

# CAPACIMETRO PARA LA DETERMINACION DE LAS CONSTANTES DIELECTRICAS DE LOS LIQUIDOS ORGANICOS

POR

ANTONIO Y DEMETRIO ESPURZ SANCHEZ

Laboratorio de la Cátedra de Física Teórica y Experimental de la Facultad de Ciencias  
de la Universidad de Oviedo

## SUMMARY

A description is given about the manufactured and application of a apparatus for the measurement of dielectric constants (dipole measurements). Essentially, the apparatus consist in the resonance method, a high-frequency alternating current is set up in a primary circuit which is loosely coupled to a secondary circuit containing capacity and inductance. Resonance is obtained by adjusting the capacity of a precision condenser in the secondary circuit until the current reaches a maximum, as shown by a detector circuit coupled to it. When this adjustment has been made, the cell to be measured is connected in parallel with the precision condenser. The detailed construction of dielectric constant cell has been described.

## INTRODUCCION

La constante dieléctrica de una sustancia polar, y por tanto el valor de su polarización molar  $P$ , varía en función de la frecuencia del campo eléctrico alternativo empleado para su medición. Cuando dicha frecuencia está comprendida entre unos  $10^6$  y  $10^7$  ciclos por segundo, contribuyen al valor de  $P$  los tres sumandos siguientes:



a) La polarización electrónica  $P_e$ , originada por el desplazamiento relativo de los electrones con respecto a los núcleos atómicos.

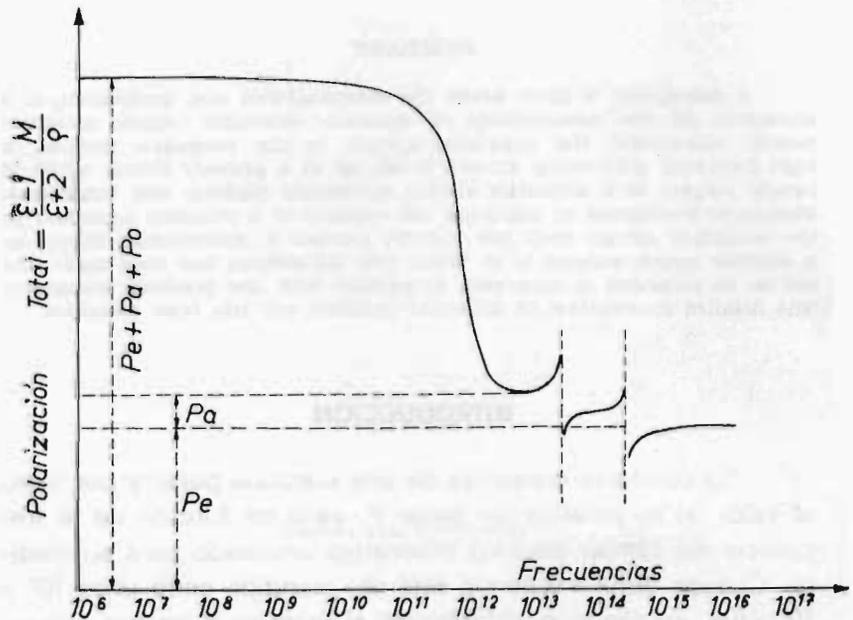
b) La polarización atómica o iónica  $P_a$  producida por una separación de átomos o grupos de átomos más o menos ionizados.

c) La polarización de orientación  $P_o$  debida a la tendencia de los dipolos permanentes a orientarse en la dirección del campo eléctrico aplicado.

Sumando estas tres polarizaciones, tendremos la polarización molar total, que de acuerdo con la conocida ecuación de Clausius-Mosotti, quedará expresada por

$$P = P_e + P_a + P_o = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho}$$

Examinando la curva de la fig. 1, se observará que a la frecuencia de una onda luminosa del espectro visible o del ultravioleta, los valores de  $P_a$  y  $P_o$  se anularán, quedando reducida



Variación de la polarización con la frecuencia

Fig. 1

la polarización al término  $P_e$ , debido al desplazamiento de los electrones. (Con frecuencias de este orden, los iones y los dipolos permanentes no pueden seguir las oscilaciones del campo eléctrico).

La polarización electrónica  $P_e$ , caracterizará por tanto, las propiedades ópticas de los átomos y moléculas, y recordando la ecuación de Maxwell para los dieléctricos:  $\epsilon = n^2$  podremos calcular el valor de  $P_e$  mediante la refracción molar  $R$ , dada por la ecuación de Lorenz y Lorentz:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}$$

Por otra parte, como el índice de refracción  $n$  y la constante dieléctrica  $\epsilon$  deberán de medirse con la misma frecuencia; será necesario extrapolar el valor de  $R$  a una longitud de onda infinita, por ser relativamente baja la frecuencia empleada para medir  $\epsilon$ .

Partiendo de las ecuaciones de Sellmeier (1) se obtiene para la región visible del espectro, la variación del índice de refracción con la frecuencia de la luz:

$$n^2 - 1 = \frac{A}{B - \nu^2} + \frac{A'}{B' - \nu^2}$$

De donde, midiendo el índice de refracción a frecuencias diferentes, pueden determinarse las constantes  $A$ ,  $B$ ,  $A'$ ,  $B'$ , para calcular el índice de refracción a una longitud de onda infinita, o sea, a frecuencia cero.

Otra fórmula conveniente es la utilizada por Bottcher (2) fundada en la dispersión:

$$R_\infty = \frac{\lambda_2^2 - \lambda_1^2}{\frac{\lambda_2^2}{R_2} - \frac{\lambda_1^2}{R_1}}$$

siendo  $R_1$  y  $R_2$  las refracciones molares medidas a las longitudes de onda  $\lambda_1$   $\lambda_2$

Para estos casos, es conveniente que  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  representen las longitudes de onda de la raya D del sodio (5.893 Å) y la raya  $\alpha$  del hidrógeno (6.563 Å) respectivamente. De donde, la fórmula anterior tomará el valor:

$$R_{\infty} = \frac{8,345}{\frac{43,073}{R_{\alpha}} - \frac{34,728}{R_D}}$$

La polarización electrónica quedaría entonces representada así:

$$R_{\infty} = P_e = \frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2} \frac{M}{\rho}$$

La polarización atómica  $P_a$  dependerá de las vibraciones características de la región infrarroja, lo cual hace difícil su determinación experimental; pero, en las sustancias **no polares**, donde la polarización de orientación es nula, vendrá dada por la diferencia:

$$P_a = P - P_e = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} - \frac{n_{\infty}^2 - 1}{n_{\infty}^2 + 2} \frac{M}{\rho}$$

Pero, cuando las sustancias son polares la obtención del valor de la polarización atómica  $P_a$  presenta serias dificultades. Sin embargo, aquellas moléculas que tienen una polarización de orientación relativamente grande, presentan experimentalmente para  $P_a$  el valor muy aproximado de  $0,05 p_e$ , cuando se toma para la refracción molar la línea D del sodio.

De acuerdo con la ecuación de Debye (3) para gases y vapores:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N z + \frac{4}{3} \pi N \left( \frac{\mu^2}{3kT} \right)$$

La polarización total de una molécula dipolar es la suma de dos términos: el primero representa la polarización deforma-

tiva de la molécula, llamada polarización de distorsión  $P_D$ , y el segundo representa el momento permanente dipolar propio de la molécula, denominado polarización de orientación  $P_O$ . Evidentemente, la polarización de distorsión será la suma de las polarizaciones electrónica y atómica:

$$P = P_D + P_e = P_D + 0,05 P_e = 1,05 P_e = 1,05 \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{\rho}$$

La polarización de orientación  $P_O$  podrá obtenerse así, hallando la diferencia entre la polarización total y la de distorsión:  $P_O = P - P_D$ .

Calculando el valor de  $P_O$  a una temperatura determinada  $T$  e identificado con el segundo término de la ecuación de Debye, resulta para el momento dipolar  $\mu$ :

$$\mu = \sqrt{\frac{9k}{4\pi N}} \sqrt{P_O T} = 0,01281 \sqrt{(P - P_D) T}$$

También, la ecuación de Debye podrá escribirse así:

$$P = A + \frac{B}{T}$$

donde,  $A = P_D = \frac{4\pi N \alpha}{3}$  y  $B = \frac{4\pi N \mu^2}{9k} = P_O T$

Luego, el diagrama de la polarización molar total de un gas o vapor, con respecto a la inversa de la temperatura absoluta, será una línea recta. La ordenada en el origen dará el valor de  $A = P_D = P_e + P_a$  y la pendiente de la recta dará el valor de  $B$ , deduciéndose la fórmula:

$$\mu = 0,01281 \sqrt{B}$$

Este método gráfico de la variación de la polarización total con la temperatura de los gases o vapores, dará lugar a la determinación de la polarización de distorsión  $P_D$  y también a la polarización atómica:  $P_a = A - P_e$ .

Sin embargo, este procedimiento sencillo, conduce a que tanto los valores del momento dipolar  $\mu$ , como los de la polarización de distorsión  $P_D$  sean independientes de la temperatura lo cual no es cierto en aquellas moléculas que presentan rotaciones libres alrededor de determinados enlaces.

Aunque la ecuación de Debye es correcta para el caso de los gases, también puede aplicarse satisfactoriamente a soluciones diluidas, en las que las moléculas polares estén ampliamente separadas entre sí por intermedio de las moléculas no polares del disolvente. Pero, como es inevitable el "efecto inductivo" entre las moléculas del soluto y del disolvente, que conduce a un momento dipolar aparente que difiere ligeramente del valor correcto para el gas, al variar este efecto con la temperatura, daría lugar a errores inaceptables en la pendiente de la recta, que representa la variación de la polarización total con la inversa de la temperatura ( $P, 1/T$ ), por lo que este método resulta inaplicable al caso de las disoluciones.

La polarización molar  $P_{12}$  de una mezcla binaria de líquidos podrá expresarse por

$$P_{12} = c_1 P_1 + c_2 P_2 = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{c_1 M_1 + c_2 M_2}{\rho}$$

siendo  $c_1$  y  $c_2$ ,  $P_1$  y  $P_2$ ,  $M_1$  y  $M_2$  las fracciones molares, las polarizaciones molares y los pesos moleculares de los componentes 1 y 2 respectivamente.

Teniendo en cuenta que:  $c_1 + c_2 = 1$  tendremos:

$$P_2 = \frac{P_{12} - P_1}{c_2} + P_1$$

Siendo  $P_1$  la polarización molar del disolvente puro no polar, la polarización molar  $P_2$  del soluto podrá calcularse conociendo los valores de la constante dieléctrica y la densidad de la solución, para lo cual se trazará una gráfica, tomando como ordenadas los valores de  $P_2$  y como abscisas los de  $c_2$ , resultando una curva que extrapolada a dilución infinita ( $c_2 = 0$ ) dará el valor de  $P_{200}$  para las moléculas del soluto, equiparables en este caso a las de los gases.

Midiendo el índice de refracción  $n_2$  del soluto, obtendremos su refracción molar  $R_2$  para la raya D del sodio, de donde el valor de la polarización de distorsión del soluto será:

$$P_{2D} = 1,05R_2$$

Pudiendo hallarse el momento dipolar de las moléculas del soluto, mediante la fórmula de Debye adaptada al caso de las disoluciones:

$$\mu = 0,1281 \cdot 10^{-18} \sqrt{(P_2 \infty - P_{2D}) \bar{T}}$$

expresado en unidades Debye (1 Debye =  $10^{-18}$  u. e. s.).

Varios autores, fundándose en la teoría de Debye, han dado métodos de extrapolación para el cálculo del momento dipolar en las disoluciones. Así, tenemos los métodos de Hedesstrand (4), de Halverstadt y Kumler (5), de Guggenheim y Smith (6). Otras teorías existentes, emplean métodos diferentes basados en el campo interno, tal como la de Onsager (7) que conduce a la fórmula de Huyskens (8), la teoría de Kirkwood (9) que presenta grandes dificultades experimentales, y finalmente la teoría de Higasi (10) con la fórmula de Srivastava (11).

Para el cálculo del momento dipolar molecular, los procedimientos experimentales pueden reducirse a tres:

a) La determinación de la polarización de orientación a partir de las medidas de la constante dieléctrica, índice de refracción, densidad, etc.

b) La aplicación del "Efecto Stark" en la espectrografía con microondas.

c) El método de los rayos moleculares.

El método experimental, primero, emplea artificios de medida más sencillos que los requeridos en los dos métodos restantes, debiendo de medirse la constante dieléctrica de la sustancia en la zona cuasi estática de frecuencias ( $10^6$  a  $10^7$  c/s), y el índice de refracción ha de calcularse partiendo de una fórmula de dispersión para una longitud de onda infinita. Aunque, sin embargo, al aplicar las fórmulas de ciertas teorías, será suficiente medir el índice de refracción para la línea D del sodio.

## CIRCUITO ELECTRONICO DE RESONANCIA PARA LA MEDIDA DE LA CONSTANTE DIELECTRICA DE LOS LIQUIDOS

Para los líquidos que presentan conductividades eléctricas pequeñas, se suelen emplear indistintamente en la medida de sus constantes dieléctricas, los métodos de la "resonancia" y del "heterodino".

Con el propósito, de hallar los momentos dipolares de moléculas orgánicas, fue construído por nosotros, en los laboratorios de Física de la Facultad de Ciencia de Oviedo, un circuito electrónico de resonancia capaz de medir con la suficiente precisión para la determinación de momentos dipolares, las constantes dieléctricas de líquidos orgánicos.

Este método de la resonancia, consiste en establecer una corriente alternativa de alta frecuencia en el circuito primario del dispositivo, acoplado a un circuito secundario formado por una capacidad C y una autoinducción L. La intensidad de la corriente alternativa en el circuito secundario se puede variar a voluntad, bien cambiando el valor de la capacidad o el de la autoinducción, alcanzándose un valor máximo de la intensidad cuando se cumpla la condición de resonancia:

$$\nu = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$$

siendo  $\nu$  la frecuencia de la corriente.

Si se mantienen fijos los valores de  $\nu$  y L, se obtendrá la resonancia ajustando la capacidad de un condensador variable de precisión montado en paralelo con la autoinducción en el circuito secundario, hasta lograr que la intensidad de la corriente alternativa alcance el valor máximo, lo cual se puede acusar, bien con un miliamperímetro de válvulas o con otro detector sensible conectado al circuito.

Una vez lograda la resonancia, se conecta en paralelo la célula de medida con el condensador de precisión, debiendo disminuirse su capacidad hasta que el detector señale nuevamente el máximo de corriente. La diferencia de las dos lecturas en el condensador de precisión dará la capacidad de la célula.

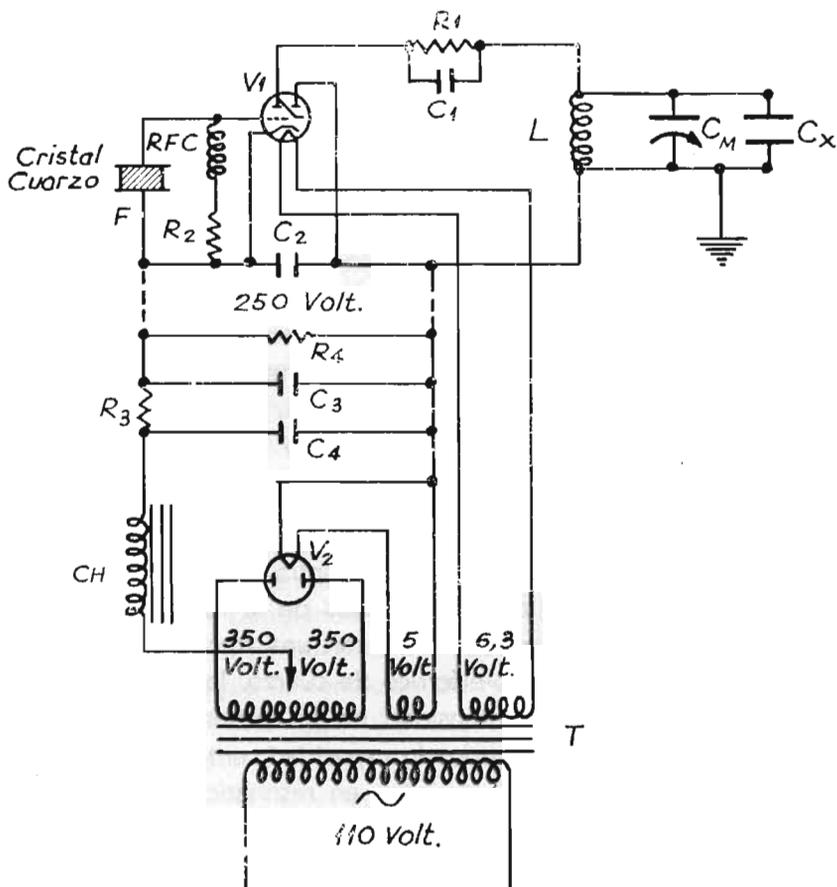
De acuerdo con este método, construimos el siguiente aparato de resonancia, que modifica a los propuestos por F. C. Alexander (12) y P. C. Henríquez, A. W. Renaud (13).

La corriente estabilizada de la red, es recibida a través de un transformador de voltaje constante, y después de rectificadas y filtradas de modo parecido a lo que se hace en los receptores de la "radio", pasa al circuito oscilante, alejado unos 30 cm. y blindado.

Este circuito está controlado por un cristal piezoeléctrico de cuarzo (se emplearon cristales de 2 megaciclos/s y 1,5 megaciclos/s) y por una válvula electrónica E. M. 71 ("ojo mágico") que cumple el doble papel de oscilador y detector de resonancia. Fig. 2.

Cuando se va aumentando suavemente la capacidad del condensador de medida (que se encuentra en el circuito modulado de la placa) en las proximidades de la resonancia, se establece en el circuito una oscilación con una frecuencia muy próxima a la del cristal piezo-eléctrico de cuarzo, lo cual conduce a una disminución de la intensidad de la corriente de placa. Si ahora, aumentamos muy poco la capacidad, entonces el circuito modulado de placa dejará de estar en resonancia con el cristal, cesando bruscamente la oscilación, lo cual va acompañado de un salto repentino de la corriente de placa, y por consiguiente, el ángulo de sombra del "ojo mágico" crecerá instantáneamente, análogo a un disparo.

El "ojo mágico" sigue fielmente el fenómeno eléctrico, pues al ir aumentando la capacidad del condensador de medida hasta el valor crítico de la resonancia, veremos disminuir el ángulo de sombra hasta un mínimo, seguido del disparo o ensanchamiento repentino, lo que significa, que se acaba de pasar por el punto de resonancia, cesando la oscilación. La medida de la capacidad deberá de hacerse en el momento del disparo, para reducir al mínimo los errores accidentales en la medida de la constante dieléctrica.



CIRCUITOS DE RESONANCIA Y DE ALIMENTACION

Fig. 2

DESCRIPCION DE SIMBOLOS DE LOS CIRCUITOS

T.—transformador de alimentación.

V<sub>1</sub>.—ojo mágico. E. M. 71.

R<sub>2</sub>.—resistencia fija de 150.000 ohm.

C<sub>1</sub>.—condensador fijo de 0,001 μ, F-450w. v.

R. F. C.—bobina de choque de 2,5 milihenrios.

- $R_2$ —resistencia fija de 40.000 ohm.  
 $F_1$ —cristal de cuarzo piezoeléctrico de 2.000 kc/s  
 (C. H. 30 pF-105-151).  
 $F_2$ —cristal de cuarzo piezoeléctrico de 1.500 kc/s  
 (C. H. 30 pF- 36-253).  
 $C_2$ —condensador fijo de 0,01  $\mu$ F-450 w. v.  
 $L_1$ —autoinducción (solenoides de 35 espiras de hilo n26  
 sobre tubo de plástico de 3 cm. de diámetro).  
 $C_M$ —condensador de medida "Philips" G. M. 4352.  
 $C_X$  célula de medida de la constante dieléctrica.  
 $R_3$ —resistencia fija de 2.000 ohm-2 watt.  
 $R_4$ —resistencia fija de 15.000 ohm.  
 $C_3$ —condensador fijo de 8  $\mu$ F-450 w. v.  
 $C_4$ —condensador fijo de 8  $\mu$ F-450 w. v.  
 $C. H.$ —bobina de choque de 7 henrios-55ma.  
 $V_2$ —válvula rectificadora 5Y3-GT.

Para comprobar la bondad del circuito, utilizamos prime-  
 ramente un condensador variable "Sterling Telephone & Electric  
 Co Ltd" de 500 pF con una precisión de 0,1 pF con escala cuadrá-  
 tica, pero en vista de las dificultades de esta escala al hacer las  
 medidas, nos decidimos a reemplazarlo por el condensador  
 "Philips G. M. 4352" de escala lineal y de lectura directa, con  
 una zona de capacidades de 60 a 360 pF y con una precisión de  
 0,05 pF, habiéndose comprobado que sus pérdidas son inferiores  
 a  $2 \cdot 10^{-4}$  pF para 2Mc/s, y que su coeficiente de temperatura es  
 de  $23 \cdot 10^{-6}$  pF/°C.

### **CELULA DE MEDIDA PARA LA CONSTANTE DIELECTRICA DE LOS LIQUIDOS**

La otra parte fundamental del aparato es la "célula de me-  
 dida", que constituye un verdadero condensador.

Como es sabido, la constante dieléctrica de una sustancia  
 vendrá dada por la relación entre las capacidades eléctricas que  
 presenta la célula cuando dicha sustancia forma el dieléctrico, y  
 cuando las armaduras de ella están separadas en el vacío (Expe-

rimentalmente en lugar del vacío se toma el aire, cuya constante dieléctrica vale 1,00058 c. g. s. e.)

Puesto que el condensador de medida y la célula están unidos en paralelo, sus capacidades eléctricas se sumarán, dando la diferencia de lecturas la capacidad introducida.

Llamando  $L_0$  a la lectura inicial en el condensador de medida, estando desconectado el conductor de tierra de la célula y conectado el activo;  $L_1$  la lectura en el condensador de medida, estando conectados los dos polos de la célula, cuando ésta contiene aire, y  $L_2$  a la lectura en el mismo condensador, conectados los dos polos de la célula, conteniendo el líquido, cuya constante dieléctrica  $\epsilon$  se trata de determinar. Evidentemente, de no intervenir otras causas, ésta vendría dada por

$$\epsilon = \frac{L_0 - L_2}{L_0 - L_1}$$

Pero, realmente no sucede así, pues la capacidad de la célula se incrementa con el valor  $C_1$ , debido a la perturbación de los pequeños aisladores que separan y fijan las armaduras del condensador y a la propia de los conductores. Así, cuando la célula contiene aire, idealmente debería de dar la capacidad  $C_0$ , pero lo que en realidad se mide es la capacidad  $C_0 + C_1$ , y cuando contiene el líquido de constante dieléctrica  $\epsilon$ , lo que se mide es  $\epsilon C_0 + C_1$ ; por tanto

$$\begin{aligned} L_0 - L_1 &= C_0 + C_1 \\ L_0 - L_2 &= \epsilon C_0 + C_1 \end{aligned} \quad (1)$$

restando las dos ecuaciones se deduce:

$$L_1 - L_2 = C_0 (\epsilon - 1)$$

Siendo la capacidad de la célula vacía:  $C_0 = \frac{L_1 - L_2}{\epsilon - 1}$

Y la capacidad correctiva:  $C_1 = (L_0 - L_1) - C_0$

Para determinar con estas ecuaciones los valores de  $C_0$  y de  $C_1$  se procede experimentalmente con un líquido de cons-

tante dieléctrica bien conocida. El líquido patrón comúnmente empleado por los investigadores en esta especialidad, es el benceno purísimo exento de humedad, al que recientemente se le asigna la constante dieléctrica  $\epsilon = 2,273$  a  $25^{\circ}\text{C}$ . También, suele emplearse el tetracloruro de carbono en las mismas condiciones que el anterior, con constante dieléctrica  $\epsilon = 2,2267$  a  $25^{\circ}\text{C}$ .

De la segunda de las ecuaciones (1) se deduce:

$$\epsilon = \frac{L_C - L_2 - C_1}{C_0} \quad (2)$$

Examinando esta ecuación, se ve la importancia de la determinación con la máxima precisión de los valores de  $C_0$  y  $C_1$ . De aquí, lo delicado de esta parte del aparato en la medida de constantes dieléctricas. Por este motivo, se fueron ensayando previamente varios modelos de células, todas ellas fundadas en el condensador cilíndrico, cuya capacidad se calcula en electricidad con la fórmula:

$$C = 0,2416 \frac{L}{\log r_1 - \log r_2}$$

siendo  $L$  la longitud de los cilindros coaxiales,  $r_1$  y  $r_2$  los radios respectivos de ellos. (Expresando estas magnitudes en centímetros, se obtendrá la capacidad en microfaradios).

Los dos tipos de condensador cilíndrico usados por los especialistas, son el de dos y el de tres armaduras coaxiales. Después de haber estudiado las ventajas y los inconvenientes en ambos tipos de condensadores optamos por el de dos armaduras; pues, si bien el de tres cilindros presenta la ventaja de proteger la armadura media, que es la activa, mediante las otras dos conectadas a tierra, en cambio, presenta la desventaja de exigir una mayor precisión de ajuste al montar los cilindros. Por otra parte, se reduce el número de aisladores que perturban la homogeneidad del campo eléctrico entre las armaduras.

Las características del condensador construido cuidadosamente por nosotros en el laboratorio de Física, son las siguientes:

longitud del cilindro externo 6 cm y su diámetro interior 12 mm; longitud del cilindro interno 5,8 cm y su diámetro exterior 10,9 mm. Que presenta una capacidad suficiente para lograrse una buena resonancia en el circuito.

Los cilindros recibieron un baño electrolítico de oro, para evitar posibles ataques de los líquidos, y la misma protección se aplicó a las soldaduras y a los conductores.

Los cilindros interior y exterior del condensador, fueron montados y ajustados coaxialmente mediante seis pequeños "diamantes de bisutería", formando dos grupos de a tres equidistantes entre sí, en las inmediaciones de los extremos del condensador. El montaje de los diamantes asegura la separación de las armaduras, apoyándose las partes cónicas en los correspondientes orificios sobre la armadura interna, mientras que las pequeñas bases de los cristales sirven de topes a la armadura externa. Consideramos preferible este tipo de montaje al que describen otros especialistas, que utilizan tiras de mica o delgadas varillas de vidrio, que evidentemente, al presentar mayor superficie extraña entre los cilindros, perturban apreciablemente la distribución de las líneas de fuerza del campo eléctrico.

Este condensador va instalado dentro de un recipiente especial de vidrio, fig. 3, que remata por la parte superior en un tubo vertical, y por la parte inferior con otro tubo de doble codo, que actúa como un sifón. También, la pared de vidrio de la vasija tiene unas estrangulaciones que ajustan al condensador impidiendo cualquier desplazamiento del mismo. Los dos conductores salen del recipiente por dos tubitos, taponados con cemento dental.

Para llenar esta célula con el líquido se procede de la manera siguiente: el líquido problema desecado y contenido en un pequeño frasco de vidrio, se le succiona a través del sifón aspirando por el tubo superior, hasta alcanzar el nivel señalado, quedando sumergido el condensador en el líquido.

Una vez realizadas las lecturas correspondientes en el condensador de medida, se expulsa el líquido a través del sifón, soplando suavemente con una pera de goma enlazada al tubo

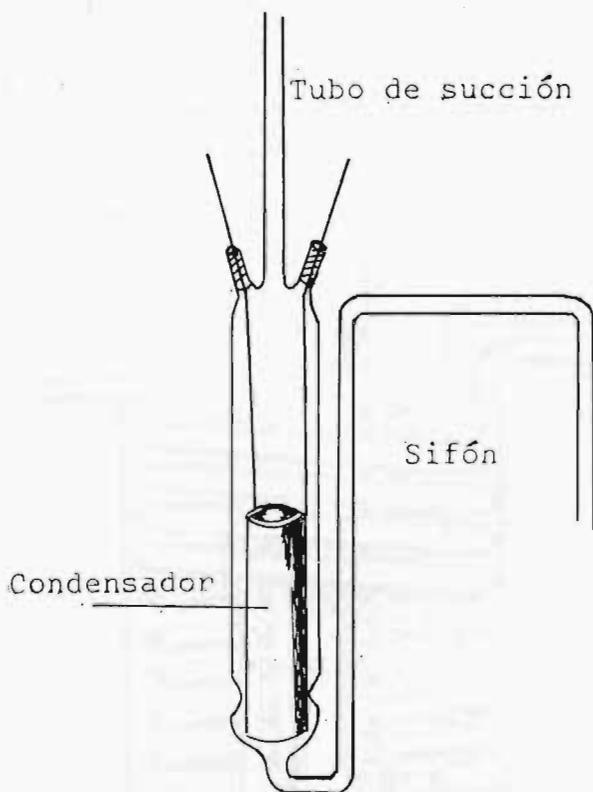


Fig. 3

superior. Los residuos del líquido que no pudieron expulsarse de la célula, se eliminarán insuflando una corriente de aire, y con lavados sucesivos de alcohol etílico absoluto y de acetona pura, expulsando finalmente sus vapores mediante una corriente de aire caliente, quedando así la célula limpia para realizar otra medida.

La temperatura de la célula se regula mediante un baño de queroseno (el agua no es conveniente porque influye eléctricamente sobre el condensador), contenido en un vaso de vidrio en cuyo eje va colocada la célula, a la que envuelve coaxialmente un serpentín de cobre, por el que circula una corriente de agua

procedente de un ultratermostato "Hoppler". La temperatura del baño de queroseno se mide con un termómetro de mercurio que aprecia  $1/50$  de  $^{\circ}\text{C}$  (Warmbrunn Quilitz), lográndose de este modo la estabilidad de temperatura que requiere la alta sensibilidad de la célula.

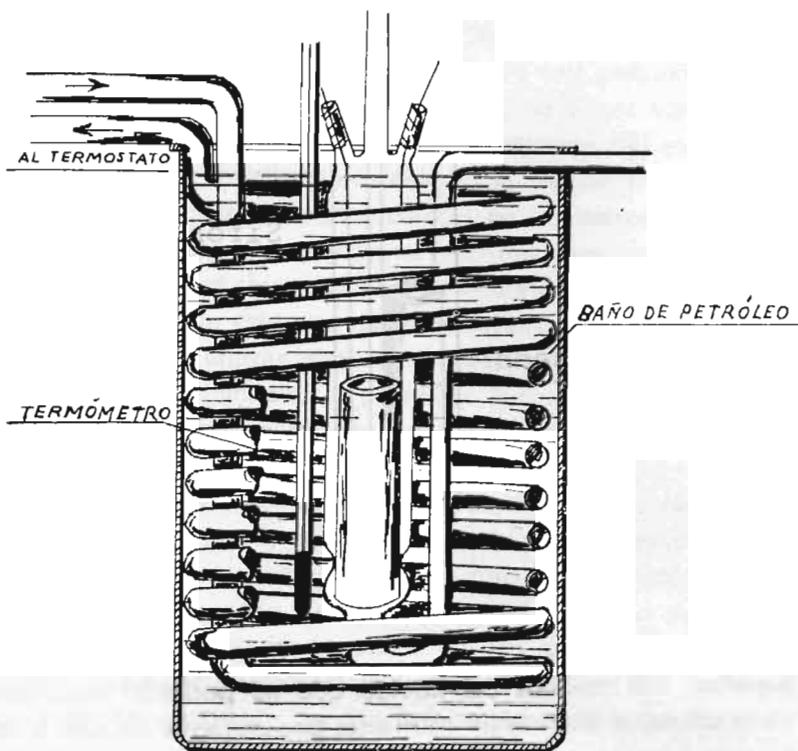


Fig 4

#### METODO SEGUIDO EN LA MEDIDA DE LA CONSTANTE DIELECTRICA DE LOS LIQUIDOS

De acuerdo con la precisión de  $0,05$  pF del condensador variable de medida, se hallan previamente los valores de la capacidad de la célula vacía  $C_0$  y de la capacidad de corrección  $C_1$  calculables con las ecuaciones (1), tomando como valor patrón

el de la constante dieléctrica del disolvente puro a la temperatura de trabajo, y empleando también una determinada frecuencia del campo eléctrico alternativo.

Estos dos valores no pueden considerarse como constantes instrumentales fijas, pues pueden variar ligeramente de una determinación a otra, al cambiar el disolvente y al variar la frecuencia del campo eléctrico. De aquí, que lo que hemos considerado como más conveniente, es determinar los valores de las dos constantes a partir de las lecturas obtenidas con el disolvente puro, y realizar a continuación las medidas para el líquido cuya constante dieléctrica se trata de hallar, empleando para calcularla los dos valores  $C_0$  y  $C_1$  recién obtenidos:

$$\epsilon' = \frac{L'_0 - L'_2 - C_1}{C_0}$$

Aunque las constantes  $C_0$  y  $C_1$  varían ligeramente en cada determinación, damos el ejemplo siguiente para los disolventes: benceno y tetracloruro de carbono.

### BENCENO

Temperatura 25°C

$$\epsilon = 2,273$$

Frecuencias en Kc/s

Lecturas en pF

	$L_0$	$L_1$	$L_2$
2.000	166,10	137,40	108,35
1.500	308,75	280,10	251,15

$$(C_0)_{2000} = \frac{137,40 - 108,35}{1,273} = 22,82 \text{ pF}$$

$$(C_1)_{2000} = 166,10 - 137,40 - 22,82 = 5,88 \text{ pF}$$

$$(C_0)_{1500} = \frac{280,10 - 251,15}{1,273} = 22,74 \text{ pF}$$

$$(C_1)_{1500} = 308,75 - 280,1 - 22,74 = 5,91 \text{ pF}$$

## TETRACLORURO DE CARBONO

Temperatura 25°C

$\epsilon = 2,2267$

Frecuencias en Kc/s

Lecturas en pF

	$L_0$	$L_1$	$L_2$
2.000	166,10	137,55	109,55
1.500	309,00	280,55	252,70

$$(C_0)_{2000} = \frac{137,55 - 109,55}{1,2267} = 22,82 \text{ pF}$$

$$(C_1)_{2000} = 166,10 - 137,55 - 22,82 = 5,73 \text{ pF}$$

$$(C_0)_{1500} = \frac{280,55 - 252,70}{1,2267} = 22,70 \text{ pF}$$

$$(C_1)_{1500} = 309,00 - 280,55 - 22,70 = 5,75 \text{ pF}$$

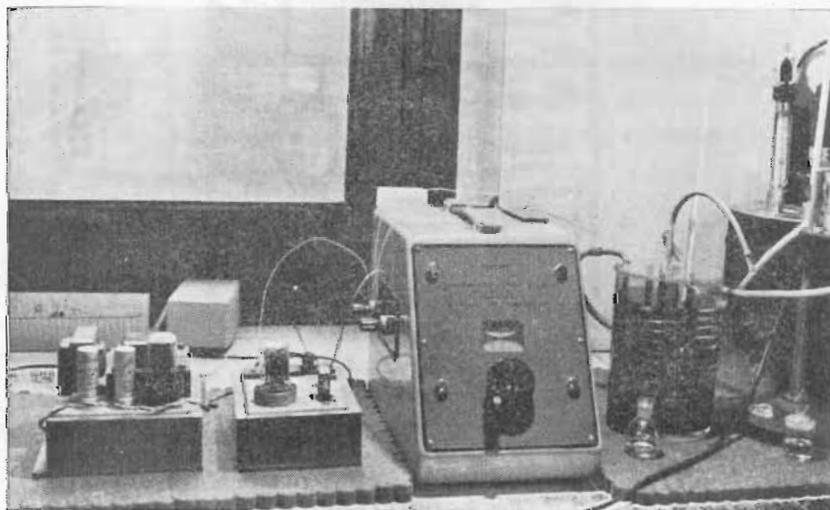


Fig. 5

## BIBLIOGRAFIA

- (1) J. W. SMITH.—*Electric Dipole Moments*, p21. Butterworths. London (1955).
- (2) C. J. F. BOTTCHEK.—*Theory of Electric Polarisation*, p256. Elsevier, New York (1952).
- (3) P. DEBYE, Z. PHYSIK, 13,97. (1912).
- (4) G. HEDESTRAND, Z. PHYSIK.—*Chem.* B2, 428 (1929).
- (5) I. F. HALVERSTADT, W. D. KUMLER.—*J. Am. Chem. Soc.* 64, 2988 (1942).
- (6) E. A. GUGGENHEIM.—*Trns. Farad. Soc.* 47, 573 (1951).
- (7) L. ONSAGER.—*J. Am. Chem. Soc.* 58, 1486 (1936).
- (8) P. HUYSKENS, F. CRACCO.—*Bull. Soc. Chim. Belg.* 69, 422 (1960).
- (9) J. G. KIRKWOOD.—*J. Chem. Phys.* 7, 911 (1939).
- (10) K. HIGASHI.—*Bull. Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo)* 22, 805 (1943).
- (11) S. C. SRIVASTAVA, P. CHARANDAS.—*J. Chem. Phys.* 30, 816 (1959).
- (12) F. C. ALEXANDER.—*J. Electronics*, 18, 116 (1945).
- (13) P. C. HENRIQUEZ, A. W. RENAUD.—*Physica*, 2, 429 (1935).