

Sebastian Seeligmann

Patricia Cáceres

FISICA

DIELÉCTRICOS

**CONSTANTE DIELECTRICA DEL AGUA.
DATOS Y AJUSTES**

CONSTANTE DIELECTRICA DEL AGUA. DATOS Y AJUSTES

Sebastian Seeligmann

Patricia Cáceres

Laboratorio de Dieléctricos.

FACET - U.N.T.

RESUMEN

En el Laboratorio de Dieléctricos se desarrolla un método de cero para mediciones de jugos, pastas y trozos de tomate, utilizando como patrón el agua.

Dada la dificultad de encontrar bibliografía con datos de la constante dieléctrica del agua en circunstancias diferentes, salvo gráficas no muy detalladas en lo que respecta a su ajuste y las condiciones de obtención de datos, en este breve trabajo se presentan mediciones (instrumental Hewlett Packard), datos y conclusiones detallados de la constante dieléctrica del agua a bajas frecuencias (50Hz a 1MHz), con el fin de cubrir en parte esta falencia y que sea útil para docentes, estudiantes e investigadores

INTRODUCCIÓN

Se utiliza una celda HP AT16451B para sólidos en combinación con una caja de Petri de acrílico cerrada y calibrada que puede contener líquidos, pastas húmedas y sólidos húmedos, con el propósito de minimizar el número de variables relevantes y evitar el contacto directo con electrodos metálicos en la determinación de propiedades eléctricas del tomate. El valor de la constante dieléctrica de lo que contiene la caja, se obtiene multiplicando la capacidad medida de todo el conjunto por una constante de calibración **B**. Esta constante responde al método de cero y se obtiene de la siguiente manera:

$$k_M = B C_{MC} \quad (1)$$

$$B = \frac{k_p}{C_{PC}} \quad (2)$$

El valor de k_M es la constante dieléctrica de la muestra, C_{MC} es la capacidad de la muestra con la caja de Petri, k_p es la constante dieléctrica del patrón (agua en este caso) y C_{PC} es la capacidad medida del patrón con la caja de Petri.

Es decir, el método requiere conocer con bajo error los valores o las mediciones de la constante dieléctrica del agua.

CONDICIONES DE MEDICIÓN

El instrumento y la celda de líquidos del Laboratorio son de marca Hewlett Packard, lo que presenta la facilidad de seguir las instrucciones de los respectivos manuales para los modelos circuitales, para asegurar la calidad del proceso de medición.

Aunque la celda de acero inoxidable es de muy buena calidad, igualmente puede haber reacciones ante la presencia de sustancias cloradas y carbonatos, hecho que se corroboró.

Las mediciones se realizaron, para una temperatura estándar (20 o 25°C) y frecuencias de hasta 1MHz, es decir frecuencias bajas y adecuadas al tipo de mediciones que se quiere hacer.

Con respecto al agua, la especial para laboratorios de medición se clasifica en tres tipos según su conductividad, siendo la Tipo 1 más pura. En números tenemos la referencia siguiente a una frecuencia de 1kHz:

Agua Tipo 3	Agua Tipo2	Agua Tipo 1
$\sigma < 20 \mu\text{S/cm}$	$\sigma < 1 \mu\text{S/cm}$	$\sigma < 5,55 \cdot 10^{-2} \mu\text{S/cm}$

No hay que perder de vista que la conductividad que se mide no es solamente debida a partículas libres. A pesar de estas exigencias se probó primero con agua tratada de menor calidad.

MEDICIONES

Agua destilada para automóviles

Con el fin de hacer pruebas con elementos comunes se usó el agua destilada y desionizada que se vende en bidones en las estaciones de servicio, que arrojó resultados interesantes.

Para comenzar con la caracterización del agua, se verificó que presentaba a 1kHz una conductividad $\sigma = 147,2 \mu\text{S/cm}$, es decir que está lejos de los tipos de agua para laboratorio.

Se hicieron mediciones de capacidad para 1mm de distancia entre placas y con frecuencias entre 10Hz y 1MHz. Con ellos se hicieron los cálculos de la constante dieléctrica k para cada frecuencia siguiendo dos procedimientos, (a) a partir de la definición C/C_0 , y (b) a partir de la geometría de la celda con agua, o sea:

$$k_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}L}}{C_{0L}} \quad (3)$$

$$k_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{t C_{\text{H}_2\text{O}L}}{A} \quad (4)$$

En la (3) $C_{\text{H}_2\text{O}L}$ es la capacidad de la celda de líquidos con agua y C_{0L} es la capacidad de la misma celda vacía.

En la (4) t es la distancia entre placas de la celda de líquidos y A es el área efectiva.

Los valores calculados para C_0 presentaron diferencias con los aconsejados por el manual, siendo estos últimos parecidos a los medidos.

Los valores medidos se ajustaron con distintas funciones, polinomial hasta grado 6, exponencial y logarítmica para todo el rango de frecuencias utilizado, se obtuvieron las ecuaciones con sus respectivas constantes y coeficientes de correlación R . Los mejores ajustes para los datos se encontraron con funciones geométricas, cuyas ecuaciones y coeficientes de correlación son los que siguen.

En todo el rango de medición, los datos ajustan con la función:

$$k = 29223370f^{-1,062913}, \text{ un } R = 0,96 \text{ y } R_{\log} = 0,51$$

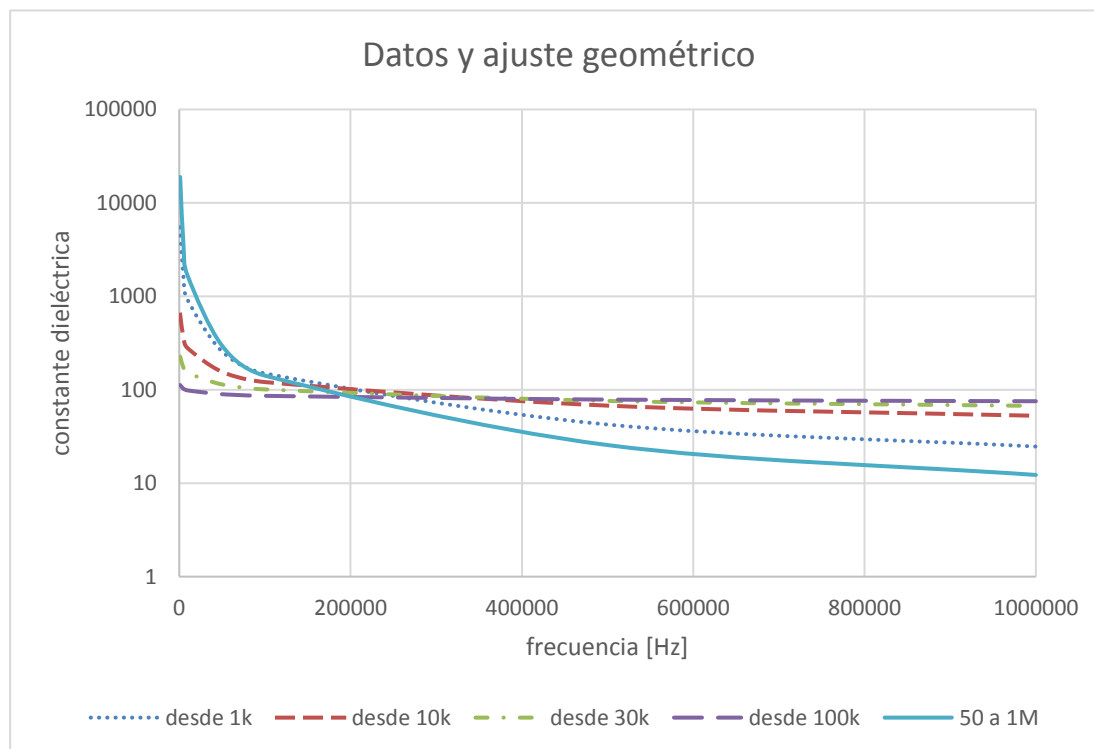
Total datos	$k = 18922,55f^{-1,062904}$	$R = 0,958$	$R_{\log} = 0,42$
-------------	-----------------------------	-------------	-------------------

Total datos	$k = 29223370f^{-1,062913}$	$R = 0,96$	$R_{\log} = 0,51$
-------------	-----------------------------	------------	-------------------

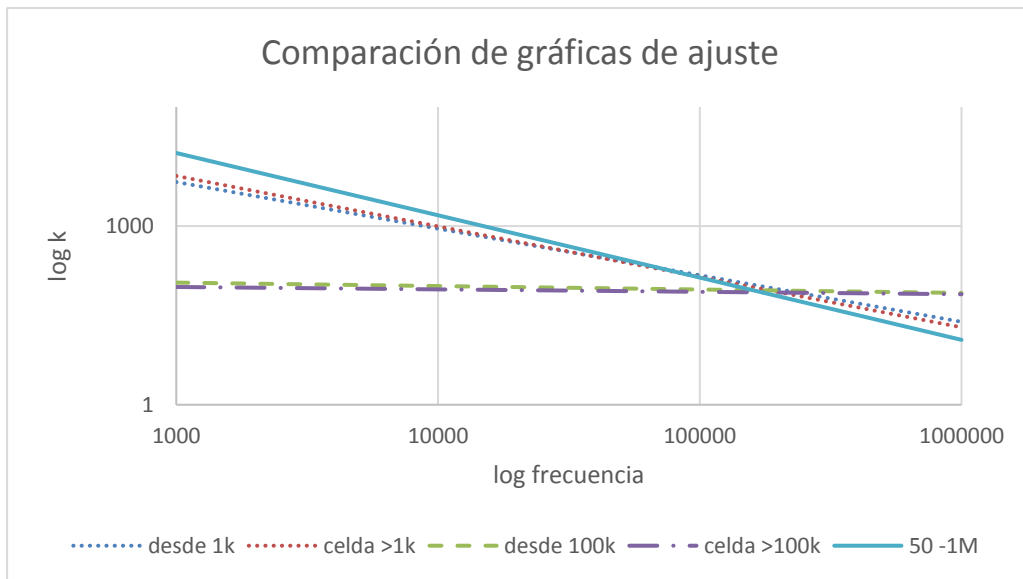
Para los rangos más altos de frecuencia:

Desde 1 kHz	$k = 5485,686f^{-0,7823048}$	$R = 0,92$
Desde 1.000Hz	$k = 1219533f^{-0,7823153}$	$R = 0,92$
Desde 10 kHz	$k = 636,9351 f^{-0,3608184}$	$R = 0,86$
Desde 10.000Hz	$k = 7.700,534f^{-0,3608184}$	$R = 0,86$
Desde 30 kHz	$k = 227,0727 f^{-0,1762236}$	$R = 0,86$
Desde 30.000Hz	$k = 766,952f^{-1762108}$	$R = 0,86$
Desde 100 kHz	$k = 112,3616 f^{-0,05778231}$	$R = 0,91$
Desde 100.000Hz	$k = 167,4543f^{-0,5776982}$	$R = 0,91$

Se graficaron los funciones de ajuste considerando en cada caso el rango definido desde una frecuencia mínima hasta 1MHz. Las curvas obtenidas se presentan en la figura.



Los datos anteriores se compararon con los obtenidos con una caja de base en acero inoxidable y su parte superior en contacto con el electrodo de la celda de sólidos **HP AT16451B** (Fig. 1), observándose una similitud apreciable en los valores de las funciones. En la gráfica se muestran las curvas de ajuste de los datos anteriores y las obtenidas con la celda modificada.



Esta coincidencia resulta llamativa porque a pesar de que las áreas consideradas en ambas celdas son las mismas, a la separación de los electrodos, que en este caso es medida y bastante mayor (6,39mm), se le agrega el efecto de la base de acero de la caja, considerada como una interferencia circuital.

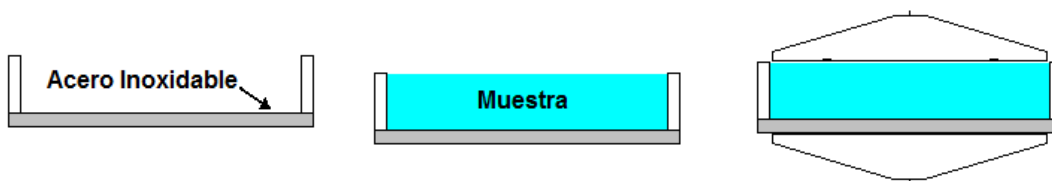


Fig. 1

Total datos

$$k = 23132310 f^{-1,045836} \quad R = 0,95$$

Para rangos más altos de frecuencia:

$$\text{Desde } 1000\text{Hz} \quad k = 2423560 f^{-0,8474486} \quad R = 0,91$$

$$\text{Desde } 100.000\text{Hz} \quad k = 125,8689 f^{-0,04074489} \quad R = 0,92$$

En este caso resulta difícil la reproducción de las mediciones por la alta contaminación de los electrodos que no están preparados para líquidos.

Agua para HPLC

El agua (PharmcoApper HPLC) informa en su envase especial una conductividad $\sigma = 0,1 \mu\text{S/cm}$, es decir agua Tipo 2. Pero la contaminación ambiental es imposible de evitar, por trabajar sólo en un laboratorio didáctico, así la conductividad medida, minimizando los tiempos de manipuleo, llegó a $\sigma = 5,98 \mu\text{S/cm}$, es decir del Tipo 3 pero cercana al Tipo 2.

La temperatura ambiente se estabilizó a 20°C durante el tiempo suficiente para que la celda y el agua la adquirieran.

Se hicieron mediciones para dos distancias de las placas ($d=1\text{mm}$ y $d=2\text{mm}$ prefijadas, no medidas) con frecuencias entre 10Hz y 1MHz. Los cálculos de k para cada frecuencia y distancia se obtuvieron a partir de la definición C/C_0 con C_0 medida. Las C_0 medidas coincidieron con los valores de tablas del manual.

A frecuencias altas los valores se estabilizan. Tomando como supuesto que en ese rango el efecto del capacitor de acero influye menos en la obtención de k , se compararon los valores de C , C_0 y k , para 2mm de distancia en el rango de frecuencias del equipo, con el obtenido para la frecuencia máxima (1MHz) y se calculó el porcentaje de variación. Se repitieron las mediciones para 1mm de distancia. (Tabla 1)

TABLA 1 - Valores de C obtenidos en la celda de líquidos

Separación $d=2\text{mm}$

Frecuencia	C Llena agua	%	C Vacía	%	k	%k
Hz	pF		pF			
100	47782	11525	5,495	1,81	8695	11300
1000	1541	274	5,419	0,4	284,40	273
5000	496	20	5,409	0,2	91,70	20
60000	414	0,58	5,408	0,11	76,57	1
80000	413	0,41	5,403	0,055	76,45	0,6
100000	412	0,31	5,402	0,055	76,38	0,33
1000000	411		5,397		76,13	

Separación $d=1\text{mm}$

Frecuencia	C Llena agua	%	C vacía	%	k	%k
Hz	pF		pF			
100	18604	2158	11,01	2,48	1689	2100
1000	1239,77	274	10,797	0,5	114,80	49,7
5000	860,9	50	10,767	0,22	79,95	4,2
60000	853,4	3,58	10,765	0,2	79,27	3,4
80000	853,5	3,59	10,765	0,2	79,28	3,4
100000	841	2,08	10,760	0,16	78,16	1,9
800000	828,29	0,53	10,752	0,084	77,04	0,45
1000000	823,9		10,743		76,69	

En los dos casos para las bajas frecuencias los valores y variaciones de k son muy grandes. Pero para $d=2\text{mm}$ son mucho más grandes (11.000% a 20%) hasta los 5kHz. Para $d=1\text{mm}$ en cambio son menores, desde 2.000% a 4,2%.

A partir de los 6kHz se invierte el fenómeno siendo las variaciones para $d=2\text{mm}$ de 0,5% a 0,3% mientras para $d=1\text{mm}$ son de 3,4% a 0,5%.

Se propuso (luego se confirmó) que para 2mm, las variaciones de k se independizaron del efecto capacitivo y sólo dependen de cambios dipolares. Como consecuencia se desecharon los datos con distancia entre placas de 1mm.

RESULTADOS

Se repitió la serie de mediciones por tramo del rango de frecuencias del equipo y se ajustó en cada caso a una función geométrica. Se tomaron 35 puntos desde 50Hz hasta 1MHz, con $d=2\text{mm}$ y $T=24\text{C}^\circ$

Total Datos	$k = 497,7002f^{-0,425782}$	$R = 0,8$
Desde 1 kHz	$k = 131,7747f^{-0,109641}$	$R = 0,72$
Desde 4 kHz (Buena)	$k = 89,53103f^{-0,02989669}$	$R = 0,74$
Desde 6 kHz	$k = 83,89678f^{-0,01736733}$	$R = 0,74$
Desde 10 kHz	$k = 80,19535f^{-0,08894969}$	$R = 0,75$
Desde 50 kHz		$R = \text{error}$
Desde 100 kHz	$k = 76,69386f^{-0,000993887}$	$R = 0,44$

El análisis de las funciones de ajuste geométrico permite elaborar las siguientes conclusiones: (a) para altas frecuencias, el ajuste para el total de datos empeora (b) aparece un error en el coeficiente de correlación para los datos con frecuencias a partir de los 50kHz, (c) se obtiene una función de ajuste para frecuencias mayores a 100kHz pero con una correlación muy baja.

Al invertir el criterio de determinación de rango, ajustando los valores desde la menor frecuencia que permite el equipo hasta valores definidos, se obtuvieron funciones con mejores coeficientes de correlación

Hasta 100 kHz	$k = 545,7644f^{-0,6602906}$	$R = 0,88$
Hasta 50 kHz	$k = 537,5533f^{-0,7696011}$	$R = 0,91$

Se nota la mejora con respecto al total de datos cuando la frecuencia es más baja.

TABLA 2 Valores comparativos de funciones y coeficientes de correlación

K PLC	k (geométrica)	k (logarítmica)	R geométrica	R logarítmica
Total datos	$9426,13f^{-0,4257868}$		0,8	0,47
Desde 1.000Hz	$281,0427f^{-0,1096447}$		0,72	0,63
Desde 4.000Hz	$110,0669f^{-0,02959825}$		0,74	0,73
Desde 6.000Hz	$94,58832f^{-0,0173653}$		0,74	
		$93,51382-1,391803\log f$		0,73
Desde 10.000Hz	$85,27016f^{-0,008887583}$		0,75	
		$84,97101 -0,693450\log f$		0,75
Desde 50.000Hz	ERROR			
		$78,01631-0,137374\log f$		0,9
Desde 100.000Hz	$77,21413f^{-0,009856052}$		0,43	
		$77,21465-0,0756679\log f$		0,79

Con el objeto de mejorar la correlación a frecuencias altas, se intentó con otras funciones y se observó que la función logarítmica ajustaba muy bien a partir de los 6.000Hz, igualándola en coeficiente de correlación a la geométrica y superándola a partir de los 50.000Hz como se muestra en la Tabla 2.

Ajustando ahora nuevamente para las frecuencias bajas, pero con las dos funciones.

Hasta 100.000Hz	$k = 52225,03f^{-0,6602911}$	$R = 0,88$
	$k = 12778,47-1357,78\log f$	$R_{\log} = 0,55$
Hasta 50.000Hz	$k = 109453,6f^{-0,7696027}$	$R = 0,91$
	$k = 14875,94-1667,758\log f$	$R_{\log} = 0,58$

Una conclusión es que los cambios de la constante dieléctrica medida en frecuencias bajas, influenciadas por los efectos electrolíticos de capa delgada, capacitivos y producción de potenciales, responden a la función geométrica. Cuando estos efectos disminuyen debido a la rapidez de los cambios en las altas frecuencias y quedan solo los efectos dipolares, la dependencia de las variaciones de k es logarítmica.

Volviendo a los datos del agua destilada menos pura de bidón, se realizaron ajustes para la función logarítmica. Si bien los coeficientes de correlación eran malos en las bajas frecuencias, aunque no los superaron en las altas a los coeficientes de la función geométrica sí los igualaron a partir de los 30 kHz como se observa (d=1mm):

Desde 1 kHz	$k = 5485,686 f^{-0,7823048}$	$R = 0,92$	$R_{\log} = 0,63$
Desde 10 kHz	$k = 636,9351 f^{-0,3608184}$	$R = 0,86$	$R_{\log} = 0,73$
Desde 30 kHz	$k = 227,0727 f^{-0,1762236}$	$R = 0,86$	$R_{\log} = 0,81$
Desde 100 kHz	$k = 112,3616 f^{-0,05778231}$	$R = 0,91$	$R_{\log} = 0,9$

En este caso, parte el problema puede ser la distancia de los electrodos y en parte la gran cantidad de impurezas. Queda para un futuro análisis.

ALGUNAS APROXIMACIONES FÍSICAS DE LOS RESULTADOS

Una manera de analizar los resultados la ofrece el estudio de las ecuaciones diferenciales que generan sendas funciones.

Para el caso de la función geométrica (5), con ciertas restricciones que se cumplen en los resultados de la experiencia, la ecuación diferencial es la (6):

$$k = a \cdot f^{-b} \quad (5) \qquad \frac{dk}{df} = -b \cdot \frac{k}{f} \quad (6)$$

Nos dice que la variación de k con la frecuencia es proporcional al cociente k/f. Es decir que el cambio de k no solo depende de la inversa de la frecuencia sino también de la misma constante dieléctrica. Esto para las bajas frecuencias.

Para el caso de la función logarítmica (7) en las altas frecuencias, la ecuación diferencial que genera esta solución es la (8):

$$k = a - b \cdot \log(f) \quad (7) \qquad \frac{dk}{df} = -b \cdot \log(e) \frac{1}{f} \quad (8)$$

Ahora la variación de k con la frecuencia sólo es proporcional a la inversa de la frecuencia.

¿Puede aceptarse que las causas físicas que producen la proporcionalidad directa con **k** y la que produce la proporcionalidad inversa con **f** son independientes aunque simultáneas?

Si es así, podría decirse que el efecto dipolar da una función logarítmica, la interacción con la celda da una función exponencial decreciente, y juntas, una función geométrica.

Esta aseveración se refuerza con el procedimiento de linealización de curvas. Para obtener una recta de la función logarítmica se debe cambiar la variable independiente **x** por $\log(x)$ y para la exponencial se debe cambiar la variable dependiente **y** por $\log(y)$. Finalmente, para linealizar la función geométrica se cambian **x** e **y** respectivamente por $\log(x)$ y $\log(y)$, o sea las dos anteriores juntas.

En conclusión, en base a estos resultados, se consideraron datos válidos de **k** del agua los valores obtenidos a partir de los 50.000Hz. La función representativa sería:

$$k = 14875,94 - 1667,758 \log f$$

OBTENCIÓN DE LA CONSTANTE B

Con las mediciones del agua especial en la celda de líquidos y en la caja de Petri en la celda de sólidos, en el rango de 50.000Hz a 1.000.000Hz, se obtuvieron los valores de la constante **B** que se muestran en la tabla 2.

Se puede ver que existen variaciones, aunque no muy grandes, pero que pueden molestar a la hora de hacer comparaciones entre las distintas muestras. Se debía optar por una única constante, ya sea el promedio que llevaría un error aproximadamente del 3% o el valor mayor con un error del 7%.

Se decidió por el promedio: $5,73369E+12 [F^{-1}]$ con un error $2E+11 [F^{-1}]$

PRUEBAS PRELIMINARES CON LA CELDA CALIBRADA

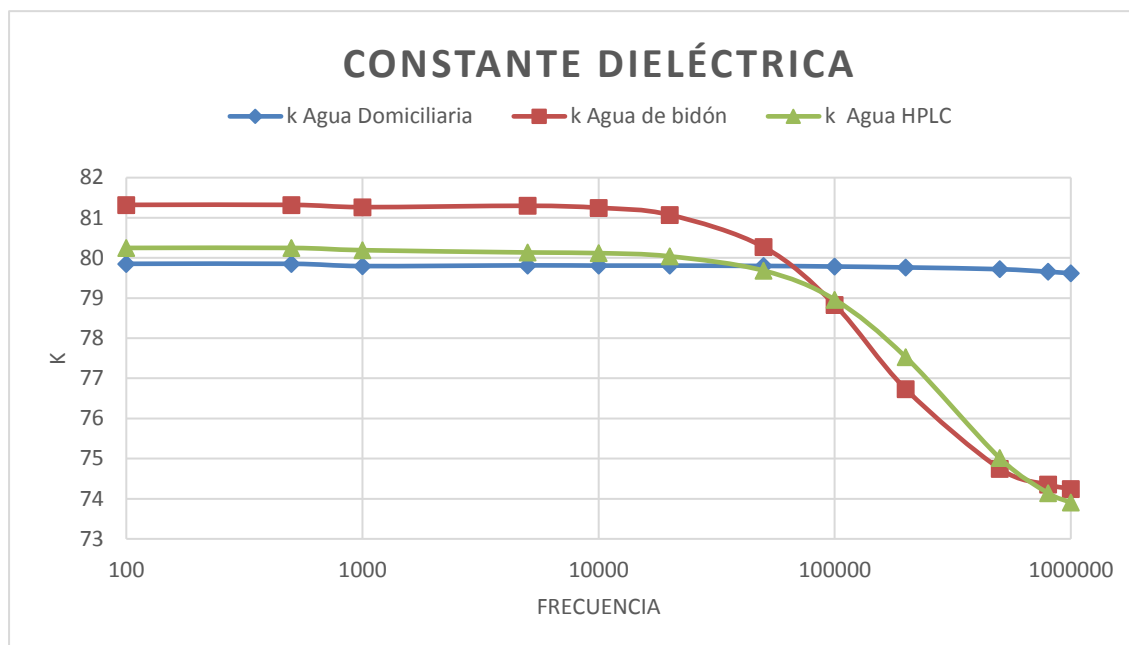
Se realizaron mediciones en la caja de Petri calibrada usando agua domiciliaria, destilada para automóvil y la especial de laboratorio.

TABLA 3

f Hz	k Agua Domiciliaria	k Agua bidón	de k Agua HPLC
100,0000	79,853402	81,3217	80,2487
500,0000	79,853402	81,3217	80,2487
1000,0000	79,796928	81,2652	80,1922
5000,0000	79,813870	81,2991	80,1358
10000,0000	79,808223	81,2483	80,1188
20000,0000	79,808223	81,0732	80,0398
50000,0000	79,799752	80,2713	79,6840
100000,0000	79,785634	78,8312	78,9611
200000,0000	79,763044	76,7304	77,5267
500000,0000	79,718995	74,7482	75,0136
800000,0000	79,655745	74,3529	74,1439
1000000,0000	79,616213	74,2456	73,9068

Ya no existe la interferencia de los electrodos. En la tabla 3 se pueden ver los valores de las respectivas constantes dieléctricas. Se puede notar que a mayor pureza del agua hay mayor variación con la frecuencia.

Este fenómeno es motivo de un próximo trabajo, junto con el análisis de las curvas ajustadas que se muestran a continuación.



Agua domiciliaria	$K = 80,05728 - 0,02708767\log f$	$R = 0,89$
Agua destilada de automóvil	$K = 89,39879 - 1,0241\log f$	$R = 0,89$
Agua de HPLC	$K = 89,01119 - 1,007156\log f$	$R = 0,88$