

C.N.E.A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
NO 1	AÑO 1981

09.81.07

395

DETERMINACION DE CONDUCTIVIDADES DE ELCTROLITOS A ALTA PRESION Y TEMPERATURA: Diseño del autoclave y ensayo a alta presión.

R. Crovetto[#], N. Gutierrez^{*} e I. Petragalli^{*}.

[#] Departamento Química de Reactores, Gerencia de Investigaciones. C.N.E.A.

^{*} Departamento de Física, Gerencia de Investigaciones. C.N.E.A.

El estudio de las propiedades fisicoquímicas de soluciones a presión y temperatura es de interés en los circuitos primarios de los reactores de agua presurizada. El interés por el estudio de los efectos de temperatura y/o de presión sobre las propiedades de soluciones es común a otros campos como la geoquímica, la oceanografía y a muchos procesos modernos de la tecnología química.

Una de las propiedades que puede ser medida con precisión y relativa facilidad y que además se relaciona con las propiedades termodinámicas y de transporte de soluciones de electrolitos, es la conductividad eléctrica¹.

Por ello, se encara el diseño de un sistema experimental que permita realizar mediciones de conductividades a presiones de hasta 100 MPa y 350 °C de temperatura en soluciones de electrolitos.

Las mediciones de prueba y de las que se informa en el presente trabajo, se han realizado a 25 °C y a presiones de hasta 60 MPa en soluciones de cloruro de potasio.

EXPERIMENTAL

Los diseños experimentales utilizados para la medición de conductividades a presión y temperatura superiores a las ambientes, se pueden dividir en dos tipos: (a) celdas metálicas en las que se coloca el electrolito y en las que uno de los electrodos es la misma celda^{2,3}; (b) un recipiente presurizado que soporta temperatura y presión y que contiene varias celdas de conductividad en su interior las que no soportan gradientes de presión⁴. Por su versatilidad se elije un diseño del segundo tipo.

Se ha construído un autoclave en acero inoxidable (AISI 316) cuyas características se ilustran en la Figura 1.

El cierre de la tapa del autoclave se asegura con un pequeño desnivel en la misma que sirve para aprisionar una junta de aluminio (0,2 mm de espesor). Los contactos eléctricos se logran con pasantes de acero para cuerda de piano (0,2mm de diámetro) a través de teflón que los aísla entre

sí y del autoclave y además asegura el cierre mecánico. Cada pasante se atornilla en un distribuidor de fibra sintética que los sujeta y los conecta a los electrodos de la celda.

Las celdas de conductividad son de vidrio Pyrex con electrodos de platino platinizado de 2 mm de diámetros (ver Figura 2).

El llenado de las celdas se realiza en atmósfera de nitrógeno y las soluciones se preparan con cloruro de potasio seco y agua de conductividad. Las celdas se calibran con las soluciones de cloruro de potasio a 25°C y la atmósfera de presión antes de cada corrida en presión del autoclave. La termostatación del recipiente completo se realiza en un termostato de aceite y el control es de $\pm 0,02^\circ\text{C}$.

La presurización del autoclave se logra con una prensa hidráulica. La presión se mide con un manómetro verificador calibrado contra una balanza de presión en la que se aprecian $\pm 2 \text{ kg cm}^{-2}$. La presión es transmitida por aceite de silicona purificada. El diagrama de conexiones se da en la Figura 3. Luego de realizar una presurización debe esperarse hasta que se alcance nuevamente el equilibrio térmico; la diferencia de temperaturas inducida por aumentos de presión de 10 MP puede llegar a $1,5^\circ\text{C}$.

Las mediciones de conductividad se realiza con un puente tipo Wheatstone activado con un oscilador de radio frecuencia y con un osciloscopio como detector final. Las resistencias de las soluciones estudiadas con este diseño de celda, dependen linealmente de la inversa de la raíz cuadrada de la frecuencia. Las mediciones se efectuaron en el ámbito de 2000 a 7000 Hz y se extrapola a frecuencia infinita. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla I.

Las concentraciones, determinadas experimentalmente como molaridades, se convirtieron a molaridad considerando la variación de la densidad de la solución, la densidad del agua⁵ y la compresibilidad isotérmica de las soluciones de cloruro de potasio.

Los valores que en la Tabla I figuran entre paréntesis corresponden a los resultados obtenidos en el proceso de despresurización, y sirven para evaluar la reproducibilidad de las medidas, la que en todos los casos es mejor que 0,1%.

Los datos de conductividad fueron analizados y procesados por computadora con la ecuación expandida para expresar la variación de la conductividad de las soluciones con la concentración⁶.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla II donde Λ° es la conductividad a dilución infinita, d la distancia de máxima aproximación de dos iones libres. La concordancia con datos anteriores se señala entre paréntesis.

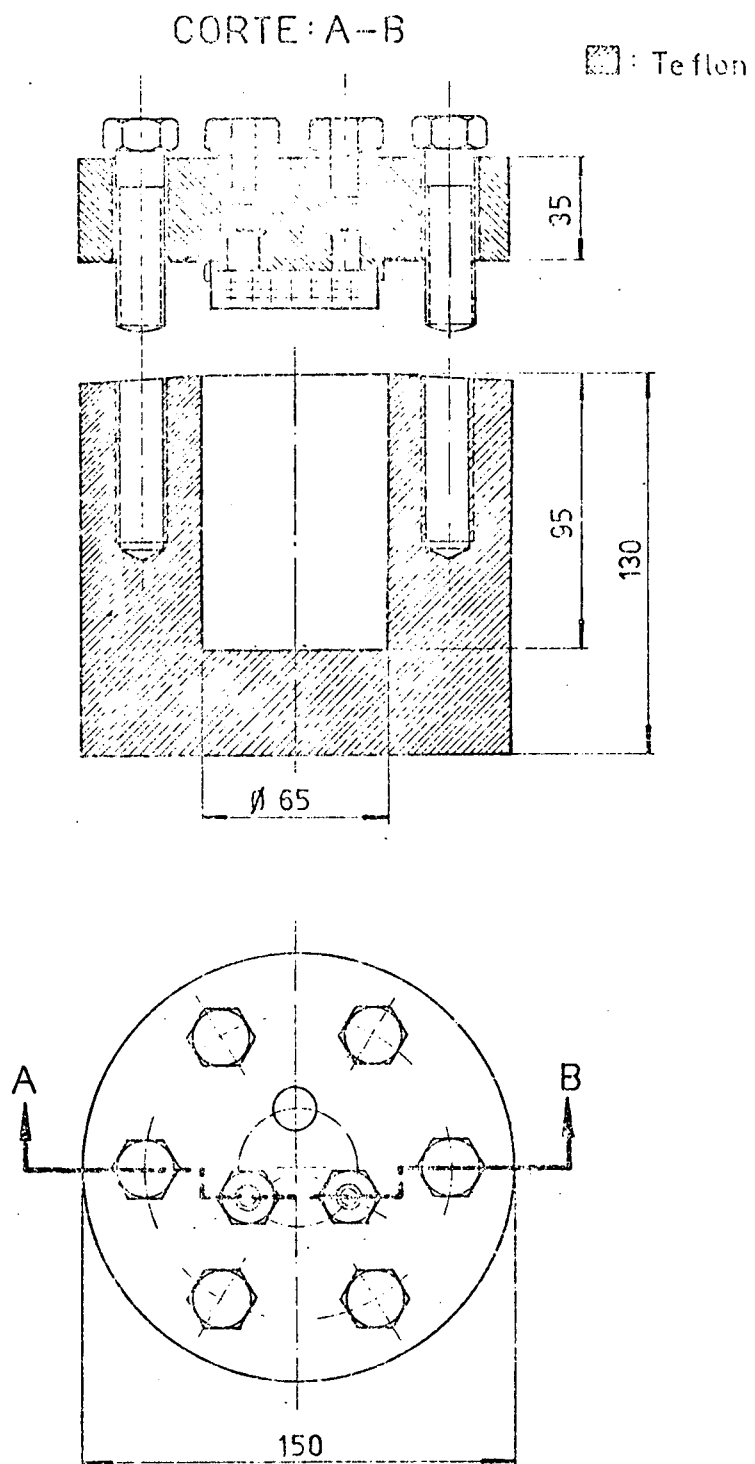


Figura 1. Autoclave para realizar las medidas de conductividad a alta presión.

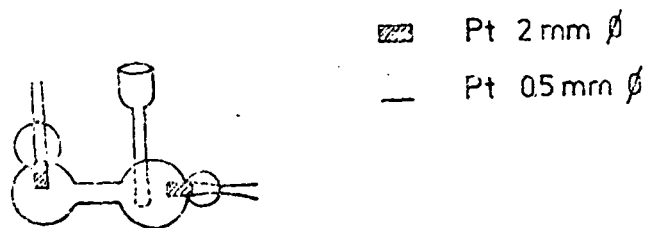


Figura 2. Detalle celdas de conductividad.

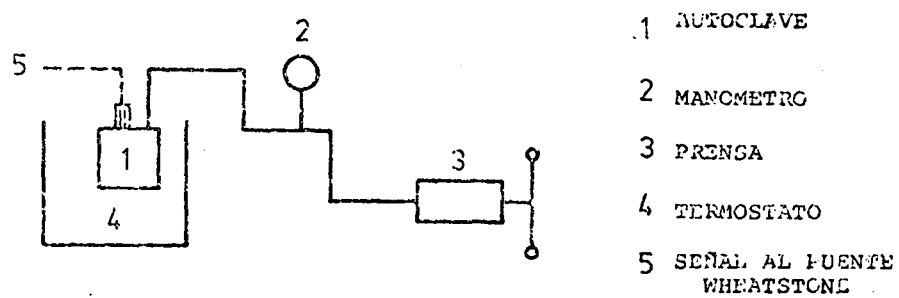


Figura 3. Diagrama de bloque del equipo montado.

TABLA I

CONDUCTIVIDADES DE SOLUCIONES ACUOSAS DE KCl A 25 °C Y A
DISTINTAS PRESIONES.-

P (MPa)	$10^3 \cdot c$ (mol.dm ³)	Λ (Scm ² mol ⁻¹)	P (MPa)	$10^3 \cdot c$ (mol.dm ³)	Λ (Scm ² mol ⁻¹)
10	3,2183	145,08 (144,87)	20	3,2327	145,64 (145,37)
	9,074	142,20		9,1137	142,57
	13,604	140,44		13,662	140,85
	21,745	138,40		21,836	138,93
30	3,2458	146,16 (146,17)	40	3,2587	146,46 (146,47)
	9,1517	142,73		9,1888	143,15
	13,719	141,28 (141,39)		13,775	141,66
	21,927	139,35		22,016	139,60
50	3,2718	146,79 (146,81)	60	3,2847	146,95 (146,96)
	9,2259	143,47 (143,19)		9,2621	143,65
	13,829	141,94 (142,04)		13,884	142,10
	22,105	139,85		22,191	140,06

TABLA II

PARAMETROS DE CONDUCTIVIDAD DE SOLUCIONES ACUOSAS
DE KCl A 25 °C Y DISTINTAS PRESIONES

P (MPa)	κ (Scm ² mol ⁻¹)	z (Å)
10	150,25	3,61
20	150,65	3,73
30	151,11	3,66
40	151,54	3,50
50	151,90	3,38
	(151,89)	--(7)
60	152,03	3,44
0,1	(149,93)	3,32 ⁽⁶⁾
	(149,97)	3,23 ⁽⁶⁾

REFERENCIAS

- 1.- H.Corti, R.Crovetto y R.Fernández Prini, J.Solution Chemistry, en prensa.
- 2.- E.U.Franck, J.Sovolaine, W.Marshall, Rev.Sci. Instruments, 33, 115 (1962).
- 3.- J.M.Wright, W.T.Lindsay, and I.R.Druga, WAPD-TM 204, Bettis Atomic Lab., 1961.
- 4.- A.Gancy, and B.Brummer, J.Electrochem. Soc., 115 804 (1968); S.Brummer and G.Hills, Trans.Faraday Soc., 57 1816, 1823 (1961).
- 5.- G.S.Kell and E.Whalley, Phil.Trans. Royal Soc., 258A, 565 (1965).
- 6.- R.Fernández Prini, en The Physikal Chemistry of Organic Solvents, Ed. E.K. Covington y T.Dickinson, Plenum, 1973, Capítulo 5; R.Fernández Prini and J.E.Prue, Z.Physik. Chem., (Leipzig), 228, 373 (1965).
- 7.- R.L.Kay, en Water, a comprehensive treatise, Ed. F.Franck, Plenum, Vol.III, Capítulo 4, 1972.