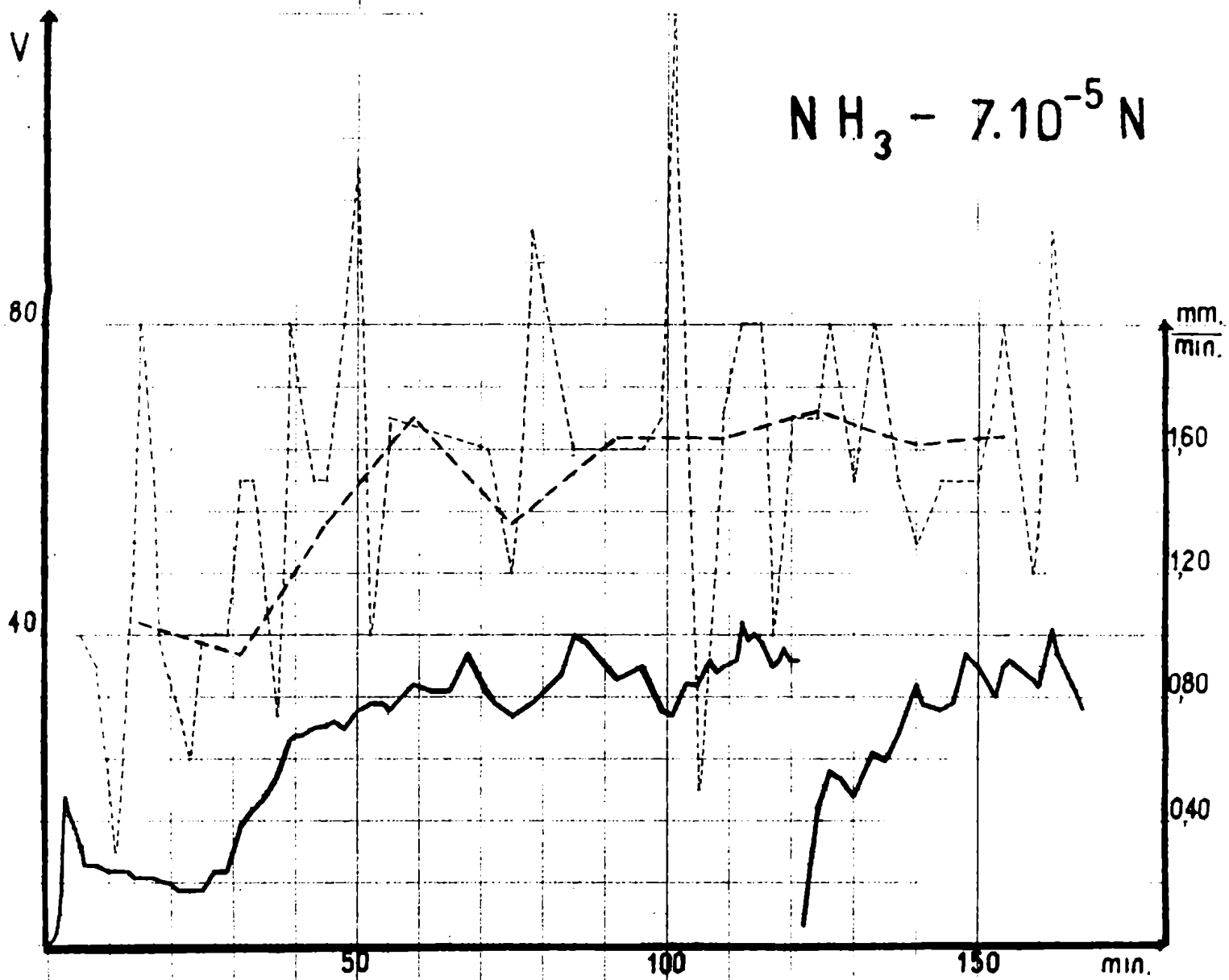


FIG. 24

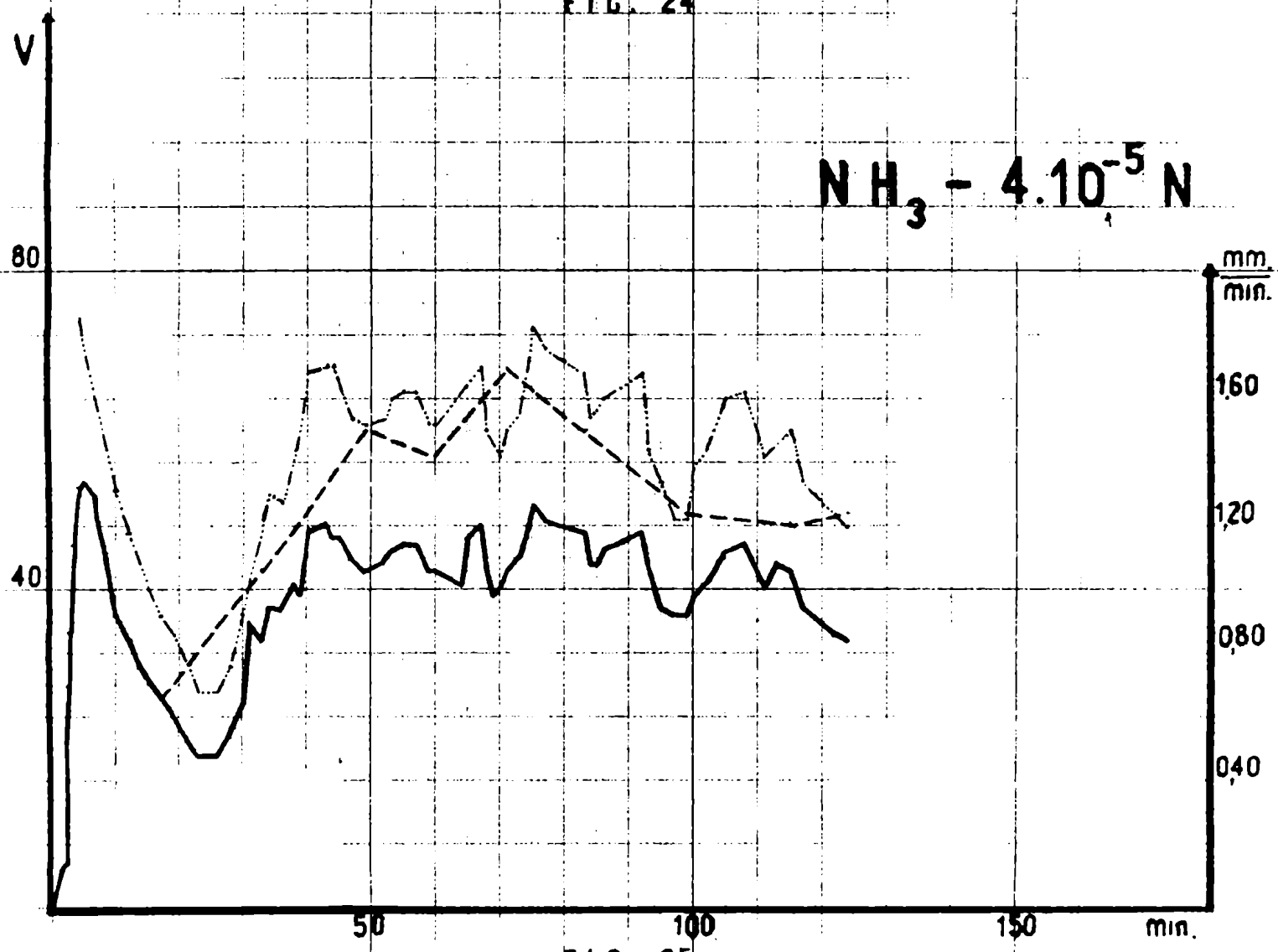


FIG. 25

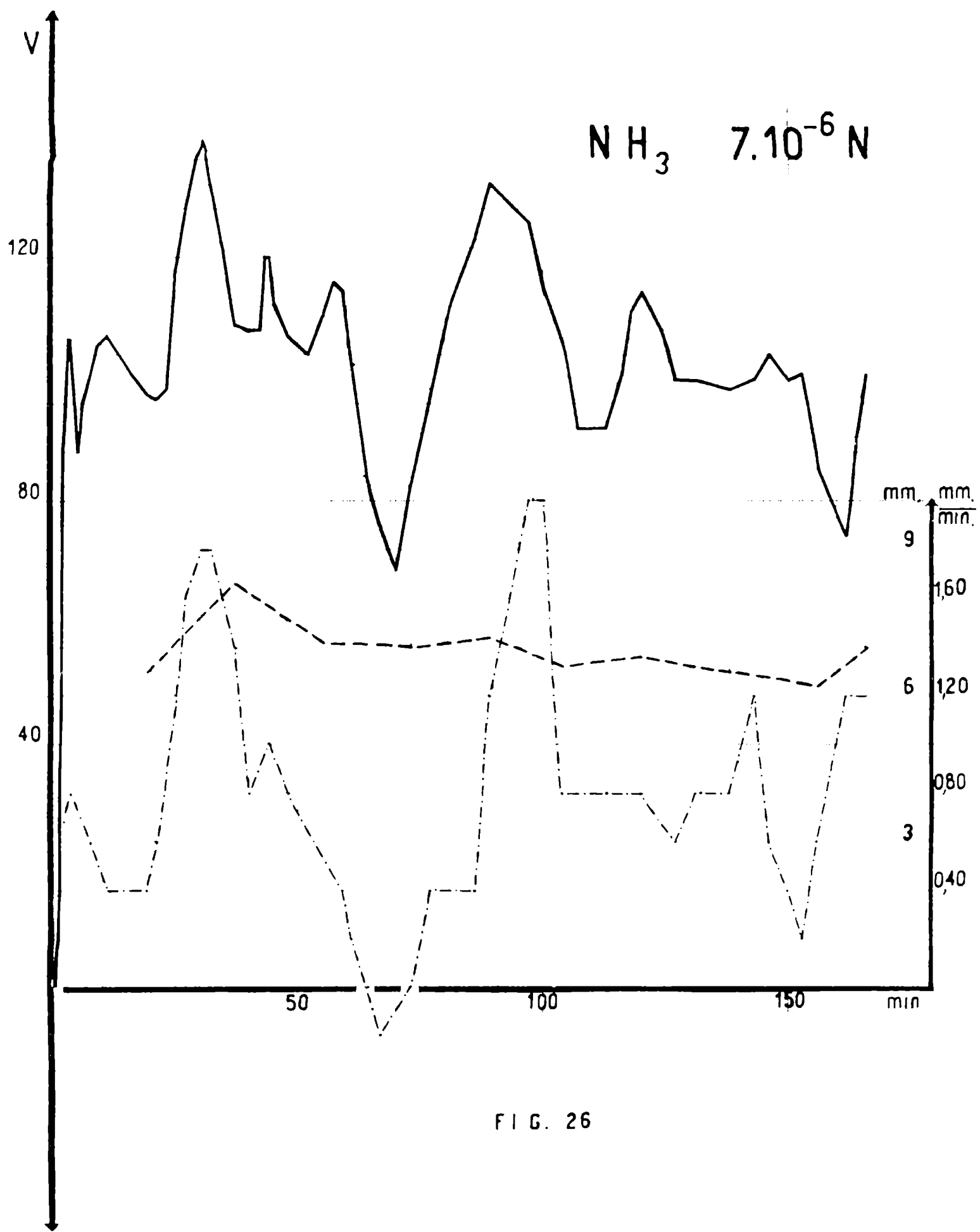


FIG. 26

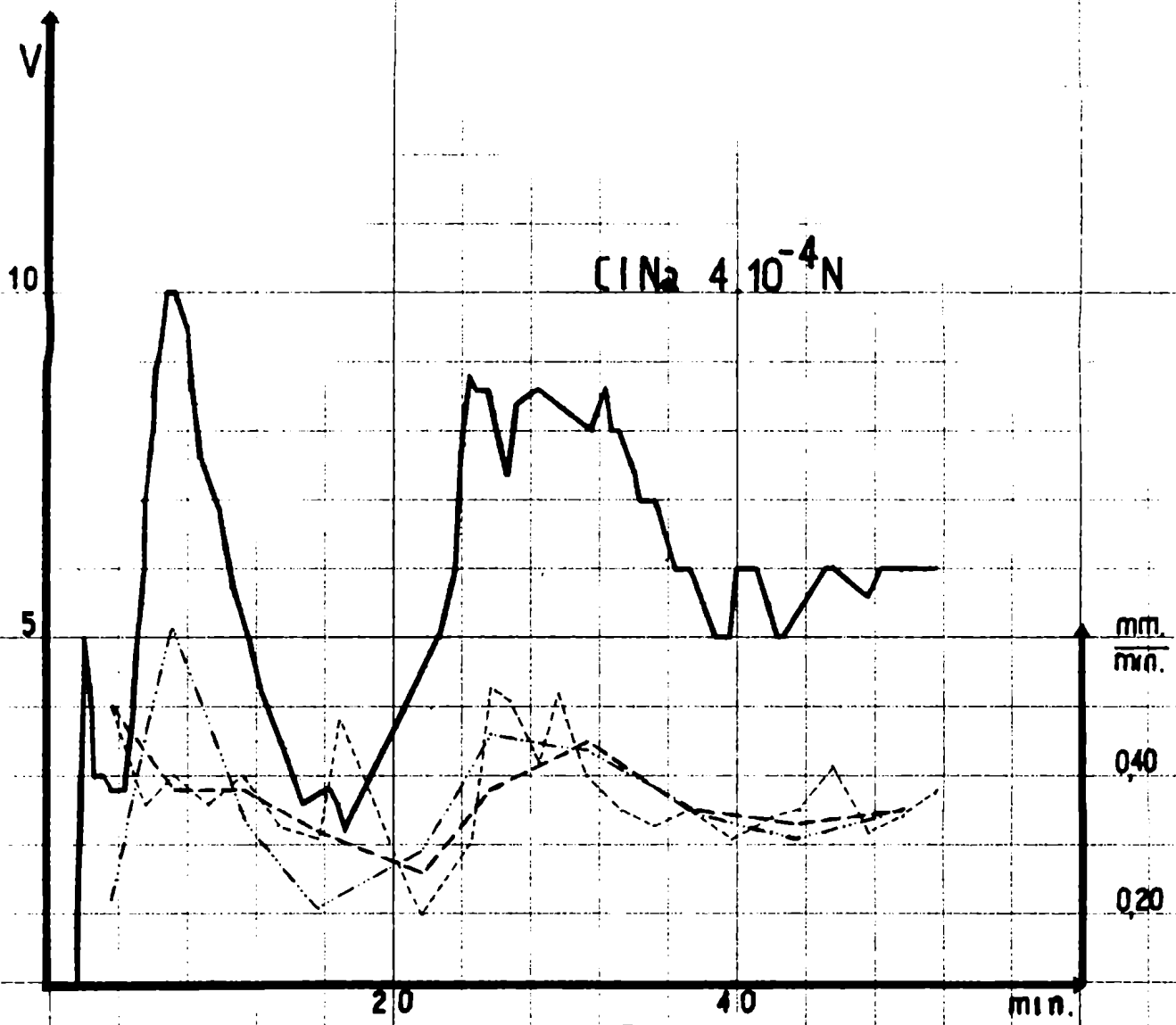


FIG. 27

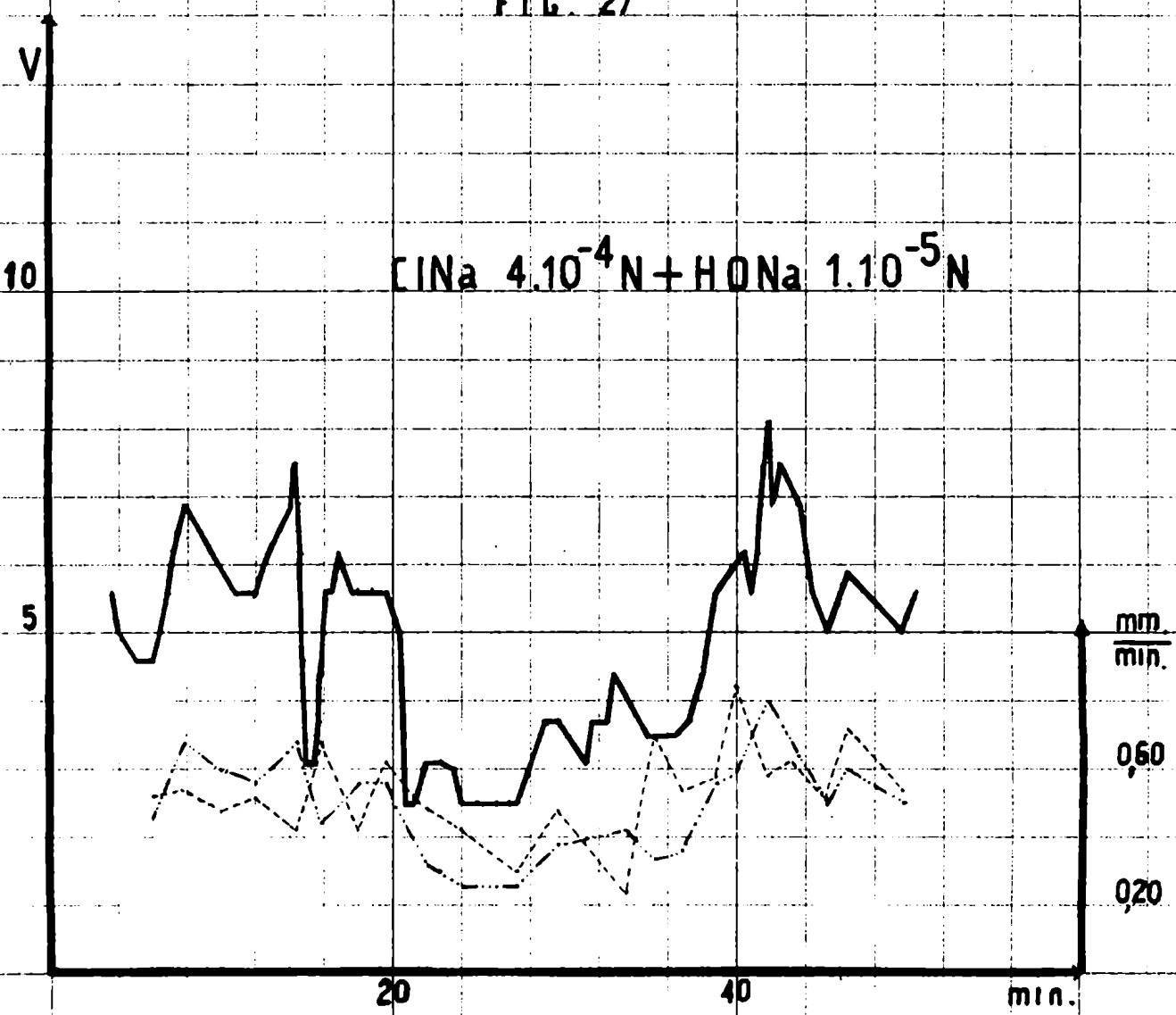


FIG. 28

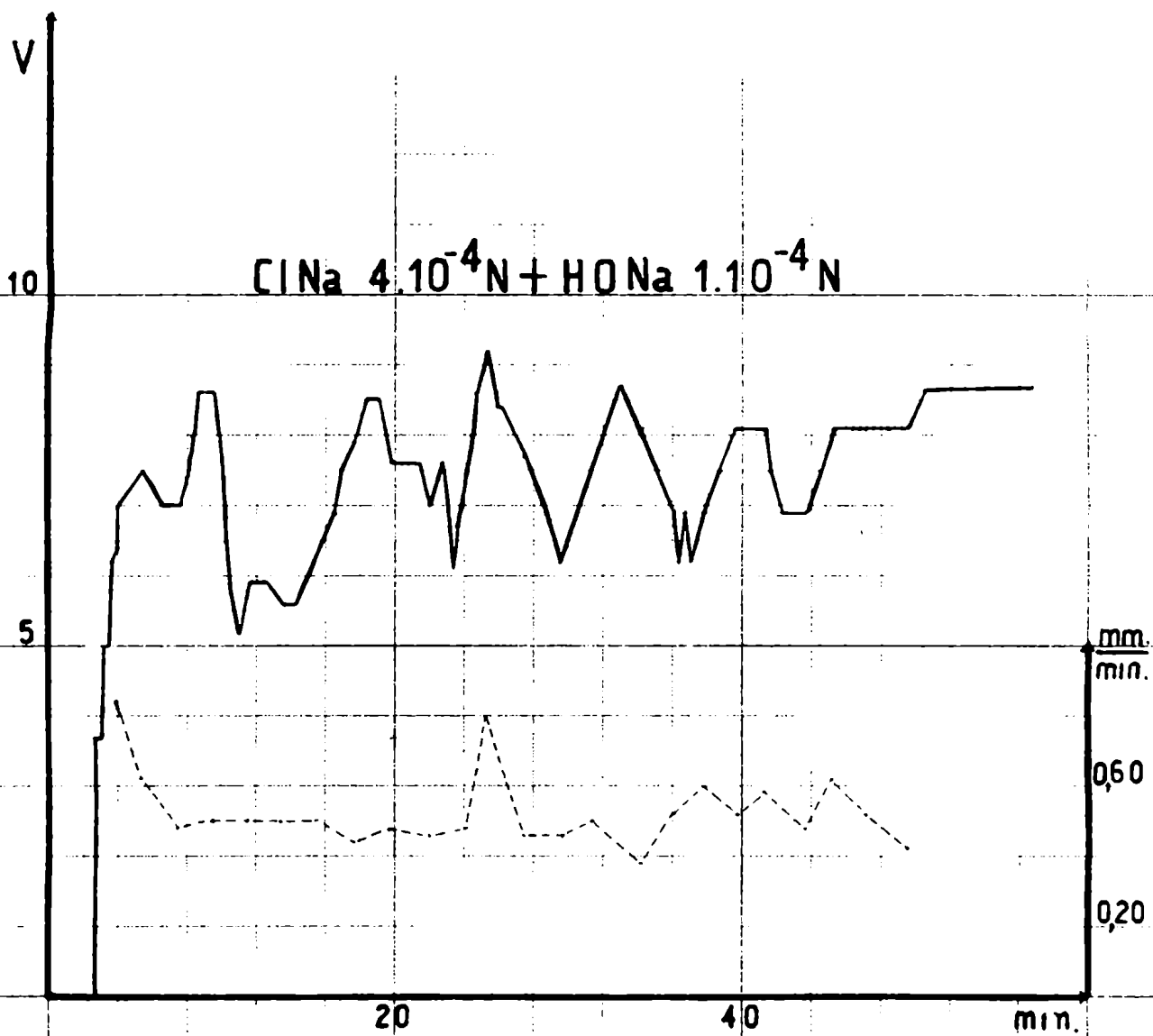


FIG. 29

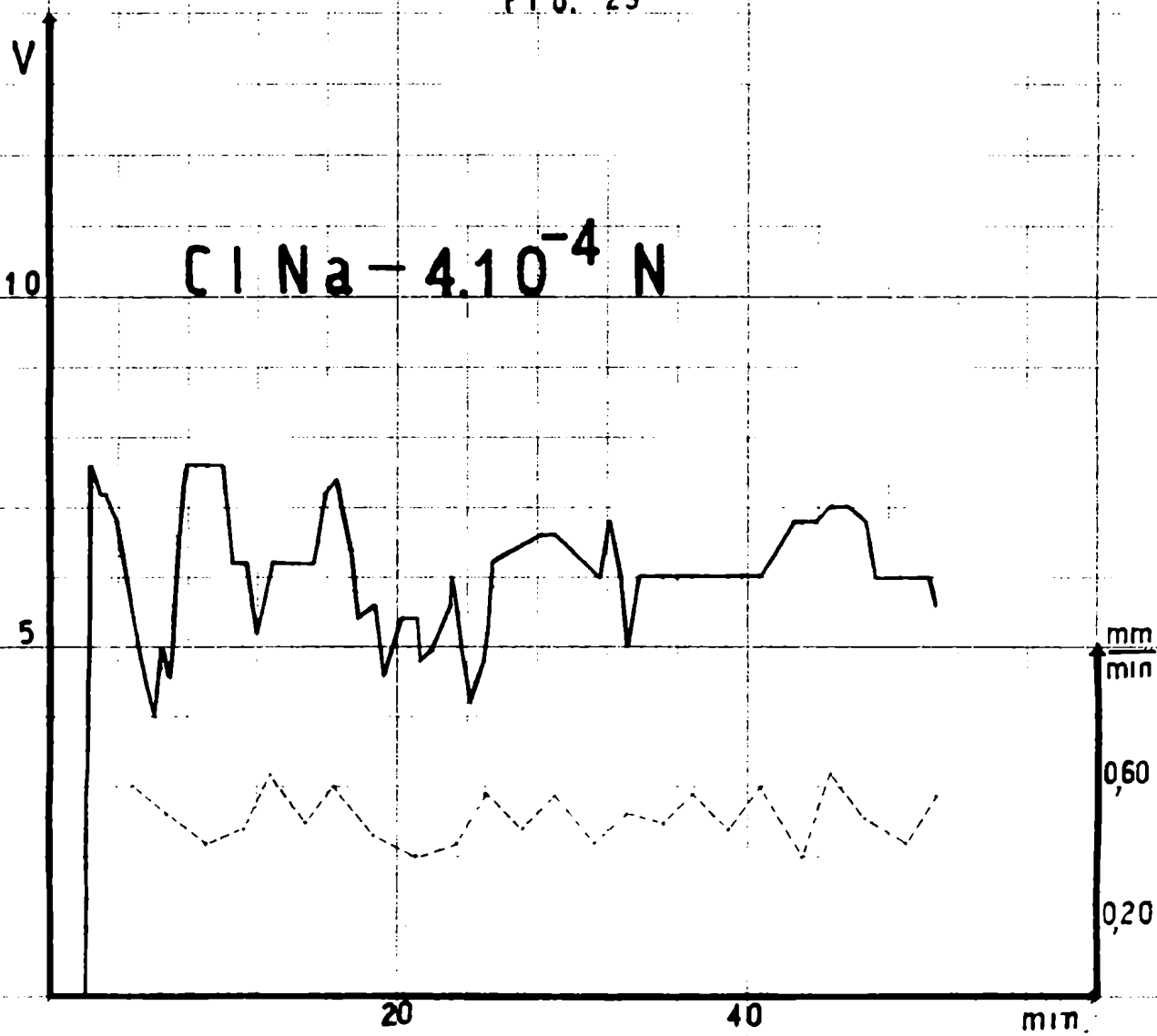


FIG. 30

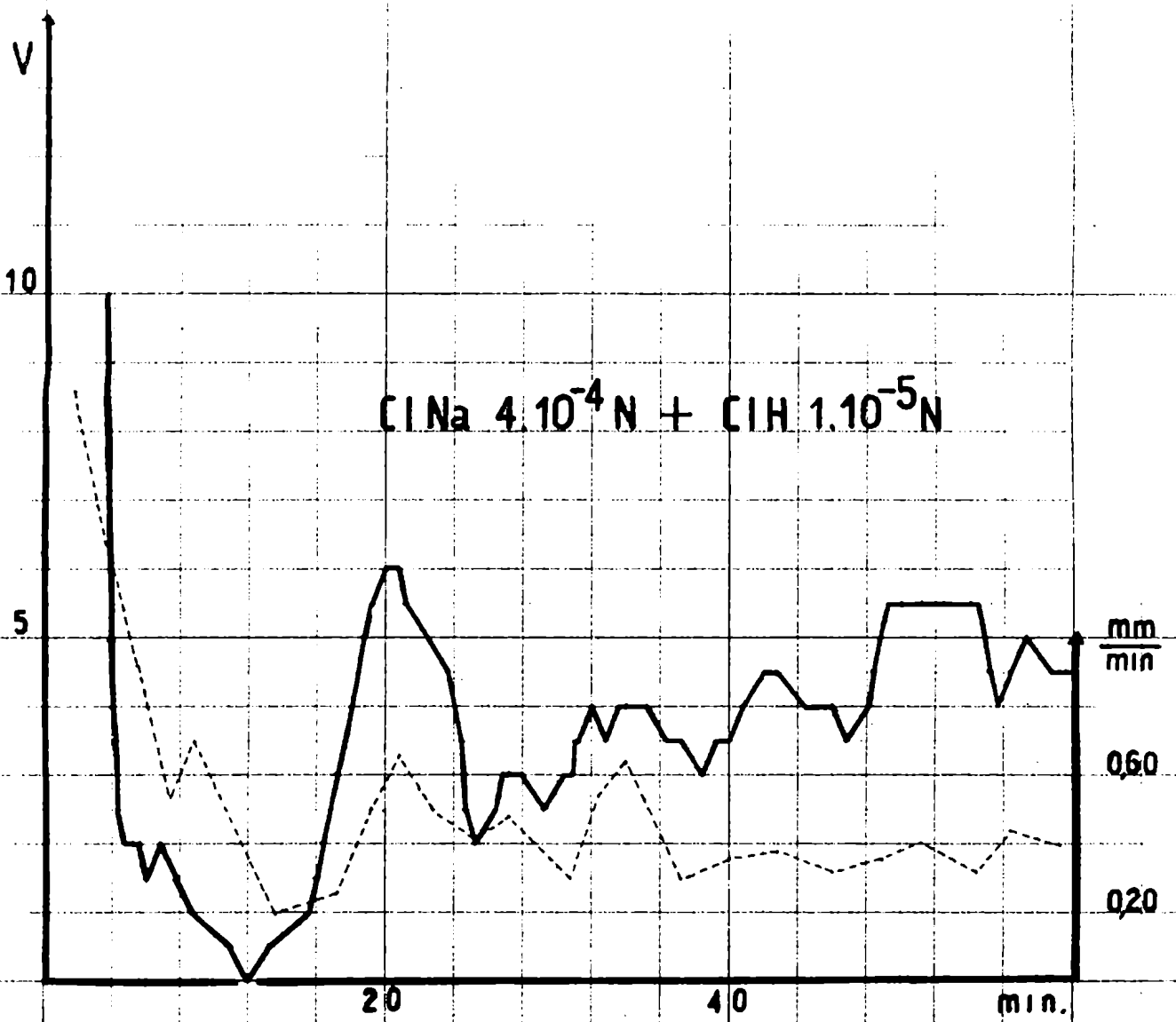


FIG. 31

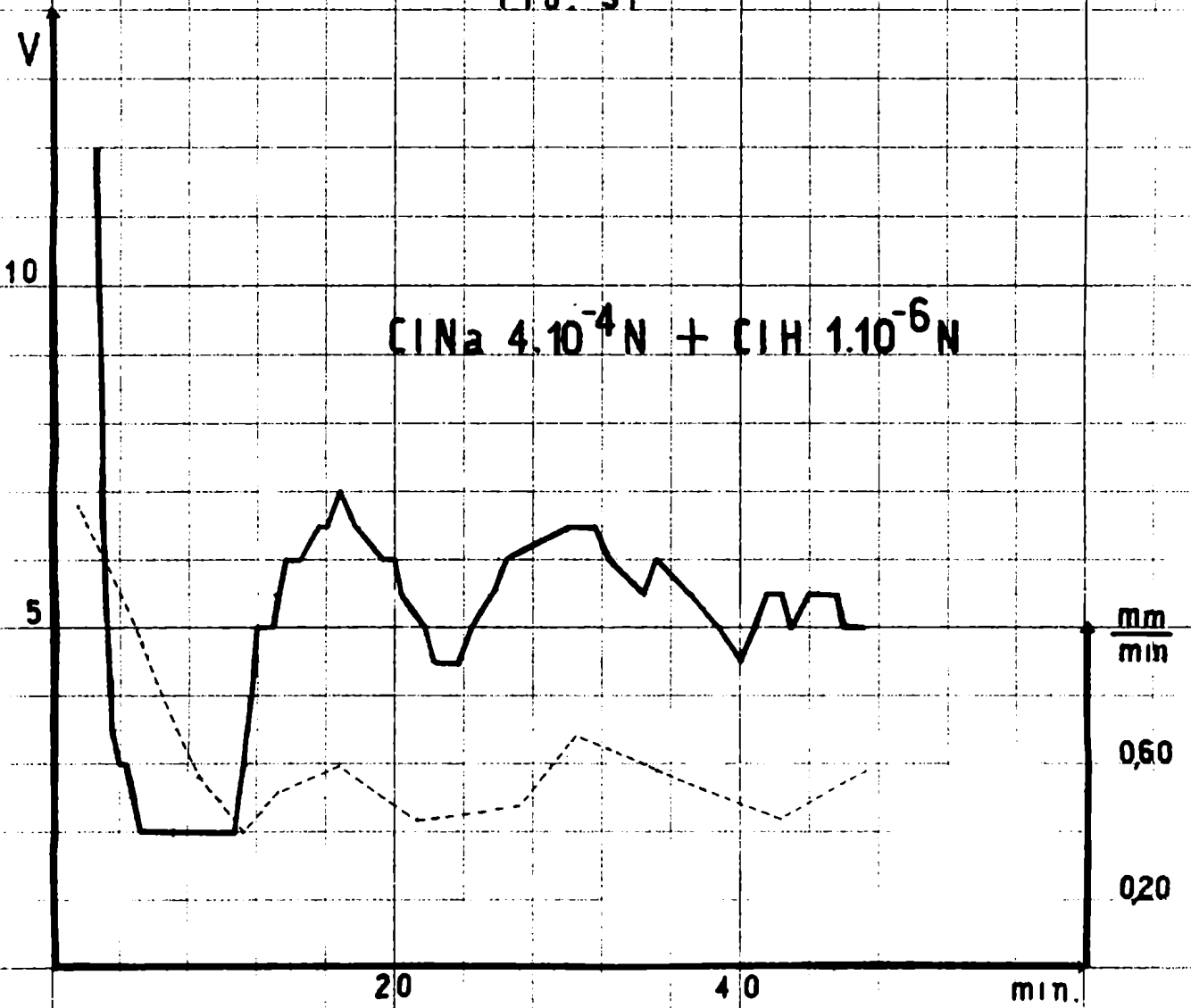


FIG. 32

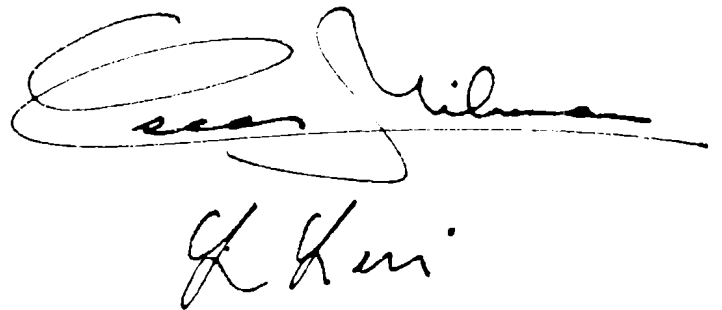
- BIBLIOGRAFIA -

- (1) COSTA RIBEIRO, J., Thesis Universidade do Brasil, 1945;
An. Acad. Brasil. Ci., 17, 2, 1945; 22, 321, 1950.
 - (2) DIAS TAVARES, A., An. Acad. Brasil. Ci., 25, 53, 1953.
 - (3) DIAS TAVARES, A., An. Acad. Brasil. Ci., 25, 91, 1953.
 - (4) MASCARENHAS, S., An. Acad. Brasil. Ci., 31, 395, 1959.
 - (5) WORKMAN, E. J. y REYNOLDS, S. E., Phys. Rev., 74, 709, 1948; 78, 254, 1950.
 - (6) NORSCINI, R. e IRIBARNE, J. V., Diferencias de potencial en interfases por cargas espaciales, Universidad Nacional de Córdoba, 1961
 - (7) HEINMETS, F., Trans. Faraday Soc., 58, 789, 1962.
 - (8) GILL, E. y ALFREY, G., Nature, 169, 203, 1952.
 - (9) GROSS, B., Phys. Rev., 94, 1545, 1954.
 - (10) MASSON, CH. M. y MELLON, E. F., J. Chem. Education, 15, 513, 1939.
 - (11) BRYANT, G. W. y MASON, B. J., Phil. Mag., 5, 1221, 1960.
 - (12) ACHAVAL, E. M., LEVI, L. y SURASKI, E., Ataque químico en cristales de hielo.
A publicarse.
 - (13) LODGE, J. P., BAKER, M. L. y PIERRARD, J. M., J. Chem. Physics, 24, 716, 1956.
 - (14) ROULLEAU, M., Comtes Rendus, 248, 2024, 1959.
 - (15) LEVI, L., MILMAN, O. y SURASKI, E., Trans. Faraday Soc., 59, 2064, 1963.
 - (16) DE MICHELI, S. M. e IRIBARNE, J. V., J. Chim. Phys., 48, 767, 1963.
 - (17) JACCARD, C. y LEVI, L., Z. Angew. Mat. Physik, 12, 70, 1961.
 - (18) REYNOLDS, S. E., BROOK, M. y FOULKS GOURLEY, M., J. Meteor., 14, 426, 1957.
-

Agradecemos al Dr. J. V. Iribarne, Director del Instituto de Física de la Atmósfera donde se ha realizado esta Tesis, su participación en la discusión de los resultados y, a la Lda. A. Licenblat, su valiosa ayuda en el trabajo de impresión.

- I N D I C E -

	Página
Resumen	2
I Introducción.....	7
II Parte experimental.....	15
III Estado estacionario.....	25
IV Velocidad de congelación.....	28
V Concentración y naturaleza del electrolito.....	33
VI Segregación.....	37
VII Congelación sobre base preformada.....	49
VIII Dispersión de resultados y condiciones iniciales del crecimiento.....	52
IX Sección de crecimiento.....	53
X Gradiente de temperatura.....	54
XI Características cristalinas.....	54
Curvas experimentales.....	58
Bibliografía.....	69
Agradecimientos.....	70



G. Kuri