

Tesis de Posgrado

Variación de la tensión supertificial con la temperatura.

Rial, Oscar

1942

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:

Rial, Oscar. (1942). Variación de la tensión supertificial con la temperatura.. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0317_Rial.pdf

Cita tipo Chicago:

Rial, Oscar. "Variación de la tensión supertificial con la temperatura.". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1942.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0317_Rial.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Universidad Nacional de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas Físicas y Naturales

VARIACIÓN DE LA TENSION SUPERFICIAL CON LA TEMPERATURA

Oscar Rial

Raúl E. Trucco

Tesis presentada para optar al grado de Doctor en Química

Director de Tesis
Dr. Teófilo Isnardi

Instituto de Física

1 9 4 2

Tesis : 317

A nuestro Profesor Dr. Teófilo Izardi
quien nos ha dirigido en este trabajo, a los
ingenieros Ernesto E. Galloni y César J. C.
García de cuyos contagiosos entusiasmos somos
deudores, y al Dr. Juan T. D'Alessio quien
permanentemente nos ha ayudado, so debe la
realización de lo que sigue. Por su valiosa
y amable colaboración nos sentimos agradecida-
mente reconocidos.

DESARROLLO

Página

I. INTRODUCCIÓN

§ 1. Objetivo propuesto.....	1
§ 2. Plan de trabajo.....	3

II. DESARROLLO TEÓRICO

§ 3. La ecuación ideal.....	8
§ 4. El primer máximo.....	10
§ 5. La función G.....	11
§ 6. Influencia del marco	16
§ 7. Ecuaciones finales de Lenard	19
§ 8. Deformación de la película en los extremos	20
§ 9. Cálculo de errores	22
§ 10. Ecuaciones propuestas	25
§ 11. Comparación entre ambas	28
§ 12. El segundo máximo	30
§ 13. Conclusiones	32

III. TRABAJO PRÁCTICO

§ 14. Control de la balanza	34
§ 15. Ejecución de los estribos y su suspensión	35
§ 16. Dispositivo de encierro.....	37
§ 17. Purificación y conservación del agua.....	40
§ 18. Limpieza del material	44
§ 19. Termostatación	45
§ 20. Conclusiones	48

IV. MEDICIONES

§ 21. Dimensionamiento del estribo	49
§ 22. Determinaciones en función de la temperatura.....	50

	Página
§ 23. El segundo máximo	55
§ 24. Conclusiones	56
V. <u>RECAPITULACIÓN GENERAL</u>	57
VI. <u>BIBLIOGRAFÍA</u>	59

.....oo0oo.....

VARIACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL CON LA TEMPERATURA

I. INTRODUCCIÓN

§ 1. Objetivo propuesto. La investigación sistemática de las particularidades de la tensión superficial en los líquidos, tiene en el problema de la contaminación de los mismos, no sólo durante el proceso de su purificación sino también en el lapso no siempre breve de las mediciones, uno de sus escollos más decisivos. Superar tal contingencia implica la posibilidad de un aprovechamiento integral y cómodo de ciertos dispositivos de medida que, como los de ruptura, han llevado la precisión obtenible a un grado óptimo.

En nuestro caso, una interesante modificación del método del estribo de Leonard y toda su escuela ⁽¹⁾, realizada por el Dr. D'Alessio⁽²⁾ en el Instituto de Física de la Facultad de Ciencias Exactas, nos proporcionó el punto de partida inicial mediante la posesión de un dispositivo de ensayo prolijamente estudiado.

Como se sabe, la ventaja decisiva del mismo radica en el hecho de haberse logrado la elevación gradual y suave de la película formada en el cuerpo descolante, mediante la ascensión de la cruz de una balanza a cadena que proporciona carga continua. De tal manera se evita con facilidad todo sobresalto, utilizando al mismo tiempo la alta precisión usual de las balanzas analíticas, lo que proporciona una exactitud difícilmente lograble por otros medios.

Procuramos completarlo, ideando prolongar en todo lo posible el tiempo de incontaminación de la carga líquida, en forma tal que no solamente se abreviaran las fastidiosas operaciones de limpieza que su precisión exige, sino también que resultara posible experimentar en temas para los cuales la permanencia incontaminada en el aparato del líquido de medida, durante cierto tiempo, es imprescindible.

Así sucede por ejemplo, en la investigación de los curiosos fenómenos de envejecimiento para ciertas soluciones ⁽³⁾ que, como las de sulfón derivados parafínicos, estudiadas entre otros por Brown y Lottermoser, van disminuyendo gradualmente su tensión superficial, alcanzando un mínimo estable, a veces, recién después de algunos días.

Los mismo puede decirse de las determinaciones en función de la concentración (4)(5)(6), en que tal posibilidad permite "in situs" la obtención de las diluciones correspondientes, completando o no su estudio con la variación térmica efectuada sin necesidad de recargar cada vez.

Tanto para verificar las conveniencias de la reforma proyectada, como para controlar la eficiencia experimental en un tipo de mediciones que, como las de ruptura, requieren, cuando se ha llegado a la máxima precisión alcanzable, una habilidad de operación considerable, decidimos proponernos concretamente el estudio de la variación de la tensión superficial del agua respecto del aire, con la temperatura.

Según previmos, tal empresa nos condujo al estudio de un sinnúmero de detalles conexos, tanto prácticos como teóricos, de importancia variable, pero de cuya resolución satisfactoria depende en último análisis el empleo sistemático e integral del dispositivo citado, en cualquiera de sus múltiples aplicaciones posibles.

Esta tesis deviene así, en un intento de estudio experimental y teórico de las posibilidades del método del estribo de Lenard, en la modificación D'Alessio, realizado en particular con agua a temperatura variable; y cuyo plan general, conjuntamente con las soluciones e inconvenientes habidos, se reseña en párrafo aparte.

El motivo de la utilización del agua, preferentemente a otro líquido, para verificar la experiencia, obedece a las siguientes razones de mejor contraste:

En primer lugar, la tensión superficial del agua respecto del aire es dos o tres veces mayor que la de los restantes líquidos comunes (7)(8). Por lo tanto, en el delicado proceso de su aislamiento como especie química, de conservación en recipientes especiales, y de su permanencia en el aparato de medida, la impurificación aún con trazas de suciedad, en particular grasa, se detecta fácilmente por un marcado descenso de su tensión superficial; constituyendo ésta una excelente prueba de la eficacia o no del proceso. Así, por ejemplo⁽³⁾, soluciones de jabón de menos de 0,04 % disminuyen la tensión superficial del agua a unas 22 dinas/cm, siendo su valor correcto de unas 73 dinas/cm en contacto con aire.

En segundo lugar, el agua es una de las pocas sustancias para las cuales se han determinado con precisión sus coeficientes térmicos, habiendo grande concordancia en resultados obtenidos por los más diversos operadores; todo lo cual permite una comparación directa de los resultados y su control etapa por etapa.

Como experiencia personal recogida a través de las observaciones que siguen, creemos haber comprobado alguna ventaja en las modificaciones introducidas. Así por ejemplo, en una experiencia clásica (9) al respecto, de la cual haremos frecuente referencia, Moser utilizando balanza de torsión, lo cual acelera las medidas, renovaba la carga de agua cada seis horas como máximo. En iguales condiciones de precisión, aunque no de exactitud, por detalles constructivos, hemos podido verificar la incontaminación del líquido durante un lapso de veinte días.

Si no se presentan dificultades adicionales inesperadas, se podrá a breve plazo investigar sistemática y cómodamente, las propiedades superficiales de otros líquidos que el agua, las cuales al presente se hallan lejos de serlo con la máxima precisión deseable, debido al uso de técnicas de medida sólo aconsejables por su aparente sencillez.

§ 2. Plan de trabajo. Expuestas con mayor detalle más adelante, según las indicaciones del índice, las diferentes cuestiones consideradas y los motivos determinantes a nuestro juicio de su estudio, son:

I) Teoría. Destinada principalmente a una reconsideración íntegra de las posibilidades experimentales del estribo de Lenard, conjuntamente con el análisis de las correcciones a emplear, hemos expuesto, con cierta amplitud, la teoría clásica completa del mismo. Modificando convenientemente la forma expositiva, tratando con mayor detalle algunos aspectos del cálculo y completando en lo necesario el texto original de Lenard, a veces algo escueto, creemos que puede evidenciarse la limpieza teórica del método.

Esta recopilación integral, al permitir una ojeada de conjunto a toda la teoría, permite desvanecer cualquier duda errónea esbozada al respecto (10).

Concordante con la tarea anterior, se incluye un estudio sistemático del cálculo de errores en el mismo, en forma tal de poder decidir "a priori" las

cotas superiores de aproximación, permisibles en las distintas magnitudes intervinientes.

En apariencia simple, se halla esta cuestión lo suficientemente erizada de dificultades conceptuales - ver p.ej.: (11)(12)(13) - como para justificar alguna mayor atención de la que se le dispensa habitualmente en los trabajos científicos. A ello se añade el hecho de que la falta de una designación unívoca y universal para las distintas expresiones con que pueden designarse los errores - como ser: absoluto, probable, cuadrático, relativo, etc. - impide precisar, a menos que se realicen los fatigosos cálculos correspondientes, lo cual no es siempre posible, cuál es el tipo de error asignado por el experimentador.

Por tal motivo se ha verificado la deducción explícita de las expresiones generales utilizadas, de manera que puedan servir por simple reemplazo de valores, para otro cuerpo descolante de diferente dimensionamiento que el empleado por nosotros. En todos los casos hemos procurado operar críticamente, con tal base, en las distintas fases del trabajo.

Además, se realiza un análisis diferente del habitual respecto a las fórmulas finales obtenibles. Se logran por este camino ecuaciones algo más simples, y algunas más precisas, que las utilizadas comunmente; y las cuales creemos pueden tener aplicación amplia en el caso de experimentaciones en que se desee un alto grado de exactitud. Desde luego, estas nuevas derivaciones se cotejan paso por paso con las ecuaciones clásicas de Lenard, a fin de mostrar sus recíprocas diferencias, aplicándolas a un caso ideal similar al propuesto en este trabajo.

A continuación se trata, con la base de un conocido trabajo de Dorsey (14), las cuestiones relativas al segundo máximo de fuerza ejercida por la película, previsto teóricamente, pero cuya existencia sólo ha podido comprobarse recientemente en las experiencias ya citadas del Dr. D'Alessio.

En el capítulo de mediciones quedan consignadas las numerosas observaciones obtenidas de este máximo cuyo estudio se halla radicado por ahora en el terreno experimental. Una reseña final, extracta las conclusiones más importantes derivables del capítulo.

II) Práctica. Como queda expresado más arriba, una de las preocupaciones experimentales más inmediatas fué la modificación del dispositivo de encierro del líquido - ver párrafo 16 - el cual se coloca luego dentro del termóstato correspondiente. Pero, concomitantemente con esta tarea prevista, hubo de abocarse al estudio repetido⁽²⁾ de las condiciones de estabilidad de la balanza, del calibrado de su cadena, de la construcción de nuevos estribos y demás detalles inherentes.

En efecto, al iniciar nuestro trabajo tanto la balanza como el mejor de sus estribos no respondieron a las condiciones de exactitud deseadas, de manera que el imprevisto problema de subsanar estos delicados inconvenientes insumió más tiempo de lo esperado.

Afortunadamente pudimos resolver a satisfacción los anteriores objetivos, excepto la fabricación de un estribo impecable como era el inutilizado. A pesar del empeñoso esfuerzo del Sr. De Bonis, autor del anterior, no fué posible obtener una pieza que cumpliera todos los requisitos necesarios⁽²⁾, pese a haberse ensayado otro sistema diferente de soldadura.

Creemos sin embargo que la experiencia recogida al respecto es lo suficientemente alentadora como para preveer a breve plazo la posibilidad de una fabricación sin trabas de este indispensable y delicado complemento.

Además hemos procurado resolver con éxito variable los distintos problemas que presenta una buena termostatización. La carencia de elementos necesarios ha postergado transitoriamente el logro satisfactorio de una correcta resolución, que esperamos podrá obtenerse con facilidad ya que sólo se requiere asegurar el 0°1 C.

Nos propusimos también pero no pudimos llevar a cabo, contrastar la balanza y los termómetros con piezas calibradas. Este sería el último detalle necesario para asegurar el máximo de exactitud obtenible con el aparato citado, pero en nuestro caso hubiera sido inoperante por faltarnos la pieza apropiada de arranque.

Sin embargo, la suposición que, pese a las condiciones de trabajo, la forma de la curva de tensión superficial respecto a la temperatura se manten-

dría invariable por la constancia relativa a las diversas alteraciones, parece debidamente comprobada a la luz de las medidas hechas. Por otra parte, los errores accidentales, que son los únicos que interesa considerar cuando los sistemáticos son como éstos de fácil eliminación, demuestran el alto grado de precisión alcanzable y por lo tanto las ventajas de método empleado.

Por último nos dedicamos a la obtención de agua al estado de suma pureza, mediante las precauciones indicadas oportunamente. La técnica nada simple y extremadamente engorrosa de aislar especies químicas, tanto más cuando, como el agua, alteran substancialmente su tensión superficial con las más ligeras trazas de suciedad, parece satisfactoriamente resuelto.

Ello abre la posibilidad del estudio sistemático de las soluciones, las cuales parecieran presentar en ciertos casos⁽⁴⁾ anomalías curiosas; y en otros, apartamientos⁽¹⁵⁾ de la ecuación deducida termodinámicamente por Gibbs para los fenómenos de adsorción.

En un resumen final, hemos procurado extraer la experiencia recogida en la resolución práctica de dichas dificultades experimentales, de manera que puedan servir de punto de partida para su mejoramiento ulterior.

III) Mediciones. Las mediciones realizadas con el aparato crítico esbozado arriba, van en capítulo aparte a fin de considerarlas independientemente. Como base comparativa respecto a las variaciones con la temperatura, se ha adoptado el citado⁽⁹⁾ trabajo de Moser. Realizado con el método del estribo de Lenard, a cuya escuela en Heidelberg pertenece, este notable trabajo abarca un rango completo desde 0° hasta 100°C, medido con una precisión pocas veces alcanzada y cuyos resultados se incorporan usualmente a las mejores compilaciones respectivas, como la efectuada por Dorsey por encargo de la American Chemical Society⁽¹⁶⁾.

La similitud de la técnica utilizada y la amplitud grande de su registro térmico, nos decidieron al empleo del mismo, preferiblemente al uso de datos que, como los de las Tablas Internacionales, recopilados por Young

y Harkins provienen de diferentes experimentadores con técnicas variadas, siendo de una exactitud no superior a los de aquél.

Finalmente, se incluyen las observaciones realizadas del segundo máximo, seguidas de una reseña última de las sugerencias experimentales más importantes recogidas en el transcurso de las mediciones.

IV y V) Recapitulación general y Bibliografía. Hemos creído útil a objeto de facilitar el desglosamiento de las diversas cuestiones consideradas en todo este trabajo, hacer una recapitulación general que sintetice los puntos principales averiguados, sin perjuicio de la consideración más detallada que figura en los lugares correspondientes.

La lista bibliográfica adjunta, facilita las necesarias referencias del texto.

.....ooOoo.....

II. DESARROLLO TEÓRICO

§ 3 La ecuación ideal: (1) (2). La fig. 1 muestra en tamaño natural un estribo de dimensiones comunes despegándose de la superficie del líquido:

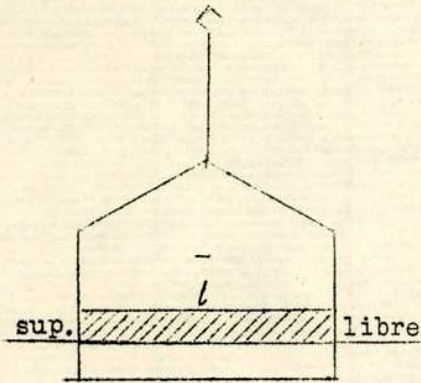


fig. 1

La película limitada por el marco y suspendida a lo largo del alambre de medición l , ejerce en toda su longitud una fuerza hacia abajo, P , medida a través del vástago superior con una balanza; y de cuyo valor queremos deducir la tensión superficial correspondiente. Desde luego, la ecuación simple: $\alpha = \frac{P}{2l}$ válida para un alambre de medición infinitamente delgado, es errónea aplicada a calibres reales, aunque pequeños, no despreciables. Busquemos por ello la ecuación completa del fenómeno; sea la siguiente sección normal

del alambre en una posición cualquiera, a todo lo largo del cual podemos asegurar (1) (2) (3) (9) etc., un mojado completo:

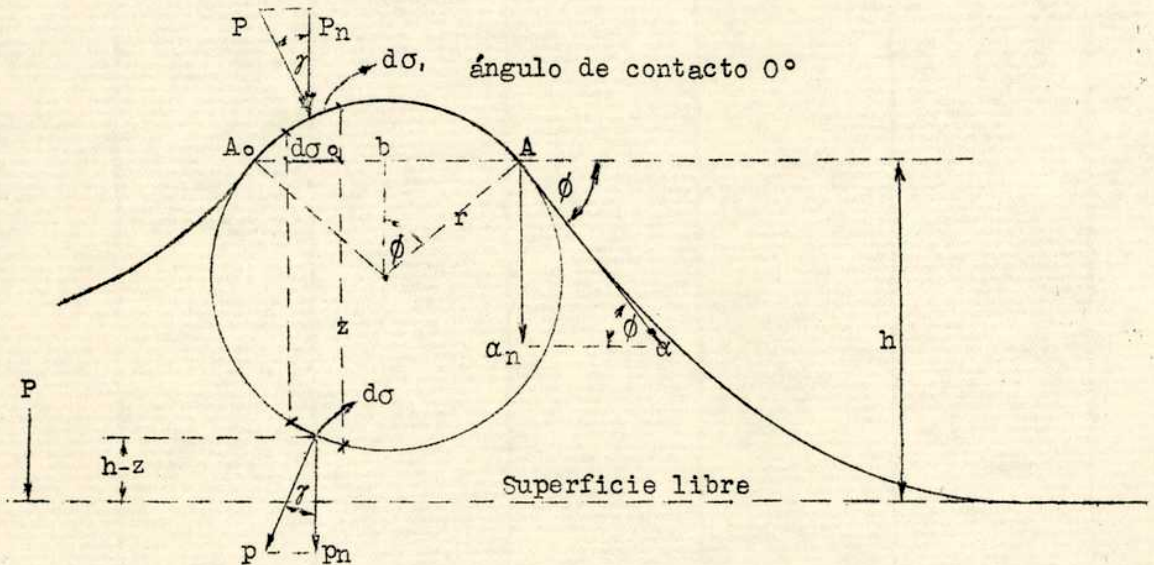


fig. 2

Llamamos: ϕ , el ángulo variable que va formando la película con el horizonte en el alambre; h , la altura de la misma, variable con la elevación del estribo pero no coincidentemente; α , la tensión superficial actuante a lo largo de las generatrices A y A_0 ; α_n su componente normal; P , la presión atmosférica actuante en cada elemento superficial emergente $d\sigma$; P_n su componente normal; p la diferencia

entre la presión atmosférica ejercida en la superficie libre del líquido y la presión hidrostática, ejercida en cada elemento de superficie $d\sigma$ sumergido del alambre y cuya ordenada es z ; p_n su componente normal. Las demás indicaciones no requieren mayor explicación.

Estas son todas las fuerzas intervinientes, y se trata ahora de hallar la suma de sus proyecciones normales al plano $A A_0$, lo cual nos dará el peso a equilibrar con la balanza para cada elemento longitudinal del alambre.

La tensión superficial, hacia abajo:

$$2 \alpha_n = 2 \alpha \text{ sen } \phi \text{ (dos superficies libres)} \quad (1)$$

La presión atmosférica actuante en la porción emergente hacia abajo:

$$F_1 = \int_{A_0}^A P_n d\sigma = \int_{A_0}^A P \cos \gamma d\sigma = \int_{A_0}^A P d\sigma_0 = P \cdot b$$

La presión atmosférica actuante en la porción sumergida, hacia arriba, disminuida según el teorema general de la hidrostática en el valor:

$$p = (h-z)s \text{ (s = peso específico)}$$

quedando:

$$F_2 = \int_{A_0}^A (P_n - p_n) d\sigma = \int_{A_0}^A P_n d\sigma - \int_{A_0}^A p_n d\sigma = P \cdot b - \int_{A_0}^A p_n d\sigma$$

Sumando ahora algebraicamente F_1 y F_2 , asignando signo positivo a las fuerzas opuestas al esfuerzo de la balanza, se tiene:

$$F = F_1 - F_2 = \int_{A_0}^A p_n d\sigma = \int_{A_0}^A p \cdot \cos \gamma d\sigma = \int_{A_0}^A (h-z)s d\sigma_0 = hsb - s \int_{A_0}^A z d\sigma_0$$

El primer integral representa el peso del paralelepípedo elemental líquido, de base $A_0 A$ b y de altura h . Su expresión se puede también escribir:

$$\frac{b}{2} = r \text{ sen } \phi, \therefore h s b = 2 h s r \text{ sen } \phi \quad (2)$$

El segundo integral, representa el volumen del elemento de alambre sumergido, y su producto por s , el empuje de Arquímedes correspondiente.

Simbolizaremos:

$$- s \int_{A_0}^A z d\sigma_0 = - G_\sigma \quad (3)$$

La resultante total buscada por unidad de sección, ec. (1) (2) y (3), vale:

$$P_\sigma = 2(\alpha + h s r) \text{ sen } \phi - G_\sigma$$

A lo largo de una curva cualquiera, el peso equilibrado por la balanza debe ser igual, para que se mantenga el equilibrio, que la integral correspondiente:

$$P = \int_x^{x_2} [2(\alpha + h s r) \text{ sen } \phi - G_\sigma] dl \quad (4)$$

En el caso del estribo de Lenard, la integral es muy simple:

$$P = 2l (\alpha + h s r) \text{ sen } \phi - G \quad (5)$$

en donde G es ahora el empuje total de Arquímedes.

La ec. (4) es el punto de partida para todo estudio analítico sistemático de las mejores condiciones de los cuerpos descolantes filiformes.

La ec. (5) es válida, según lo deducido para longitudes ilimitadas del alambre de medida. Como sus dimensiones deben necesariamente reducirse (de 3 a 4 cm) para evitar deformaciones de flexión, se debe considerar también la influencia del marco que la soporta. Sea la fig. 3 una representación esquemática del mismo en que 2R es su diámetro.

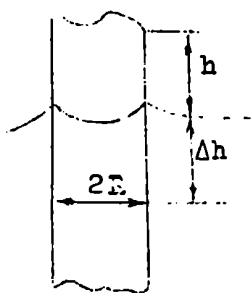


fig. 3

Cuando h aumenta Δh , el marco emerge sensiblemente ese mismo valor y produce un aumento de peso equivalente al empuje de Arquímedes que recibía la porción antes sumergida.

Como son dos trozos simétricos, se tiene:

$$\Delta P = 2\pi R^2 s \Delta h$$

Considerando ahora la ecuación (5), queda finalmente:

$$P = 2l (\alpha + h s r) \text{ sen } \phi + 2\pi R^2 s h - G \quad (6)$$

que es la expresión ideal: $P = f(h)$ de Lenard, a menos de una constante arbitraria dependiente del peso del estribo, de la suspensión, etc, que no interesa a los efectos del cálculo que sigue.

§ 4. El primer máximo: A medida que eleva el estribo sobre la superficie, el valor de P aumenta continuamente hasta llegar a un máximo que calcularemos. En la ec. (6), G disminuye con h, pero aumentan en cambio los demás miembros, alcanzando su mayor valor el primero:

$$2l (\alpha + h s r) \text{ sen } \phi; \text{ para } \phi = 90^\circ$$

es decir cuando el alambre se halla sumergido la mitad.

Se comprende que, como este término es el principal, el valor del primer máximo se halla muy cercano a la altura:

$$(7) \quad h = \sqrt{\frac{2\alpha}{s}} = a \quad (\text{con } \alpha \text{ de capilar})$$

correspondiente a $\phi = 90^\circ$ según la teoría de la burbuja o gota chata, infinitamente grande, cuya forma tienen los bordes de la película (1).

Vamos a calcular ahora analíticamente el valor que hace máxima la ec. (6):

$$P = 2l (\alpha + h s r) \text{ sen } \phi + 2\pi R^2 s h - G$$

Substituyendo el valor:

$$\text{Sen } \phi = \sqrt{1 - \left(1 - \frac{h^2}{a^2}\right)^2}$$

obtenido de la teoría de la gota chata infinitamente grande, se tiene:

$$P = f(h) = 2l (\alpha + h s r) \sqrt{1 - \left(1 - \frac{h^2}{a^2}\right)^2} + 2\pi R^2 h s - G \quad (8)$$

Derivando:

$$\begin{aligned} P' = 2l (\alpha + h s r) \frac{-2\left(1 - \frac{h^2}{a^2}\right) \cdot -2 \frac{h}{a^2}}{2 \sqrt{1 - \left(1 - \frac{h^2}{a^2}\right)^2}} + 2l s r \sqrt{1 - \left(1 - \frac{h^2}{a^2}\right)^2} + \\ + 2\pi R^2 s - G' = \frac{4 \frac{lh}{a} (\alpha + h s r) \left(1 - \frac{h^2}{a^2}\right)}{1 - \left(1 - \frac{h^2}{a^2}\right)^2} + \\ + 2l r s \sqrt{1 - \left(1 - \frac{h^2}{a^2}\right)^2} + 2\pi R^2 s - G' = 0. \end{aligned}$$

En esta expresión, para un estribo tipo, de 30 mm de longitud y 0,1 mm de espesor, cuyo marco tiene un calibre de 0,5 mm actuante en agua, el primer término vale unos 3,4 mg/mm; el segundo, unos 3 mg/mm; el tercero, unos 0,4 mg/mm y el cuarto tan sólo unos 0,08 mg/mm según se demuestra en el siguiente párrafo. Por lo tanto se simplifica notablemente el cálculo haciendo: $G' = 0$ sin perjuicio de su corrección:

$$P' = \frac{4l \frac{h}{a} (\alpha + h s r) \left(1 - \frac{h^2}{a^2}\right)}{a \sqrt{1 - \left(1 - \frac{h^2}{a^2}\right)^2}} + 2l r s \sqrt{1 - \left(1 - \frac{h^2}{a^2}\right)^2} + 2\pi R^2 s = 0$$

Haciendo ahora:

$$\frac{h}{a} = 1 + x, \text{ como } x \text{ es muy pequeño por ser casi coincidentes } h \text{ y } a,$$

se tiene, despreciando potencias superiores:

$$\frac{h^2}{a^2} = (1+x)^2 = 1+2x \quad 1 - \frac{h^2}{a^2} = -2x \quad \sqrt{1 - \left(1 - \frac{h^2}{a^2}\right)^2} = 1$$

lo cual dá, substituyendo en la expresión anterior:

$$\frac{4l (1+x) (\alpha + s r a (1+x)) (-2x)}{a} + 2l r s + 2\pi R^2 s = 0$$

de donde:

$$a (l r s + \pi R^2 s) = 4l x \alpha (1+x) + 4l x (1+x) (1+x) s r a$$

o sea:

$$a s (l r + \pi R^2) = 4l x \alpha + 4l s r a x = x [4l (\alpha + r s a)]$$

quedando:

$$x = \frac{a s (l r + \pi R^2)}{4 l (\alpha + r s a)} = \frac{l r + \pi R^2}{4 l (\frac{\alpha}{s a} + r)}$$

Reemplazando ahora el valor de α dado por la ec. (7):

$$x = \frac{l r + \pi R^2}{4 l (\frac{s a^2}{2 s a} + r)} = \frac{l r + \pi R^2}{2 l (a + 2 r)} \quad (9)$$

Se tiene:

$$h_{Pm\acute{a}x} = a(1 + x) = a + a \frac{l r + \pi R^2}{2 l (a + 2 r)} \quad (10)$$

La ec. (8) se transforma entonces en:

$$P_{m\acute{a}x} = 2 l \alpha + 2 l r a s \left(1 + \frac{l r + \pi R^2}{2 l (a + 2 r)}\right) - \frac{1}{2} \pi r^2 l s \quad (11)$$

ya que:

$G = \frac{1}{2} \pi r^2 l s$, con suficiente aproximación por ser ϕ muy cercano a 90° según lo explicado anteriormente. El valor correspondiente al empuje del marco, aunque interviene como variable para la producción del peso máximo, no figura en la ecuación final, porque la medida de $P_{m\acute{a}x}$ se verifica por diferencia de pesadas a una misma altura, con y sin película. De esta manera, se elimina no sólo dicho empuje, sino también el peso del estribo y demás sumandos comunes.

§ 5. La función G. En la deducción anterior hemos supuesto que la variación del empuje de Arquímedes en función de la altura, esto es: $G' = f'(h)$ era prácticamente despreciable en el entorno próximo al valor máximo del peso. Si bien la función primitiva es muy pequeña en todos sus valores, es sabido (13) que no puede asegurarse lo mismo para las derivadas sin un análisis previo. Ello es tanto más necesario cuanto "a priori" puede predecirse que precisamente en las cercanías de $P_{m\acute{a}x}$, la función G' alcanza un máximo, que debemos verificar no se trate de un valor infinito, por ejemplo.

Sea un corte normal del alambre de medición:

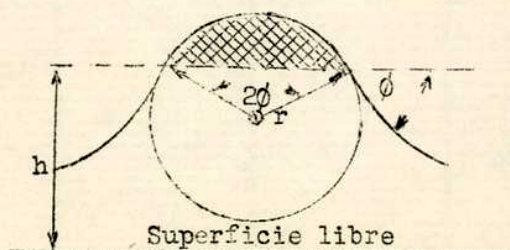


fig. 4

El empuje de Arquímedes a todo lo largo, vale la porción total menos la sombreada, esto es:

$$G = \pi r^2 l s - \frac{l r^2 s}{2} (2 \phi - \text{sen } 2 \phi) = C_1 - C_2 (2 \phi - \text{sen } 2 \phi)$$

en donde: $C_1 = \pi r^2 l$ y $C_2 = \frac{l s r^2}{2}$

Recordando que: $\text{sen } \phi = \sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2}$

se tiene:

$$\cos \phi = (1 - \frac{h^2}{a^2}); \text{ sen } 2\phi = 2 \text{ sen } \phi \cos \phi = 2(1 - \frac{h^2}{a^2}) \sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2} = \varphi(h)$$

lo que da, reemplazando:

$$\begin{aligned} G &= C_1 - C_2 \left[\text{arc sen } 2(1 - \frac{h^2}{a^2}) \sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2} - 2(1 - \frac{h^2}{a^2}) \sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2} \right] = \\ &= C_1 - C_2 \left[\text{arc sen } \varphi(h) \right] = f(h) \quad (12) \end{aligned}$$

La primera de estas expresiones se presta para el trazado de la curva correspondiente, y la segunda para su estudio analítico. Derivándola:

$$G' = - C_2 \left[\frac{d}{dh} \text{arc sen } \varphi(h) - \frac{d}{dh} \varphi(h) \right]$$

pero:

$$\text{arc sen } \varphi(h) = 2\phi \quad \therefore \varphi(h) = \text{sen } 2\phi \quad \therefore \frac{d\varphi(h)}{dh} = 2 \cos 2\phi \frac{d\phi}{dh}$$

de donde:

$$\frac{d}{dh} \text{arc sen } \varphi(h) = \frac{d(2\phi)}{dh} = 2 \frac{d\phi}{dh} = \frac{d\varphi(h)}{dh} \cdot \frac{1}{\cos 2\phi}$$

Reemplazando, queda:

$$G' = - C_2 \frac{d}{dh} \varphi(h) \left(\frac{1}{\cos 2\phi} - 1 \right) \quad (13)$$

reduciéndose el cálculo a hallar:

$$\begin{aligned} \varphi'(h) &= \frac{d\varphi(h)}{dh} = - \frac{4h}{a^2} \sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2} + \frac{2(1 - \frac{h^2}{a^2}) \cdot -2(1 - \frac{h^2}{a^2}) \cdot -\frac{2h}{a^2}}{2\sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2}} = \\ &= 4 \frac{h}{a^2} \frac{(1 - \frac{h^2}{a^2})^2}{\sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2}} - 4 \frac{h}{a^2} \sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2} = 4 \frac{h}{a^2} \frac{(1 - \frac{h^2}{a^2})^2 - 1 + (1 - \frac{h^2}{a^2})}{\sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2}} = \\ &= 4 \frac{h}{a^2} \frac{2(1 - \frac{h^2}{a^2}) - 1}{\sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2}} \end{aligned}$$

En cuanto el valor:

$$\cos 2\phi = 1 - 2 \text{ sen}^2 \phi = 1 - 2 \left[1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2 \right] = 2(1 - \frac{h^2}{a^2})^2 - 1$$

Finalmente, la eq. (13) deviene:

$$G' = -C_2 \frac{4h}{a^2} \frac{2(1 - \frac{h^2}{a^2})^2 - 1}{\sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2}} \left[\frac{1}{2(1 - \frac{h^2}{a^2})^2 - 1} - 1 \right] = -C_2 \frac{4h}{a^2} \frac{2(1 - \frac{h^2}{a^2})^2 - 1}{\sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2}} \times$$

$$\times \frac{2 - 2(1 - \frac{h^2}{a^2})^2}{2(1 - \frac{h^2}{a^2})^2 - 1} = -C_2 \left[\frac{8h}{a^2} \frac{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2}{\sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2}} \right] = -C_2 \left[\frac{8h}{a^2} \sqrt{1 - (2 - \frac{h^2}{a^2})^2} \right] \quad (14)$$

Con esta ecuación relativamente simple de la desviada primera, bastará para nuestro propósito; pero para realizar un análisis algo más detallado de la curva derivaremos nuevamente:

$$G'' = -C_2 \frac{d^2}{dh^2} \left[\frac{8h}{a^2} \sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2} \right] = -C_2 \left[\frac{8 \sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2}}{a^2} + \frac{8h \cdot -2(1 - \frac{h^2}{a^2}) \cdot -\frac{h}{a^2}}{2 a^2 \sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2}} \right] =$$

$$= -C_2 \left[\frac{8 \sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2}}{a^2} + \frac{16 \frac{h^2}{a^2} (1 - \frac{h^2}{a^2})}{a^2 \sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2}} \right] = -C_2 \left[\frac{8}{a^2} \frac{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2 + 2 \frac{h^2}{a^2} (1 - \frac{h^2}{a^2})}{\sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2}} \right] =$$

$$= -C_2 \left[\frac{8}{a^2} \frac{(1 - \frac{h^2}{a^2}) \left[2 \frac{h^2}{a^2} - (1 - \frac{h^2}{a^2}) \right] + 1}{\sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2}} \right] = -C_2 \left[\frac{8}{a^2} \frac{(1 - \frac{h^2}{a^2}) (3 \frac{h^2}{a^2} - 1) + 1}{\sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2}} \right] =$$

$$= -C_2 \left[\frac{8}{a^2} \frac{(3 \frac{h^2}{a^2} - 3 \frac{h^4}{a^4} - 1 + \frac{h^2}{a^2}) + 1}{\sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2}} \right] = -C_2 \left[\frac{8}{a^2} \frac{\frac{h^2}{a^2} (4 - 3 \frac{h^2}{a^2})}{\sqrt{1 - (1 - \frac{h^2}{a^2})^2}} \right] \quad (15)$$

Realizando ahora con las ecuaciones (14) y (15) el estudio analítico de la curva $G = f(h)$:

$$G' = 0 \begin{cases} h = 0 \text{ (máx.)} \\ h = a\sqrt{2} \text{ (mín.)} \end{cases}$$

Para valores superiores e inferiores la curva carece de significado; de acuerdo a lo ya previsible por el planteamiento físico del problema, el empuje de Arquímedes alcanza un valor máximo cuando el alambre de medición se halla totalmente sumergido, y un valor mínimo, cuando la película se halla en la zona del segundo máximo.

$$G'' = 0 \begin{cases} h = 0 \text{ (máx.)} \\ h = \frac{2a}{\sqrt{3}} \text{ (inflexión)} \end{cases} \begin{cases} h < \frac{2a}{\sqrt{3}} & G: \ominus \\ h = \frac{2a}{\sqrt{3}} & G': = \text{máx.} \\ h > \frac{2a}{\sqrt{3}} & G: \oplus \end{cases}$$

En el punto $h=0$, la curva tiene un contacto de orden superior al primero, esto es, su radio de curvatura es infinito allí. Para valores inferiores a $h = \frac{2a}{\sqrt{3}}$, la curva es cóncava hacia abajo y viceversa para alturas superiores.

La siguiente tabla de valores resume todas las conclusiones que pueden sacarse de los anteriores desarrollos, y ha sido calculada para el caso ideal de un es tribo "tipo" actuante en agua, de dimensiones óptimas (1) (2) (9) similares a las del utilizado en est trabajo:

$$\alpha = 7,4 \text{ mg/mm} \quad l = 30 \text{ mm} \quad r = 0,05 \text{ mm} \quad R = 0,25 \text{ mm} \quad s = 0,997 \text{ mg/mm}^3$$

y referida a inmersiones del ala bre decrecientes de 45 en 45°. En la serie de alturas, se han incluido también los valores correspondientes a $P_{\text{máx}}$ y $\Delta P_{\text{máx}}$ (§ 10) a fin de tener una representación completa del proceso.

TABLA I

2ϕ	$h: \text{mm}$	$G: \text{mg}$	$-G': \text{mg/mm}$	$180^\circ - \tau$
0°	0	0,235	0	0°
45°	1,063	0,232	0,008196	$0^\circ 29' 10''$
90°	2,085	0,214	0,02971	$1^\circ 42' 7''$
135°	3,027	0,173	0,05635	$3^\circ 31' 43''$
180°	$\frac{2a}{\sqrt{3}} = 3,853$	0,118	0,07764	$4^\circ 26' 20''$
$181^\circ 27' 20''$	$\Delta P_{\text{máx}}: 3,877$	0,116	0,07812	$4^\circ 28' 8''$
$181^\circ 39'$	$P_{\text{máx}}: 3,850$	0,115	0,07818	$4^\circ 28' 15''$
$219^\circ 56' 30''$	$\frac{2a}{\sqrt{3}} = 4,449$	0,069	0,08452	$4^\circ 49' 52''$
225°	4,530	0,062	0,08434	$4^\circ 49' 15''$
270°	5,034	0,021	0,07173	$4^\circ 6' 10''$
315°	5,344	0,003	0,04120	$2^\circ 22'$
360°	$a\sqrt{2} = 5,449$	0	0	0°

Como puede observarse, el máximo valor G' no alcanza a 0,09 mg/mm, siendo despreciable no solamente en el entorno de $P_{\text{máx}}$, sino también para todo h ; asimismo el valor correcto correspondiente a G no difiere del asignado en la ec.(11), esto es, para el alambre sumergido a la mitad, sino en unos 0,003 mg, en este caso.

En consecuencia queda demostrada la corrección de ambas hipótesis enunciadas explícitamente para la deducción del primer máximo y la ecuación correspondiente. La fig. 5 es la gráfica representativa del anterior cuadro de valores.

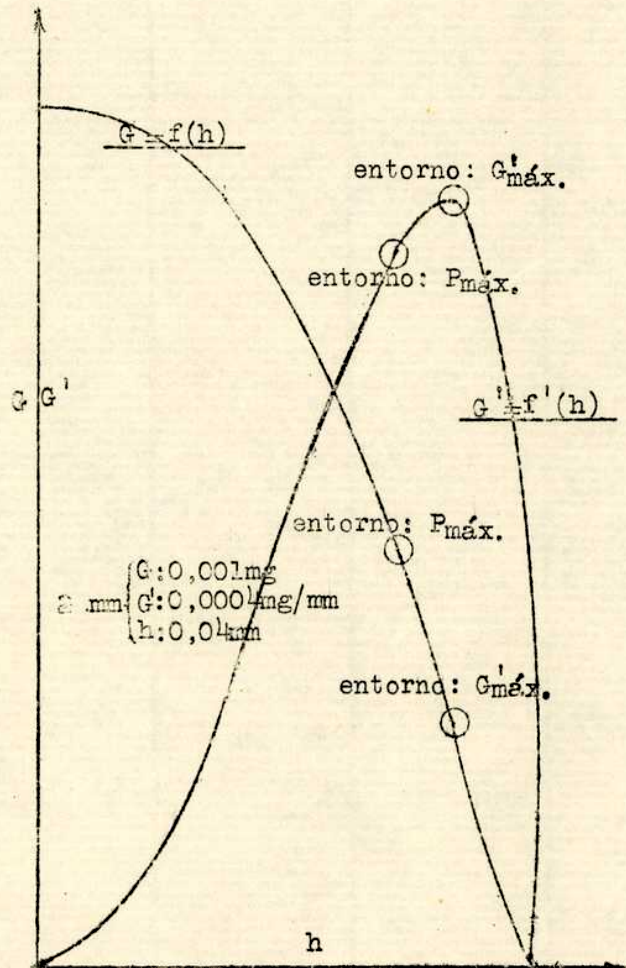


fig. 5

§ 6. Influencia del marco: (1)(2) La ec. (11) del § 4, correspondiente a $P_{\text{máx}}$, no tiene en cuenta las correcciones provocadas a la ecuación ideal de partida por los extremos limitantes de la película.

Sean las figuras:

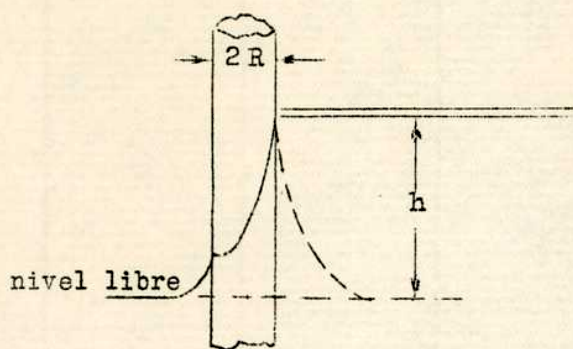


fig. 6

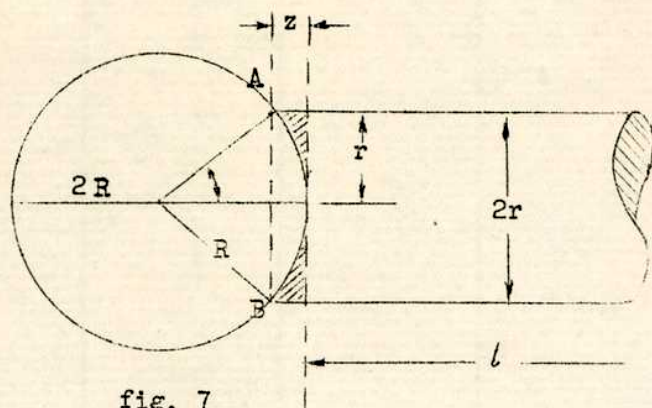


fig. 7

en donde se representan sin guardar proporciones: a la izquierda el aspecto del menisco en uno de los marcos tal como se observa p. ej. con lupa, correspondiendo el punteado a la deformación causada hacia el interior de la película y cuya corrección trataremos más adelante; y a la derecha el corte del mismo marco a la altura del alambre de medición, correspondiendo el sombreado a la porción computada de menos al considerar la longitud del mismo.

Calcularemos ahora la influencia de dichos factores.

Si el mojado del marco es completo, $\text{sen}\phi=1$, y como la tensión superficial actúa siempre perpendicularmente al borde del menisco, la integral correspondiente a la resultante respecto de una dirección cualquiera, vale (13) el producto del vector α por la proyección de la línea límite sobre el plano perpendicular a la dirección dada.

Cuando se pesa con película, dicha fuerza vale en cada marco, proyectando en dirección del esfuerzo:

$$F_1 = (2\pi R - \widehat{AB})\alpha \quad (\text{en } P_{\text{máx}})$$

y cuando se pesa sin película se tiene:

$$F_2 = 2\pi R \alpha$$

En definitiva, al hallar la diferencia de pesadas para el cálculo del empuje máximo, habíamos computado de más en la ecuación correspondiente, considerando ahora los dos marcos, el valor:

$$F = F_1 - F_2 = -2\alpha \widehat{AB} = -2\alpha \cdot 2 \cdot R \phi \text{ (rad)} = -4R\alpha \text{ arc sen } r/R \quad (16)$$

que vale, para el caso de un estribo en las condiciones del párrafo anterior,

- 1,49 mg, lo que produciría un error : $E\alpha = + 3,2 \%$ por exceso.

Una segunda corrección viene dada por la acción de la tensión superficial en la longitud z no computada en la medición del alambre central.

Dicha longitud vale en cada marco, fig. 7:

$$z = R - R \cos \varphi = R (1 - \cos \varphi) = R (1 - \sqrt{1 - \sin^2 \varphi}) = R (1 - \sqrt{1 - r^2/R^2}) \quad (17)$$

Teniendo en cuenta que son dos marcos con doble superficie activa cada uno, se tiene:

$$f_1 = 4 z \alpha = 4 \alpha R (1 - \sqrt{1 - r^2/R^2}) \quad (18)$$

con signo positivo porque se añade al empuje de la primera pesada. Su valor, para las condiciones ya indicadas es: 0,15 mg, lo que daría: $E_\alpha = -0,32\%$, por defecto, es decir unas diez veces menos que la influencia anterior.

A estas expresiones debe añadirse la corrección producida por la columna líquida, sombreada en la fig. 7, que se desliza a lo largo del marco cuando se halla formada la película. De acuerdo a la discusión del § 3, el valor buscado es igual al peso del paralelepípedo líquido de la sección sombreada y altura h , disminuido en el empuje de Arquímedes sobre el trozo abarcado de alambre de medida.

Para simplificar supondremos $h=a$ y nulo el citado empuje, lo cual se justifica por el valor despreciable de la función G para tan pequeña longitud (tabla I) y porque no considerando la corrección x que también es despreciable se compensa el cálculo.

La sección sombreada vale, para cada marco:

$$S = 2 z r - [AB.R - r(R - z)] = 2 z r - \varphi R^2 + r (R - z)$$

esto es: la diferencia entre el rectángulo encuadrado por las paralelas punteadas y el segmento circular definido por el alambre de medición.

Reemplazando por el valor de z de la ec. (17) y el correspondiente valor de φ :

$$\begin{aligned} S &= 2r R (1 - \sqrt{1 - r^2/R^2}) - R^2 \arcsen r/R + r R \sqrt{1 - r^2/R^2} = \\ &= R \left[r (2 - \sqrt{1 - r^2/R^2}) - R \arcsen r/R \right] \end{aligned}$$

Para calcular el peso, multiplicando por la altura asignada arriba, por el peso específico del líquido y duplicando el total para cubrir los dos marcos, queda:

$$f_2 = 2R a s \left[r (2 - \sqrt{1 - r^2/R^2}) - R \arcsen r/R \right] \quad (19)$$

Como en las anteriores expresiones, el signo positivo indica que no había sido computada en la primera pesada de $P_{\text{máx.}}$; para un estribo en las condiciones ya indicadas, su valor es de 0,0013 mg, es decir $E_{\alpha} = - 0,003 \%$ por defecto, lo cual es cien veces menor que la corrección f_2 y unas mil veces la F . Esta magnitud sobrepasa las posibilidades de estimación para balanzas del tipo analítico usual, pudiendo despreciarse aun trabajando con estribos algo más gruesos.

Las ecuaciones (16)(18)(19) dan la expresión general de las correcciones completas de Lenard:

$$C = F + f_1 + f_2 = - 4R\alpha \arcsen \frac{r}{R} + 4R\alpha \left(1 - \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}} \right) + 2R\alpha s \left[r \left(2 - \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}} \right) - R \arcsen \frac{r}{R} \right] = 4R\alpha \left[1 - \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}} - \arcsen \frac{r}{R} \right] + 2R\alpha s \left[r \left(2 - \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}} \right) - R \arcsen \frac{r}{R} \right] \quad (24)$$

cuyo valor, en el caso ya analizado, es - 1,339 mg, lo cual produciría sino se le tomara en cuenta, un error por exceso $E_{\alpha} = + 2,9 \%$, que debe contemplarse si se requiere tal precisión.

En el caso de estribos de dimensionamiento semejante al considerado o más doblados, ($2r \leq 0,1 \text{ mm}$), la expresión anterior puede simplificarse, de acuerdo a Lenard, despreciando el último término, igualando el seno al arco y el coseno a la unidad; así se tiene:

$$C = 4R\alpha \left[1 - \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}} - \arcsen \frac{r}{R} \right] = - 4R\alpha \frac{r}{R} = - 4r\alpha \quad (25)$$

lo cual vale, en el caso anterior - 1,43 mg, es decir una diferencia con el valor correcto de: 0,14 mg.

Si se emplea esta expresión en lugar de la anterior, se comete un error por defecto $E_{\alpha} = - 0,3 \%$ producido porque se disminuye la pesada en más de lo correspondiente.

Corresponde señalar que la expresión general hallada es en realidad variable con la altura de la película (en F p. ej. por el \widehat{AB} variablemente interceptado), pero en tan pequeño valor que no invalida la corrección del cálculo del $P_{\text{máx.}}$.

§ 7. Ecuaciones finales de Lenard: (1)(2). Si a la fórmula correspondiente a $P_{\text{máx.}}$ (ec. (11) § 4) se le añaden las correcciones sin simplificar calculadas en el párrafo anterior (ec. 24), se tiene la ecuación completa de Lenard:

$$P = 2l\alpha + 2l \operatorname{ras} \left(1 + \frac{l}{2l} \frac{\pi R^2}{(a+2r)} \right) - \frac{1}{2} \pi r^2 l s + 4R\alpha \left[1 - \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}} - \arcsen \frac{r}{R} \right] + 2l \operatorname{ras} \left[r \left(2 - \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}} \right) - R \arcsen \frac{r}{R} \right] \quad (26)$$

de donde se despeja el correspondiente valor de la tensión superficial:

$$\alpha = \alpha' - r a s \left(1 + \frac{l r + \pi R^2}{2l(a+2r)} \right) + \frac{\pi}{4} r^2 s + \frac{2R\alpha}{l} \left(\text{arc sen } r/R - 1 + \sqrt{1 - r^2/R^2} \right) - \frac{R a s}{l} \left[r \left(2 - \sqrt{1 - r^2/R^2} \right) - R \text{ arc sen } r/R \right] \quad (27)$$

en que se significa: $\alpha' = \frac{2}{2l}$, la tensión superficial "bruta" de Lenard.

En esta expresión figura el valor: $a = \sqrt{2\alpha/s}$, pero basta un conocimiento aproximado de α para su empleo, ya que figura en términos de corrección; o bien, lo que es preferible, se utiliza por aproximaciones sucesivas. Haciendo por otra parte:

$$1 + \frac{l r + \pi R^2}{2l(a+2r)} = 1 + x = 1; \quad \text{as. } (1+x) = a s = \sqrt{2\alpha s}$$

esto es: x despreciable; y adoptando las correcciones simplificadas de la ec. (25), se tiene en lugar de la expresión anterior, la siguiente ecuación reducida:

$$P = 2l\alpha + 2lr - 2\alpha s - \frac{1}{2} \pi r^2 l s - 4r\alpha \quad (28)$$

de donde sale:

$$\alpha = \alpha' - r \sqrt{2\alpha s} + \frac{\pi r^2 s}{4} + \frac{2r\alpha}{l} \quad (29)$$

con la misma significación de α' .

Esta ecuación puede utilizarse por aproximaciones sucesivas, o bien resolverse por α . Lenard, luego de algunas limitaciones que no alteran la exactitud del cálculo, obtiene:

$$\alpha = \alpha' - r \left(\sqrt{2\alpha' s} - \frac{2\alpha'}{l} \right) + r^2 \left[\left(1 + \frac{\pi}{4} \right) s - \frac{3}{l} \sqrt{2\alpha' s} \right] \quad (30)$$

válida para estribos de marco: 0,5 mm y alambre de medida de: 0,1 mm o menos, tal como el que utilizamos en este trabajo.

§ 8. Deformación de la película en los extremos: (1)(9). En las expresiones anteriores, no se ha considerado el efecto del menisco del marco sobre la película, según indica el punteado de la fig. 6 (§ 6), el cual abulta los bordes alabeando la superficie lateral de la misma, que deja así de ser desarrollable.

En consecuencia, la hipótesis $\phi = 90^\circ$ pierde validez en el entorno cercano al marco, teniéndose por lo tanto una disminución del valor ΔP presupuesto en las deducciones, cuya influencia corregiremos. Sea α el valor calculado, en cualquiera de las fórmulas del párrafo anterior, para una longitud l correspondiente a un alambre de medición cualquiera; si se utilizan dos estribos diferentes, pero

cuyas características de soldadura sean idénticas, se tendrá:

$$\alpha = \alpha_1 + \frac{p}{2 l_1} \quad \text{y lo mismo: } \alpha = \alpha_2 + \frac{p}{2 l_2}$$

en donde p es la disminución, desconocida, causada al pesar, por la variación de $\text{sen } \phi$. Una idea de su magnitud, la pueden dar las experiencias de Lenard, quien operando en agua con estribos de calibres del orden de los ya considerados, encontró:

$$p \approx 1 \text{ mg, es decir: } E_{\alpha} \approx 2 \text{ \%.}$$

De las igualdades anteriores, se deduce:

$$p = 2 l_1 \alpha - 2 l_1 \alpha_1 = 2 l_2 \alpha - 2 l_2 \alpha_2 = 2 l_3 \alpha - 2 l_3 \alpha_3 = \dots \text{ etc.}$$

es decir:

$$\alpha = \frac{\alpha_1 l_1 - \alpha_2 l_2}{l_1 - l_2} = \dots \text{ etc.}$$

En su lugar, Lenard la expresa:

$$\alpha = \frac{\alpha_1 l_1 - \alpha_1 l_2 + \alpha_1 l_2 - \alpha_2 l_2}{l_1 - l_2} = \alpha_1 + (\alpha_1 - \alpha_2) \frac{l_2}{l_1 - l_2}$$

y en la cual pueden darse todos los equivalentes sin más que cambiar los subíndices.

Esta corrección supone el empleo de estribos de diferentes dimensiones, pero con características de soldadura lo más semejantes posibles, y de una longitud mínima algo superior a dos veces el trozo afectado por la variación de ϕ . Según comprobaciones experimentales de Lenard y Moser, son convenientes, a este efecto, estribos de $l > 10 \text{ mm}$; hallándose limitado su largo a menos de 50 mm por razones de flexión en el alambre.

En lugar de la ecuación final anterior, se puede utilizar también un método gráfico basado en el mismo principio, tal como hace Moser; escribiéndose ello para la igualdad inicial:

$$\alpha_l - \alpha = - \frac{p}{2} l$$

válida para todos los estribos de idéntico tipo de soldadura.

Dispuesta así, se vé que corresponde $\alpha_l = f(l)$ a una hipérbola equilátera, referida a las asíntotas, cuyo centro de coordenadas se halla desplazado el valor α :

$$(y - h) = \frac{k}{x}; \quad \text{en donde: } y = \alpha_l; \quad x = l$$

Geométricamente considerado, el problema consiste en determinar el punto de intersección de la asíntota desconocida con el eje de ordenadas. Para ello se traza la gráfica correspondiente a los distintos valores de l y se busca el eje de

simetría de la hipérbola que se halla a 45° , determinando su encuentro con el eje vertical el valor α corregido. Como ejemplo del método e ilustración de las posibilidades de dimensionamiento del estribo, reproducimos de (9, p. 996) la curva siguiente:

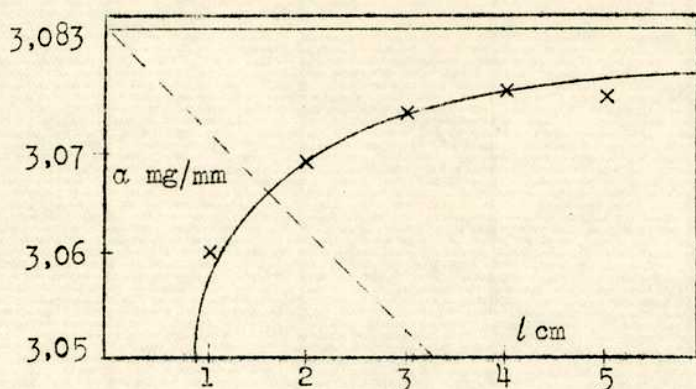


fig. 8

verificada con aceite de transformadores. Como puede observarse, estribos de 1 y 5 cm de longitud son inapropiados, correspondiendo en el caso de flexión del mismo (5 cm) un error por defecto tanto mayor cuanto más grande sea ésta.

Como la única hipótesis efectuada al calcular esta corrección, es que el valor p restara invariable para iguales soldaduras en cualquier largo, es importante el hecho que las cuidadosas verificaciones experimentales realizadas primero por Lenard (1) luego por Moser (9) confirmaran en todos los casos esta suposición.

Con ello, con las verificaciones de la ecuación fundamental (27) del párrafo anterior realizadas, el primero, por el mismo Lenard, y con el planteamiento teórico riguroso del método, queda eliminada toda posibilidad de duda acerca de la exactitud de principio lograda con las mediciones con estribo. Sabido es (1)(2) que si se reemplaza este cuerpo descolante simple, por otros (anulares p. ej.), ya no es válida tal afirmación, requiriéndose un estudio empírico de su aplicabilidad.

§ 9. Cálculo de errores: (11)(12)(13)(17). Precisada la exactitud teórica de las fórmulas utilizables, consideraremos ahora el criterio con que hemos aceptado en este trabajo las magnitudes intervinientes. Escapa a nuestro propósito y posibilidades, el análisis detallado de los delicados interrogantes conceptuales que plantea la aplicación del cálculo de probabilidades a las determinaciones empíricas.

De todas maneras daremos por demostrable que en el uso de las expresiones derivables, con mayor o menor rigor, para el cómputo de los errores en las mediciones indirectas, como la que nos ocupa, debe verse, más bien una representación convencional cuantitativa no arbitraria de la precisión del trabajo, de acuerdo a cierta manera de calcular acordada previamente, que no una indicación absoluta del error.

En consecuencia, para que puedan compararse resultados obtenidos en diferentes experiencias, debe indicarse explícitamente cuál es el mecanismo de cálculo empleado para los resultados, y cuáles son las definiciones analíticas del error significado. Podría ejemplificarse fácilmente, cómo la omisión de este requisito impide en gran número de trabajos decidir exactamente qué tipo de error es el calculado, ya que su simple designación no es unívoca, utilizándose además con frecuencia criterios dispares superpuestos en un mismo cálculo, lo cual es ya incorrecto.

El mecanismo que utilizamos es el siguiente. Sea:

$$f(x, y, z, \dots, w) = \alpha$$

una función de distintas variables medidas experimentalmente diverso número de veces. Por una hipótesis fundamental de Gauss, el valor más probable de cada variable, es su promedio, cuya diferencia con el valor límite ideal llamamos (11) error absoluto medio del promedio: $E = \pm \sqrt{\frac{\sum x_i^2}{n(n-1)}}$

Si la función anterior es correcta teóricamente, entonces su valor más aproximado al ideal será el que se obtiene sustituyendo en cada variable el equivalente numérico más exacto, esto es, por los respectivos promedios, cuyos errores absolutos conocemos.

En consecuencia, la diferencia entre el valor α así calculado y el ideal correspondiente a las magnitudes límites, viene dado por el error propio a las operaciones aritméticas efectuadas con magnitudes cuyos límites de precisión se conocen.

Desarrollando la función inicial en serie de Taylor para valores acotados de las variables, y despreciando potencias superiores, se tiene la conocida expresión:

$$E_\alpha = \frac{\partial f}{\partial x} E_x + \frac{\partial f}{\partial y} E_y + \frac{\partial f}{\partial z} E_z + \dots + \frac{\partial f}{\partial w} E_w$$

en donde cada término del polinomio permite el estudio del error introducido particularmente por dicha variable.

En definitiva, las medidas del cap. III han sido calculadas individualmente sólo para facilitar su comparación, pero el valor final se ha obtenido con los promedios de cada variable, según lo explicado.

La ecuación reducida de Lenard (§ 7) que es la utilizada en este trabajo, da para cada una de sus magnitudes:

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

$$\frac{\partial \alpha}{\partial r} = P \frac{1}{l^2} - \sqrt{P} \sqrt{s} \left[\frac{1}{\sqrt{l}} \left(1 + \frac{6r}{l} \right) \right] + s r \left(2 + \frac{r}{l} \right)$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial s} = r^2 \left(1 + \frac{r}{4} \right) - \frac{\sqrt{P}}{\sqrt{s}} \left[\frac{r}{2\sqrt{l}} \left(1 + \frac{3r}{l} \right) \right]$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial P} = \frac{1}{l} \left(\frac{1}{2} + \frac{r}{l} \right) - \frac{\sqrt{s}}{\sqrt{P}} \left[\frac{r}{2\sqrt{l}} \left(1 + \frac{3r}{l} \right) \right]$$

Para un estribo en condiciones dadas, se puede calcular "a priori", mediante los datos de las tablas, con cuánta aproximación ha menester medir cada variable. Tomando en nuestro caso los valores medios: $P = 450$ mg; $\alpha = 7,4$ mg/mm y $s = 0,998$ mg/mm³, se tiene, para el dimensionamiento hallado del estribo en el cap. III:

$$E_{\alpha l} \% = \frac{1.000}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial l} E_l = 33,3 E_l = 0,09 \%$$

$$E_{\alpha r} \% = \frac{1000}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial r} E_r = 435,5 E_r = 0,06 \%$$

$$E_{\alpha s} \% = \frac{1000}{7,4} \frac{\partial \alpha}{\partial s} E_s = 12,9 E_s = 0,13 \%$$

$$E_{\alpha P} \% = \frac{1.000}{7,4} \frac{\partial \alpha}{\partial P} E_P = 2,23 E_P = 0,11 \%$$

En la expresión referente a la densidad, hemos puesto el error máximo que se comete tomando el valor indicado de ésta en determinaciones a 50° de temperatura; en la referente al peso, hemos calculado suponiendo un error absoluto de 0,05 mg para pesadas en que se asegure el décimo de miligramo.

Según puede verificarse, éstos valores son los obtenidos por nosotros en las mediciones. A temperatura ambiente, la desviación máxima cometida al aforar así la densidad es de un orden de magnitud mil veces menor, de manera que, sumando las

expresiones se tiene en números redondos un error experimental $E_{\alpha} = \pm 0,3 \%$; siendo, desde luego, el llamado error probable casi la mitad.

Estos resultados son tanto o más precisos que las mejores determinaciones conocidas de tensión superficial*, requiriéndose para su validez absoluta la construcción de piezas de arranque perfectas, lo cual escapó a nuestras posibilidades.

Resulta fácil comprender que las correcciones por deformación de la película en los extremos, no alteran la precisión de las medidas, si se verifican con suficiente aproximación. En efecto, esta corrección es del orden (1)(9) de 3 % o aún menos; asegurándola entonces al 1 ó 2 %, ya casi no tiene influencia en el error final.

La precedente discusión de los errores evidentemente conserva su validez en caso de emplearse la fórmula completa de Lenard, en lugar de la reducida. Nosotros emplearemos en el Capítulo IV, esta última, ya que sólo nos interesan los valores comparativos.

A efectos de facilitar el cálculo, insertamos a continuación su expresión numérica más simple:

$$\alpha = 0,016742 P - 0,0096773 \sqrt{s} \sqrt{P} + 0,0049586 s$$

en el caso de agua en las condiciones del presente trabajo:

$$\alpha = 0,016742 P - 0,009668 \sqrt{P} + 0,0049487$$

que es con la cual hemos calculado las mediciones significadas al final.

§ 10. Ecuaciones propuestas: La discusión precedente termina con el análisis usual del método del estribo de Lenard, y da las ecuaciones finales utilizadas con modificación por nosotros en este trabajo. En lo que sigue deduciremos algunas ecuaciones más simples, que pueden obtenerse mediante una manera distinta de enfocar el cálculo y sus simplificaciones.

Supongamos que para cada posición relativa de la película se vá calculando el correspondiente ΔP mediante la rotura imaginaria de la misma.

* Las de Schwenker (16), realizadas también con estribo y que en el caso de agua a 0°C alcanzan un error probable (?) de 0,4 %.

Se trata ahora de averiguar a que h se tendrá un máximo de ΔP .

La ecuación del proceso, en lugar de la (8) § 4, es:

$$\Delta P f(h) = 2l (\alpha + hsr) \sqrt{1 - (1 - h^2/a^2)^2} - G$$

en la cual se ha suprimido el empuje del marco, ya que se vá eliminando para cada ΔP .

Derivando:

$$\Delta P' = \frac{4l h/a (\alpha + hsr)(1 - h^2/a^2)}{a \sqrt{1 - (1 - h^2/a^2)^2}} + 2l rs \sqrt{1 - (1 - h^2/a^2)^2} = 0$$

Haciendo como antes: $h/a = 1 + x$ (x muy pequeño), se tiene:

$$\frac{4l (1+x) [\alpha + sra (1+x)] (-2x)}{a} + 2l sr = 0$$

o sea:

$$l sra = x [4l (\alpha + rsa)] \text{ obteniéndose finalmente:}$$

$$x = \frac{sra}{4l (\alpha + rsa)} = \frac{sra}{4 \left[\frac{sa^2}{2} + asr \right]} = \frac{sra}{2sa (a+2r)} = \frac{r}{2(a+2r)} \quad (9')$$

en lugar de la ec. (9) del mismo párrafo.

De aquí sale:

$$h \Delta P_{máx.} = a(1+x) = a + \frac{ar}{2(a+2r)} \quad (10')$$

que reemplazado en la función inicial, dá:

$$\Delta P_{máx.} = 2l\alpha + 2l ras \left(1 + \frac{r}{2(a+2r)}\right) - \frac{1}{2} \pi r^2 \sqrt{s} \quad (11')$$

considerablemente más simple que la ecuación similar (11).

Desde luego que a esta igualdad debe añadirse las correcciones ya calculadas en el párrafo 6, ec. (24):

$$G = F + f_1 + f_2 = 4r\alpha \left(1 - \sqrt{1 - r^2/R^2} - \text{arc sen } r/R\right) + \\ + 2Ras \left[r \left(2 - \sqrt{1 - r^2/R^2}\right) - R \text{ arc sen } r/R \right]$$

con lo cual se obtiene una expresión completa semejante a la de Lenard.

Es más interesante el resultado a que se llega conduciendo la simplificación de dicho valor, en forma diferente a la indicada en el § 6. Consideremos el primer término:

$$G_1 = 4R\alpha \left(1 - \sqrt{1 - r^2/R^2} - \text{arc sen } r/R\right)$$

Si es:

$$r/R = \text{sen } \varphi \quad \text{será: } \sqrt{1 - r^2/R^2} = \sqrt{1 - \text{sen}^2 \varphi} = \text{cos } \varphi$$

entonces:

$$(1 - \sqrt{1 - r^2/R^2} - \text{arc sen } r/R) = (1 - \text{cos } \varphi) - \varphi = 2 \text{sen}^2 \frac{\varphi}{2} - \varphi$$

Si se verifica que φ es muy pequeño:

$$\varphi = \text{sen } \varphi = r/R \quad \therefore \text{sen } \varphi/2 = \varphi/2; 2 \text{sen}^2 \varphi/2 = 2 \varphi^2/4 = \varphi^2/2$$

es decir:

$$C_1 = 4 R \alpha (\varphi^2/2 - \varphi) = 2 R \alpha \varphi (\varphi - 2) = 2 \alpha R (r/R - 2) \quad (25')$$

en lugar del resultado: $-4 R \alpha$ de la ec. (25).

El segundo término:

$$C_2 = 2R \alpha s \left[r (2 - \sqrt{1 - r^2/R^2}) - R \text{arc sen } r/R \right]$$

dá:

$$\begin{aligned} r (2 - \sqrt{1 - r^2/R^2}) - R \text{arc sen } r/R &= r (2 - \text{cos } \varphi) - R \varphi = \\ &= r [1 + (1 - \text{cos } \varphi)] - R \varphi = r (1 + \varphi^2/2) - R \varphi \end{aligned}$$

Haciendo:

$$\varphi = r/R \quad \text{se tiene:}$$

$$r (2 - \sqrt{1 - r^2/R^2}) - R \text{arc sen } r/R = r (1 + \varphi^2/2) - r = r \varphi^2/2$$

Obteniéndose:

$$C_2 = 2R \alpha s r \varphi^2/2 = R \alpha s r^3/R^2 = \alpha s r^2 r/R$$

La ecuación final simplificada es:

$$\begin{aligned} \Delta P_{\text{máx}} &= 2l \alpha + 2l \alpha s \left(1 + \frac{r}{2(a+2r)} \right) - \frac{1}{2} \pi r^2 l s + 2 \alpha r \left(\frac{r}{R} - 2 \right) + \\ &+ \alpha s r^2 r/R \quad (26') \end{aligned}$$

de donde sale:

$$\alpha = \alpha' - \alpha s \left(1 + \frac{r}{2(a+2r)} \right) + \frac{r^2 s \pi}{4} - \frac{\alpha r}{l} \left(\frac{r}{R} - 2 \right) - \alpha s r^2 r/2lR \quad (27')$$

la que debe también resolverse por aproximaciones sucesivas. Si en esta expresión se hacen despreciables el valor x y el último término, se llega, mediante análogas transformaciones a las efectuadas en el § 7, a la fórmula reducida:

$$\alpha = \alpha' - r \sqrt{2 \alpha s} + \frac{r^2 s \pi}{4} - \frac{\alpha r}{l} \left(\frac{r}{R} - 2 \right) \quad (29')$$

En lugar de la ecuación reducida (30) de Lenard, se obtiene entonces:

$$\alpha = \alpha' - r \left(\sqrt{2 \alpha' s} - \frac{2 \alpha'}{l} \right) + r^2 \left[\left(1 + \frac{\pi}{4} \right) s - \frac{3}{l} \sqrt{2 \alpha' s} \right] - \frac{\alpha' r^2}{l R} \quad (30')$$

que se diferencia en el término de corrección final

§ 11. Comparación entre ambas: Las ecuaciones deducidas en el párrafo anterior las confrontaremos con las deducidas por Lenard, significadas por su numeración correlativa oxenta de tildes, para el caso del estribo ya considerado.

En primer lugar, la diferencia entre la corrección a la altura:

$$X_{Pm\acute{a}x} = \frac{l r + \pi R^2}{2 l (a+2r)} = 0,007152 \quad (\S 4, \text{ ec. } (9))$$

$$X_{\Delta Pm\acute{a}x} = \frac{r}{2 (a+2r)} = 0,006324 \quad (\S 10, \text{ ec } (9'))$$

$$E_X = \frac{\pi R^2}{2 l (a+2r)} = 0,0008278$$

En ambos se vé cuán justificable es eliminar potencias superiores en el desarrollo de $(1+x)$.

Las alturas respectivas:

$$h_{Pm\acute{a}x} = a (1+x) = 3,830 \text{ mm} \quad (\S 4, \text{ ec. } (10))$$

$$h_{\Delta Pm\acute{a}x} = a (1+x) = 3,877 \text{ mm} \quad (\S 10 \text{ ec. } 10')$$

difieren en:

$$E_h = a E_X = a \frac{\pi R^2}{2 l (a+2r)} = 0,00319 \text{ mm}$$

lo cual sería aun menor para los restantes líquidos cuya tensión superficial no es tan alta como la del agua.

Como hemos verificado, esta diferencia no puede variar sensiblemente con otro dimensionamiento de estribo, justificándose por lo tanto la variación realizada en el cálculo, para todo caso.

Las pesadas ideales respectivas:

$$Pm\acute{a}x = 2 l \alpha + 2 l r s \left(+ \frac{l r + \pi R^2}{2 l (a+2r)} - \frac{1}{2} \pi r^2 l s \right) = 455,49 \text{ mg} \quad (\S 4, \text{ ec. } (11))$$

$$\Delta Pm\acute{a}x = 2 l \alpha + 2 l r s \left(1 + \frac{r}{2(a+2r)} \right) - \frac{1}{2} \pi r^2 l s = 455,48 \text{ mg} \quad (\S 10, \text{ ec. } (11'))$$

dan una diferencia:

$$E_p = 2 \text{ } \delta \text{ } r s E_h = s r \frac{a \pi R^2}{(a + 2r)} = 0,01 \text{ mg}$$

que no alcanza la precisión de una balanza analítica usual, y que introduce en el valor de la tensión superficial del agua un error: $E_\alpha = 0,022 \%$, que debe disminuir en valor absoluto para los demás líquidos. Además puede verse en la fórmula anterior que para el rango usual de dimensiones en los estribos, este valor no puede exagerarse en ningún caso.

Las ecuaciones finales, permiten apreciar la influencia de las simplificaciones:

$$\alpha = \alpha' - r \left(\sqrt{2 \alpha' s} - \frac{2 \alpha'}{l} \right) + r^2 \left[\left(1 + \frac{\pi}{4} \right) s - \frac{3}{l} \sqrt{2 \alpha' s} \right] =$$

$$= 7,4036 \text{ mg/mm}; E_\alpha = 0,5 \%. \quad (\S 7, \text{ ec. } (30))$$

$$\alpha = \alpha_{(30)} - \frac{\alpha' r^2}{l R} = 7,401 \text{ mg/mm}; E_\alpha = 0,13 \%. \quad (\S 10 \text{ ec. } (30'))$$

Puede observarse, en primer lugar, que el empleo de la ecuación reducida de Lenard en el caso del agua y operando con estribos de dimensionamiento favorable, introduce de por sí un error de $0,5 \%$ respecto a la fórmula correcta, lo cual se halla ya dentro de los límites de precisión exigibles al método. No sucede lo mismo para la expresión (30') propuesta, que hace inútil el empleo de la ecuación completa en estos casos.

En segundo lugar, aun utilizando estribos como el ya considerado, no puede suponerse $(1 + \pi) = 1$ en otro líquido que el agua, sin previo estudio. La diferencia introducida, suponiendo el caso del benceno en que:

$$\alpha = 2,94 \text{ mg/mm} \quad \text{y} \quad \alpha = 0,883 \text{ mg/mm}^3$$

vale, en su forma general:

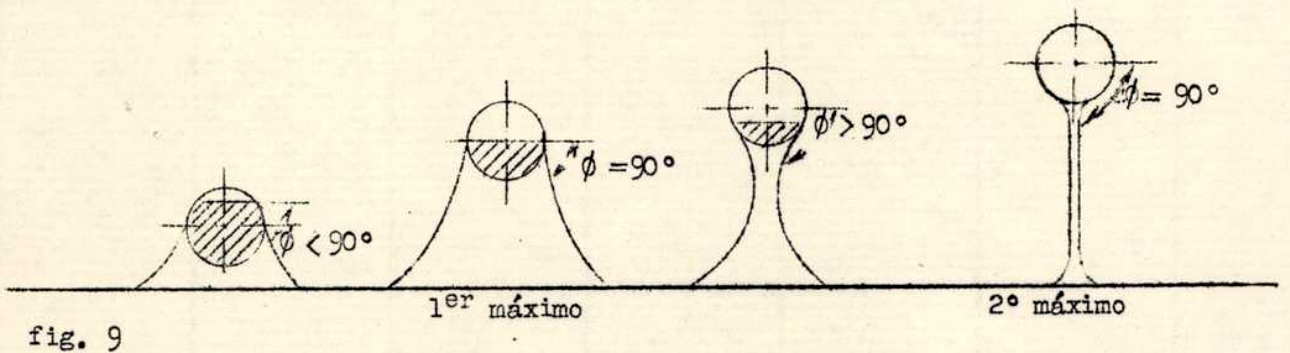
$$r \text{ a s } x = r \text{ a s } \frac{l r + \pi R^2}{2 l (a + 2r)} = 0,0012 \text{ mg/mm} \quad E_\alpha = 0,41 \%$$

Si bien aquí, por el pequeño valor de la tensión superficial, los errores relativos son mayores, es evidente que no conviene utilizar fórmulas reducidas que eleven, como la ec. (30), dicha cifra al 1% .

En nuestro caso, si bien las determinaciones son suficientemente precisas, la falla de flexión en el estribo que dispusimos quitó sentido a la utilización sistemática de las ecuaciones propuestas. Como nos interesaba sólo la variación con la temperatura, debimos adoptar un sistema convencional de cálculo para comparar directamente con los resultados de Moser, y por lo tanto empleamos la ecuación reducida de Lenard igualmente usada por aquel.

§ 12. El segundo máximo. Experimentalmente se observa durante una medición con estribo, que la fuerza $P=f(h)$ varía gradualmente con h , en forma estable, hasta cierto valor máximo que hemos calculado, en cuya posición basta una ligera sobrecarga para que aumente h , en forma inestable, hasta un nuevo valor P ligeramente mas chico que el anterior, que restablece el equilibrio de la película mas o menos establemente según los diversos experimentadores y que se llama segundo máximo.

Esquemáticamente representado en corte (1), el proceso ocurre:



habiéndose representado en la figura, dos posiciones intermedias entre ambos máximos, de las cuales la segunda no es estable.

Se pueden comprender las peculiaridades de la experiencia, con la siguiente discusión (14):

En todas las posiciones hasta el primer máximo, la película aumenta su empuje con la altura, según hemos visto (§ 4); como cualquier ligero sobrepeso en la balanza hace ascender el estribo, se compensan ambos efectos, y viceversa. Ello explica que todas dichas posiciones intermedias sean estables y reversibles experimentalmente.-

Pasado el primer máximo, un aumento en la altura de la película disminuye su empuje (fundamentalmente por el valor del $\sin\phi$) y por ello es que cualquier sobrecarga en vez de compensarse, se incrementa. Dichas posiciones no pueden ser, entonces, medibles experimentalmente ya que una vez iniciado el co mien to éste prosigue indefinidamente hasta llegar al segundo máximo.

Aquí, nuevamente es: $\sin\phi = \frac{1}{2}$, con lo cual el término predominante: $2/\alpha \sin\phi$ vuelve a alcanzar su mayor valor, siendo ahora despreciable el peso de la película formada. Se comprende así que este segundo valor del empuje: $P = 2\alpha'$ sea sólo ligeramente menor que el correspondiente al primer máximo.

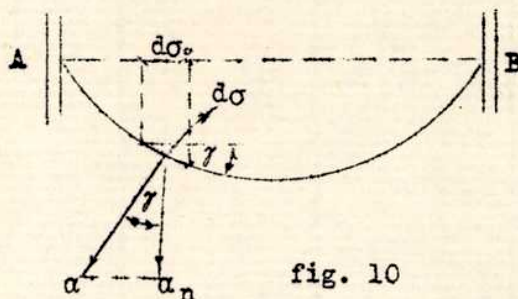
Si en esta posición la película es hidrostáticamente estable, el equilibrio de las fuerzas también debe serlo ya que ahora P es independiente de h . Respecto a esta cuestión volveremos luego al analizar los curiosos resultados experi menta les hallados.

El problema de la hidrostaticidad de la película formada en el segundo máximo, lo cual es el requisito necesario para la verificación del proceso anterior, es de ardua solución porque depende esencialmente del dispositivo mecánico de me di da. La existencia segura de dicho máximo sólo ha sido demostrada recientemente como consecuencia de las observaciones de D'Alessio (2), siendo así que anteriormente o había dudas de su existencia o se lo suponía, como Lenard, sumamente fu gaz, útil sin embargo para asegurar el correcto mojado del alambre y dar cor te za de la medición efectuada en $P_{\text{máx}}$ (1).

Nosotros hemos observado en más de setenta ocasiones un segundo máximo perfectamente estable, según se verá más adelante, utilizando agua que por su trata mien to descarta toda posibilidad de alguna impurificación que aumentara su viscosi dad superficial.

La seguridad de la observancia de este segundo máximo, no sólo tiene gran in ter és teórico, no bien dilucidado todavía, sino que nos ha sugerido su utilización sistemática para las mediciones de tensión superficial sin corrección alguna, aun en casos de estribos arqueados, lo cual facilitaría enormemente su técnica.

Representemos esquemáticamente un estribo flexionado:



Siendo despreciable el peso de la película, y como es $\phi = 90^\circ$, se tiene:

$$P = 2 \int_A^B \alpha_n d\sigma = 2 \int_A^B \alpha \cos \gamma d\sigma = 2 \int_A^B \alpha d\sigma = 2 \alpha l$$

es decir, igual que si el estribo no flexionara.

Como se verá más adelante, esta elegante solución al complicado problema de las mediciones de la tensión superficial, tiene limitaciones cuyo alcance sólo se puede establecer experimentalmente.

Nos son todavía muy poco conocidas las propiedades peculiares de las películas líquidas tan delgadas, y es probable aún que para valores regulares de la flecha, tal como lo hemos experimentado con el estribo que pudimos habernos, tal segundo máximo se influya característicamente con los meniscos laterales del marco.

§ 13. Conclusiones: Resumiendo, las principales conclusiones derivables del desarrollo teórico anterior son:

a) El estudio crítico de la teoría del estribo de Lenard, y las rigurosas comprobaciones experimentales de sus supuestos, aseguran fehacientemente la corrección de sus fórmulas finales, lo cual no sucede con la mayoría de los otros métodos empleados.

b) Como prueba el análisis del cálculo de errores, este método logra una precisión del orden del 0,5 % para el agua, en equivalencia con las mejores mediciones efectuadas por ascenso capilar, empleando una técnica relativamente sencilla.

c) Aún utilizando estribos de dimensionamiento óptimo, se debe calcular o bien con la ecuación completa de Lenard o bien con la fórmula reducida propuesta en el § 10, ec. (30'), si se quiere obtener el máximo de exactitud lograble con balanza analítica.

d) Comprobada sin duda la existencia estable del segundo máximo, su utilización sistemática para medir tensiones superficiales requiere un mayor aporte experimental.

.....oooo.....

III. TRABAJO PRÁCTICO

§ 14. Control de la balanza. En el aparato originario de la modificación D'Alessio, se mide la fuerza de ruptura de la película con una balanza analítica a cadena mediante el arreglo experimental que puede observarse en el trabajo⁽²⁾ citado. Según se ha dicho ya, motivos imprevistos nos llevaron a la necesaria tarea de volver a controlar las condiciones de la balanza.

Según el texto originario, se verificaron los ensayos de estabilidad, fidelidad, amortiguamiento y sensibilidad de acuerdo a T. Isnardi⁽¹⁸⁾. Repetidos ensayos comprobaron satisfactoriamente que la delicada tarea del reajuste no había modificado sus buenas condiciones.

Asimismo se volvió a calibrar la cadena siguiendo la técnica prescrita en (2), con el resultado que se repitió exactamente la curva ya encontrada en él (op.cit.,pág.20, fig.6), conjuntamente con el factor de conversión: 3,5 mg por centímetro de cadena, lineal en toda su extensión.

Nos propusimos también contrastar no solamente la cadena, sino toda la caja de pesas de la balanza, con taras patrón certificadas por el gobierno de Alemania, que logramos. Con este último control de exactitud, esta sección del aparato quedaría completa, asegurándose la máxima certeza posible en la medición de las fuerzas de ruptura.

Entre otras, principales razones de urgencia en la resolución de restantes problemas, fueron dilatando cada vez más esta tarea hasta postergarla indefinidamente. Además, en nuestro caso, la imperfección del estribo utilizado respecto al arqueo (§ 15) descartó por irrazonable la exigencia rigurosa del valor absoluto del empuje, requiriéndose más bien proporcionalidad relativa en los datos a las distintas temperaturas. Claro que para un rango comprendido entre 20°C y 50°C, en la mayoría de las determinaciones se oscila solamente con el juego de cadena, que es rigurosamente proporcional, haciendo por lo tanto innecesario en el caso tal calibrado.

Pese a ello, creemos sería útil realizar este contraste una vez por todas, lo cual puede hacerse en poco tiempo, a fin de terminar definitivamente con este simple ajuste en el método.

§ 15. Ejecución de los estribos. El impecable estribo Nº 2 del trabajo citado⁽²⁾, quedó fuera de uso por causa de un deterioro accidental que lo inutilizó. Hubo de abocarse pues, desde el comienzo, a la tarea de construir y ensayar uno nuevo que respondiera a los requisitos mínimos de calidad exigibles a tan delicada pieza.

Dos son los problemas principales a resolver para ello: el correcto agujeramiento del marco y la soldadura del alambre de medida contra el mismo sin perjuicio de la precisa perpendicularidad de su encuentro.

Solucionado el primero satisfactoriamente, resultaron infructuosos los esfuerzos de repetir la excelente técnica del estribo anterior, construido según las indicaciones de Lenard, mediante la soldadura del alambre por la parte exterior del marco y a su mismo nivel. El principal inconveniente aquí, se halla representado por la encorvadura del marco bajo la acción del calor necesario para soldar, lo cual produce al enfriarse efecto de arco rompiendo la unión.

Por tal motivo ensayamos entonces un procedimiento recomendado por Moser⁽⁹⁾, que consiste en doblar el alambre de medida hacia arriba y soldarlo lejos de la zona de perforación, según muestra la figura 11.

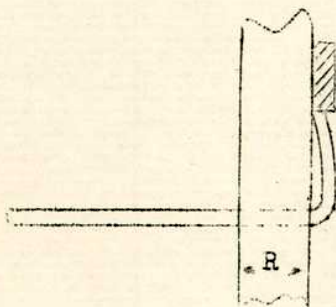


fig. 11

En estas condiciones se obtiene una inserción, en el marco, extraordinariamente nítida y precisa; pudiéndose realizar la soldadura con comodidad y a menor temperatura, usando materiales más innobles, estaño p. ej., debido a su alejamiento de la película que se forma hacia abajo. En nuestro caso se construyeron, por parte del Sr. De Bonis autor del anterior,

varios estribos en las condiciones dichas, usando como materiales, oro blanco para el marco, platino para el alambre de medición y plata para la soldadura, encontrándose en todos los casos gran facilidad de trabajo respecto al otro sistema.

El estribo utilizado en este trabajo es el mejor de dicha entrega, cumpliendo a la perfección, todos los requisitos⁽²⁾ constructivos excepto el importante ensayo de flexión.

Por temor a estropear en una acción brusca esta pieza de tan excelente apariencia, en lugar de verificar la flecha máxima mediante una pesa de 500 mg colocada en su parte media⁽⁹⁾, se la midió produciendo una película con la misma agua purificada para este trabajo, y en las mismas condiciones de limpieza.

Como es sabido, con tal repartición de carga - calculada para unos 30 mm en 445 mg - se debe obtener una desviación, en la parte central, aproximadamente la mitad que si estuviera concentrada. En experiencias repetidas, se verificó una flecha de 0,26 mm, siendo que para la sobrecarga concentrada dicha, el valor máximo aceptado es de 0,05 mm; es decir, unas diez veces más. Como al romperse la película se oía el típico estallido de cuerda tensa, recobrándose luego nuevamente el alambre sin observarse ninguna deformación ulterior, supusimos inicialmente que tal vez la rodilla que éste forma con el marco, al atravesarlo para soldarse hacia arriba (fig. 11), cediera, produciendo el estiramiento. La observación con el anteojo del comparador hizo desechar esta hipótesis, que hubiera sido de fácil arreglo, llevando el problema a un punto muerto y forzándonos al empleo de dicho estribo, ya que la posibilidad de obtener uno mejor se había mostrado algo remota.

Actualmente, nuestra opinión es que la razón fundamental del éxito respecto a la flexión de los estribos con soldadura directa - cuando esta resulta satisfactoria - es que el arqueado previo del marco por acción del calor dá luego al hilo, cuando se recobra, una tensión inicial que compensa el momento flector de la carga.

Si como parece, ello aconteciera así, todo se reduce a flexionar mecánicamente el marco elástico de oro blanco, mientras el alambre de medición se suelda cómodamente en la variante Moser. A la brevedad experimentaremos en este sentido.

Las medidas registradas de tensión superficial, que lo fueron con este estribo, se hallan influidas entonces por defecto; pero, de acuerdo a lo previsto, esta variación ha permanecido constante para todo el rango observado de temperaturas, dejando invariante el coeficiente térmico. Por ello es que su dimensionamiento (capt. IV) se ha extremado, pudiéndose así además controlar los errores acciden-

tales del método según las ecuaciones propuestas en el párrafo 10.

Para colgar el estribo y conectarlo con la balanza - ver figs. 7 y 8 de (2) - se utilizó alambre de níquel de 0,2 mm, preferiblemente a hilo de seda, por su higroscopicidad, y encontrándose poco prácticos alambres de menor calibre, que se enriedan con facilidad.

Tales suspensiones se realizan rectilíneamente, estirando el alambre más allá de su límite inferior de elasticidad. El alargamiento máximo observado en ellas, midiendo con comparador luego de añadir en uno de sus extremos una pesa de 500 mg, no alcanzó a valer 0,02 mm, lo cual da para marcos del orden de 0,5 mm, como el utilizado, una aproximación más que satisfactoria en la pesada.

Se fabrican primero las suspensiones algo más cortas de lo previsto, se estiran luego en la forma antedicha poniendo clavijas en sus cabezales, y se guardan, hasta el momento de su utilización, sumergidas en benzol puro para desengrasarlas.

§ 16. Dispositivo de encierro. Según hemos explicado más arriba, el dispositivo de encierro del líquido a medir se modificó en el sentido de lograr una mayor exactitud del mismo sin contaminación. El mayor inconveniente a resolver aquí, consiste en que hallándose destinada esta porción del aparato a sumergirse en un termóstato, el líquido encerrado sufre vaporizaciones y condensaciones sucesivas que arrastran impurezas al caer. Este proceso es desde luego tanto más intenso cuanto mayor oscilación de temperaturas se registre; imposibilitando el uso de juntas de goma, grasa, lacre, etc., que aún como trazas provocan un descenso vertical en la tensión superficial del agua.

Luego de un estudio crítico de las posibilidades constructivas viables en nuestro caso, se llegó a la solución que muestra la fotografía de la fig. 12.



fig. 12

Todas las piezas metálicas del dispositivo son de bronce, ya que una experiencia previa con hierro, aún cromado, mostró dificultades en la visión a través del termóstato, por la gran cantidad de herrumbre en suspensión producido.

Según puede observarse, se trata de un frasco para piezas anatómicas, en cuyo reborde labiado apoya una tapa esmerilada sujeta a presión, que lleva tres conos esmerilados en los cuales se insertan respectivamente los tubos de vidrio: de la ampolla con líquido, de la suspensión del estribo y del termómetro. En su interior se halla una tapa de cápsula de Petri de vidrio Jena 20 - se han terminado en plaza los cristalizadores de esa procedencia - soportada en una plataforma trípode con tres pequeños resaltos (a) hacia arriba y hacia el costado, que al mismo tiempo que sujetan la cápsula impiden que roce con las paredes del frasco y se impurifique el líquido contenido con agua sucia, eventualmente deslizada hacia el interior.

El contacto íntimo de las zonas esmeriladas de la tapa, exige una presión lo más uniforme posible a lo largo del reborde labiado del frasco. Para ello, debido a la flexión de la misma, la fuerza se transmite mediante un triángulo rígido que apoya en seis puntos simétricos del arco removible (b), obtenido doblando una varilla chata de bronce, el cual contornea dicho labio. La pieza (c) es uno de los tres resaltos simétricos que permiten el ajuste preciso del citado arco, y se corresponden con otras tres piezas similares colocadas por debajo, hacia el interior del frasco, que al rozar los bordes del mismo producen el centrado automático de la tapa.

El cono (d) cuyo detalle se muestra:

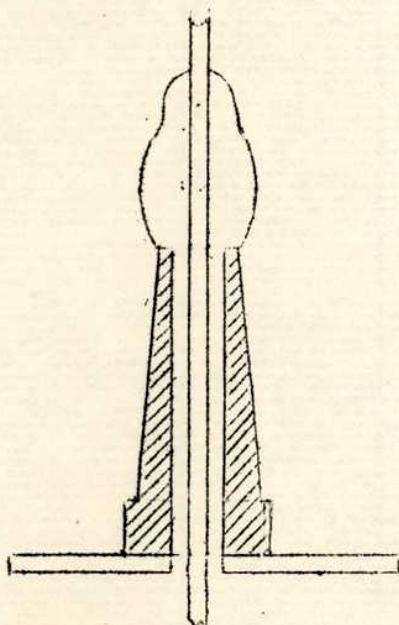


fig. 13

permite pasar el vástago inferior de la ampolla con líquido hasta la cápsula de Petri en que se realizan las mediciones. Ajustando las patas a tornillo (e) de la plataforma que sustenta a ésta, se puede lograr que su fondo roce exactamente con dicho vástago pudiéndose así succionar hacia la ampolla la totalidad del líquido a medir, en cada ocasión en que se quiere termostatizar a otra temperatura.

Para utilizar la ampolla, de vidrio Jena 20, es necesario cebar previamente el sifón que forma su vástago vertedero, mediante una ligera sobre-

presión ejercida a través de su tapa llave. Su construcción obedece al siguiente motivo:

Como no es posible lubricar con grasa la tapa y su llave, en las horas de trabajo se obvia dicho inconveniente con el mismo líquido, pero en horas de descanso este se evapora con el peligro consiguiente del derrame total del contenido de la ampolla, que así queda evitado.

Los esmerilados del sistema, se efectuaron con polvo esmeril sedimentado tres veces 1 min cada una. En un principio cerraban sin ningún lubricante bastante tiempo, pero, habiendo mucha diferencia de dureza entre el vidrio y el bronce, se fueron deteriorando con el uso en forma que obligó a emplear mástic

por afuera, según puede notarse en la fotografía. Para ellos, resultó insustituible el pegatodo Duco que conserva excelentes cualidades plásticas, a diferencia del colodión que es demasiado quebradizo y poco adherente, realizándose así mismo con facilidad su remoción en forma de una gruesa película entera que no deja rastros de suciedad. En tales condiciones, el dispositivo puede permanecer prácticamente un tiempo indefinido bajo agua, sobre todo si se tiene la precaución de vaciar el termóstato en horas de descanso, sin que se verifiquen fenómenos de entrada de agua.

El disco blanco que puede verse en la fig. 12, colocado en el alambre de suspensión, son dos rodajas superpuestas de papel, que durante el tiempo en que no se realizan mediciones permanece colocado para evitar la introducción de polvillo atmosférico. El mismo rol juegan dos cucuruchos de papel, no fotografiados, que se colocan sobre el vástago del termómetro y sobre la tapa de la ampolla.

La disposición reseñada ha rendido resultados halagüeños respecto al problema que se propuso resolver, pero creemos que podría simplificarse mediante el reemplazo de la tapa por una chapa gruesa de vidrio -de uno a medio centímetro- cuyos conos se taladraran en su espesor. Así se simplificarían las tareas de limpieza y se evitaría el desgaste excesivo del esmerilado.

Esta última solución fue la que nos propusimos ejecutar en un principio, pero dificultades de índole constructiva nos la hizo abandonar en beneficio de la utilizada.

§ 17. Purificación y conservación del agua. El problema de la purificación extremada de las especies químicas varía notablemente según las características de las mismas y las aplicaciones a que se destinan. En el caso de sustancias orgánicas, la enorme documentación reunida en publicaciones especiales como (19) y (20) permite un rápido planteamiento de las dificultades a obviar partiendo de sustancias tan puras como sea posible obtenerlas en comercio.

En el caso particular del agua, si bien la bibliografía relativa a su purificación es variadísima, se halla dispersa en un sinnúmero de trabajos,

la mayoría de los cuales se refieren a aplicaciones diferentes de la que nos ocupa. Con frecuencia sucede que trabajos ejemplares relativos a la tensión superficial del agua, como (1) y (9) sólo traen sumarisima información respecto al problema nada simple de purificar y conservar dicho líquido.

En lo que sigue nos hemos guiado principalmente por las publicaciones de Richards y Coombs⁽²¹⁾, Harkins y Brown⁽²²⁾ y en especial de Richards y Carver⁽²³⁾, completadas por las interesantes sugerencias generales de Timmermans⁽²⁴⁾ y las consideraciones relativas a su satisfactoria conservación efectuadas por Jones y Ray⁽¹⁵⁾. Modificando de acuerdo a las posibilidades experimentales con que podíamos contar, los antedichos aportes, creemos haber logrado una satisfactoria seguridad en la purificación de agua.

El dispositivo utilizado se muestra en la figura 14. Consiste en un aparato Pyrex de destilación discontinua, que se hace funcionar mediante calefacción eléctrica para evitar la condensación del gas de agua combustionado, en las paredes del refrigerante. El tubo de salida, se halla protegido por una envuelta rígida de hojalata de tamaño adecuado, sujeta mediante un vástago metálico, removible, al extremo superior del refrigerante. En esta forma, cada vez que debe recogerse el aparato, se saca el recipiente que recibe el condensado, y el conjunto puede elevarse sin necesidad de desarmarlo.

Para extremar las precauciones, se recubre cada vez con papel de estaño el encuentro superior del Erlonmeyer con el refrigerante, y el pequeño orificio libre que queda en el fondo de la envuelta de protección donde traspasa el tubo de salida. Asimismo se deja colocado, en horas de descanso, un recipiente cualquiera -una probeta- de cuello amplio, en el lugar en que se halla el balón; si el aparato se mantiene ajeno a corrientes de aire, el polvillo atmosférico no puede contaminar el tubo de salida por impedimento mecánico. Cuando está destilando el agua, la cámara de protección produce constantemente corrientes de convección hacia afuera que también previenen su limpieza.

El proceso de purificación consiste en destilar agua destilada común en tres etapas:

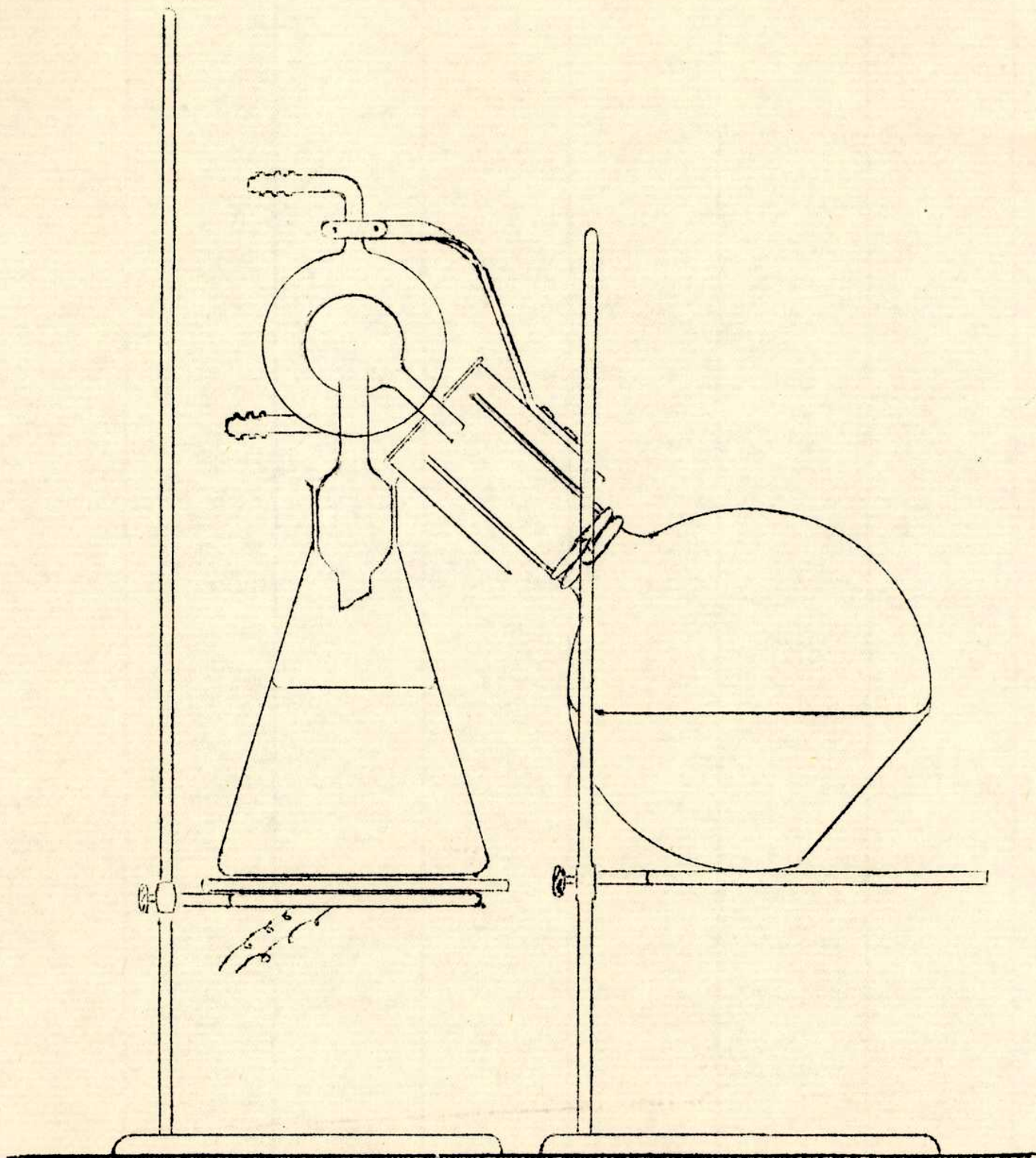


fig. 14

- 1ª) En un medio oxidante: permanganato de potasio alcalino; con ello se eliminan todas las impurezas susceptibles de reducirse, en particular sustancias orgánicas.
- 2ª) Luego en un medio ligeramente ácido: trazas de sulfúrico; con lo cual se fijan las bases volátiles, en particular amoníaco que pueda haber pasado en la destilación anterior.
- 3ª) Finalmente, una destilación simple, para extremar la eliminación de cualquier rastro residual.

En cada carga de 800 ml del aparato indicado, se desecharon los 100 ml iniciales, recogién dose 500 ml intermedios y reservando para eliminar al final de cada una de las etapas anteriores, los 200 ml restantes.

El agua así obtenida se almacenó en matraces de 6 litros vidrio Jena 20, tapándolos con un vaso invertido de precipitación en la forma que indica la figura al margen y que resultó ser la más práctica de cuantas ideamos.

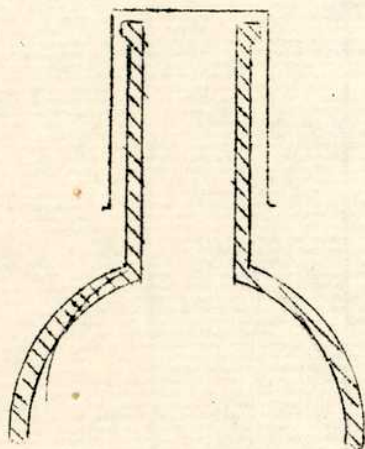


fig. 15

En un principio, de acuerdo a las recomendaciones de Jones y Ray⁽¹⁵⁾, pensamos sifonar el agua del seno del recipiente, luego de un reposo de varias semanas. Se persigue con ello separar las sustancias capilarmente activas que se van a la superficie y las impurezas insolubles que caen al fondo; pero con el proceso de purificación seguido no creímos necesaria tal precaución adicional, sobre todo porque no contábamos con los medios convenientes de llevarla a cabo. Además gran parte de este efecto, en caso de existir realmente, se verifica en la ampolla observable en la fig. 12 pág.38, cuyo sifón vertedero no arranca directamente del fondo, sino que se eleva alrededor de un centímetro, extrayendo el agua de esa zona.

Por supuesto que en todas las manipulaciones que sufre el agua, nunca debe hallarse ésta en contacto con otro vidrio que el Pyrex o mejor aún Jena 20. La solubilidad del vidrio en agua varía grandemente según su composición y la manera empírica de probarla⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾, pero puede darse por resuel-

to que el virio Jena 20 es el más insoluble de todos los conocidos, hallándose el Pyrex dentro del mismo orden. En ambos casos su utilización asegura una solubilidad tan extraordinariamente pequeña que su efecto se halla más allá de las posibilidades actuales de estimación.

Obtenida el agua con tales precauciones, se determinó, según es lo corriente -ver p.ej.:⁽⁹⁾- su conductividad específica. Con el instrumental de que dispusimos, y utilizando en una ocasión el puente de Kohlrausch y en otra el sistema en derivación utilizado para medir aisladores, se encontró una conductividad específica del orden de 10^{-8} (Ω cm)⁻¹ pero cuyo valor exacto no podía precisarse, bastando sin embargo para nuestro objeto que era tener un índice de la purificación logrado.

Este procedimiento para juzgar la pureza del agua respecto a sus propiedades superficiales, pese a su empleo común no nos parece totalmente acertado, ya que con él sólo se detectan electrolitos, restando ignorada cualquier impureza capilarmente activa, como grasa, que la hubiera contaminado. El mejor criterio sería controlar el proceso, etapa por etapa, midiendo la tensión superficial del destilado, hasta que permaneciera invariable en cualquier tratamiento posterior.

Nos propusimos, entonces, también este programa, a fin de ir estudiando racionalmente el efecto de los sucesivos procesos de purificación, pero ulteriores preocupaciones de toda índole fueron retrasando indefinidamente su cumplimiento.

§ 18. Limpieza del material. Todo el material de vidrio utilizado en este trabajo, incluso los capilares para regularizar la ebullición, se limpió repetidas veces antes de su empleo con solución sulfocrómica de fórmula:

Bicromato potásico	50 g
Ácido sulfúrico d = 1,84	100 ml
Agua	100 ml

Esta mezcla, a unos 80°C que es la temperatura de su utilización (no hirviente), justamente disuelve todo su anhídrido crómico, limpiando entonces con gran eficacia. Enjugando luego repetidas veces con agua corriente,

luego destilada común y por último con agua de la etapa de purificación más adelantada que poseída en ese momento, hemos observado siempre un mojado perfecto de la superficie, índice de su correcta limpieza. Aún en el caso de que no se posea sino agua corriente, si se hace fluir ésta en exceso se verifica un arrastre mecánico de las posibles grasas presentes, que igual permite una correcta limpieza.

Para limpiar el estribo, se siguió la técnica aconsejada⁽²⁾: primero una suave ebullición en agua destilada durante media hora, lo cual remove casi mecánicamente (por las burbujas) la posible suciedad gruesa; luego, inmersión en benzol pero, generalmente de un día para otro, de donde sale listo para su uso. Con este tratamiento siempre hemos verificado mojado completo, por el hilo de perlas de gotitas que queda sobre el alambre de medición al retirarlo del líquido⁽¹⁾.

El resto del material metálico, en particular la tapa esmerilada de bronce, se desengrasó mediante su inmersión repetida, generalmente durante 24 h, en benzol puro.

En estas condiciones de limpieza, y manipulando cuidadosamente durante la operación de armado del aparato, incluso lavándose la manos con benzol algunas veces, es posible efectuar mediciones en un ambiente rigurosamente limpio.

§ 19. Termostatación. La producción y el mantenimiento de las distintas temperaturas de ensayo, se verificó con el pequeño termóstato que puede observarse fotografiado en la fig. 12 de la página 33.

Su equipo consta de un agitador a paletas comandado desde afuera, de una fuente calorífica constituida por una resistencia eléctrica de las de uso doméstico, de un termorregulador con cámara de tolueno vinculado a la resistencia mediante el circuito de un relevador a electroimán, y de un termómetro graduado en décimas para seguir las fluctuaciones del baño.

La disposición de estos elementos es la usual para este tipo de aparatos; habiendo insumido mucho más tiempo de lo previsto el ajuste del termómetro como consecuencia de su carga de tolueno impuro lo cual ensucia el mercurio, y del deterioro del circuito relevador, que obligó a su modificación total.

Resueltos estos inconvenientes mediante arbitrios improvisados, el termóstato libre, es decir, sin dispositivos en su interior a calentar, asegura una constancia de temperatura de menos de cinco centésimos de grado, lo es altamente satisfactorio para nuestro caso⁽²⁾⁽⁹⁾.

Sin embargo esta excelente performance no se repite cuando se arma totalmente el aparato para efectuar mediciones con él. Entonce sucede que la pequeña pieza del termóstato se halla ocupada en gran parte por la plataforma y los recipientes a calentar, los que estorban la buena circulación del agua movida por el agitador. Fundamentalmente este detalle y también el calentamiento algo más intenso de lo aconsejable, producen cierta inercia, en el termorregulador, del orden del medio grado.

Luego de variados e infructuosos esfuerzos para solucionar este inconveniente, puede quedar establecido como verdadero, que la única posibilidad, sobre todo para temperaturas algo elevadas, consiste en construir un termóstato adecuado al respecto.

A pesar de ello, esta diferencia del orden de medio grado, se hubiera reducido en gran parte dentro del dispositivo de encierro, merced a su cámara de aire que amortigua cambios bruscos de temperatura, si no fuera por otra circunstancia coincidente revelada por la experiencia. Resulta que, aún eliminadas las vibraciones mecánicas del termóstato producidas por la transmisión a polea del agitador, la masa de agua, en movimiento por éste, comunica su energía cinética a la plataforma que soporta la cápsula con el líquido, haciendo imposible la agitación del baño mientras se realizan mediciones. Por ello el mecanismo de medida utilizado en este trabajo, consiste en la termostatización continua a la temperatura deseada, durante un lapso grande-unas 5 horas- y luego suspensión de todo el proceso mientras se realizan lo más rápidamente posible el mayor número de determinaciones. Cuando la temperatura desciende demasiado, se succiona el agua de la cápsula a la ampolla, se termostatiza nuevamente y se repite la operación tantas veces como sea deseable. Claro que en esta forma solo aproximadamente se repite la temperatura inicial, debido a la permanencia de un poco de líquido residual en la cápsu-

sula, que no alcanza a recalentarse.

La causa fundamental de estas vibraciones que impedirían aún con termóstato adecuado la realización precisa de mediciones a diferentes temperaturas que la ambiente, se debe al tipo de suspensión de la plataforma que sustenta el dispositivo de encierro (ver fig. 12). Unida mediante tres largas varillas rígidas de bronce a la mesa superior donde se asienta la balanza, el sistema así construido representa un caso ideal de péndulo elástico, que oscila al menor impulso. Corregir este defecto implica modificar completamente dicha suspensión, lo cual no es tarea difícil sino trabajosa.

Por las dificultades dichas, se vé que el registro de temperaturas anotadas en el capítulo IV cuando éstas exceden la normal, se hallan afectadas de un cierto error de rango desconocido pero que puede alcanzar incluso a varios grados. En efecto, durante la suspensión del agitamiento, el agua se distribuye en la cápsula según su densidad en escala decreciente de temperaturas, diferencia que puede alcanzar, en un termóstato adecuado, según Moser⁽⁹⁾ hasta 5°C entre 1 cm por arriba y 1 cm por debajo del nivel del líquido cuando se halla a 90°C. Según el mismo autor, esta diferencia no influye en las determinaciones, siempre que se compute la temperatura de la superficie. En nuestro caso la cifra registrada corresponde al promedio térmico del agua en la cápsula, ya que el bulbo del termómetro ocupa aproximadamente el espesor de la misma.

Según se verá, y pese a lo dicho, cuando se promedian estos valores dispares, se observa una efectiva compensación de errores alrededor de ciertos promedios que representan satisfactoriamente la marcha de la curva de la tensión superficial en función de la temperatura. Además de ello, las numerosas determinaciones efectuadas han cumplido satisfactoriamente una de sus principales objetivos, el cual era, según lo hemos manifestado en un principio, proporcionar experiencia suficiente como para permitir la ideación de las modificaciones necesarias al rendimiento máximo obtenible del método.

En resumen, para lograr una correcta termostatación del dispositivo

de encierro, se requiere, en primer lugar, la construcción de un termóstato más amplio, mejor aislado y mejor provisto que el utilizado; y en segundo lugar, modificar el sistema de suspensión elástica que actualmente sustenta la cápsula de mediciones. Como labor complementaria, convendría calibrar los termómetros empleados, con piezas controladas.

§ 20. Conclusiones. De las tareas efectuadas para resolver los problemas que se discuten en los párrafos anteriores, se deducen las siguientes observaciones generales:

- a) Sin perjuicio del ulterior control de la balanza con pesas certificadas, se pueden verificar con ella mediciones de un alto grado de exactitud.
- b) La correcta construcción de los estribos es uno de los problemas más delicados a resolver, pero en la modificación Moser y la técnica sugerida, parece hallarse la clave del mismo.
- c) El dispositivo de encierro empleado, o su ejecución en vidrio, permite un rendimiento grande del aparato, al reducir las fastidiosas operaciones de limpieza y montaje.
- d) La purificación y conservación de agua al estado de especie química, es una técnica resuelta; pero su control por conductimetría según el criterio usual, parece erróneo y debe reemplazarse por mediciones de tensión superficial.
- e) Procediendo de acuerdo a las indicaciones señaladas, la limpieza del material puede asegurarse.
- f) El problema de una termostatación correcta, es de resolución simple, pero para ello se requiere un tipo diferente de suspensión y un termóstato más amplio y completo.

.....oOoo.....

IV. MEDICIONES

§ 21. Dimensionamiento del estribo. Este cuerpo descolante se midió por transparencia sobre un vidrio esmerilado, mediante un comparador Hilger. Para medir el espesor se efectuaron tres series dobles de lecturas, correspondientes a tres secciones simétricas del mismo, computándose el peso de cada una a fin de promediarlas en el resultado final (21):

TABLA II

Medidas de los espesores

Sección 1				Sección 2				Sección 3			
Nº	mm	$10^{-4} x_i$	$10^{-8} x_i^2$	Nº	mm	$10^{-4} x_i$	$10^{-8} x_i^2$	Nº	mm	$10^{-4} x_i$	$10^{-8} x_i^2$
1	0,106	+ 20	400	17	0,107	+ 21	441	37	0,106	-	-
2	0,101	- 30	900	18	0,104	- 9	81	38	0,104	- 20	400
3	0,104	-	-	19	0,104	- 9	81	39	0,106	-	-
4	0,104	-	-	20	0,103	+ 1	1	40	0,107	+10	100
5	0,105	+ 10	100	21	0,105	+ 1	1	41	0,106	-	-
6	0,102	- 20	400	22	0,104	- 9	81	42	0,107	+10	100
7	0,106	+ 20	400	23	0,106	+ 11	121	43	0,105	- 10	100
8	0,105	+ 10	100	24	0,105	+ 1	1	44	0,106	-	-
-	-	-	-	25	0,104	- 9	81	45	0,107	+10	100
-	-	-	-	26	0,105	+ 1	1	46	0,106	-	-
$X_m = 0,1041 \pm 0,00064$				$X_m = 0,1049 \pm 0,00031$				$X_m = 0,106 \pm 0,000298$			
9	0,103	- 17,5	306,25	27	0,109	+ 33	1,089	47	0,106	+ 2	4
10	0,102	- 27,5	756,25	28	0,108	+ 23	529	48	0,105	- 8	64
11	0,104	- 7,5	56,25	29	0,105	- 7	49	49	0,107	+ 12	144
12	0,106	+ 12,5	156,25	30	0,103	- 27	729	50	0,104	- 18	324
13	0,106	+ 12,5	156,25	31	0,104	- 17	289	51	0,106	+ 2	4
14	0,103	- 17,5	306,25	32	0,106	+ 3	9	52	0,105	- 8	64
15	0,107	+ 22,5	506,25	33	0,106	+ 3	9	53	0,106	+ 2	4
16	0,107	+ 22,5	506,25	34	0,105	- 7	49	54	0,106	+ 2	4
-	-	-	-	35	0,106	+ 3	9	55	0,107	+ 12	144
-	-	-	-	36	0,105	- 7	49	56	0,106	2	4
$X_m = 0,1475 \pm 0,0007$				$X_m = 0,1057 \pm 0,00056$				$X_m = 0,1058 \pm 0,00029$			

Valor más probable: $0,1054 \pm 0,00027$ mm

$$E_d = \pm 2,5 \%$$

$$E = \pm \sqrt{\frac{\sum x_i^2 P_i}{(n-1) \sum P_i}}$$

Para medir la longitud, se realizaron con la misma técnica, dos series de mediciones en ambos sentidos del desplazamiento del comparador:

TABLA III
Medidas de la longitud

Dirección A				Dirección - A			
Nº	mm	$10^{-4} x_i$	$10^{-8} x_i^2$	Nº	mm	$10^{-4} x_i$	$10^{-8} x_i^2$
1	29,963	- 44	1.936	10	29,972	- 4	16
2	29,972	+ 76	5.776	11	29,983	+ 106	11.236
3	29,972	+ 46	2.116	12	29,973	+ 6	36
4	29,969	+ 16	256	13	29,972	- 4	16
5	29,964	- 34	1.156	14	29,974	- 116	256
6	29,970	+ 26	676	15	29,969	- 34	1.156
7	29,964	- 34	1.156	16	29,971	- 14	196
8	29,967	- 4	16	17	29,967	- 54	2.196
9	29,963	- 44	1.936	18	29,971	- 14	196
Xm = 29,9674 ± 0,0014				Xm = 29,974 ± 0,0015			

Valor más probable: 29,9698 ± 0,0026

$$E_l = \pm 0,086 \%$$

$$E = \pm \sqrt{\frac{\sum x_i^2 p_i}{(n-1) \sum p_i}}$$

Como la temperatura en que se realizaron las lecturas era de 21°C, y el coeficiente de dilatación del alambre de platino es de 9×10^{-6} , resulta que si se desea afinar la exactitud en la medida de la tensión superficial, se debe (§ 9) computar este efecto en la longitud. La aproximación lograda se halla en el alcance límite del comparador y sobrepasa las exigencias máximas que pueden esperarse del estribo.

§ 22. Determinaciones en función de la temperatura. La tabla de valores siguiente se verificó con una sola carga del aparato:

Tabla IV

Serie de mediciones

Nº	Fecha	Baño	Agua	P: mg	α : mg/mm	Segundo máximo
20/10/42						
1	9,45 h	18 ⁰²	18 ⁰⁵	448,8	7,314	estable
2	10 h	18 ⁰³	18 ⁰⁵	448,9	7,316	id
3	11 h	18 ⁰⁴	18 ⁰⁶	448,7	7,312	id
4	11,15 h	18 ⁰⁴	18 ⁰⁶	448,8	7,314	id
5	11,30 h	18 ⁰⁵	18 ⁰⁶	448,8	7,314	observado, fugaz
6	11,50 h	18 ⁰⁵	18 ⁰⁶	448,7	7,312	muy estable
7	12,10 h	18 ⁰⁵	18 ⁰⁶	448,7	7,312	estable
8	12,45 h	18 ⁰⁶	18 ⁰⁸	448,8	7,314	id
29/10/42						
9	21,45 h	31 ⁰⁹	32 ⁰⁹	433,9	7,068	estable
10	22,15 h	32 ⁰⁹⁵	32 ⁰⁷	434,5	7,078	muy estable
11	22,30 h	31 ⁰⁹⁵	32 ⁰⁸	434,3	7,075	id
12	23 h	31 ⁰⁴	32 ⁰⁶	434,6	7,080	id
30/10/42						
13	21,30 h	32 ⁰³	33 ⁰¹	433,9	7,068	estable
14	21,45 h	31 ⁰⁸⁵	33 ⁰	434,1	7,072	id
15	22 h	31 ⁰⁵	32 ⁰⁸	434,1	7,072	id
16	22,10 h	31 ⁰²	32 ⁰⁶	433,9	7,068	id
17	22,20 h	31 ⁰³	32 ⁰⁴	434,5	7,078	id
18	22,30 h	30 ⁰⁹	32 ⁰²	435,2	7,089	inestable
19	23 h	32 ⁰⁶⁵	32 ⁰⁸	433,9	7,068	estable
20	23,15 h	32 ⁰¹	32 ⁰⁸	433,9	7,068	id
21	23,20 h	31 ⁰⁸	32 ⁰⁷	433,9	7,068	id
22	23,25 h	31 ⁰⁵	32 ⁰⁶	434,2	7,074	id
23	23,30 h	31 ⁰¹	32 ⁰⁴	434,5	7,078	id
24	23,40 h	30 ⁰⁷⁵	32 ⁰²	434,4	7,077	id
25	23,50 h	30 ⁰⁴	31 ⁰⁹	435,3	7,091	no observado
2/11/42						
26	21,15 h	40 ⁰⁸	41 ⁰⁶	424,6	6,914	estable
27	21,40 h	40 ⁰	41 ⁰³	424,8	6,918	observado, fugaz
28	21,55 h	39 ⁰²	40 ⁰⁹	426,2	6,941	estable
29	22,10 h	38 ⁰³	40 ⁰	427,0	6,954	id
30	23 h	41 ⁰³	41 ⁰⁶	425,3	6,926	id
31	23,10 h	40 ⁰⁴	41 ⁰⁴	425,6	6,931	id
32	23,20 h	39 ⁰⁷	41 ⁰	425,9	6,936	observado, inest.
33	23,35 h	38 ⁰⁵	40 ⁰²	426,5	6,946	estable
34	23,45 h	37 ⁰⁸	39 ⁰⁶	427,3	6,959	id
4/11/42						
35	21 h	48 ⁰	49 ⁰²	416,6	6,783	estable
36	21,10 h	46 ⁰⁴	49 ⁰	417,2	6,793	id
37	21,20 h	44 ⁰⁸	48 ⁰⁴	418,0	6,806	id
38	21,30 h	43 ⁰⁸	47 ⁰⁶	418,5	6,814	id
39	22 h	46 ⁰⁷	48 ⁰⁷	417,9	6,804	id
40	22,10 h	46 ⁰⁶	48 ⁰⁴	418,1	6,807	id
41	22,25 h	45 ⁰	47 ⁰⁶	418,9	6,820	id
10/11/42						
42	21,30 h	19 ⁰²	19 ⁰⁴	447,9	7,299	estable
43	21,45 h	19 ⁰²	19 ⁰⁴	447,8	7,297	inestable, nítido
44	22 h	19 ⁰³	19 ⁰⁴	447,9	7,299	estable
45	22,15 h	19 ⁰⁴	19 ⁰⁵	447,8	7,297	inestable, nítido
46	22,30 h	19 ⁰⁴	19 ⁰⁵	447,8	7,297	estable
47	22,50 h	19 ⁰⁴	19 ⁰⁵	447,9	7,299	id
48	23,10 h	19 ⁰⁴	19 ⁰⁵	447,9	7,299	id

Según lo explicado ya, las variaciones en las temperaturas, se deben al progresivo enfriamiento del sistema abandonado a sí mismo luego de su termostatización. Cuando éstas vuelven a crecer, significa que en ese momento se ha absorbido el agua hacia la cápsula y se ha intentado su recalentamiento.

A medida que la temperatura de la experiencia aumenta, el gradiente se hace más intenso, ocurriendo en las últimas determinaciones que el punto cero oscila rápidamente alrededor de su estado de equilibrio, con un movimiento peculiar que se diferencia de los provocados por sacudidas, vibraciones, etc.; y lo cual puede razonablemente atribuirse a fenómenos de convección y de evaporación de la masa líquida. En varias ocasiones hemos observado incluso el desplazamiento espontáneo del primer máximo -que es indefinidamente estable- hacia el segundo máximo, lo cual es un indicio de renovación en la superficie de la película.

Estos y parecidos fenómenos, los ha evitado Moser utilizando un termómetro adecuado, en el cual su tapa superior se hallaba ligeramente más caliente que el resto del recinto, evitando de esta manera la corriente ascendente de vapor hacia la zona fría atmosférica.

Los valores absolutos de la tensión superficial son considerablemente menores debido a la flexión excesiva del estribo utilizado, según hemos dicho ya, pero no registran la caída vertical esperable si se hallara impurificada el agua con grasas. Puede observarse también la perfecta concordancia entre los resultados de las observaciones realizadas el primero y último día de los anotados, entre los que media un lapso de unas tres semanas.

A los efectos de su comparación entre sí y con las determinaciones realizadas por Moser, se incluye la siguiente tabla de valores, construída promediando las temperaturas y las pesadas correspondientes a cada serie fechada:

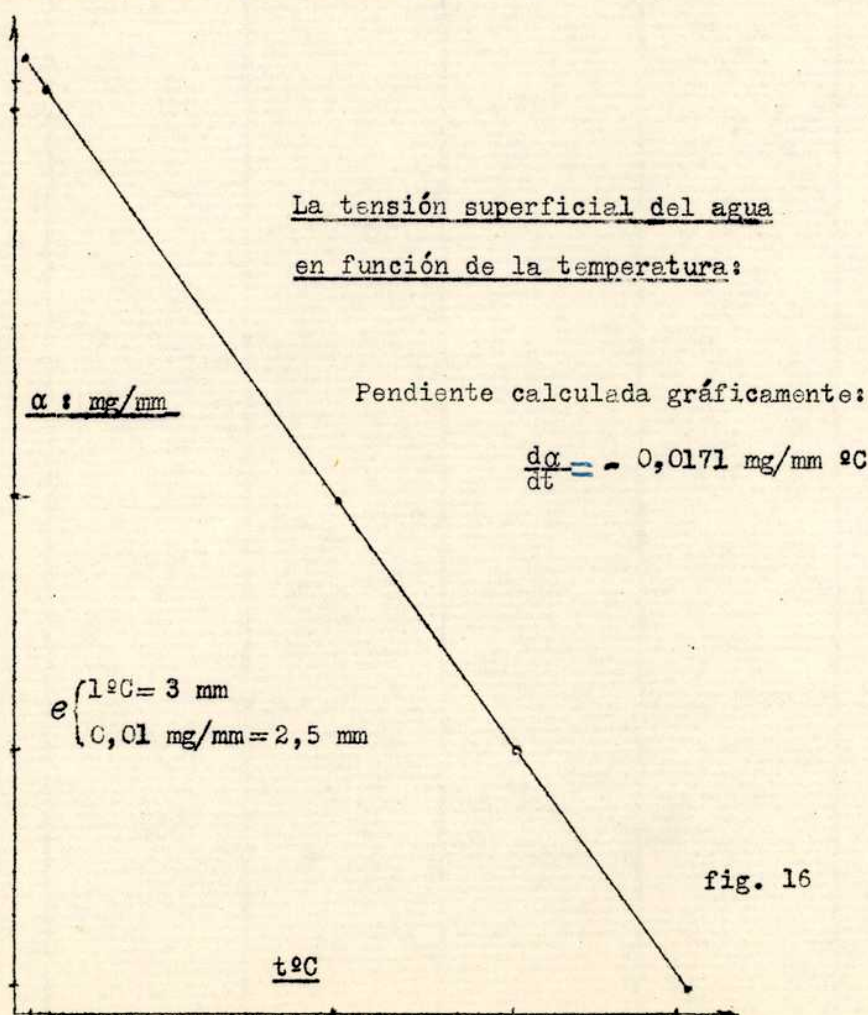
TABLA V

Comparación de resultados

Fecha	t.m.	P.m.	α :det.	α :Moser
20/10/42	18 ⁰⁶	448,8	7,314	7,420
10/11/42	19 ⁰⁴	447,85	7,298	7,408
29-30/10/42	32 ⁰⁷	434,3	7,075	7,197
2/11/42	40 ⁰⁸	425,9	6,936	7,062
4/11/42	48 ⁰⁴	417,9	6,804	6,934

Cuando se opera a temperatura ambiente, el gradiente térmico es muy pequeño y los valores registrados poseen una perfecta concordancia entre sí. Estimando el error de pesada en medio décimo de miligramo, se tiene $E_{\alpha} = \pm 0,3 \%$ según habíamos calculado en el párrafo 9; ello es una prueba concluyente acerca de las ventajas de la instalación empleada.

Representando gráficamente los resultados experimentales de la tabla V, se puede observar la marcha de la curva:



Los distintos puntos se hallan colocados tan en línea recta, que ésta ha sido trazada con regla; por ello es que su pendiente no vale la pena calcularla por cuadrados mínimos. Calculando por promedios sucesivos el correspondiente valor, según las observaciones de Moser para el intervalo estudiado, se tiene $\frac{d\alpha}{dt} = - 0,0162 \text{ mg/m } ^\circ\text{C}$.

La diferencia entrambos valores no es muy crecida considerando que la mayor dispersión en los datos experimentales de este trabajo se halla en las temperaturas, de manera que bastaría un ligero corrimiento hacia la derecha en los puntos inferiores del gráfico de la fig. 16 para que se tuviera plena concordancia.

En realidad la curva representativa de la función $\alpha = f(t)$ no es de primer grado, sino de segundo, a saber⁽⁹⁾:

$$\alpha_t = 7,709 - 0,0151 t - 0,0000202 \cdot t^2$$

siendo que el término en t^2 es muy pequeño -asemejándose sensiblemente a una recta dicha expresión- para valores altos de la temperatura adquiere carácter preponderante aumentando en mucho la pendiente media. En nuestro caso, como no se puede asegurar que la lectura del termómetro registre el estado térmico de la superficie del líquido (§ 19), su promedio sólo tiene el sentido de probar una sorprendente compensación de diferencias, pero no significa ello que represente la temperatura correcta de medición. Pese a ello, estos valores formales varían correlativamente entre sí en el mismo orden que sus temperaturas incógnitas representadas. Hubieramos querido proseguir el registro térmico experimentando más allá de los 50°C , pero, aparte de las dificultades ya indicadas que introduce su alto gradiente respecto a la atmósfera, no pudimos contar con el termómetro apropiado cuya escala superara este límite máximo que nos impuso el que teníamos.

§ 23. El segundo máximo. En la tabla IV figuran parte de las observaciones típicas verificadas del segundo máximo. Cuando se ha indicado estable, ello significa que la película líquida ha sido rota voluntariamente por el operador para seguir el curso de la medición. En los casos señalados como muy estables, la película se mostró más resistente de lo usual respecto a las vibraciones, al contrario de las significadas como fugaces en las que su formación solo se insinuó, rompiéndose luego espontáneamente.

Las observaciones antedichas representan un conjunto experimental muy homogéneo, comprobándose sistemáticamente la formación de un segundo máximo, en donde la diversa estabilidad de la película, depende en su mayor parte, primero de la mayor o menor rapidez de pasaje a través del primer máximo, y segundo del estado vibratorio exterior (tránsito pesado, etc.).

Intentando utilizar estas observaciones en el sentido indicado en el párrafo 12, a fin de obtener valores absolutos de la tensión superficial pese a la flexión del estribo, se observó repetidas veces el curioso fenómeno de que al intentar volver a cero el fiel de la balanza, disminuyendo la pesada, éste corriera con suavidad las dos o tres primeras divisiones de la escala, desplazándose luego espontánea y continuamente hasta restablecer con suma exactitud el primer máximo.

La frecuencia reiterada con que hemos registrado este peculiar comportamiento, aleja toda posibilidad de producción casual y revela que la película, en estos casos, ejerce al principio una fuerza sensiblemente independiente de su altura (en las dos o tres primeras divisiones, los desvíos son proporcionales a la disminución de carga), pero que luego se enriquece espontáneamente con el líquido de la cápsula, engrosando para restablecer el primer máximo.

La influencia que ejerce la flexión del estribo en estas penadojales propiedades de la película en el segundo máximo, requiere un estudio experimental sistemático más detenido, ya que en esas condiciones, la deformación causada en la misma por el menisco lateral del marco adquiere naturalmente una magnitud mucho mayor. De todas maneras, queda debidamente corroborada⁽²⁾

la existencia estable de este segundo valor crítico del empuje.

§ 24. Conclusiones. De las determinaciones indicadas en este capítulo se concluye:

- a) La exactitud alcanzable en el dimensionamiento del estribo exige tener en cuenta el efecto de dilatación si se quiere trabajar en un rango amplio de temperaturas.
- b) Con el dispositivo utilizado, la precisión de las medidas alcanza el límite máximo esperable del método.
- c) La curva de variación con la temperatura reproduce aceptablemente los valores esperados, siendo correcta la suposición de la constancia relativa en la alteraciones introducidas por la flexión del estribo. Bastaría un ligero desplazamiento en las temperaturas promedio (que es la magnitud de mayor error) para que la concordancia con los valores tabulados fuera completa.
- d) La carga líquida se mantiene incontaminada suficiente tiempo como para verificar de una sola intención el registro térmico total a investigar.
- e) El segundo máximo se puede obtener regularmente en forma estable. La película formada se comporta de acuerdo a las previsiones teóricas, en cierto entorno pequeño, a partir del cual restablece el primer máximo mediante un mecanismo no muy claro y en donde parecen influir en algo los meniscos laterales del marco.

.....ooOoo.....

V. RECAPITULACIÓN GENERAL

Las cuestiones más importantes vistas en todo lo que antecede, son:

- a) Discusión completa, distinta de lo usual, respecto de la teoría del estribo desarrollada por Lenard, en vistas a la eliminación de cualquier duda de principio relativa a la exactitud de la misma.
- b) Estudio crítico del cálculo de errores del método, estableciendo las expresiones generales que permiten la ponderación de cada una de las magnitudes intervinientes, y considerando en particular el caso propuesto en este trabajo.
- c) Derivación de nuevas fórmulas mediante una manera de calcular diferente a la dada por Lenard y que permite una notable simplicidad en las operaciones, con una mayor exactitud en los resultados.
- d) Planteamiento general del proceso de formación del segundo máximo, conjuntamente con la verificación de su estabilidad y con el estudio experimental de las propiedades peculiares de la película correspondiente, observadas por vez primera en este trabajo.
- e) El renovado control de las condiciones de la balanza; y la nueva construcción de estribos, mediante el uso de la técnica de soldadura recomendada por Moser, la cual parece ser la base para la obtención de buenas piezas descolantes.
- f) Resolución práctica del problema de la incontaminación de la carga líquida, por medio de un dispositivo mejorado de encierro.
- g) Aislamiento de agua al estado de especie química, su almacenamiento como tal y una crítica a los métodos usuales de control de su pureza, seguido de una nota relativa a la limpieza del material utilizable.
- h) Un análisis experimental de las condiciones a llenarse para lograr una correcta termostatación del líquido de medida.
- i) Dimensionamiento preciso del estribo empleado, en forma de fijar sus características definitivamente.
- j) Realización de mediciones de tensión superficial con tanta precisión, ya que no exactitud, como los mejores valores conocidos, en cualquier método.

- k) La demostración experimental de la posibilidad de lograr un registro térmico completo, sin necesidad de desarmar el aparato en su transcurso, con el consiguiente aumento de su rendimiento.
- l) Una determinación satisfactoriamente aproximada del coeficiente de variación térmica de la tensión superficial del agua, de acuerdo a los medios disponibles.
- m) Posibilidad de estudiar variaciones con la temperatura de la tensión superficial de líquidos cualquiera, con estribos defectuosos respecto a la flexión, siempre que se cuente con una correcta termostatación.

.....ooOoo.....

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Lenard, Dallwitz, Wegener y Zachman, Ann. d. Phys., 74, 15, 381, (1924)
- (2) D'Alessio J. T., "Tesis", Instituto de Física, B. Aires, 1939
- (3) Adam N. K., "The Physics and Chemistry of Surfaces", 2a. ed., Oxford Clarendon Press, 1938
- (4) Valentinier y Hohls, Zeit. f. Phys., 108, 101, (1937)
- (5) Butler y Wigthman, J. Chem. Soc., 293, 2089, II, (1932)
- (6) Alekseevva K. I., Zeit. f. Phys. Chem., 134 A, 5-6, 467, (1928)
- (7) International Critical Tables, Vol. IV, (1928)
- (8) Landolt-Börnstein, "Physikalisch-Chemische Tabellen", 5a. ed.
- (9) Moser E., Ann. d. Phys., 82, 5, 993, (1927)
- (10) Dorsey F. N., Sc. Pap. of Bur. Stand., 21, S 540, 563, (1926)
- (11) Galloni y Gamba, Chemia, XI, 80-81, 258, (1940)
- (12) Crofton M., Enc. Brit., XIX, 768, 9a. ed., (1885)
- (13) Rey Pastor J., "Curso de cálculo infinitesimal", 2a. ed., B. Aires, 1929
- (14) Dorsey E. N., Bull. Nat. Res. Council, 69, 56, (1929)
- (15) Jones y Ray, J. Am. Chem. Soc., 59, 187, (1937)
- (16) Dorsey E. N., "Properties of Ordinary Water-Substance", Am. Chem. Soc., Monograph Series N° 81, N. York, 1940
- (17) Deltheil R., "Theorie des probabilités - Erreurs et Moindres carrés", París
- (18) Isnardi T., Revista del C.E.I., 24, (1929)
- (19) Weisborger y Proskauer, "Organic Solvents", trad. Randall Now, ed. Oxford Clarendon Press, 1935
- (20) Merck E., "Prüfung chem Reag. auf Reinheit", Darmstadt
- (21) Richards y Coombs, J. Am. Chem. Soc., 37, II, 1656, (1915)
- (22) Harkins y Brown, id., 41, 499, (1919)
- (23) Richards y Carver, id., 43, I, 827, (1921)
- (24) Timmermans J., "La notion d'espèce en chimie", París, 1928
- (25) Tables Annuelles Internationales des Constantes et Données Numériques, VI, 2a. parte, p. 959
- (26) Moray G. W., "Properties of Glass", Am. Chem. Soc., Monograph Series N° 77, N. York, 1940

.....ooOoo.....

En la realización de este trabajo, corresponde al Sr. Luis B. Varela los méritos relativos a la labor en metal, al Sr. Godofredo Klobassa, los de la tarea en vidrio, al Sr. De Bonis, los de la ejecución de los estribos, y a todo el personal del Instituto de Física, los de la atención constante a cualquier servicio solicitado.

A todos ellos nos hallamos profundamente agradecidos.

Diciembre de 1942.