

Tesis de Posgrado

Sobre mediciones de la tensión superficial

D'Alessio, Juan T.

1939

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química 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:

D'Alessio, Juan T.. (1939). Sobre mediciones de la tensión superficial. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0241_DAlessio.pdf

Cita tipo Chicago:

D'Alessio, Juan T.. "Sobre mediciones de la tensión superficial". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1939.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0241_DAlessio.pdf

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales

SOBRE MEDICIONES DE LA TENSION SUPERFICIAL

Juan T. D'Alessio

Tesis para optar al grado de Doctor en Química

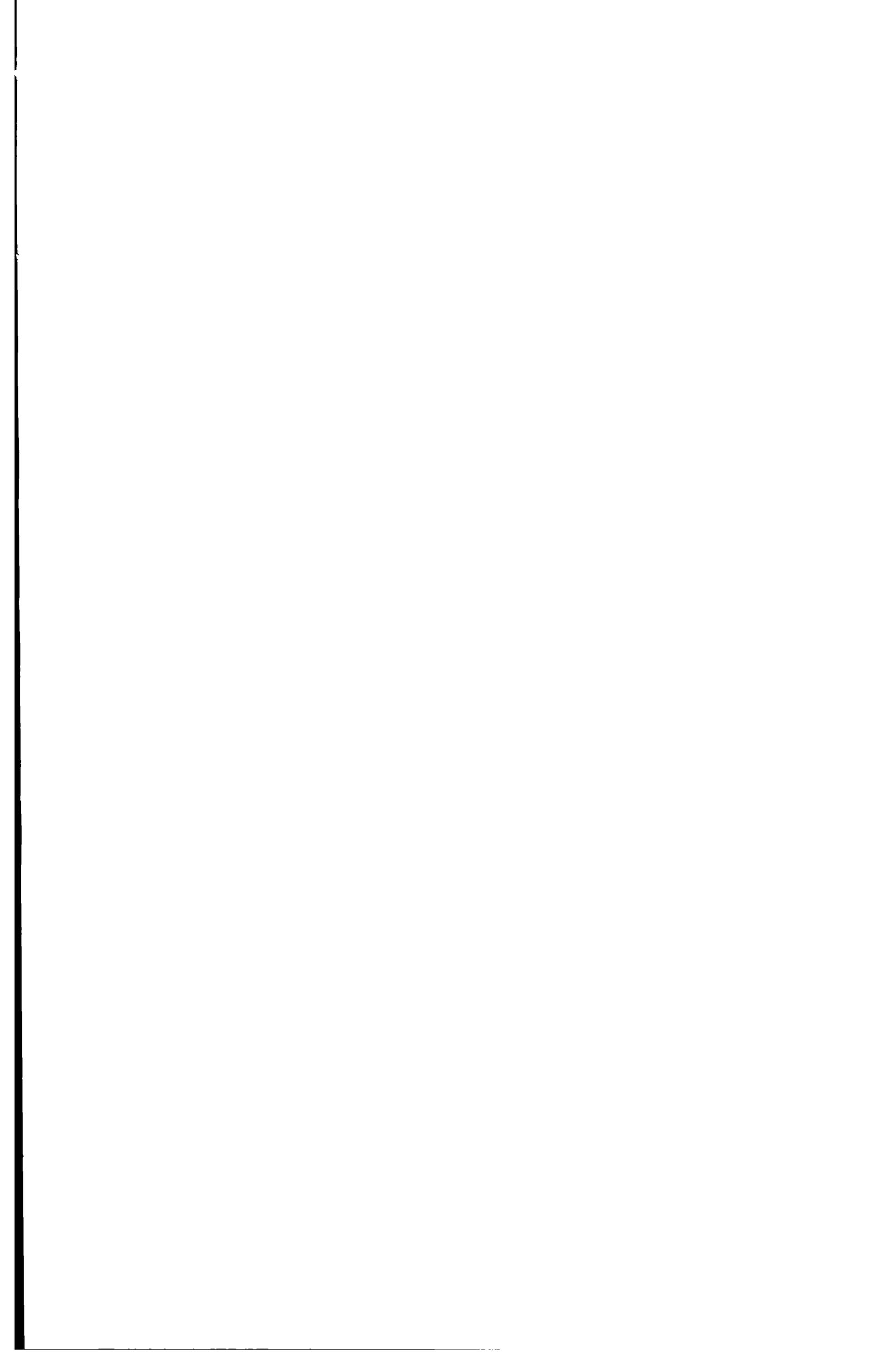
Tesis: 241



Director de tesis:
Dr. Teófilo Isnardi

Instituto de Física

1939





Introducción

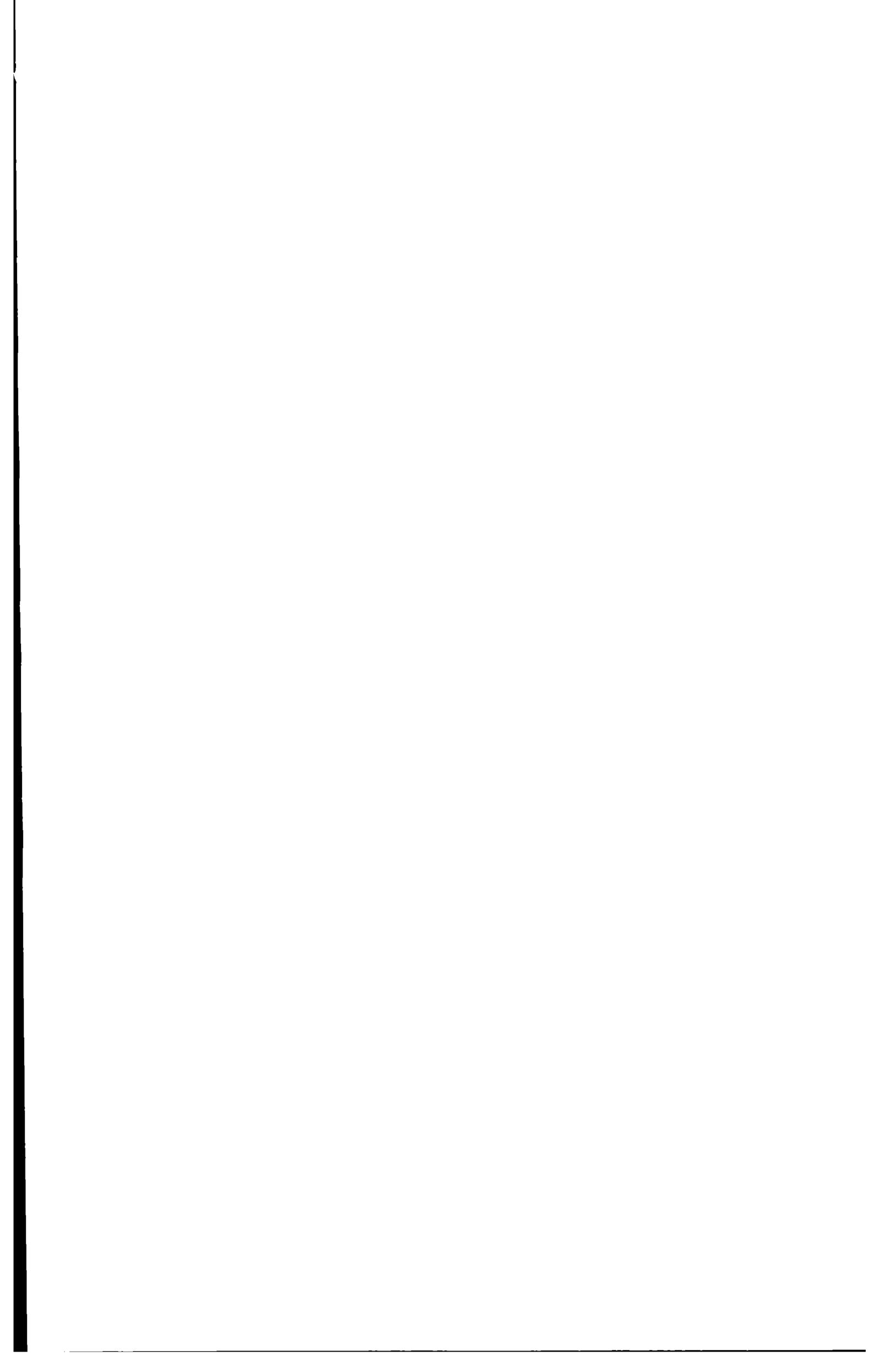
Al iniciar este trabajo nos propusimos seleccionar un método de medición de la tensión superficial de los líquidos, preciso y de fácil realización. A pesar de citarse en la literatura un gran número de ellos, no es fácil hallar estas dos condiciones reunidas.

La teoría de los métodos de técnica simple, método del peso de la gota y tensiómetro de du Noüy a pesar de su uso tan frecuente en laboratorios técnicos y aún científicos, no está suficientemente elaborada, y además no dan valores correctos de la tensión superficial.

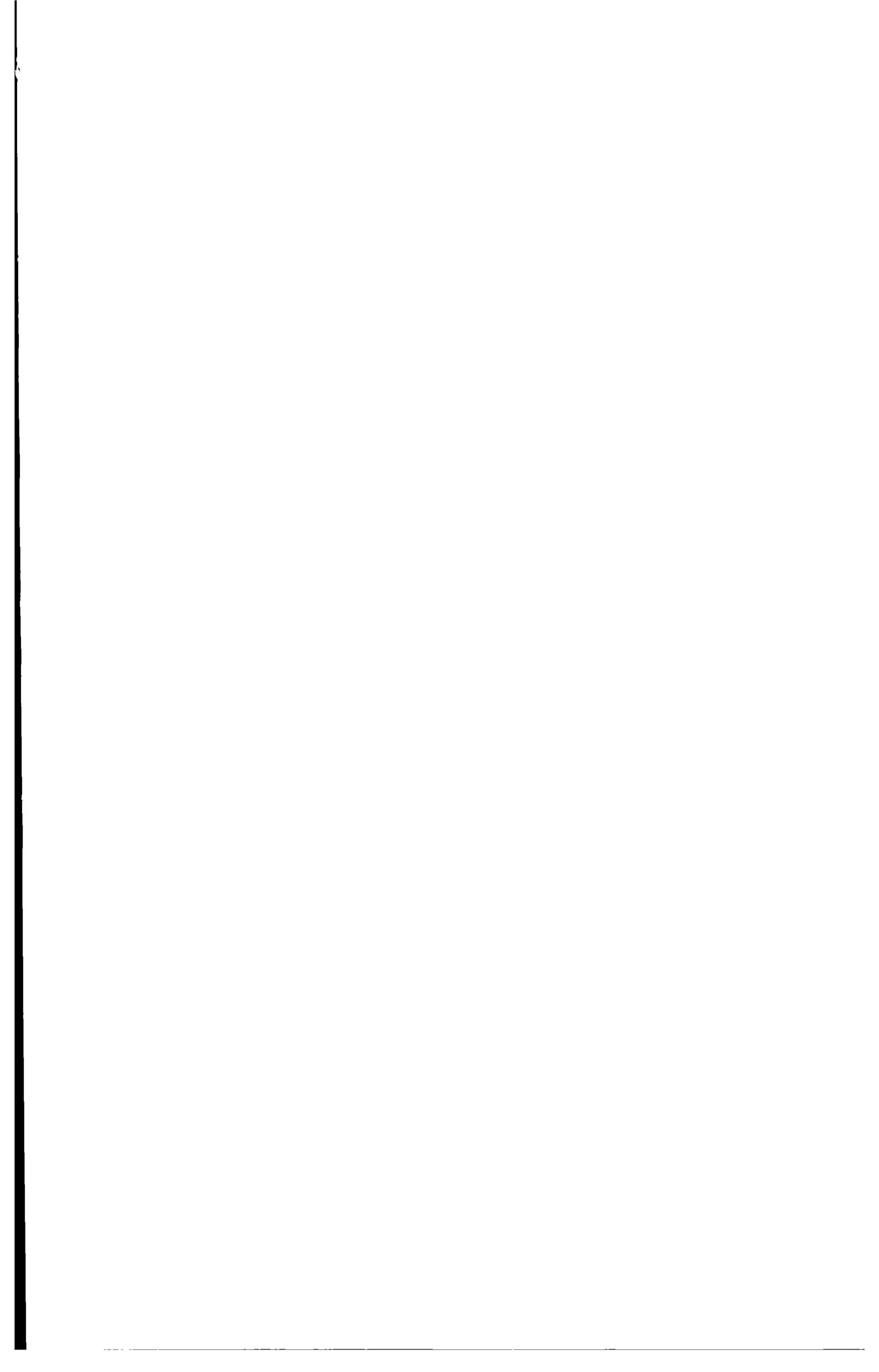
Erroneamente se supone que su uso se justifica para obtener datos comparativos, mediante líquidos de tensión superficial conocida - Salvo casos excepcionales en que para ciertos valores de las variables, pueden obtenerse datos aproximados, frecuentemente los errores provenientes del uso de las fórmulas incorrectas, superan las diferencias que se quieren admitir.

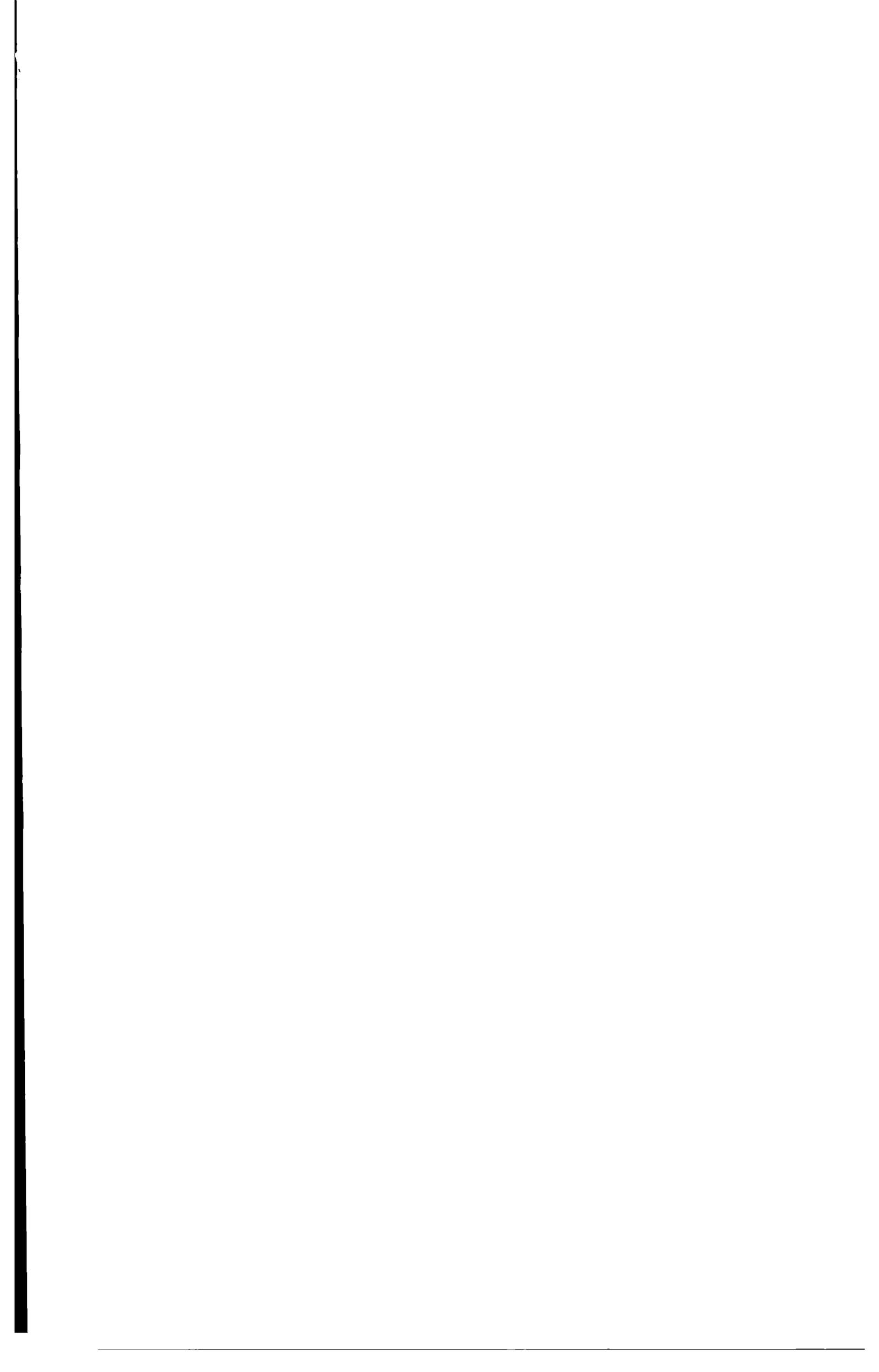
Con el método clásico de ascenso capilar ocurre lo contrario: Su teoría es sencilla y bien conocida, pero presenta muchas dificultades experimentales, que limitan su uso a trabajos de investigación muy minuciosos.

En los últimos años ha adquirido rápida difusión un método ba-









Método del peso de la gota.

Este método es aplicable a un gran número de líquidos y el trabajo experimental no es difícil; pero en cambio la teoría no se conoce bien. Muchos de los trabajos publicados son experimentalmente exactos, pero a menudo usan la incorrecta ley de Tate:

$$W = Mg = 2\pi r\alpha$$

que establece que el peso W de una gota que cae con infinita lentitud desde una pipeta de radio r es proporcional únicamente a este radio y a la tensión superficial del líquido. Lohnstein y posteriormente Harkins y Brown (9) han probado que W es función también de la forma de la gota, además, de α y de r . La forma de la gota depende de la relación entre una magnitud de la pipeta, tal como r y una dimensión lineal de la gota l .

$$W = 2\pi r\alpha f(l)$$

Como dimensión lineal de la gota puede tomarse la raíz cúbica del volumen $V^{1/3}$ o la constante capilar $a = \sqrt{\frac{2\alpha}{s}}$ siendo s el peso específico del líquido.

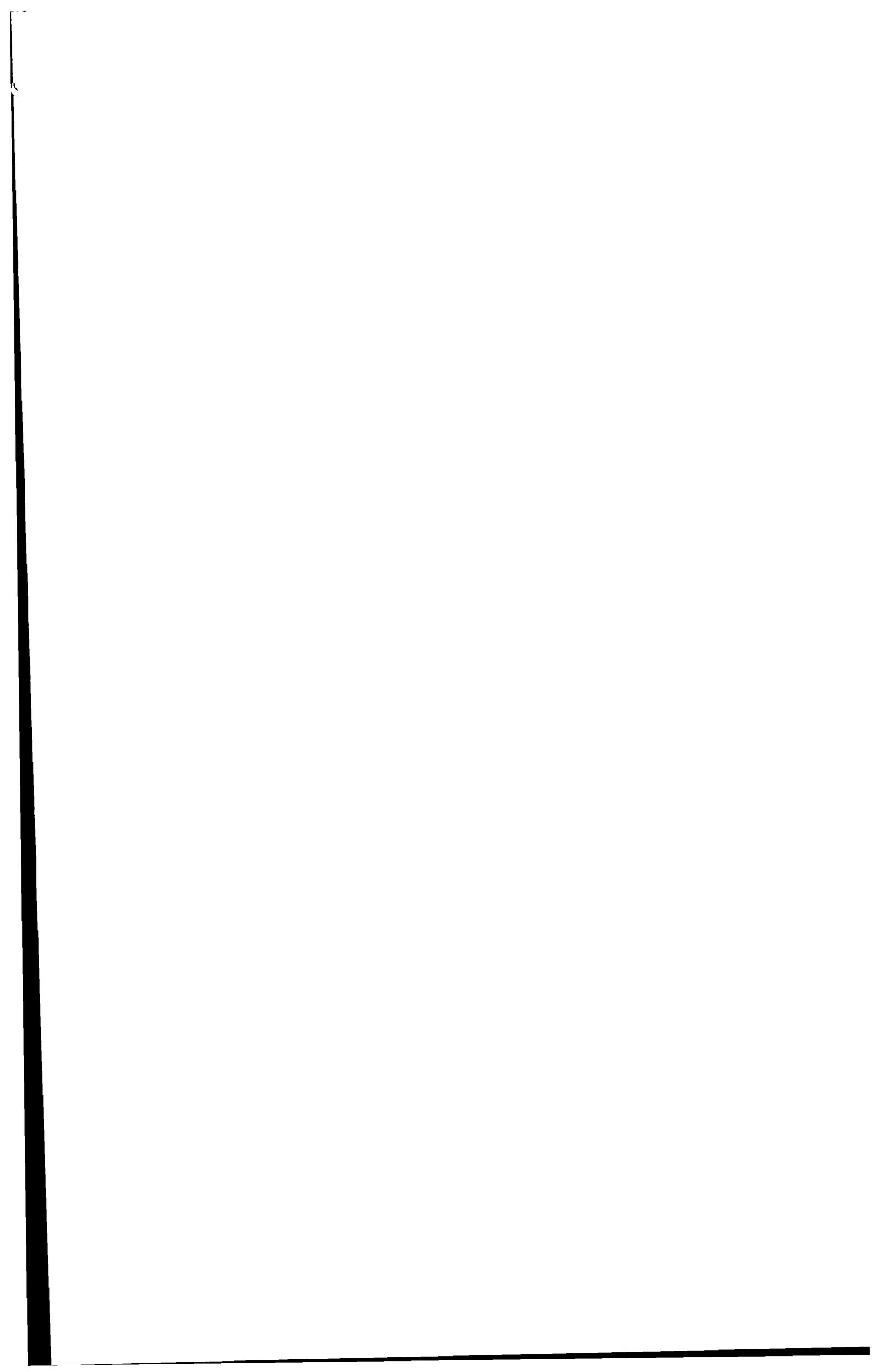
$$W = 2\pi r\alpha F(l/V^{1/3}) = 2\pi r\alpha F'(r/a)$$

La introducción de estas funciones proviene del hecho, bien conocido, de que no cae toda la gota formada, sino una parte de ella, siempre la misma para una misma pipeta y un mismo líquido, operando en las mismas condiciones.

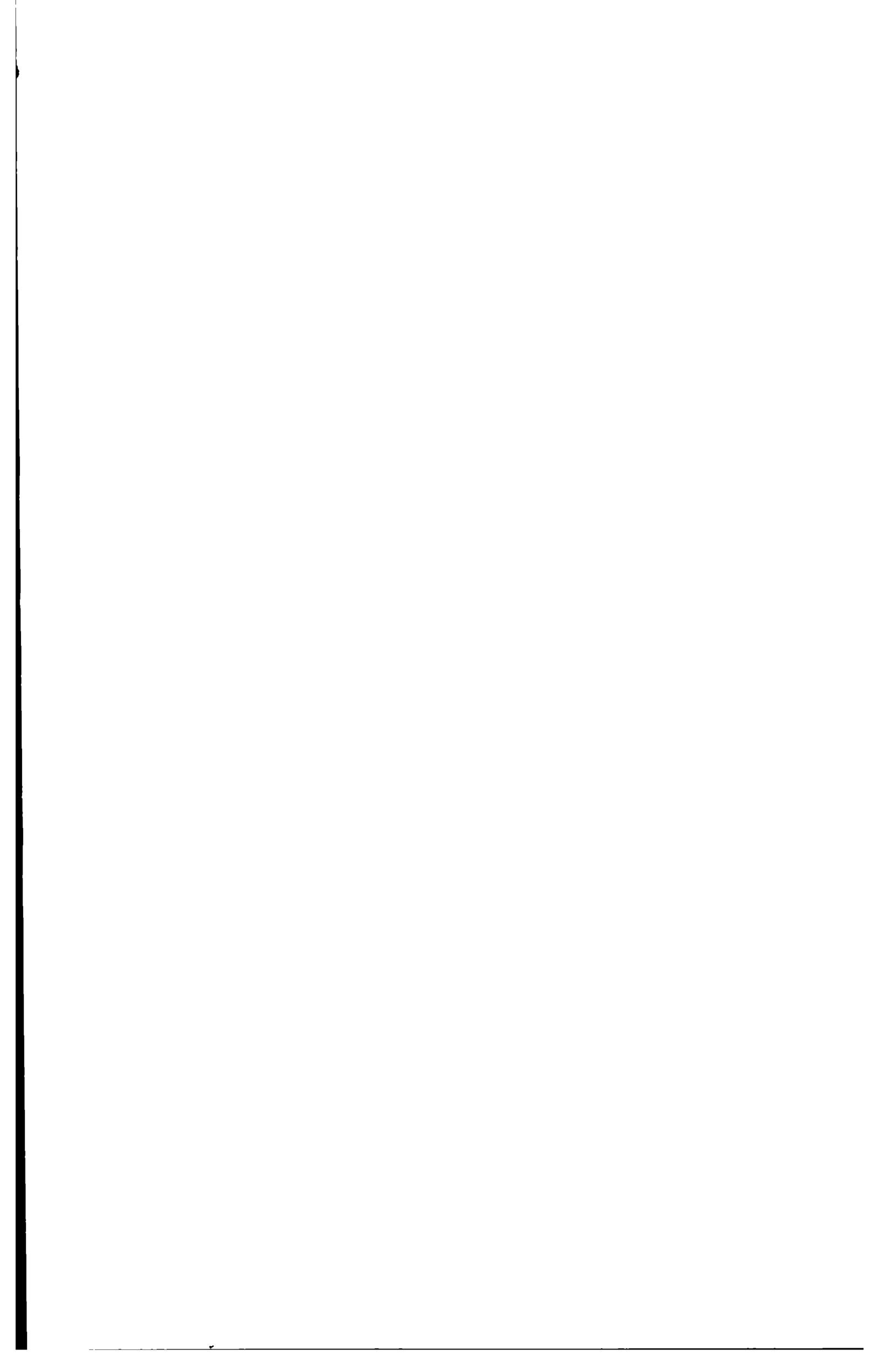
Se han hecho muchas tentativas (*) para hallar la función F , F' , ó una similar. Harkins y Brown la han determinado experimentalmente en la siguiente forma:

- a) Determinaron la tensión superficial del agua y del benceno por el método del ascenso capilar y de aquí el valor de α para cada uno de estos líquidos.
- b) Prepararon cuidadosamente 28 pipetas de vidrio, bronce y metal monel, de radios comprendidos entre 0.09946 a 1.0028 cm

(*) El citado trabajo de Harkins y Brown trae un estudio amplio de este método y bibliografía.



6. 2



máximo de la fuerza de ruptura con cada uno de estos anillos, con agua, benceno y bromo benceno. De aquí obtuvieron el valor de P y $p = \frac{119}{4\pi\rho}$ en todos los casos; también:

$$V = \frac{P}{D - d}$$

Calcularon ρ^3/V con estos valores y el radio del anillo.

Hallaron el verdadero valor de la tensión superficial de los tres líquidos por el método del ascenso capilar.

Con todos estos datos construyeron tablas de doble entrada expresando los valores de $f' = \frac{\alpha}{P}$ para los distintos valores de ρ/ρ y ρ^3/V .

Estos autores estudiaron otras fuentes de error del método; todo el anillo debe yacer en un plano, exactamente paralelo a la superficie del líquido, el recipiente debe tener un diámetro mínimo de 8 cm. Debe reducirse la evaporación del líquido. Con el uso de las tablas puede calcularse con buena precisión la tensión superficial conociendo el valor máximo de la fuerza y las dimensiones del anillo. En la parte experimental describimos algunas mediciones hechas con este método, usando un dispositivo más conveniente que el tensiómetro, calculando con las tablas de Harkins y Jordan.

Freud y Freud (12) han calculado los valores de la función teóricamente, integrando numéricamente la ecuación fundamental de Laplace.

$$\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} = \frac{P}{\alpha}$$

R_1 y R_2 son los radios principales de curvatura de la superficie, P es la diferencia de presiones a uno y otro lado de la misma.

Las superficies desarrolladas cuando se eleva el anillo corresponden a dos superficies características; la forma de un menisco, en el interior y la correspondiente a un disco en el exterior (fig. 1). Las tablas de Bashfortt y Adams (*) permiten la representación de estas curvas y la integración mecánica del volumen comprendido entre éstas y la superficie del líquido.

(*) Freud y Freud = loc. cit. pag. 1775 .

Por un procedimiento gráfico de cálculo obtienen el volumen máximo

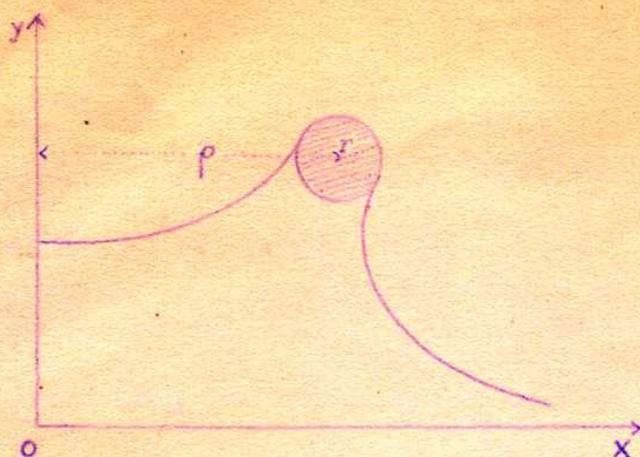


fig. 1

elevado por el anillo, y con ello el factor $f' = \frac{\alpha}{\rho}$ de corrección. Los datos obtenidos concuerdan bien con los resultados experimentales de Harkins y Jordan.

B.- Método del estribo o arco de Lenard

Es una forma especial de los métodos de ruptura

utilizando un cuerpo de arranque especial, que permite un cálculo exacto de la tensión superficial, si se conoce la fuerza que ejerce una superficie de líquido en una longitud limitada del mismo, las dimensiones del estribo y la densidad del líquido.

Teoría: (13) (14) (15). Sea un marco de alambre ABCDE (fig.2) sumergido verticalmente en un líquido, y que cuelga del brazo de una balanza. Este marco lleva entre B y E un delgado y tenso "alambre de medición" de longitud l . Cuando se eleva el estribo, el alambre de medición

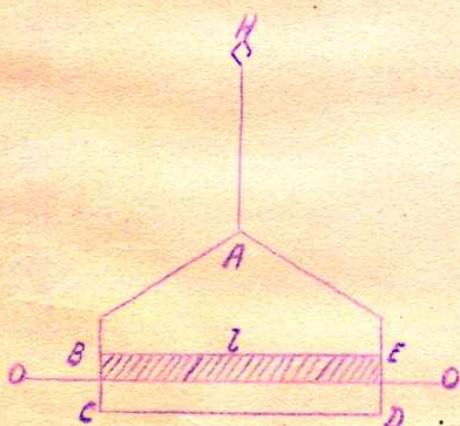


fig.2

levanta una película de líquido, limitada longitudinalmente por los alambres verticales del marco. Si P es la fuerza que ejerce la película, la tensión superficial, para alambres infinitamente delgados, es igual a $\frac{P}{2l}$. Para alambres de espesor real, aunque pequeño $2r$ debe tomarse en cuenta el peso del líquido elevado. Este puede calcularse en la siguiente forma:

Al producto de la presión hidrostática h_s por la superficie bb' (fig. 3) debe restarse la porción rayada en la figura, debajo de b que corresponde al líquido desplazado por el alambre de medición; es decir:

$$h_s l b - G \quad \text{Además debe agregarse la componente}$$

vertical de la fuerza debida a la tensión superficial: $2l\alpha \sin \theta$.

$$\text{Por tanto: } P = 2\alpha l \sin \theta + hslb - G = 2l(\alpha + hsr) \sin \theta - G \quad (1)$$

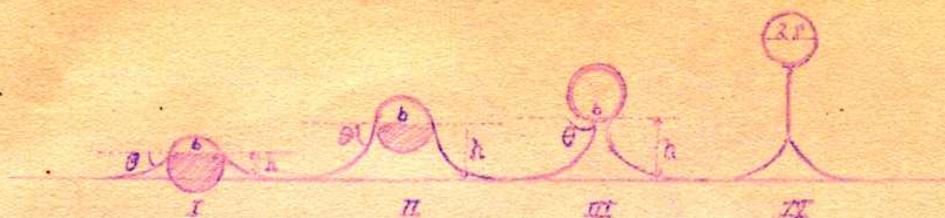


fig. 3

El ángulo θ varía con la altura de modo que todos los términos de P dependen de h . Si aumenta h desde cero (alambre de medición al nivel de la superficie plana del líquido), se modifican los tres términos en el sentido del aumento de P . Las fórmulas que expresan la inclinación de la superficie en función de la altura, en la teoría de la capilaridad (10) dan, para $\theta = 90^\circ$ (fig. 3, II),

$$h = \sqrt{\frac{2\alpha}{s}} = a$$

siendo a la constante capilar.

En el primer término del segundo miembro se alcanza el máximo valor para $\theta = 90^\circ$. El segundo término todavía crece algo si sigue aumentando h ; lo mismo ocurre con el tercero G , cuyo valor absoluto disminuye aún. Para alambres de medición muy delgados el máximo de P se alcanza cuando h es muy poco superior a a . Con el aumento de h , P vuelve a disminuir porque θ pasa de 90° . Para grandes valores de θ , las dos superficies se acercan y se forma una delgada película de caras paralelas (fig. 3, IV). Ahora, la variación de P con el aumento de h sólo depende del peso del líquido soportado, porque la tensión superficial es independiente de la extensión. A su vez este peso puede variar en los dos sentidos, según predomine la disminución del espesor o el aumento de la superficie. Cuando se pasa el primer máximo, el espesor se estrecha más rápido que el aumento de altura, produciéndose un decrecimiento de P . Cuando se aproxima al estado IV (fig. 3) la altura crece más que el estrechamiento de la lámina, produciéndose otra vez un aumento de P ; luego la columna de líquido resulta tan delgada que su peso es despreciable y P vale $2\alpha l$, más la porción de líquido que forma la garganta,

debajo del alambre.

La fuerza P , al aumentar h alcanza los valores máximos se parados por un mínimo. Para el cálculo del primer máximo se sustituye el seno de θ por $\sqrt{1 - \left(\frac{h}{a}\right)^2}$, que da la teoría de la capilaridad (*).

Debe tomarse en cuenta que al variar h se modifica también el empuje que ejerce el líquido sobre los alambres verticales del marco. De aquí:

$$P = 2l(a + r h s) \sqrt{1 - \left(\frac{h}{a}\right)^2} - l + k R^2 \pi h s \quad (2)$$

R es el radio de los alambres del marco. Para hallar el valor de h que corresponde al máximo de la fuerza, se hace la derivada de P respecto a h igual a cero y resuelve respecto de h . Para simplificar el cálculo no se tomará en cuenta la variación del último término; se pondrá después en P máximo $G = \frac{1}{2} \pi r^2 l s$, pues es aproximadamente medio cilindro; después de hallar la derivada se reemplaza $\frac{h}{a}$ por $1 + x$, donde x es muy pequeño pues h alcanza un valor muy poco superior a a . Se desprecian las potencias mayores de x y se obtiene así:

$$\frac{h}{a} = 1 + x = 1 + \frac{2l + \pi R^2}{2l(a + 2l)}$$

Sustituyendo en (2):

$$P_{\text{máx.}} = 2l a + 2l r a s \left(1 + \frac{2l + \pi R^2}{2l(a + 2l)}\right) - \frac{1}{2} \pi r^2 l s \quad (3)$$

Se ha suprimido el término correspondiente al empuje sobre los alambres verticales del marco, porque la medida de P máximo se obtiene por diferencia entre dos pesadas $P'' - P'$ del estribo, una con película y otra sin ella manteniéndolo a igual profundidad. En esta forma resultan el empuje del líquido, el peso del estribo, y otros sumandos, comunes.

Influencia del marco: En el valor de P máximo no se ha tomado en cuenta la influencia de los meniscos en los alambres del marco (fig. 4).

La fuerza vertical de un menisco de forma cualquiera ejercida.

(*) Lenard loc. cit. pag. 392.

en un cilindro vertical, completamente mojado es igual a la longitud de la proyección vertical de la línea límite del menisco, sobre el cilindro, por la tensión superficial (*). En la pesada P' la longitud de la proyección es $4\pi R$. En P'' es $4\pi R$ disminuida en $4R\varphi$, que esta ocupada por el alambre de medición (fig.5) o sea la diferencia de fuerza:

$$-4R\varphi\alpha = -4R \cdot \text{arc sen } r/R \cdot \alpha$$

Falta también considerar la pequeña longitud z , pues l se mide

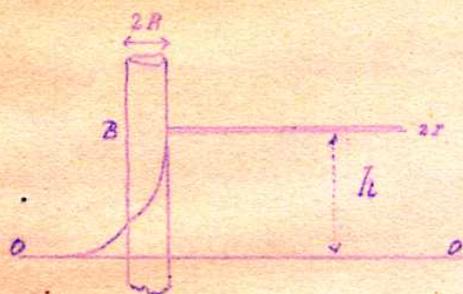


fig.4

hasta la tangente a la sección de los alambres laterales. Esta longitud interviene de dos maneras: agrega una corrección por la tensión superficial que vale: $2z\alpha$ y otra por la presión hidrostática de la columna de líquido de altura α (**) y

sección igual a la diferencia entre el rectángulo $2rz$ y el segmento de círculo de área $R^2\varphi - r(R-z)$ (fig.5).

La fuerza es:

$$4z\alpha + \{4zr - [R^2\varphi - 2r(R-z)]\}\alpha s;$$

pero $z = R(1 - \sqrt{1 - r^2/R^2})$

La corrección total queda:

$$-4R\alpha \text{ arc sen } r/R + 4R\alpha (1 - \sqrt{1 - r^2/R^2}) r + 2R\alpha s [2r(1 - \sqrt{1 - r^2/R^2}) - (R \text{ arc sen } r/R - r \sqrt{1 - r^2/R^2})]. \quad [3]$$

Después de simplificar se obtiene la fuerza:

$$P'' - P' = P_{\text{máx.}} + 4R\alpha (1 - \sqrt{1 - r^2/R^2}) - 4R\alpha \text{ arc sen } r/R + 2R\alpha s [r(2 - \sqrt{1 - r^2/R^2}) - R \text{ arc sen } r/R]. \quad [4]$$

De las ecuaciones [3] y [4] se obtiene α en función de magnitudes medibles:

$$\alpha = \frac{P'' - P'}{2l} - r\alpha s \left(1 + \frac{2r + \pi R^2}{2l(\alpha + 2r)}\right) + \frac{\pi r^2 s}{4} + \frac{2R\alpha}{l} (\text{arc sen } r/R - 1 + \sqrt{1 - r^2/R^2}) - \frac{R\alpha s}{l} [r(2 - \sqrt{1 - r^2/R^2}) - R \text{ arc sen } r/R] \quad [4]$$

(*) Lenard - Loc. cit. pág. 393.

(**) La corrección x es despreciable.

En el segundo término figura $a = \sqrt{\frac{2\alpha}{S}}$, pero basta un conocimiento aproximado de α o aproximaciones sucesivas, pues es término de corrección. Lo mismo para los demás

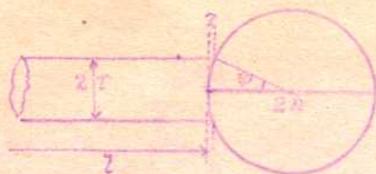


fig. 5

términos en que figuran a o α . La mayoría de estas correcciones son pequeñas para alambres de medición delgados; la más importante es el término en $r\alpha S$ que representa la presión hidrostática. El significado de

los otros términos puede deducirse del camino que se siguió para obtener la ecuación.

Esta ecuación sería también utilizable para anillos de sección circular, tanto más exactamente cuanto mayor sea el radio del anillo y menor el diámetro del alambre (*). l es igual a $2\pi\rho$, siendo ρ el radio del anillo; se hace $R=0$, y resulta:

$$\alpha = \frac{p''-p'}{2l} - r\alpha S \left(1 + \frac{l r}{2l(a+2r)}\right) + \frac{\pi r^2 S}{4}$$

Se ve que la dependencia de α con la fuerza de arranque no es sencilla, y que interviene el peso específico del líquido, la tensión superficial y las dimensiones del anillo, de modo que no es posible corregir la fórmula simple en base a una constante del aparato determinada con líquidos conocidos, como ha sido propuesto.

Para anillos de las dimensiones del que acompaña al tensiómetro esta ecuación conduce a valores incorrectos de α . Anillos de radio grande y espesor del alambre pequeño son inconvenientes porque se curvan y son difíciles de sujetar sin que las soldaduras compliquen la forma de los meniscos.

En el caso de estribos de alambre de medida de 0,1 mm. o menos y del marco de 0,5mm se pueden limitar las correcciones, haciendo $h = a$, $\frac{r^2}{h}$ despreciable respecto de la unidad e igualando el arco al seno.

Resulta:

$$\alpha = \alpha' - r\sqrt{2\alpha S} + \frac{\pi r^2 S}{4} + \frac{2r\alpha}{l} \quad [5]$$

(*) Lenard - loc. cit. Nota de la pag. 395.

donde $\alpha = \frac{P - P_0}{2l}$. Esta ecuación puede usarse con aproximaciones sucesivas de α , o bien resolverse por α . Lenard introduce algunas limitaciones, despreciando los términos pequeños respecto de los mayores y llega finalmente a la expresión:

$$\alpha = \alpha_0 - r \left(\sqrt{2\alpha_0^2} - \frac{2\alpha_0}{l} \right) + r^2 \left[\left(1 + \frac{r}{l} \right) \alpha_0 - \frac{r}{l} \sqrt{2\alpha_0^2} \right]$$

En todos los cálculos anteriores se ha supuesto que cuando alcanza su valor máximo, la película en toda su extensión forma un ángulo muy próximo a 90 grados respecto al plano horizontal; esto no se cumple en las proximidades de los alambres laterales, en que se hace un poco menor por la influencia del marco. Observando la película por transparencia, con un microscópio se ve nitidamente dónde comienza a hacerse notar dicha influencia. Lenard elimina este error efectuando mediciones con dos estribos de iguales valores de r , R , distinta longitud, e iguales características de las soldaduras (*). Moser (**) utiliza un método gráfico.

Medición de la fuerza de ruptura

La medición de P , usualmente de algunos decigramos, requiere un instrumento que permita buena precisión; además debe aumentarse lentamente la distancia relativa del cuerpo de ruptura a la superficie no perturbada del líquido, y simultáneamente compensar el aumento de la fuerza, de modo que en todo momento se mantenga el equilibrio.

L. du Noüy (***) utiliza una balanza de torsión en la forma indicada; este instrumento solo permite apreciar el miligramo que da un error relativo considerable. La altura se regula con un tornillo, debajo de la mesita que lleva el líquido a medir. Este dispositivo no es práctico por las inevitables vibraciones, que pueden hacer saltar la película antes de alcanzarse el valor máximo de P .

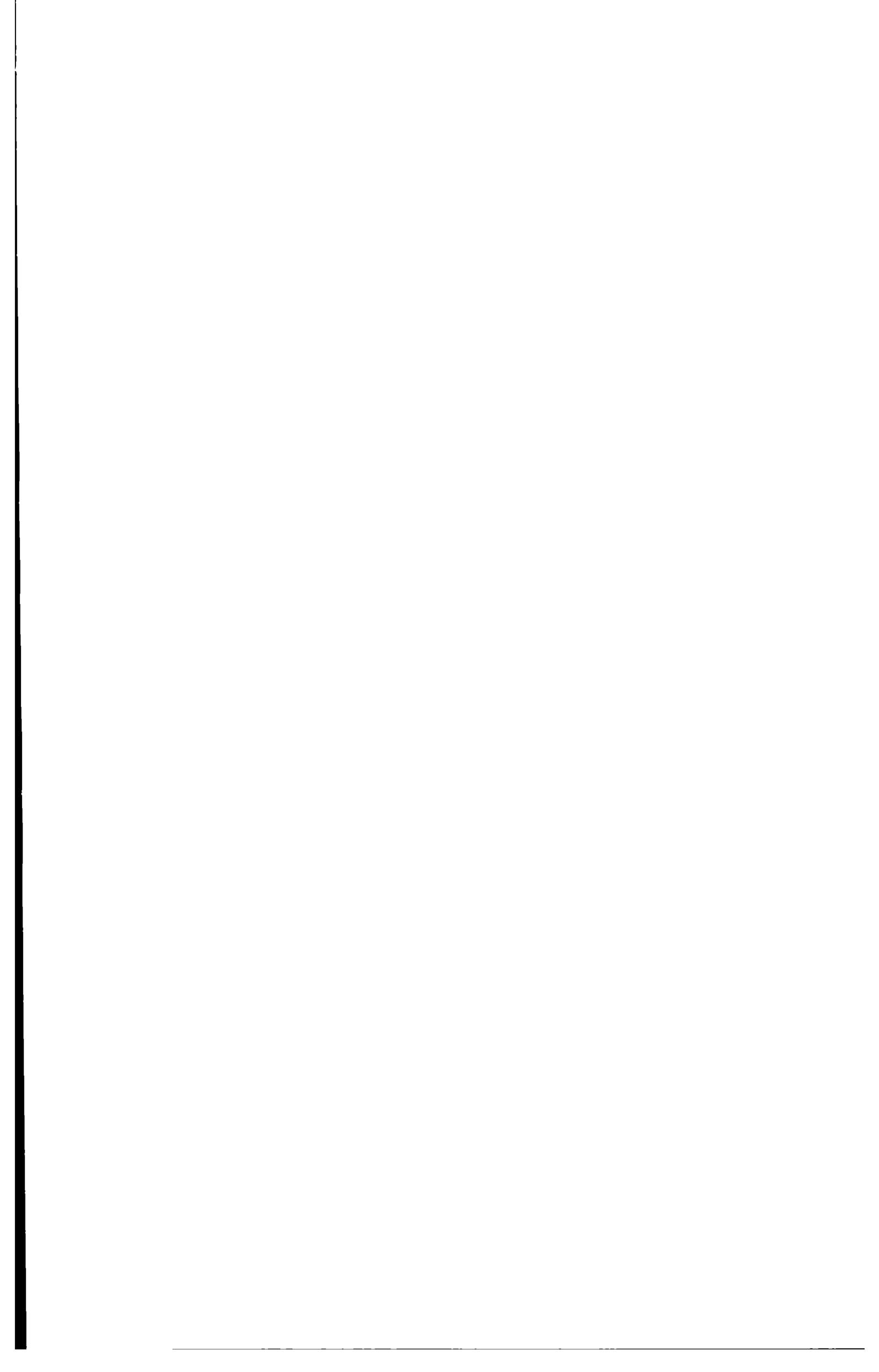
H. Lemond (****) mide la fuerza con una lámina flexible de acero.

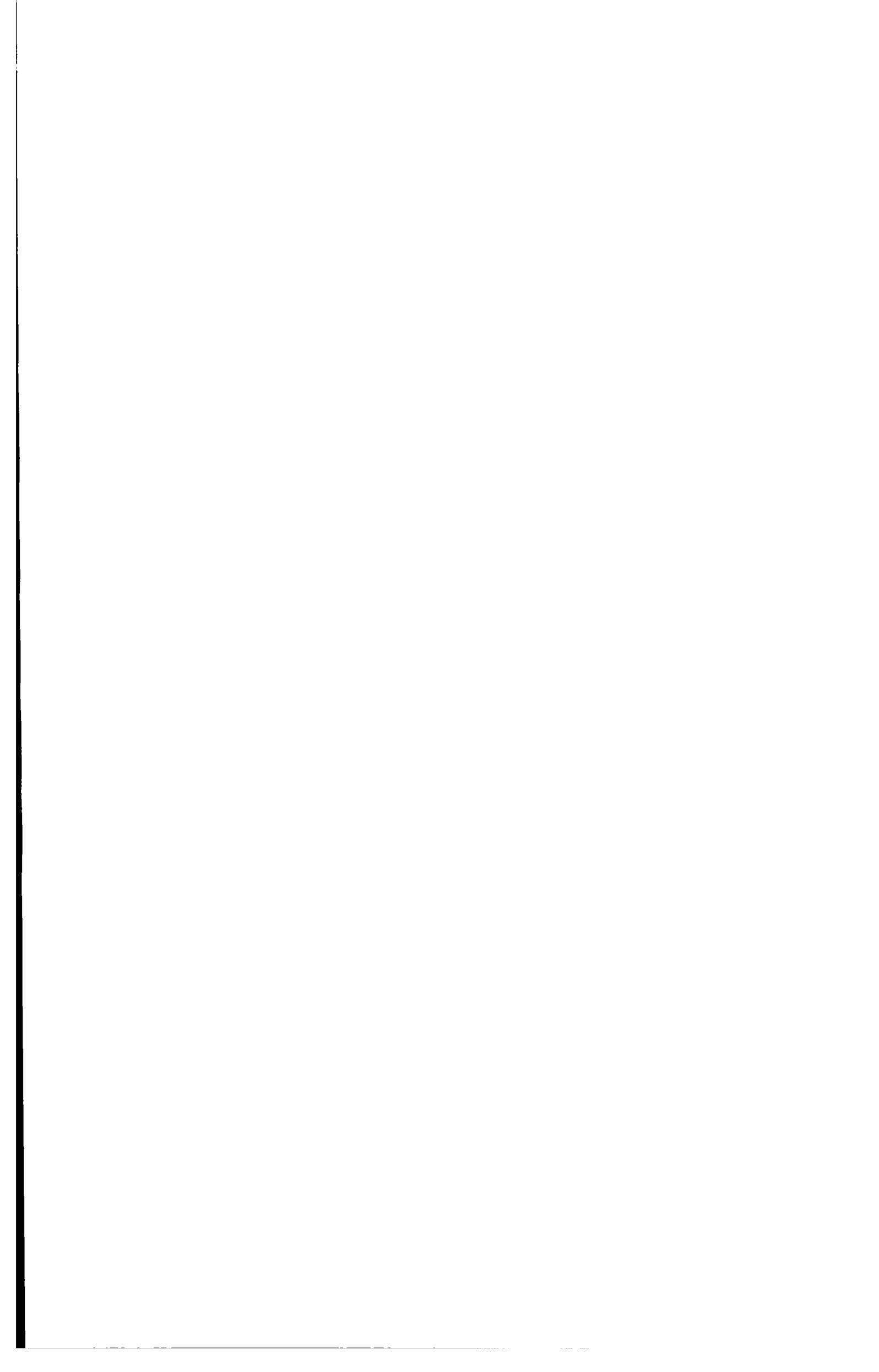
(*) Lenard-Loc. cit. pág. 386.

(***) du Noüy - Loc. cit.

(**) Moser - Loc. cit. pág. 395.

(****) Lemond - Loc. cit. pág. 500.





mg, equilibrando cada vez con el cursor. Al llegar el jineterillo al extremo de la reglita de la cruz, se colocó una pesa de 10mg sobre la plomada, corrió el jineterillo atrás, y así de seguida.

En el gráfico (fig. 6) se reproducen los valores obtenidos.

Se deduce que la cadena es homogénea en toda la porción estudiada. Un centímetro de cadena corresponde a 3,5 mg.

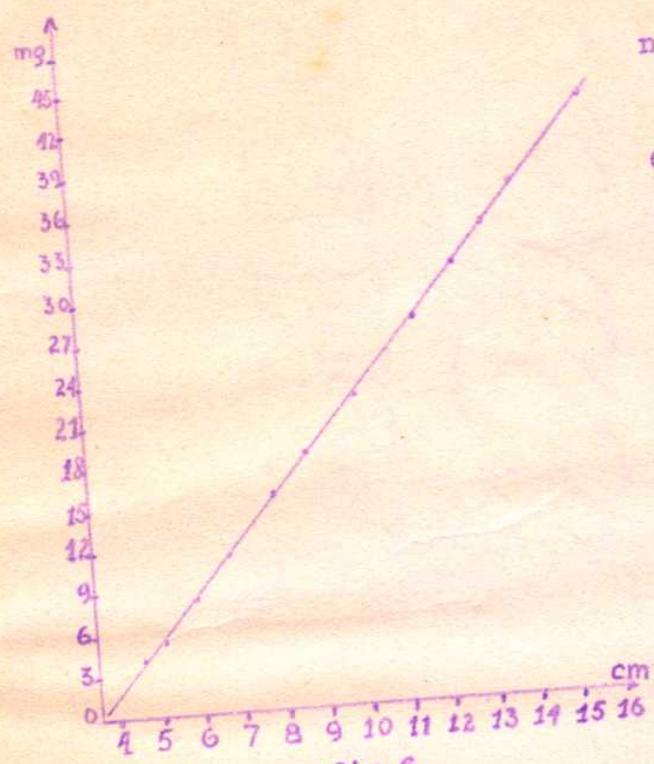


fig. 6

Obtención del control de la temperatura y otras exigencias del método

La mayoría de los errores indicados para el método del anillo son comunes a todos los métodos de ruptura, y no siempre han sido tenidos en cuenta por los autores. Harkins y Jordan (*) utilizan un recipiente de forma especial para

renovar la superficie y evitar la evaporación de líquido.

No hemos adoptado este dispositivo porque es un trabajo en vidrio complicado y costoso. Además no puede leerse la temperatura directamente en el líquido, sino en el líquido del termóstato.

En nuestras experiencias utilizamos el dispositivo siguiente: El líquido a medir se coloca en un cristallizador bajo, de vidrio neutro, colocado dentro de un vaso cilíndrico. Este lleva una tapa metálica que lo cierra herméticamente, asegurando el ajuste con una junta de goma. En la parte central de la tapa se halla fijo un tubo de vidrio, por donde pasa el hilo que lleva el estribo (o anillo) (fig 7y 8). para renovar la superficie del líquido se halla adosada a la

(*) Harkins y Jordan Loc. cit. pág. 1755.

tapa una ampolla de vidrio neutro, provista de tapa con cierre de esmeril en la parte superior.

La determinación de la temperatura se hace directamente en el líquido con un termómetro dividido en décimas de grado. El conjunto

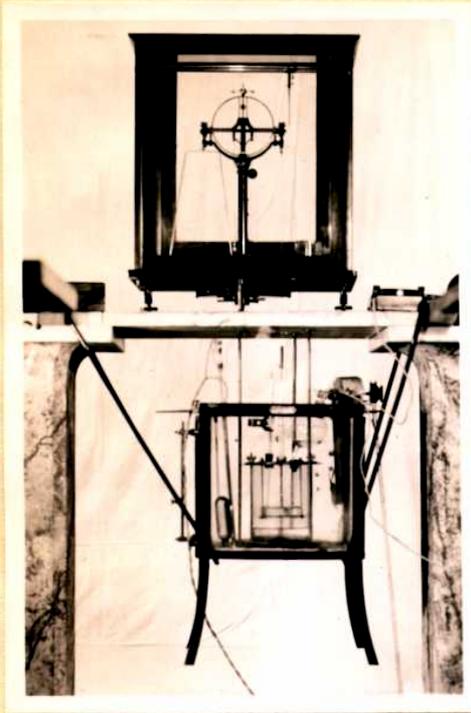


fig. 7

se halla sumergido en un baño de agua. La instalación se completa con un termoregulador de mercurio y tolueno, calentador eléctrico, relays, agitador y termómetro.

La variación de la tensión superficial para los líquidos generalmente es del orden de 3 a 5 por mil por cada grado de temperatura; si la determinación de ésta se hace con ± 0.2 grados, el error por variaciones de temperatura es inferior al uno por mil. Cuando se ha estabilizado la temperatura del baño y el termoregulador funciona en régimen, las variaciones

del termóstato se mantienen dentro de estos límites. Las variaciones son todavía menores en el líquido a medir, porque éste se halla aislado de las paredes del vaso por una gruesa capa de aire.

Con este dispositivo se consigue: a) Buen control, de la temperatura, evitando diferencias entre el líquido y la fase gaseosa; b) evaporación mínima; c) renovación de la superficie y d) eliminación de las vibraciones del líquido.

Cuerpos de arranque

La mayor dificultad en la realización del método de Lenard reside en la ejecución de los estribos de cuya perfección depende en gran parte la exactitud de las medidas.

Lenard (*), Moser (***) y Schwenker (***) han señalado las condi-

(*) Lenard - Loc. cit. pág. 401.

(**) Moser - Loc. cit. pág. 994.

(***) Schwenker - Loc. cit. pág. 523.

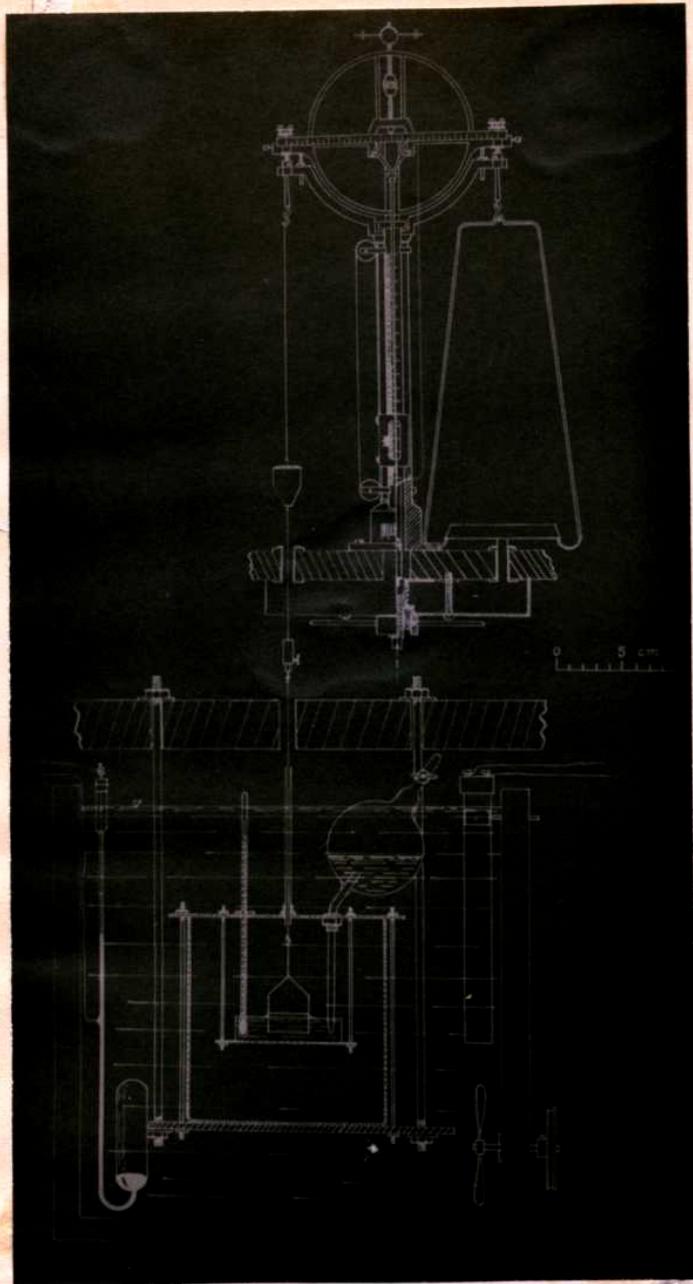
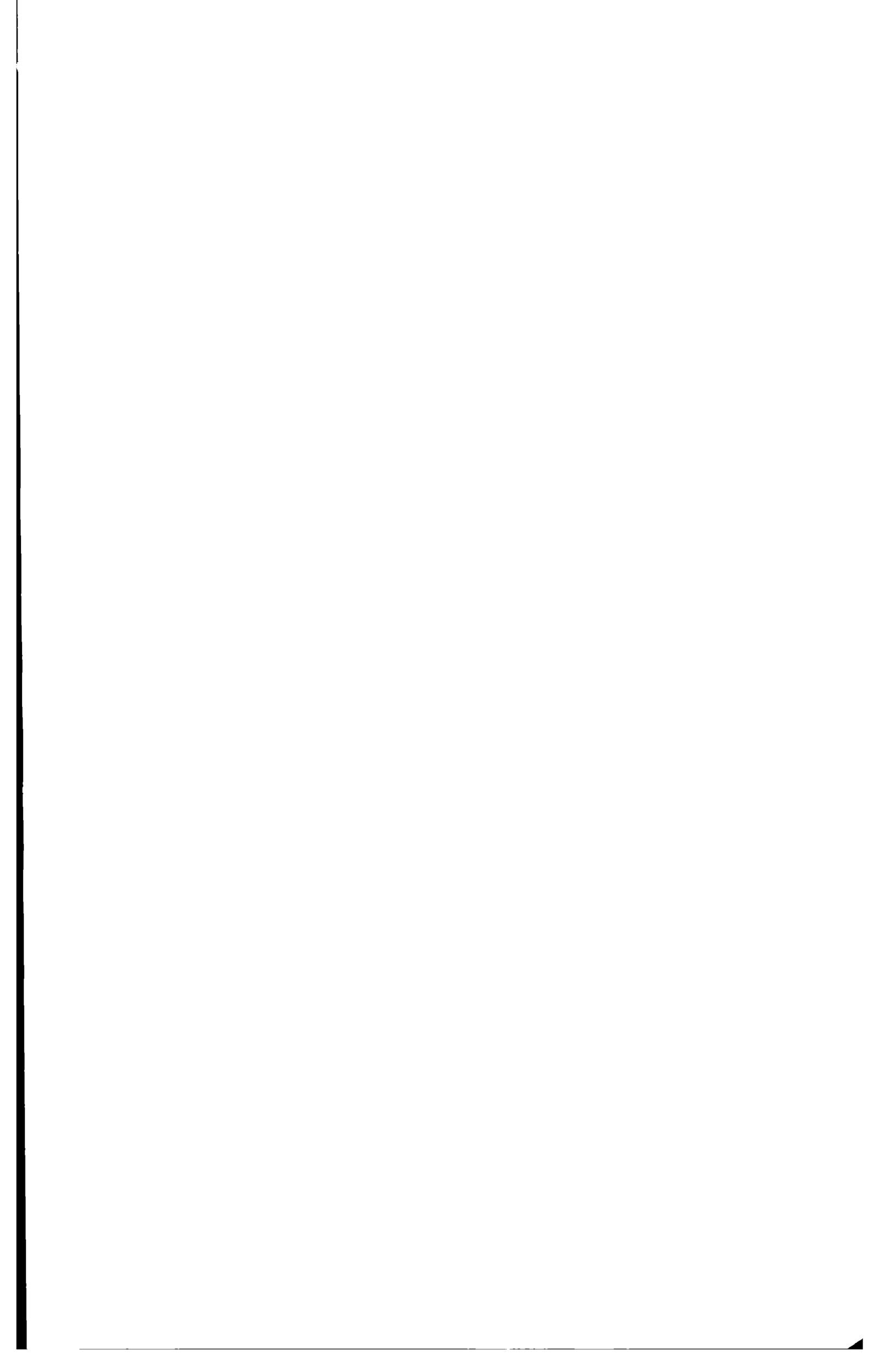
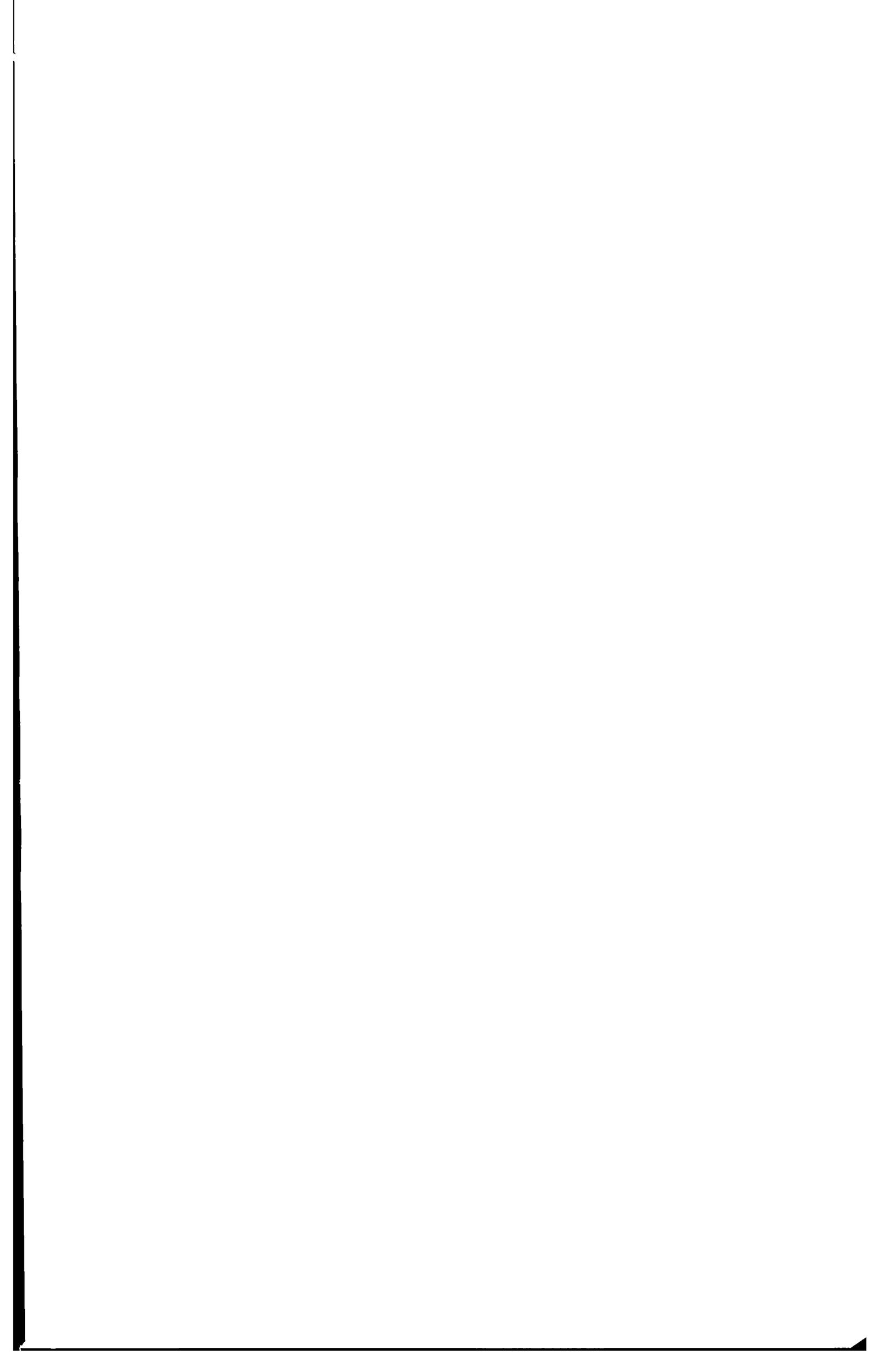


fig. 8

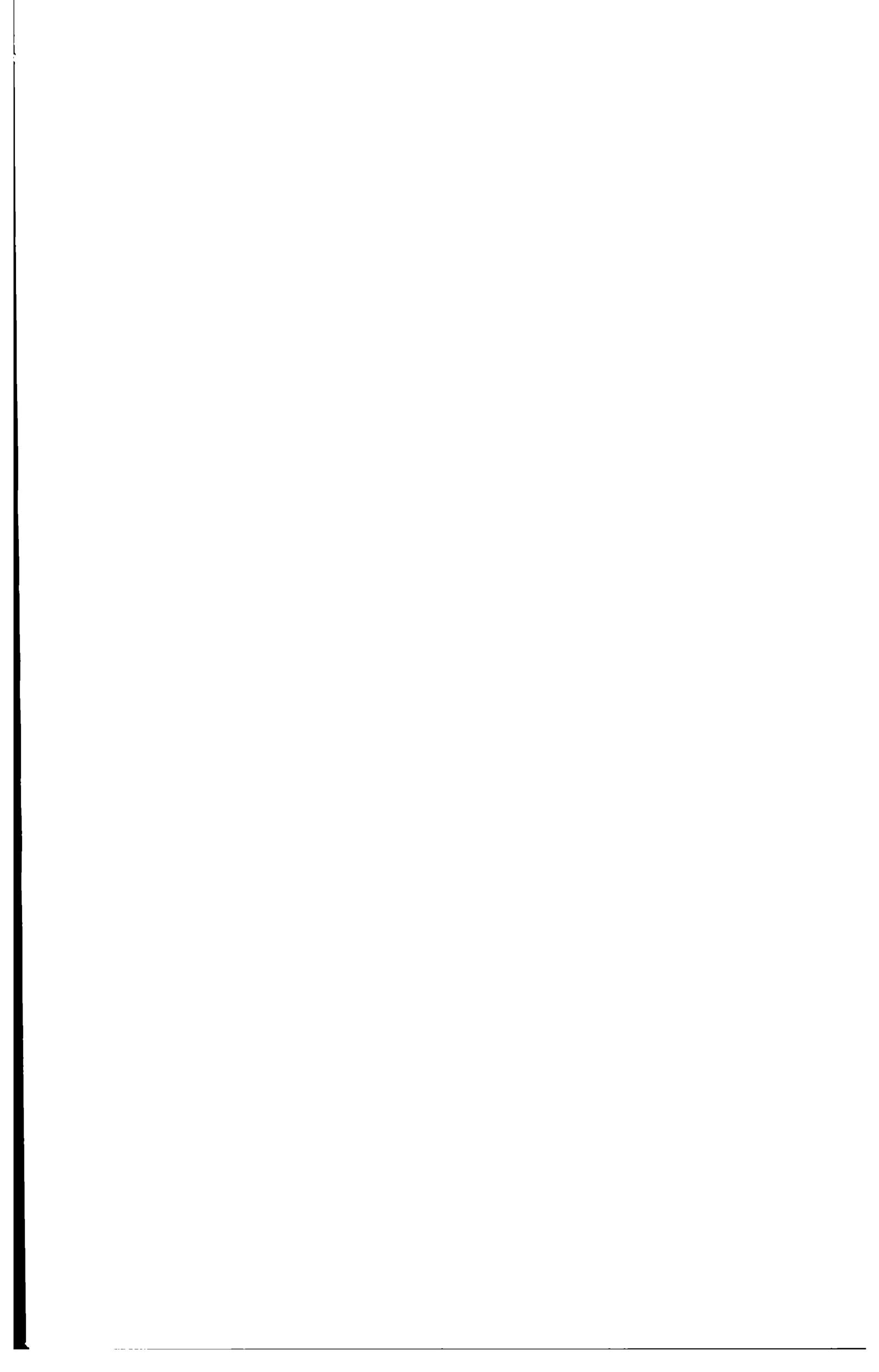


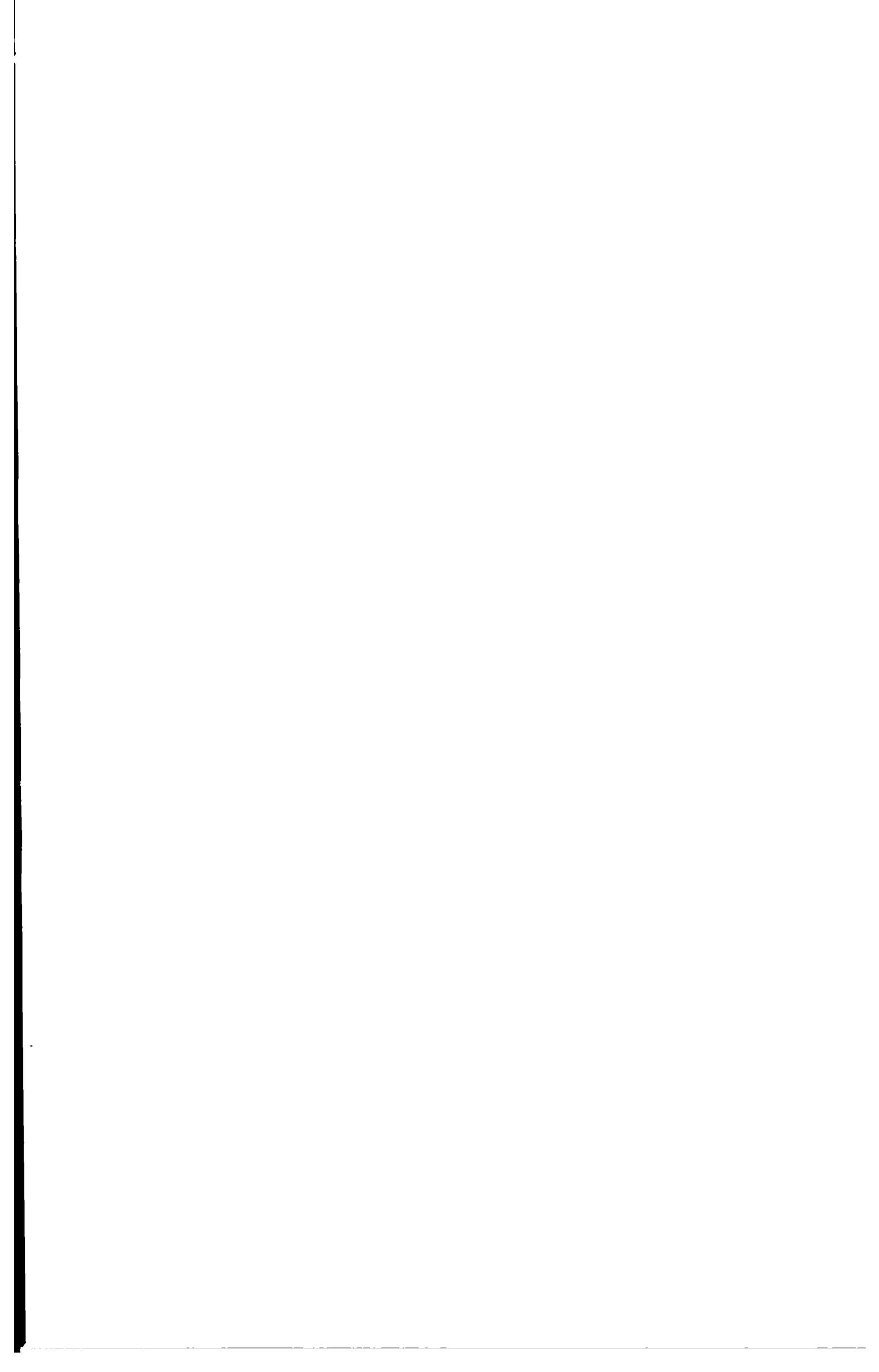


.

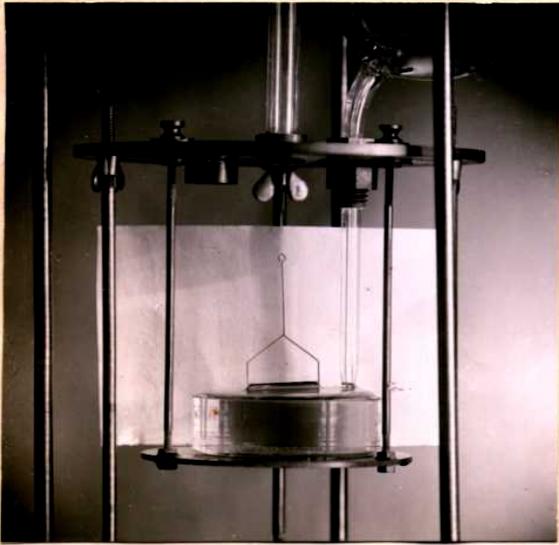
.G

2





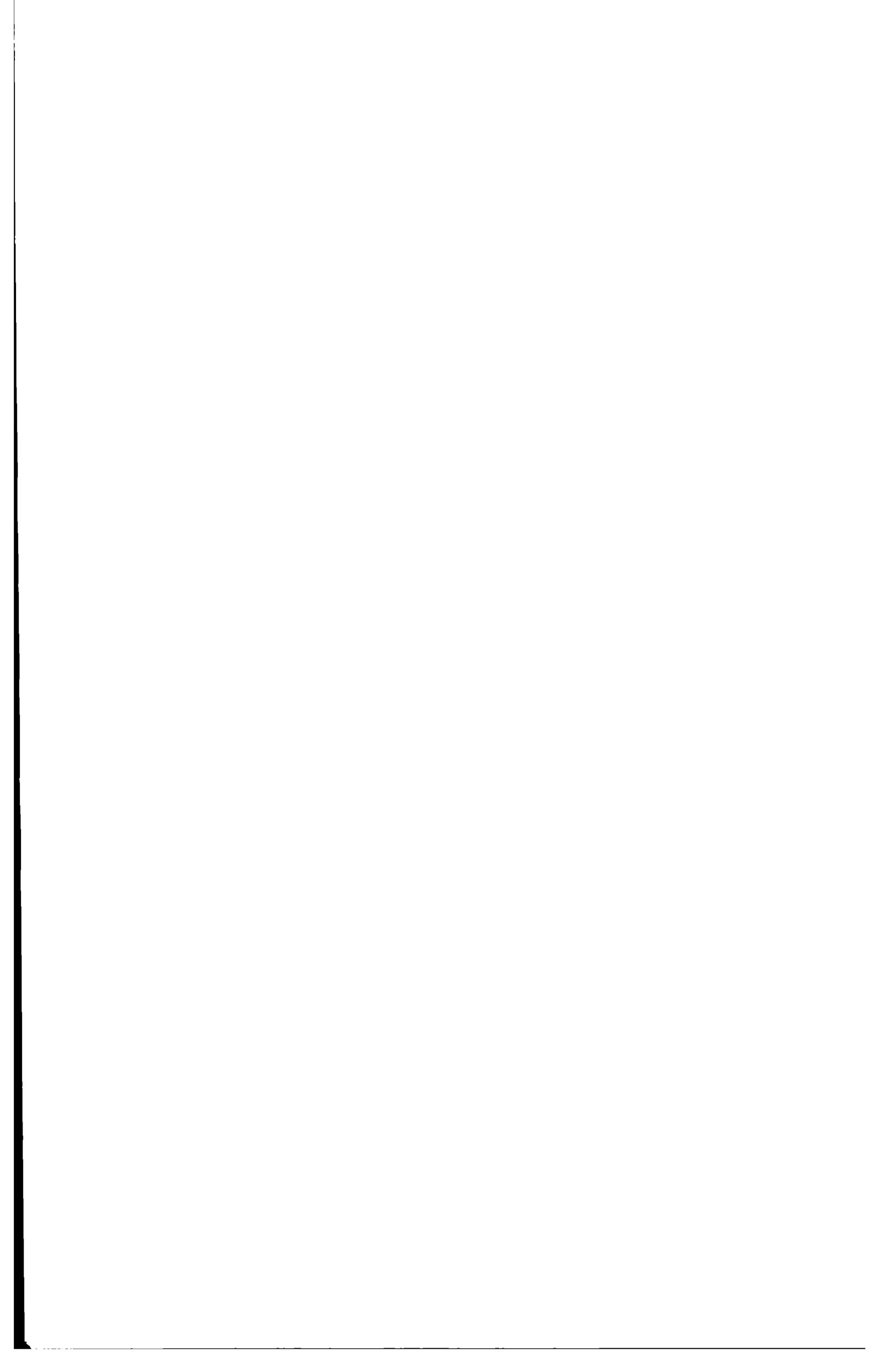
Cuando se ha elevado la cruz lo suficiente para permitir su oscilación, la fuerza P de la película todavía es inferior a las pesas del platillo, y el fiel se corre hacia la izquierda hasta apoyar en el soporte del tambor inferior, al pié de la columna. Después el fiel se va corriendo hacia la derecha por el aumento de P con h . Cuando sobrepasa el cero de la escala, se aumenta la carga, bajando el cursor de la regla con el botón del frente; se regula la variación de altura y de carga, de modo que el fiel se mantenga siempre muy próximo al cero, con desviaciones menores de dos décimas de división. Debe evitarse cuidadosamente las oscilaciones de la cruz, que harían saltar la película antes de alcanzarse el valor máximo de P ; esto se consigue generalmente procediendo con lentitud. Cuando, a pesar de esto, se inician oscilaciones, pueden anularse aumentando alternativamente la carga de la derecha, cuando el fiel se desplaza hacia este lado, y la elevación de la cruz (que equivale a cargar el lado izquierdo) cuando va hacia el otro. Si el fiel, hallándose en cero, se desplaza hacia la derecha al crecer h , es evidencia de que aun no se ha alcanzado el valor máximo de P . En las proximidades de este valor,



los desplazamientos son cada vez menores. (ver fig. 9) Por último cuando se alcanza P máximo, para un nuevo aumento de h el fiel se corre lentamente varias divisiones hacia la izquierda, se detiene un tiempo variable en este punto y por último salta bruscamente hasta el apoyo, cuando se rompe la película de líquido. Se anotan: el peso G_2 en miligramos sobre el platillo, la posición del cursor en la regla A_2 y la temperatura del líquido.

fig 9

Para determinar el peso P' del estribo sin película, se sacan las pesas que corresponden aproximadamente a la tensión superficial del lí-



determinaciones. Se ve que las simplificaciones introducidas a la ecuación completa (4) para obtener la simplificada (6) no son aplicables al caso de alambres de medida de $2r=0,2$ mm, pues el error relativo que se obtiene calculando la tensión superficial con la última ecuación es 1,6 % y con la otra 0,9 %.

El valor de α en la tabla ^{anterior} siguiente se calculó con la ecuación (*):

$$\alpha_{(aire)} = 31,58 - 0,137 t + 0,0001 t^2 \text{ dina/cm.}$$

que corresponde a los valores medios de Richard Crombs, Richard y Carver, Harkins y Browns. Para temperaturas entre 10° C y 30° C esta fórmula es exacta al 0,16 %.

Tabla II.

Tensión superficial del toluol

l = 40,364 mm r = 0,099 mm		Estribo N°1		A = 0,259 mm S = 0,883 mg/mm ³		Temperatura media 16,9 C.	
N°	t °C.	P''		P'		P'' - P'	$\alpha = \frac{P}{2l}$ mg/mm
		G ₂ mg	A ₂ cm	G ₁ mg	A ₁ cm		
1	16,8	3.300	9,05			252,5	3,128
2	16,9	"	9,00			252,3	3,125
3	17,0	"	9,00	3.050	8,35	252,3	3,125
P r o m e d i o							3,126

Valor experimental (ec. (4)):

28,57 dina/cm.

Valor "standard":

28,82 dina/cm.

Tabla II:

El valor de α "standard" para $16,9^\circ$ C se obtuvo por interpolación de los valores de Richard y Carver (**). El valor experimental está afectado de un error por defecto de 0,9 % como en todas las medidas efectuadas con este estribo, que como se ha dicho, no se ajusta por completo a la forma que sirvió de base a la deducción de las fórmulas. En las siguientes medidas se utilizó el estribo N°2.

En la tabla III el valor medio difiere en 0,2 % del dato "standard" para la temperatura de $17,2^\circ$. Acá se usó la fórmula (6) pues para el

(*) Int. Crit. Tables, tomo IV pág. 454.

(**) " " " " " 456.

alambre de medida de 0,1 mm de diámetro los otros términos son despreciables. En la serie de medidas de la tabla IV el valor medio ex-

Tabla III

Tensión superficial de benzol

		Estrizo N°2						
$l = 29,888 \text{ mm}$		$27,0,461 \text{ mm}$						
$r = 0,048 \text{ mm}$		$5,0,8817 \text{ mg/mm}^3$						
		Temperatura media 17,2 C.				$\rho = 979,7 \text{ c/l}^3$		
N°	t°C	P''	P'	P''-P'	$\alpha = \frac{P''-P'}{T}$	exper.		
		G_2 mg	A_2 cm	G_1 mg	A_1 cm	mg	$\frac{\text{mg}}{\text{cm}}$	
1	17,15	3,240	4,65	3,040		184,0	3,085	
2	17,15	"	4,54	"		184,1	3,080	
3	17,2	"	4,81	"		185,0	3,095	
4	17,2	"	4,55	"		184,0	3,078	
5	17,2	"	4,50	"		183,9	3,076	
6	17,2	"	4,53	"		184,0	3,078	
7	17,22	"	4,59	"		184,2	3,081	
8	17,25	"	4,51	"		183,9	3,076	
9	17,25	"	4,51	"		183,9	3,076	
10	17,25	"	4,48	"	9,11	183,8	3,075	
Promedios :						184,08	3,080	2,977

Valor medio experimental (ec. (4)) : 29,19 dina/cm

Valor "standard" : 29,25 dina/cm

Tabla IV

Tensión superficial del benzol

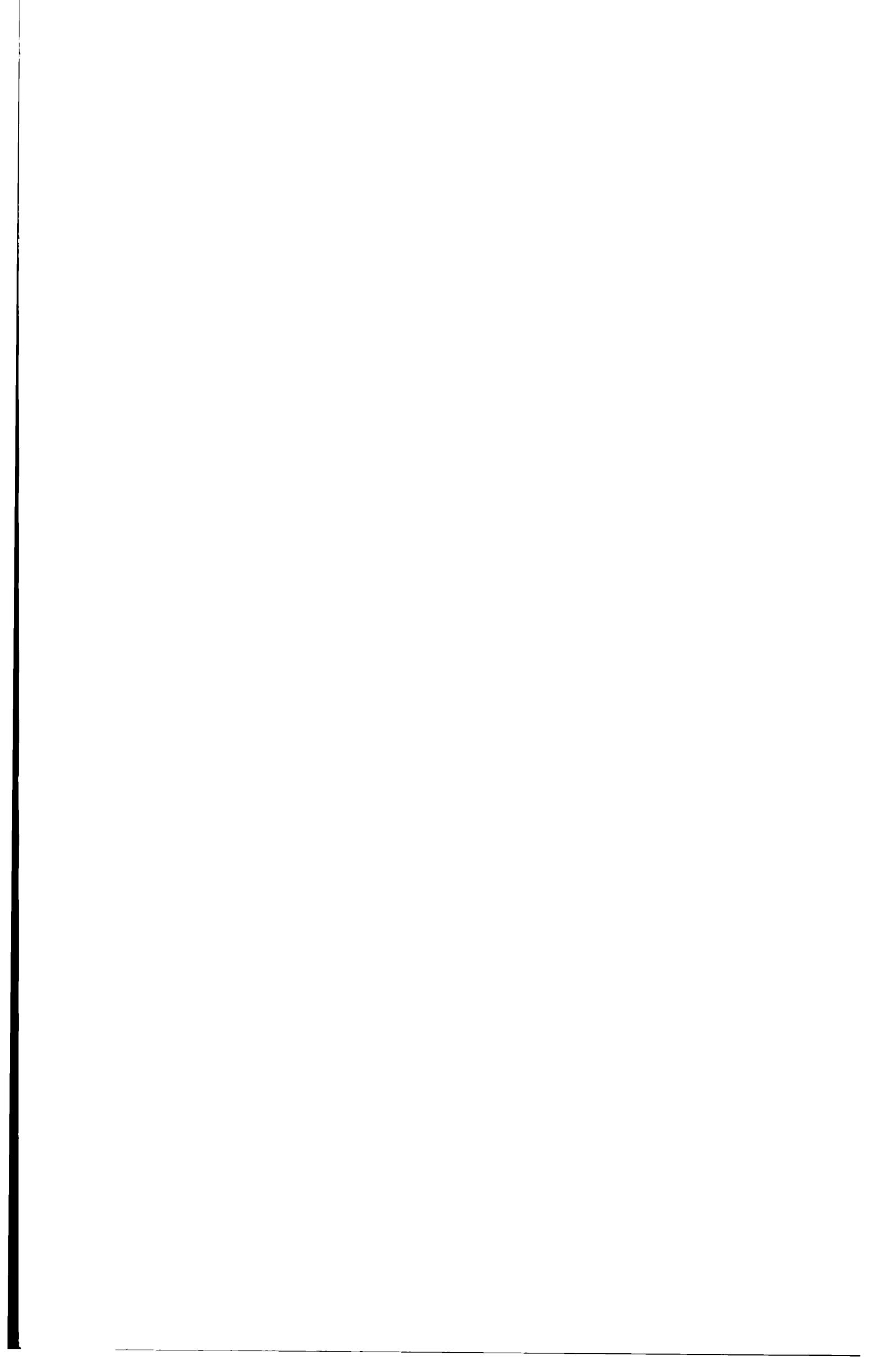
		Estrizo N° 2					
$l = 29,888 \text{ mm}$		$27,0,461 \text{ mm}$					
$r = 0,048 \text{ mm}$		$5,0,882 \text{ mg/mm}^3$					
		Temperatura media 15,3 C.					
N°	t°C	P''	P'	P''-P'	$\alpha = \frac{P''-P'}{T}$		
		G_2 mg	A_2 cm	G_1 mg	A_1 cm	mg	$\frac{\text{mg}}{\text{cm}}$
1	15,35	3,170	10,88			186,0	3,112
2	15,35	"	10,70			185,4	3,102
3	15,35	"	10,78			185,7	3,107
4	15,35	"	10,78			186,6	3,105
5	15,35	"	10,72			185,5	3,103
6	15,33	"	10,74			185,5	3,103
7	15,31	"	10,80	3,000	6,30	185,7	3,107
Promedios :						185,6	3,106

Valor experimental (ec. (5)) : 29,48 dina/cm

Valor "standard" : 29,51 dina/cm

perimental de la tensión superficial del benceno a 15,3°C difiere solamente en 0,1 % del valor standard; es decir dentro del error experimental de este dato.

El error probable experimental del promedio (concordancia entre los valores) es inferior al 0,1 % en ambas series de medidas.

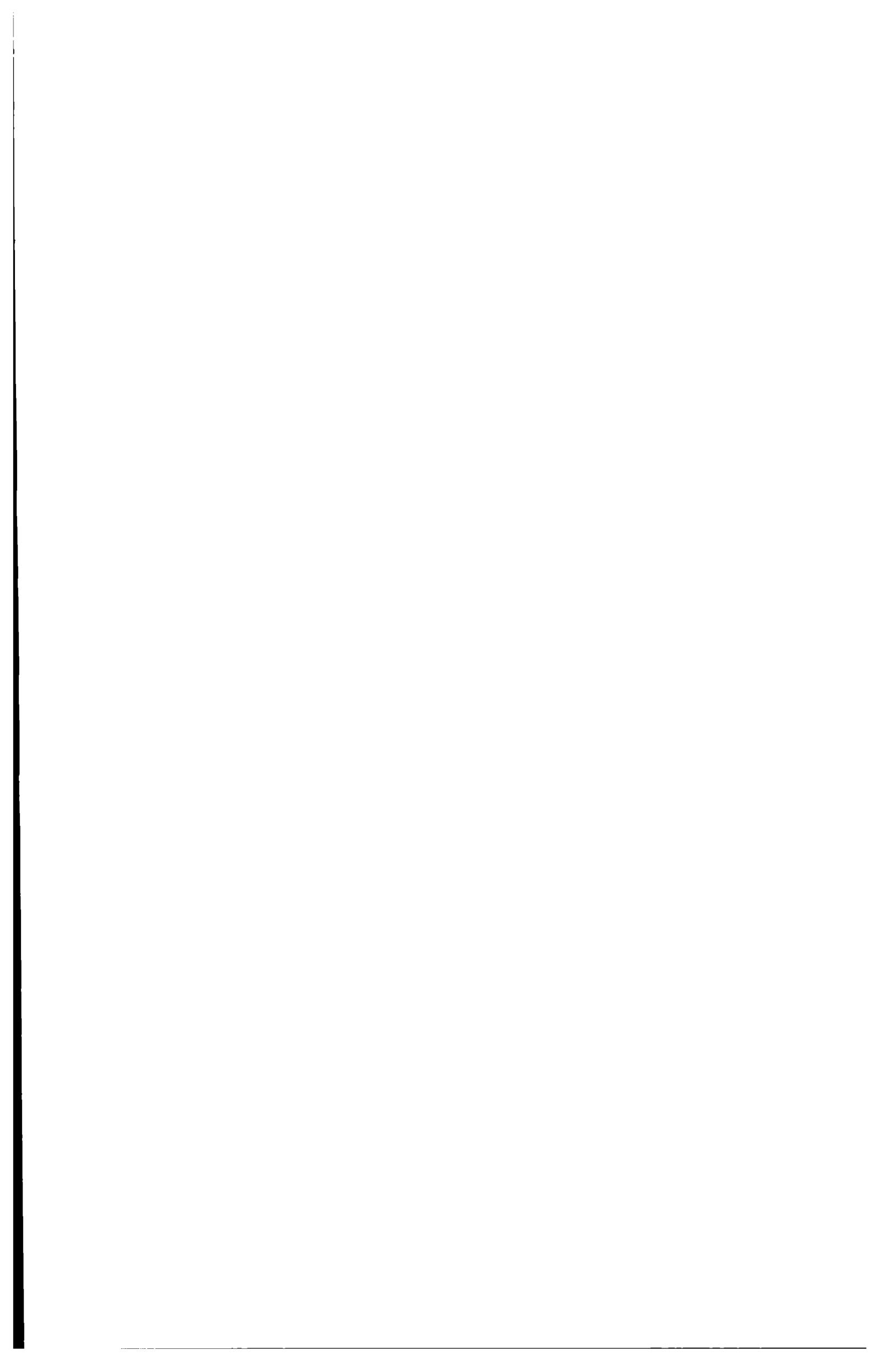


Comprobación experimental de la dependencia de la fuerza que ejerce una película de líquido, con la altura, sobre la superficie plana.

El dispositivo que utilizamos en las experiencias anteriores permite con facilidad estudiar la dependencia de P con h y someter a control experimental las fórmulas propuestas y los métodos de ruptura con diversos cuerpos de arranque. En un ensayo previo, que requiere un trabajo experimental más minucioso, hemos comparado la curva experimental $P = f(h)$ obtenida utilizando el estribo N°2 con la representación gráfica de las ecuaciones de Lenard, para el benceno (tabla V y fig.10) Procedemos así: Regulamos la altura del estribo de forma que cuando la cruz esté en libertad y equilibrada, el alambre de medida se mantenga un poco debajo de la superficie del líquido. Luego se eleva el estribo, girando la tuerca un cuarto de vuelta cada vez, que equivale a 0.11 mm. Después de cada elevación de la cruz se equilibra la balanza, y se efectúa la lectura correspondiente. Cuando el cursor llega al final de su recorrido en la regla, se agregan 30 ó 40 miligramos en el platillo y se corre aquel hacia atrás, hasta restablecer el equilibrio y así de seguida.

En este procedimiento hay dificultad en establecer el valor absoluto de la altura, porque no está bien definido el momento cuando el alambre trasciende la superficie. En nuestra experiencia hemos comenzado a contar los cuartos de vuelta a partir de una posición arbitraria sobre la superficie, y luego deduciendo los valores absolutos de h , teniendo en cuenta que el valor máximo de L se produce a una altura muy aproximadamente igual a α . Podría también determinarse esta altura con un comparador u otro método óptico.

En la tabla (VI A y B) se dan los valores de dos series de me



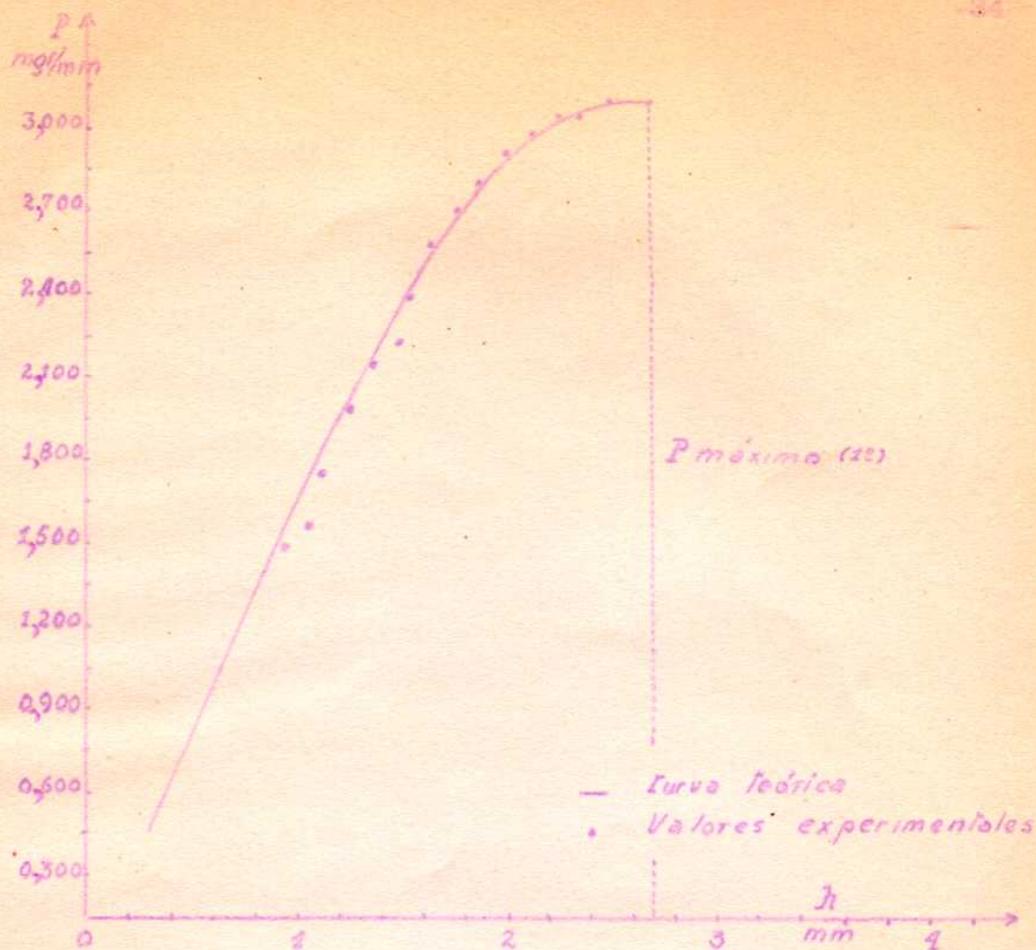


fig. 10

El segundo máximo de la fuerza

En los métodos del estribo, anillo y similares, un punto no bien aclarado hasta ahora es la observación del segundo máximo de P que predice la teoría, y la posibilidad de medirlo. Este es un punto de interés porque la medida puede dar directamente valores correctos de la tensión superficial, para cuerpos de arranque apropiados en que el peso del líquido que forma la película es despreciable.

Lenard (*) establece que sólo el primer máximo es susceptible de medirlo con exactitud, pues el estribo puede mantenerse en esta posición durante mucho tiempo, si se evitan trepidaciones. Cuando la tensión de la balanza de elástico excede en $0,1 \text{ mg}$ la fuerza del 1.º máximo, el estribo salta hacia arriba, se mantiene poco tiempo en reposo en el 2.º máximo y luego se rompe la película débil.

En este 2.º máximo - según el mismo autor - no existe equilibrio sino

(*) Lenard - Loc. cit. pág. 391. - pág. 403

un lento deslizamiento de líquido por los alambres del marco, hasta que la película se ha hecho tan delgada que se rompe. Esta corriente de líquido agrega fuerzas tangenciales, y por lo tanto no puede aplicarse al cálculo de la tensión superficial, que exige equilibrio estático. Sin embargo la observación del 2º máximo es de interés por que indica un buen mojado del estribo, como se ha supuesto en el cálculo. Si falla el mojado por insuficiente limpieza del estribo u otra causa, la película se rompe antes de alcanzarse el 1º máximo y por consiguiente no se forma el segundo.

Moser (*) observa el 2º máximo solamente con estribos de 1 cm, que no son utilizables para la medida de la tensión superficial " Con estribos más largos generalmente se pasa demasiado rápido, pero con alguna práctica se puede comprobar con bastante seguridad que el envío de la aguja indicadora del cero hacia arriba no se produce con tal rapidez como cuando el mojado es incompleto".

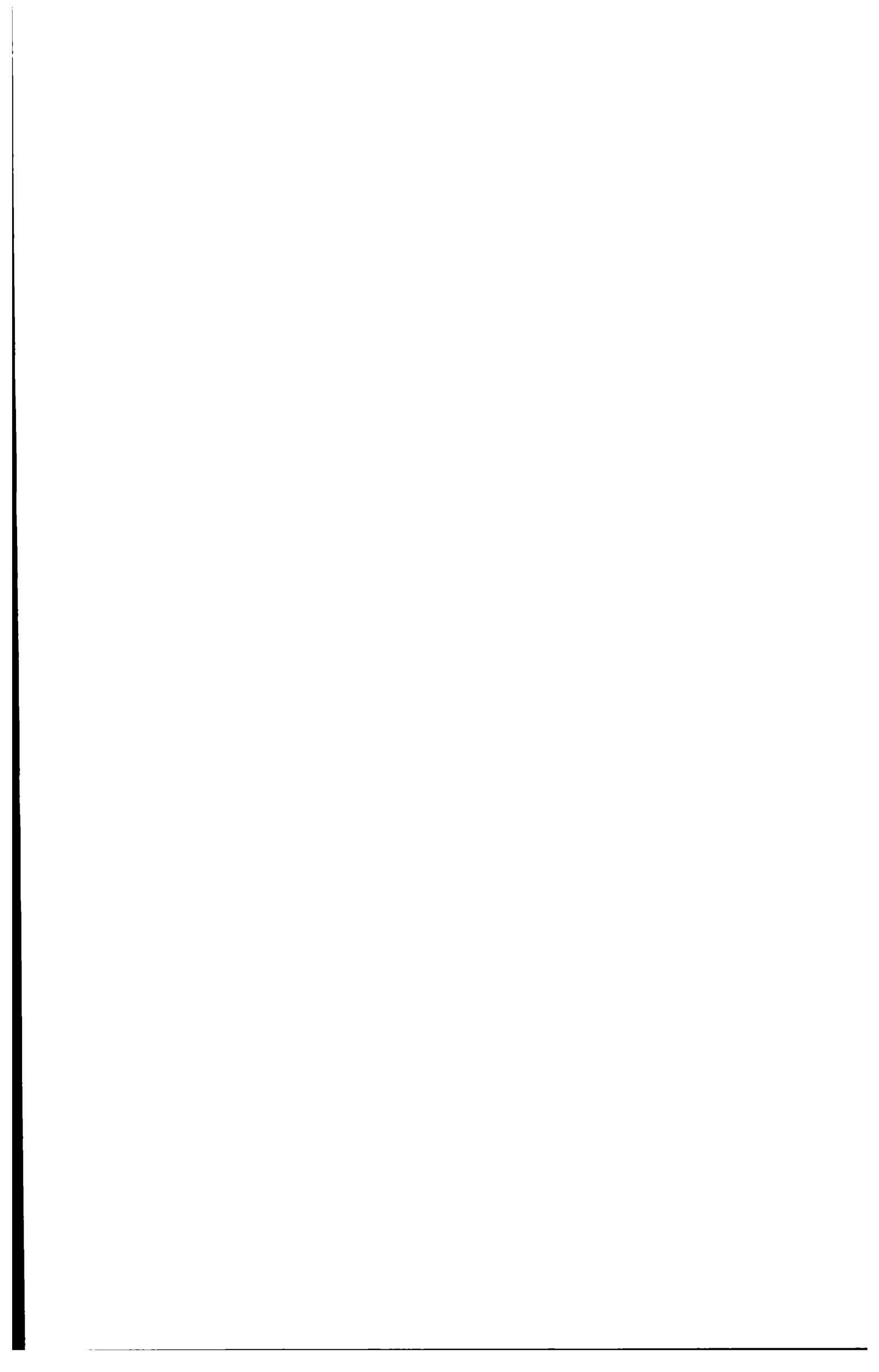
H. Lemond (***) en sus mediciones con lámina de acero, nunca pudo comprobar el 2º máximo y atribuye las observaciones de Lenard, a influencias del alambre horizontal del marco.

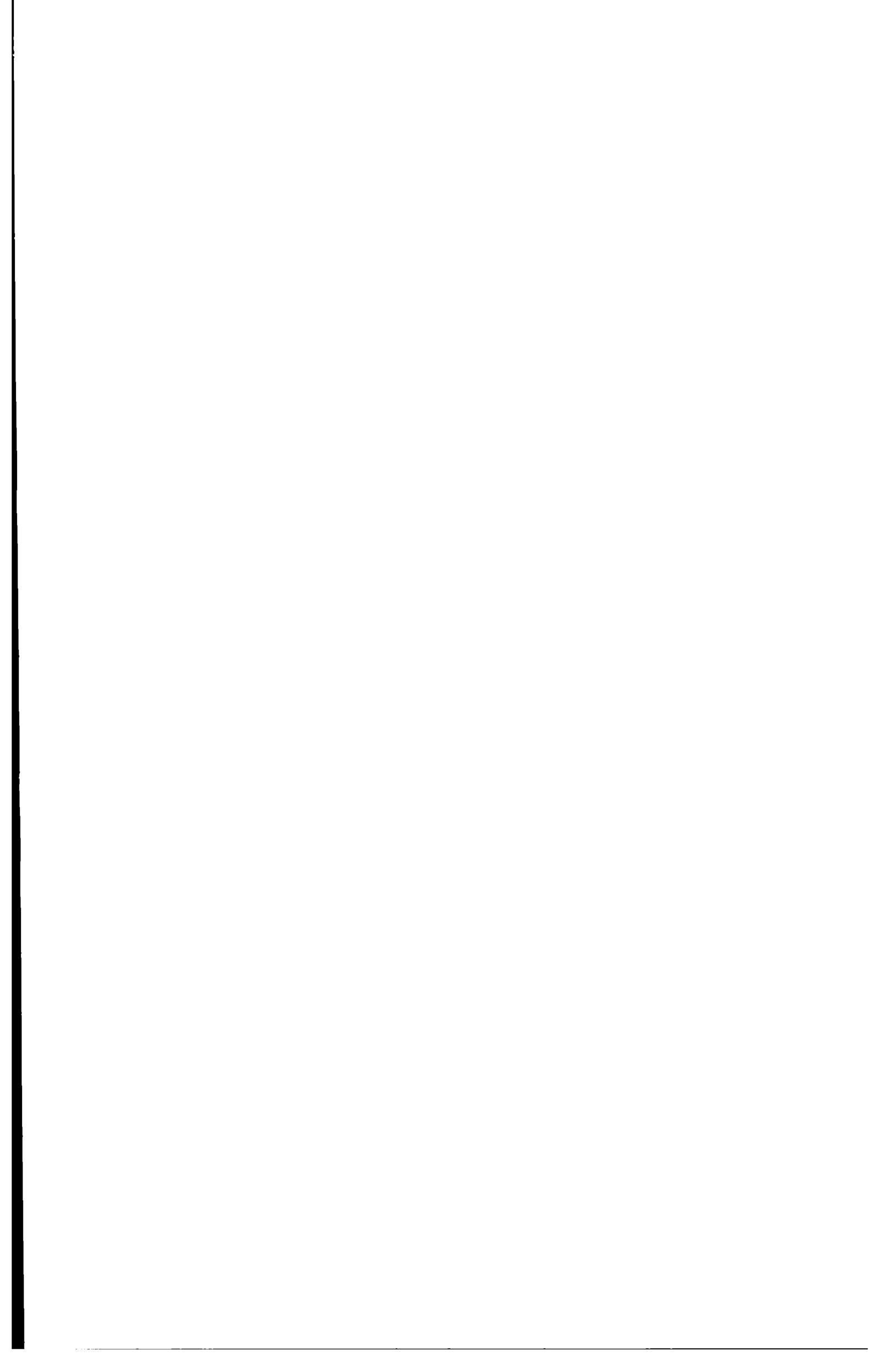
Dorsey (***) ha estudiado las características de las distintas balanzas usadas en estos métodos, de las cuales depende la posibilidad de observar y medir el 2º máximo de P . Cuando el cuerpo de arranque se halla a una cierta altura, y la fuerza ejercida por la balanza es igual a la del líquido, el equilibrio será estable si un pequeño aumento en la elevación del cuerpo, sin modificar la distancia relativa del recipiente a la balanza, produce un aflojamiento tal de ésta que la acción del líquido la sobrepase. En el caso inverso el equilibrio será inestable. Antes de alcanzarse el 1º máximo el equilibrio es siempre estable, porque a un pequeño aumento de la altura corresponde un aumento considerable de P . Por encima del 1º máximo el equilibrio depende de las características de la balanza. En el caso de las balanzas de elástico (duras) cuando se alcanza el

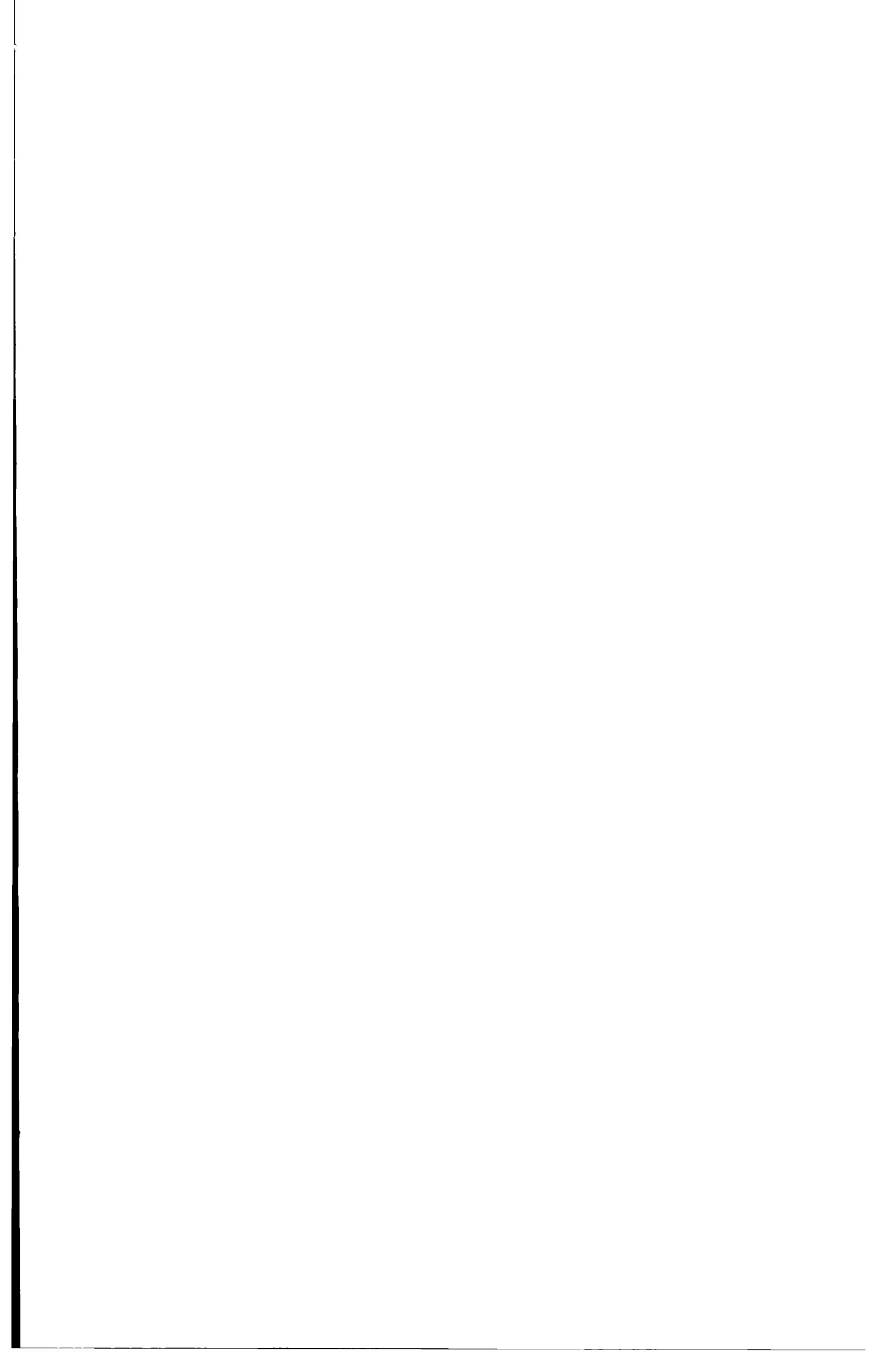
(*) Moser Loc. cit. pág. 993.

(**) H. Lemond. Loc. cit. pág. 505.

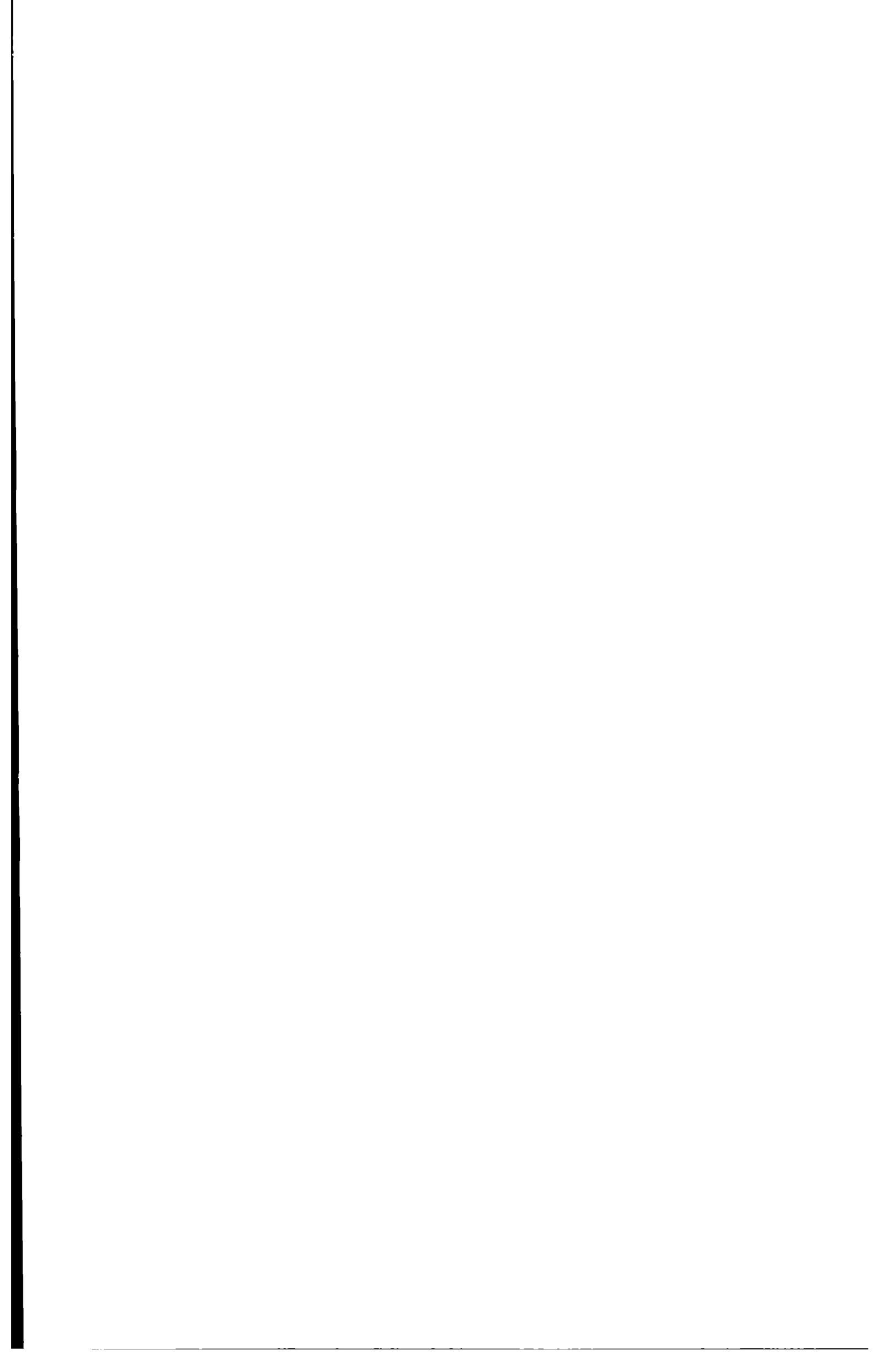
(***) Dorsey. Loc. cit. pág. 56

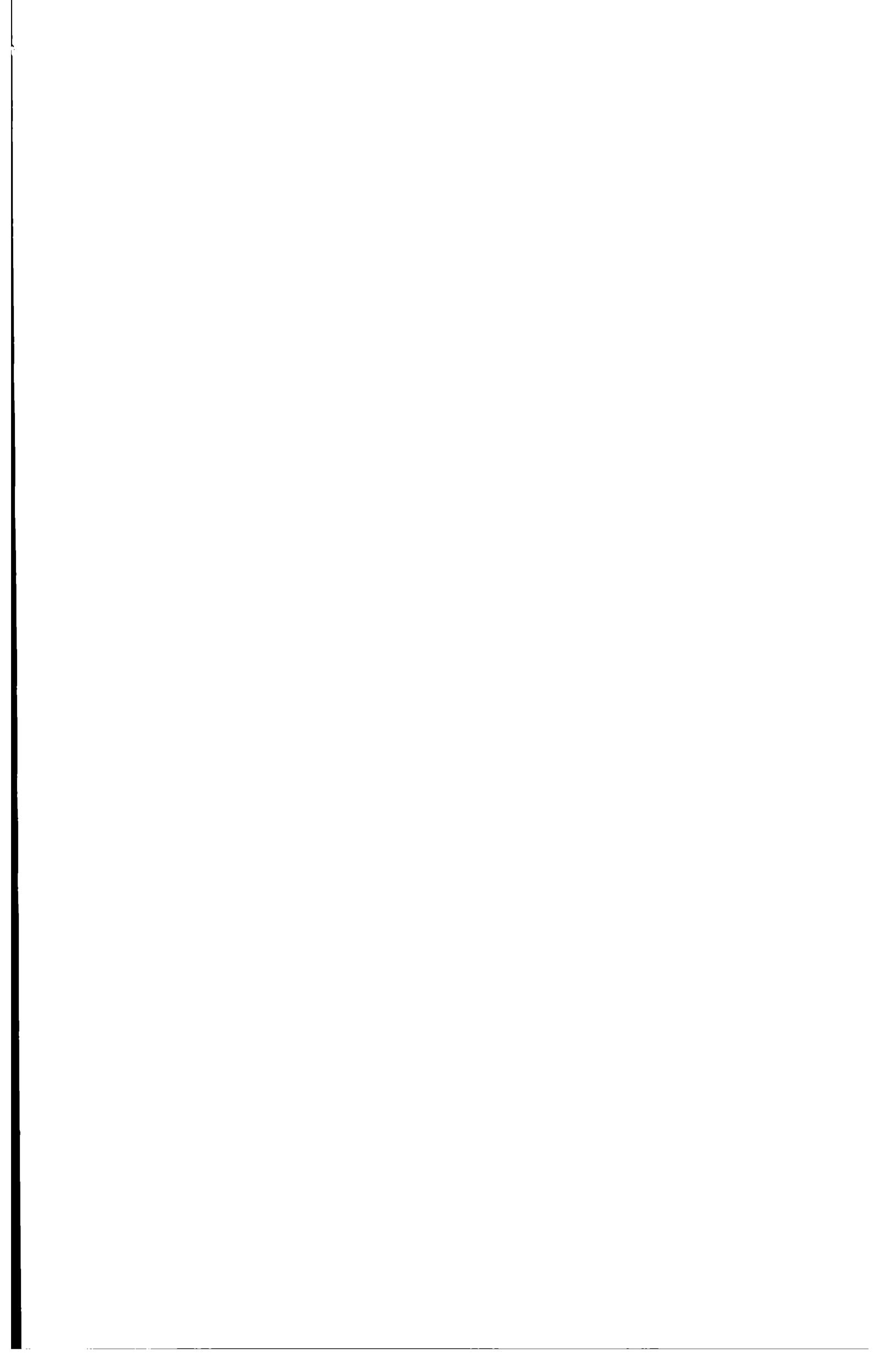






•





BIBLIOGRAFIA

- (1) - H. Moser.- Ann. d. Phys. 82 - 5 - p. 993, (1927).
- (2) - Valentiner y Hohls.- Zeit. f. Phys. 108, p.101, (1937).
- (3) - Freundlich y Schnell.- Z. Ph. Chem. 133, p. 151, (1922).
- (4) - Freundlich y Sletman.- ibid, 129, p. 306. (1927)
- (5) - Schnell.- ibid, 127, p. 121, (1927).
- (6) - Richards y Coombs.- J. Am. Chem. Soc. 37, II, p. 1656, (1915)
- (7) - Richards y Carver.- ibid, 43, I, p. 827, (1921).
- (8) - Internat. Crit. Tab. 4, p. 446 , (1928).
- (9) - Harkins y Brown.- J. Am. Chem. Soc., 41, p. 499, (1919).
- (9 bis) - Lemonde. Journ. Phys. et Rad., 9, p. 505, (1938).
- (10) - du Nouy.- J. Gen. Physiol. 1, p. 521, (1919).
- (11) - Harkins y Jordan.- J. Am. Chem. Soc. 52, p. 1751, (1930).
- (12) - Freud y Freud.- ibid., 52, p. 177, (1930).
- (13) - Lenard, Dallwitz, Wegener y Zachman.- An.d. Phys. 74, 15, p. 38;
(1924)
- (14) - Dorsey.- Bull. Nat. Res. Council. 69, p. 56, (1929).
- (15) - Schwenker.- An. d. Phys. 11, s. 5, p. 525, (1931).
- (16) - C. Maxwell.- "Capillary Action". Encic. Brit. 5, (1874).
- (17) - Isnardi.- Revista del C. E. I., p. 24, (1929).



Rosario