

Tesis Doctoral

Variación de la tensión interfacial con el pH en sistemas formados por soluciones de ácidos grasos y éter isopropílico

Cattaneo, Héctor A. Amado

1943

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 Master's and 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:

Cattaneo, Héctor A. Amado. (1943). Variación de la tensión interfacial con el pH en sistemas formados por soluciones de ácidos grasos y éter isopropílico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n0321_Cattaneo

Cita tipo Chicago:

Cattaneo, Héctor A. Amado. "Variación de la tensión interfacial con el pH en sistemas formados por soluciones de ácidos grasos y éter isopropílico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1943.

http://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n0321_Cattaneo

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Buenos Aires, Abril 27 1943
Presentada en la fecha. Conste.
[Signature]



Buenos Aires, Abril 27 1943
Pase a la Comisión examinadora
Grupo 12 la presente tesis del exalumno Víctor
A. Amado Cattaneo a los efectos del Art.
349 del reglamento.

[Signature]
[Signature]

Tesis: 321

Buenos Aires, Abril 29 1943
Los miembros de la Comisión examinadora
respectiva, que firma, han considerado la premen-
te tesis y resuelven aceptarla.

[Signature] *[Signature]*
[Signature] *[Signature]*

10114

VARIACION DE LA TENSION INTERFACIAL CON EL pH
EN SISTEMAS FORMADOS POR SOLUCIONES DE ACIDOS
GRASOS Y ETER ISOPROPILICO/

Tesis para optar al título de
DOCTOR EN QUIMICA

presentada por

HECTOR A. AMADO CATTANEO

1943

FOUR-BA

Mi sincero reconocimiento al
Dr. Carlos E. Prelat, Profesor de
Fisicoquímica, por haberme guiado
en éste trabajo.

INTRODUCCION

Como un problema de laboratorio se presentó el estudio relacionado con la variación de la tensión interfacial de sistemas constituidos por soluciones de ácidos orgánicos de bajo peso molecular y eter isopropilico, con el pH.

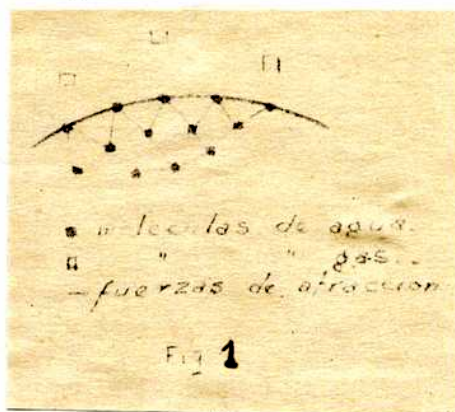
Para cumplir con el objetivo propuesto se trazó el siguiente plan de trabajo:

- a- Revisión somera de los distintos métodos de medición de la tensión interfacial. Adopción de uno de ellos.
- b- Purificación de las sustancias a utilizar.
- c- Preparación de las distintas soluciones. La variación del pH se haría mediante adición de hidróxido de sodio.
- d- Determinación del pH.
- e- Medición de la tensión interfacial.
- f- Análisis de los resultados.

TENSION SUPERFICIAL.-

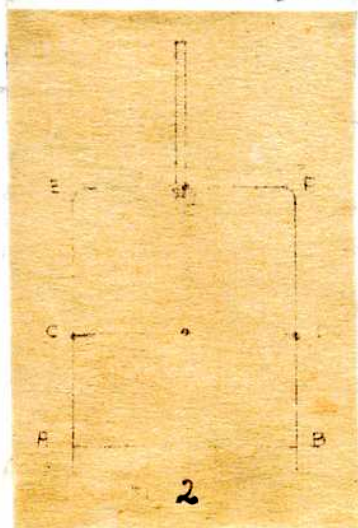
La experiencia muestra que un liquido siempre tiende a reducir su superficie a un minimo, así una gota de agua colocada sobre un plato exige un cierto trabajo para cambiar de forma y extenderse.

En la interfase de un sistema constituido, por ejemplo, por un liquido y su vapor, hay un cambio brusco en el gradiente de densidad; luego no es nada raro que la interfase exhiba propiedades especiales, entre ellas la tensión superficial.



En la figura 1 está representada una gota de agua. Las moléculas de agua en la gota son atraídas unas a otras por fuerzas de cohesión. Aquellas que se encuentran o mueven en la superficie, son atraídas principalmente en una dirección, hacia el interior del liquido, ya que la atracción ejercida por las moléculas de la fase gaseosa, es despreciable en comparación con aquella ejercida por las moléculas del interior del liquido.

Se puede estudiar experimentalmente la tensión superficial, por medio del dispositivo de Maxwell, que aunque no es un instrumento de precisión, es instructivo.



Consiste en un marco de alambre liviano ABCD, cruzado por un alambre movable que se puede desplazar a lo largo de AB. La figura 2 representa esquemáticamente dicho marco.

Sumergiendo el marco en una solución jabonosa, se forma un film, ABCD, que tiene dos superficies.

Si se rompe el film EBCF, se vé que el film restante tiende a disminuir su superficie, moviéndose el único lado libre EF hacia AD. Por medio de una fuerza es posible mantener constante o aún aumentar la superficie AEFD.

A fin de conocer las propiedades de esta fuerza se puede adaptar al alambre móvil EF un resorte fijo en BC. Al formar el film, en el marco así modificado, el resorte se pone en tensión llegando a una posición de equilibrio definida respecto a AD. Cambiando el resorte por otro de características distintas, el alambre EF cambia también de posición de equilibrio, pero midiendo la fuerza requerida en uno y otro caso para llegar al estado de equilibrio, se observa que es la misma. Esto quiere decir, que la fuerza requerida para equilibrar aquella ejercida por el film es independiente de cualquier variación de la superficie del film.

En forma análoga, variando la longitud EF puede demostrarse que la fuerza es proporcional a ésta y lo mismo, variando el espesor del film que es independiente de éste.

Si sobre el film se coloca un aro de hilo o cable y luego se rompe el film dentro del bucle, éste toma la forma de un círculo; esto prueba que la fuerza tiene la misma intensidad en todas las direcciones.

Todos estos hechos contribuyen a confirmar que un film de un líquido es capaz de ejercer una tensión, llamada tensión superficial. Siendo, como se ha demostrado, independiente del espesor del film, es un efecto de superficie puramente. Actúa en el plano del film.

Puede definirse así: "la fuerza ejercida en el plano de la superficie de un film de un líquido, por unidad de longitud tomada perpendicularmente a la dirección de la fuerza."

Por lo tanto, su ecuación dimensional es: $\left[\text{dina.cm.}^{-1} \right]$
Este concepto puede también mirarse desde otro punto de vista, el termodinámico.

Para aumentar isotérmicamente una superficie es necesario consumir cierto trabajo mecánico, el que puede recuperarse totalmente al recobrar el film la superficie original. Luego es reversible. Esta energía (trabajo mecánico) tiene entonces las características de la energía libre. En otras palabras, para aumentar isotérmicamente una superficie es necesario gastar energía en forma de trabajo o producirse un cambio equivalente de la energía útil.

La magnitud de dicho trabajo es igual al producto de la fuerza reversible por la distancia recorrida.

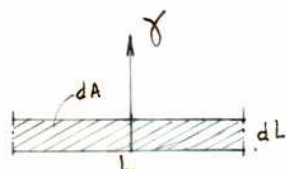


Fig. 3.

Supongamos que la fuerza γ es la que aumenta la superficie actuando sobre la longitud L , la fuerza total es: $\gamma \cdot L$.

Sea dl la distancia recorrida medida en ángulo recto a la dirección de la fuerza γ . El trabajo realizado es:

do es:

$dw = \text{fuerza} \times \text{distancia} = \gamma \cdot L \cdot dl$, pero $L \times dl$ es el incremento de superficie: dA

$$dw = \gamma \cdot L \cdot dl = \gamma \cdot dA$$

Suponiendo que γ sea constante, lo cual es cierto bajo muchas circunstancias:

$$\int dw = \gamma \int dA \therefore W = \gamma \cdot A$$

, es decir, el trabajo requerido para crear una superficie es proporcional a la tensión superficial. Como consecuencia, si deseamos aumentar la superficie de sistemas de baja tensión superficial se necesitará menos trabajo, que para aumentar en una igual cantidad la superficie de aquellos de tensión superficial alta.

La ecuación dimensional de este trabajo es:

$\left| \gamma = \text{erg} \cdot \text{cm}^{-2} \right|$ ya que $\gamma = \frac{W}{A}$ y se define como la energía libre superficial. Numericamente es igual a la tensión superficial.

Sabemos por el segundo principio de la Termodinámica, que todo sistema tiende a un estado de mínima energía libre.

Así la condición de equilibrio estático de un sistema mecánico es aquella en que la energía potencial es mínima.

En un líquido para que la energía libre superficial sea mínima, es indispensable que la superficie expuesta sea mínima y siendo la esfera el cuerpo sólido, que para una masa dada, tiene la menor superficie se explica como una gota de líquido asume la forma esférica. Esto siempre que sobre ella no actúen otras fuerzas exteriores.-

TENSION INTERFACIAL.

Si se ponen en contacto dos líquidos no miscibles una molécula de cualquiera de ellos situada en la interfase, estará sometida a la atracción de las moléculas de ambos líquidos.

Distinto es el caso para una molécula situada en la masa de uno de los líquidos, pues solo será atraída por sus semejantes.

Volviendo al primer caso, las moléculas de cada líquido tienden a llevarla a su seno. Esto explica la existencia de una energía

interfacial, semejante a la superficial.

Es siempre menor que aquella del líquido de mayor tensión superficial.

Muy a menudo se mide la tensión interfacial de un líquido con respecto a la

materia que le rodea, cuando en realidad

se deseaba medir la tensión superficial de ese líquido. Para que esto último suceda el líquido deberá hallarse en contacto con su vapor solamente. De acuerdo a T.W. Richards y E.K. Carver (J. Am. Chem. Soc. 1921, 43, p. 843-47) en presencia de aire la verdadera tensión superficial no difiere en más de 0.5 % de la tensión interfacial así determinada.

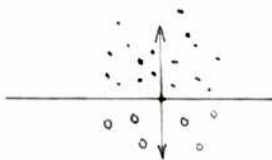


Fig. 4

Métodos de medida de la tensión superficial e interfacial.

Hay dos clases de métodos para medir tensiones superficiales: dinámicos y estáticos. (N.K. Adam-Chemistry and Physics of Surfaces).

Los estáticos son aquellos que miden la tensión superficial después de un cierto tiempo de formada la interfase, necesario para llegar al equilibrio de adsorción. Entre ellos se hallan: el de la gota, el del anillo o plato, ascenso capilar, presión de la burbuja-curvatura de la superficie libre y dimensiones de la burbuja. Es interesante hacer notar que los métodos: de la gota, del anillo, y presión de la burbuja, dependen del proceso dinámico de romper una interfase y están clasificados como métodos estáticos justamente por el hecho de aproximarse a condiciones estáticas, retardando el cambio de la superficie interfacial hasta el momento de su ruptura.

En los métodos dinámicos la interfase se renueva constantemente, sin llegar por lo tanto al equilibrio de adsorción. Entre ellos figuran: el de la gota vibrante, chorro oscilante y superficie ondulante.

Los métodos dinámicos tienen gran interés teórico; pero tienen los inconvenientes derivados de su técnica y cálculo difícil. Por esto no han cobrado gran importancia.

Todos los métodos de medida de tensión superficial sirven teóricamente para la medición de tensión interfacial, pero para éste último fin solo se usan por ser los más convenientes: el de la gota, el del ascenso capilar y el del anillo.

Método del anillo o plato.

Es un método muy usado a causa de que con gran sencillez pueden obtenerse resultados relativos aceptables. Además su aparato de medida está muy difundido en el comercio.

Para mediciones precisas, tanto su técnica como su teoría requieren modificaciones (Lenard, Dalwitz, Wegener y Zschmann-Ann. Physik, 74, 381-1924; D'Alessio-tesis).

Para el caso primero, el instrumento más comun-

mente usado es la balanza de torsión de du Nouy, la que en esencia consiste en un alambre horizontal, mantenido bajo tensión. Este alambre lleva fijo un brazo de palanca, formando ángulo recto con aquel. El extremo de este brazo lleva suspendido un anillo de alambre de platino liviano. El anillo se sumerge en la superficie líquida y puede ser levantado girando el alambre horizontal y el esfuerzo necesario medido en dinas, previo un calibrado.

El anillo al ser levantado, lleva un film de líquido. Inicialmente este film tiende a ser cilíndrico y como tiene doble superficie, su longitud es igual al doble de la circunferencia. La fuerza total debida a la tensión superficial, que tiende a sumergir el anillo en el líquido es : $4\pi r \gamma$

$$F = 4\pi r \gamma$$

$$\gamma = \frac{F}{4\pi r}$$

Método capilar.

Cuando un capilar se sumerge en un líquido, sobre una molecula C por ejemplo, actúan dos clases de fuerzas; por un lado la atracción de sus moléculas semejantes y por otro la atracción del vidrio. Estas fuerzas tienen una resultante. La superficie

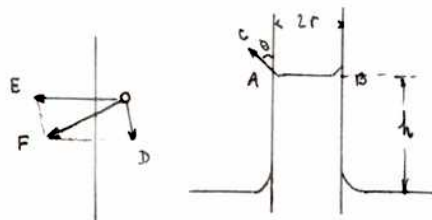


Fig. 6

del líquido tiende a colocarse perpendicularmente a la resultante.

El ángulo formado por la superficie del líquido con la pared del tubo se llama ángulo de contacto. El ascenso o descenso de la columna líquida dependerá de dicho ángulo.

Para un tubo cilíndrico de radio r la tensión superficial que actúa a lo largo de la periferie del menisco es: $2\pi r \gamma$, que también puede ponerse bajo la forma: $2\pi r \gamma \cos \theta$, que es el valor de la componente vertical.

Esta soporta el peso de una columna líquida h . Si llamamos d al peso específico, se tiene:

$$2\pi r \gamma \cos \theta = g \cdot d \cdot h \pi r^2$$

$$\gamma = \frac{g r \cdot d h}{2 \cos \theta}$$

si el ángulo de contacto, θ , es cero, la fórmula se reduce a :

$$\gamma = \frac{g r \cdot d h}{2}$$

Esto permite medir γ , pero es dependiente del ángulo de contacto, que debe ser cuidadosamente medido.

Se han hecho por este método modificado, determinaciones que figuran como valores standard en Int. Critical Tables.

Así para:	Agua/aire a 20°C	:72.75	± 0.05	dinas/cm.
	Benceno/aire "	:28.88	± 0.03	"

Método de la gota.

Es un método simple y cuando es correctamente usado tiene casi la misma precisión que el método capilar.

Merced a los trabajos de Harkins, Brown, Humphery, Young, etc. los que han introducido métodos de cálculo y técnica bastante sencilla es posible obtener buenos resultados, sin guardar laboriosas precauciones. (J. Am. Chem. Soc. 41, 499-1919; ib. 38, 247-1916.).

El instrumento necesario para tal método de medida puede construirse con facilidad en cualquier laboratorio.

Teoría.

Suponiendo que una gota suspendida del extremo de un "tip" fuera cilíndrica y cayera con una velocidad extremadamente lenta, Tate estableció la ley, que lleva su nombre, y que vincula el peso de la gota con el radio del "tip" y la tensión superficial.

(1) $W = 2\pi r \cdot \gamma$, es decir, el peso de tal gota es proporcional al radio del "tip" y a su tensión superficial.

El peso de la gota en esas condiciones fué llamado por Harkins y Brown (J. Am. Chem. Soc. 41, 499-1919) peso de una "gota ideal".

Los mismos autores probaron que dicho peso W es también una función de la forma de la gota. En efecto, formando lentamente una gota en el extremo de un "tip" de un líquido cualquiera, ya sea en el aire o en otro líquido no miscible, puede verse que la gota bajo el tip forma gradualmente un estrechamiento y finalmente cae, cortándose justamente en la zona donde sufrió el estrechamiento. Luego el peso de la gota es menor que el correspondiente a la "gota ideal", no siendo aplicable la ecuación (1).

Fotografías tomadas con máquinas de gran velocidad muestran claramente lo que sucede al desprenderse una gota

de un "tip" (E.A.Hauser y H.Edgerton-J.Phys.Chem.40,973-1936).

La gota pendiente al caer no lo hace en una sola , sino que es acompañada por otras gotitas satélites. Esto complica el problema, puesto que se requiere para su estudio un análisis dinámico muy complicado. Sin embargo, como en otros casos, por ejemplo, el movimiento turbulento de fluidos (Lewis, Squires y Broughton-Amorphous and Colloidal Sustances) para el que el análisis matemático es muy complicado es posible resolverlo por el uso de relaciones sin dimensión.

Lohnstein, con todo, lo resolvió por vía matemática (Ann.Physik 20,227-68 y 606-18,1906), pero los errores son del orden del 4%.

Harkins y Brown por vía experimental hallaron la función que liga el peso de una gota con su forma.

Si r es una dimensión lineal de una gota pendiente, es claro que si se conserva la forma, la relación de r a cualquier otra dimensión de la misma permanecerá constante cuando la gota varía de tamaño. En lugar de l puede utilizarse $V^{1/3}$, siendo V el volumen de la gota.

Ahora bien, si la forma de la gota es lo que determina que fracción de ella cae, puede expresarse el peso real de la gota como una función de r/l :

$$W = 2\pi r \cdot \gamma \cdot f\left(\frac{r}{l}\right) = 2\pi r \cdot \gamma \cdot f\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)$$

$W = mg$ y poniendo γ en forma explícita:

$$\gamma = \frac{mg}{2\pi r \cdot f\left(\frac{r}{l}\right)} = \frac{mg}{2\pi r \cdot f\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)} = \frac{mg \phi}{2\pi r}$$

haciendo:

$$\phi = \frac{1}{2\pi r \cdot f\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)}$$

Para determinar $f\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)$

o su inversa, Harkins y Brown procedieron de la siguiente manera:

1-Por el método del ascenso capilar

determinaron γ para el agua y benceno.

2-Constructieron "tips" de distintos materiales, como ser, vidrio, bronce, metal monel. Sus radios oscilaron entre 0.0946 y 1.0025.

3-Por aplicación de la ley de Tate hallaron el "peso ideal" de la

gota para cada pipeta y sustancia.

4-Determinaron experimentalmente, el peso de la "gota real" que cae de cada pipeta; su volumen V y $\frac{r}{V^{1/3}}$.

5-Luego, para hallar la función $f\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)$, dividieron el peso de la "gota real" por el de la "ideal":

$$f\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right) = \frac{2\pi r \cdot \gamma}{w}$$

Los valores de la función $f\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)$ y su inversa φ se dan en la tabla 1, como también gráficamente (gráfico 1). La curva obtenida se asemeja a una función de tercer grado (D'Alessio-tesis).

TABLA 1

$r/V^{1/3}$	$f\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)$	φ
0.00	1.0000	1.0000
0.30	0.7256	1.3780
0.35	0.7011	1.4263
0.40	0.6828	1.4645
0.45	0.6669	1.4994
0.50	0.6515	1.5349
0.55	0.6362	1.5718
0.60	0.6250	1.6000
0.65	0.6171	1.6205
0.70	0.6093	1.6412
0.75	0.6032	1.6578
0.80	0.6000	1.6667
0.85	0.5992	1.6688
0.90	0.5998	1.6672
0.95	0.6034	1.6572
1.00	0.6098	1.6398
1.05	0.6179	1.6183
1.10	0.6280	1.5923
1.15	0.6407	1.5608
1.20	0.6535	1.5302
1.225	0.6555	1.5255
1.25	0.6521	1.5335

1.30
1.35
1.40
1.45
1.50
1.55
1.60

0.6401
0.6230
0.6033
0.5847
0.5673
0.5511
0.5352

1.5622
1.6051
1.6575
1.7102
1.7627
1.8145
1.8684

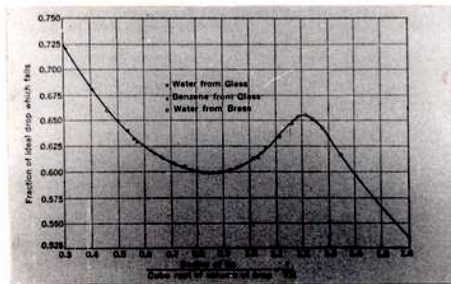
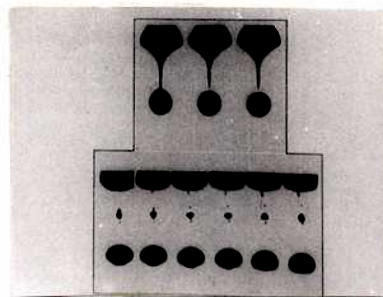


Gráfico 1



En resumen, para determinar la tensión superficial por el método de la gota por peso, es necesario conocer la masa m , la gravedad g , el radio del tip, el volumen de la gota que se deduce dividiendo m por el peso específico, la relación $r/V^{1/3}$ y de aquí la función $f\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)$ aplicando el gráfico o la tabla 1.

Para medir la tensión interfacial de un sistema constituido por dos líquidos no miscibles, se aplica una modificación del método por peso, que consiste en medir el volumen de la gota (drop-volume). En este método como es lógico interviene además el peso específico del otro líquido del sistema. El líquido que mejor moja el "tip" es colocado en la pipeta y forzado a gotear en la otra fase. Si aquél, es más denso la pipeta tiene la forma de nuestro caso; en caso contrario la punta estará doblada hacia arriba.

Del volumen de la gota medido como se indica más se obtendrá la tensión interfacial γ mediante la fórmula:

$$\gamma = \frac{V(d-d')g}{2\pi r \cdot f\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)} = \frac{V(d-d')g \varphi}{2\pi r}$$

en la que:

V = volumen de una gota, en cm^3 .

d = peso específico del líquido más denso.

d' = " " " " menos denso.

g = gravedad, 981 dinas.

r = radio del "tip", en cm.

$f\left(\frac{r}{V^{1/3}}\right)$ función ya citada.

APARATO UTILIZADO PARA MEDICIONES DE TENSION INTERFACIAL.

Consta éste de una pipeta de vidrio, ABCDE, en la que se adaptó un "tip" de metal inoxidable, un tubo colector G, que a la vez sirve como aspirador y un frasco de Woulf. El tubo, G, está unido al frasco H por medio de tubos de goma y vidrio. Además el frasco de Woulf tiene un tubo de salida por el que se aspira con la boca.

La pipeta y el tubo aspirador G están colocados en el interior de un termostato.

a). Descripción de la pipeta.

Construida enteramente en vidrio, presenta la forma de un tubo en U doblemente curvado. En la rama, BD, hay un bulbo cuya capacidad es de 7.60 ml. - El tubo fué cuidadosamente calibrado con mercurio y dividido en 0.01 ml. - El volumen total de la parte calibrada de la pipeta es 8.70 ml.

El tubo, BD, está unido en E a otro de diámetro menor, aproximadamente 0.5 mm., el que termina en una punta F tronco-cónica cuidadosamente esmerilada, a fin de que en ella ajuste perfectamente el "tip".

La pipeta está montada sobre un soporte de madera, el que en su parte superior tiene un "techo" que sirve para suspenderla del termostato y a la vez aislar éste del ambiente externo.

El "tip" fué construido al torno en acero inoxidable Armco. Su superficie inferior fué atacada con ácido clorhídrico 1:1, con el objeto de aumentar su rugosidad. Esto importa una ventaja considerable, ya que ayuda a mantener completamente mojado el "tip" (Colloid Chemistry-Alexander-vol.1, 253 (1926)).

Puede verse un corte del "tip" en la figura 7. Por medio de un tapón de corcho o goma se adapta el recipiente colector a la pipeta.

b). Descripción del dispositivo de regulación de la temperatura.

Consta de un baño de aire, en el que se encuentra un regulador termostático, que actúa sobre los mecheros de calefacción.

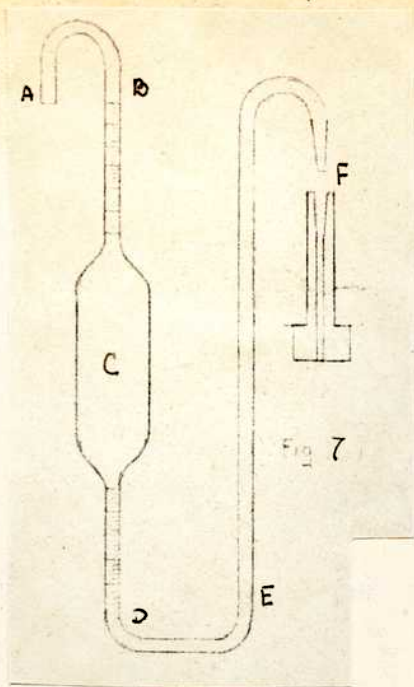


Fig 7

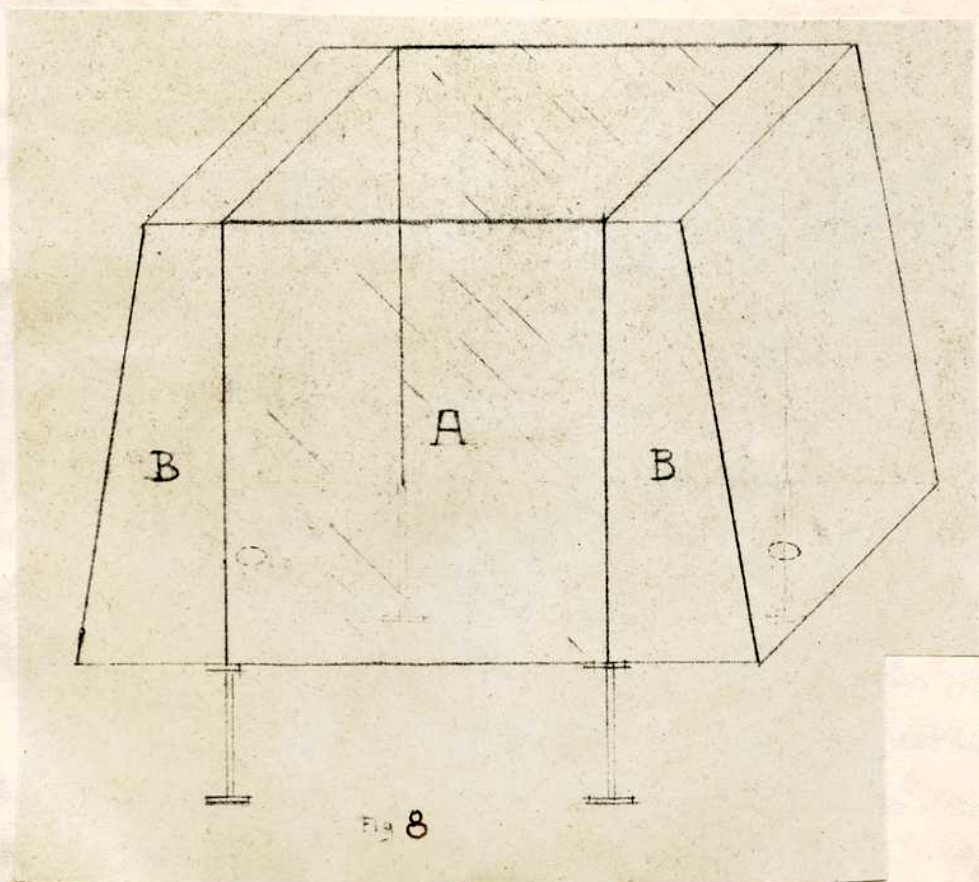


Fig 8

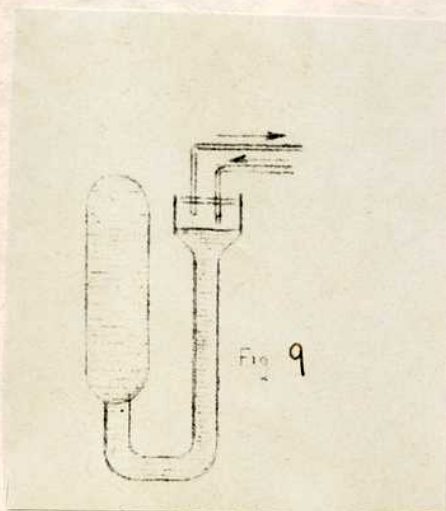


Fig 9

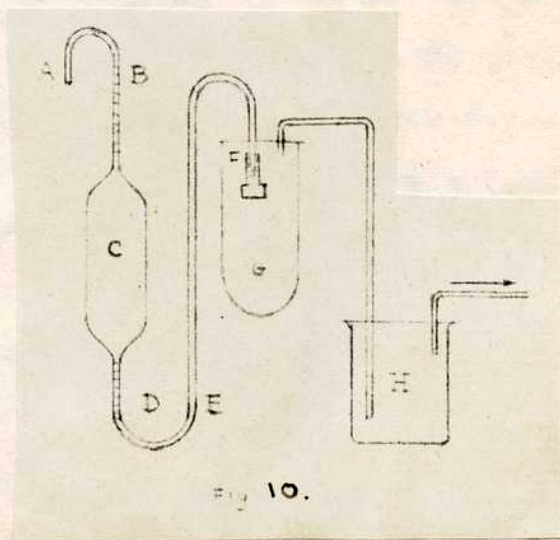


Fig 10.

1-Baño de aire. (Ver figura 8).

Está formado por un recipiente, A, medianamente aislado, de forma prismática. Sus dimensiones aproximadas son: 20x20x50 cm. Sus caras anterior y posterior son de vidrio, de modo que la pipeta colocada en su interior sea visible.

Está calentado, en forma indirecta por medio de dos micromecheros de gas, colocados en la parte inferior de dos cajas, B, metálicas adosadas al recipiente prismático. De esta manera se logra tener una superficie de distribución del calor amplia y uniforme.

2-Regulador termostático. (Ver figura 9).

Es del tipo "a liquido". Construido en vidrio, tiene la forma de un tubo en U, con un bulbo en su extremo cerrado. Está lleno de un liquido de pequeña capacidad calorífica y gran coeficiente de dilatación. Como liquido de esas características se eligió tolueno, exento de tiofeno; éste último para mantener una superficie de mercurio brillante.

El bulbo se continúa por un tubo, de diámetro pequeño en toda su extensión, excepto en su extremo superior en el que presenta un ensanchamiento. Allí penetran dos tubitos, a través de un tapón de goma perforado, que sirven de entrada y salida del gas.

El tubo delgado está lleno de mercurio puro. En el esquema, puede observarse el funcionamiento del dispositivo de regulación de la temperatura.

Al aumentar, por ejemplo, la temperatura en el baño de aire, se eleva el nivel de mercurio, el que obtura la entrada de gas, apagando en consecuencia los micromecheros. Estos vuelven a prenderse cuando el nivel de mercurio baja, es decir cuando la temperatura ha disminuido.

A fin de que sea práctico este sistema, se ha previsto una derivación del gas, para mantener una llanita emendada encima justamente de los micromecheros.

Se ha conseguido mediante este dispositivo mantener una temperatura de $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Tanto la pipeta, como el "tip", baño y regulador se construyeron

en ésta Facultad.

TRABAJO EXPERIMENTAL.-

Medición del radio del "tip".

Interviniendo en el cálculo de la tensión interfacial, el radio del "tip", se procedió a medirlo.

Se utilizó para tal efecto un comparador horizontal Hilger. El resultado obtenido fué el siguiente:

Diámetro del "tip" = 0.8068 ± 0.0005 cm.

Radio " " = 0.4034 ± 0.0005 "

Como dato ilustrativo también se midió el diámetro del agujero del "tip":

Diámetro = 0.37 mm.

Limpieza de la pipeta.

Antes de efectuar cada operación de medida, se procedió a realizar una limpieza prolija de la pipeta y su "tip", de modo de eliminar la suciedad, grasitud, etc. que pudiera ser causa de error en las mediciones, modificando por adsorción el mojado del "tip" o la interfase del sistema eter isopropílico-solución ácido graso.

Para esto se lavó la pipeta con mezcla sulfocromica, calentada suavemente. La mezcla estaba formada por 35 ml. de solución saturada de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ más 1000 ml. de SO_4H_2 conc. Luego, fué enjuagada repetidas veces con agua destilada y por en el momento del ensayo con la solución a utilizar. Este último lavado se hizo tres veces.

El "tip" se hirvió con solución de alcohol etílico sodado, así se logra un buen desengrasado. Para su manejo se dispuso de una pinza metálica con puntas largas.

Operación de medida de la tensión interfacial.

Se pone en funcionamiento el dispositivo de regulación de la temperatura y una vez lograda la estabilización de la misma a 25 ± 0.1 °C, se introduce en el baño de aire los frascos

que contienen las sustancias a utilizar y luego la pipeta. Las sustancias han sido previamente llevadas a 25°C 120.

Así se dejan transcurrir unos 15 minutos. Luego se procede a lavar la pipeta con la solución del ácido graso, aspirando por medio de un bulbo de goma, conectado en A (fig.) la solución citada colocada en el extremo F de la pipeta. Se repite dos veces más esta operación y por fin se llena la pipeta, hasta colmar el tubo BD.

Se coloca en el tubo G el eter isopropilico, en cantidad suficiente como para cubrir el "tip". Por diferencia de nivel se formará una gota o más, hasta equilibrarse el nivel del liquido en BD con la superficie del tip". Transcurridos unos 30 minutos, necesarios para uniformar la temperatura y al mismo tiempo saturar el eter isopropilico con la solución de ácido graso, se hace una lectura en la pipeta (al 0.01 ml.) del menisco superior del liquido, en el preciso instante en que se logre una buena coincidencia de la superficie del "tip" con la de la gota. Para esto es necesario hacer presión sobre la superficie del eter isopropilico con la boca. Igualmente preciso, es observar el momento de caída de una gota y anotar la lectura.

Enseguida se comienza la succión con la boca en forma lenta y uniforme, ya que está demostrado experimentalmente que el goteo rápido da mayores valores de la tensión interfacial al arrastrar liquido de la pipeta. Así Harkins da los siguientes datos sobre la influencia de la velocidad de goteo:

TABLA 11

Tiempo de goteo		Peso de la gota en grs.
Min.	Seg.	
1	20	0.07191
1	45	0.07187
3	30	0.07179
6	00	0.07172
9	00	0.07174
10	00	0.07175
11	00	0.07173
Mayor que	12	0.07172

Simultaneamente se cuentan el número de gotas.

Cuando el menisco del liquido llega a una división de la parte graduada del tubo BD, situada por debajo del bulbo, se dá por terminada la operación de medición del volumen de la gota. Este se obtiene dividiendo el volumen total por el número de gotas.

Purificación de las sustancias.-

Agua. Se utilizó agua bidestilada en balón de vidrio Jena. Se recogió la fracción media.

Benceno. El Benceno Merck purísimo fué tratado con ácido sulfúrico, el que se oscureció algo al cabo de una semana. Luego el ácido fué neutralizado con hidróxido de sodio, lavado con agua varias veces y finalmente despues de estar en contacto varios dias con cloruro de calcio, fué destilado con columna de rectificación, recogiendo solo la fracción media, que destiló a 80°C.

Acido acético. De marca Merck-calidad glacial. Se purificó por solidificación fraccionada. Una muestra de aproximadamente 100 gr fué congelada con hielo. Luego, dejado a la temperatura ambiente hasta comienzo de la fusión. La primera porción líquida fué descartada, como así tambien la ultima. Esta operación fué repetida varias veces, hasta obtener la cantidad deseada.

Acido propiónico. Se usó ácido marca Merck-calidad purísima-el que fué rectificado, recogiendo la porción media que destiló a 141°C.

Acido butírico. Id. id. al anterior. Se recogió la fracción que destiló a 163.5-164.5°C.

Acido fórmico. -La sal de plata fué cristalizada, varias veces, descompuesta con ácido clorhídrico, neutralizada y lavada prolijamente. Finalmente secada.

Valores standards.

A fin de averiguar la precisión del método en el caso presente y al mismo tiempo adquirir la experiencia necesaria para llevar a cabo el plan propuesto, se comenzó por medir la tensión superficial de sustancias tomadas como standards. Entre ellas como ya se ha dicho, figuran el agua y el benceno.

Los resultados obtenidos fueron los que siguen:

Agua. Temperatura: 22°C. Volumen de una gota: 0.1121 ml.

$$\text{Tensión superficial } \gamma = \frac{0.1119 \times 1.6667 \times 981}{0.8068 \times 3.1416} = 72.2 \text{ dinas/cm.}$$

Calculada la tensión superficial, para esa temperatura, mediante la fórmula de Young, Groos y Harkins:

$$\gamma = 75.796 - 0.145t - 0.00024t^2 \quad \text{resultó: } 72.6 \text{ dinas/cm.}$$

El error fué de 0.6%.

Benceno.

Temperatura: 20°C. Volumen de una gota: 0.05496 ml.

$$\text{Tensión superficial } = \gamma = 30.0 \text{ dinas/cm.}$$

Calculada, para dicha temperatura, mediante la fórmula:

$$\gamma = 31.556 - 0.135t + 0.00006t^2$$

resultó: 29.2 dinas/cm

El error fué de: 2.7%.

En este caso, la succión fué hecha por medio de una trompa de vacío. La velocidad de goteo no fué tan lenta como para el agua.

Determinación del pH.

Para medir el pH de cada una de las soluciones, se siguió la vía electrométrica. Se utilizó un potenciómetro de Leeds y Northrup-tipo K. Este potenciómetro tiene una sensibilidad de 0.1 mv.

Como electrodo se empleó uno de quinhidrona.

La conversión de la fuerza electromotriz, medida con el potenciómetro, fué realizada por la fórmula:

$$pH = \frac{0.4538 - E_q}{0.0591} \quad (\text{Handbook of Chemistry and Physics-C.Hodgman.1937-p.945})$$

en la que:

E_q : fuerza electromotriz expresada en volts.

El factor de corrección por temperatura, para dicho electrodo es de 0.77 mv. por $^{\circ}C$, el que se sumará para mediciones efectuadas a temperaturas superiores a $25^{\circ}C$ y se restará para las inferiores. Los resultados obtenidos fueron los que siguen:

<u>Solución</u>	<u>t $^{\circ}C$</u>	<u>Eq.corregido</u>	<u>pH</u>
Acido fórmico N.O,1	22.6	0.3096	2.44
id.neutralizado el 20%	22.2	0.2666	3.17
" " " 40	23.0	0.2428	3.57
" " " 60	22.5	0.2258	3.92
" " " 80	22.0	0.1920	4.43
Acido acético N.O,1	24.0	0.2887	2.79
" ,neut.el 20%	24.7	0.2088	4.14
" " " 40	25.0	0.1860	4.53
" " " 60	20.3	0.1662	4.87
" " " 80	20.0	0.1424	5.27
Acido propiónico N.O,1	29.0	0.2699	3.08
" ,neut.el 20%	28.5	0.1990	4.33
" " " 40	29.0	0.1749	4.74
" " " 60	29.0	0.1531	5.10
" " " 80	28.2	0.1272	5.55

<u>Solución</u>	<u>t 20</u>	<u>Eq corregido</u>	<u>pH</u>
Acido butírico-N.O,1	28.0	0.2763	3.00
" " ,neut.el 20%	"	0.2050	4.22
" " " " 40	"	0.1769	4.70
" " " " 60	28.5	0.1557	5.005
" " " " 80	"	0.1299	5.50

RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS MEDICIONES DE TENSION INTERFACIAL.

A continuación se expresan en la tabla lll, los resultados de la tensión interfacial:

Tabla lll

<u>Sistema</u>		P.esp.(1)	P.esp.(2)	γ . dinas/cm.
Ac.fórmico, 0.1 N/eter isopropilico		1.0017	0.7275	17.8
" " neut.20%/	2	1.0024	0.7275	17.85
" " " 40	"	1.0030	0.7295	17.95
" " " 60	"	1.0035	0.7290	18.0
" " " 80	"	1.0041	0.7305	18.2
Ac.acético, 0.N/eter isopropilico		1.0006	0.7268	17.9
" " neut.20%/	"	1.0012	0.7280	18.0
" " " 40	"	1.0022	0.7278	18.15
" " " 60	"	1.0030	0.7280	18.3
" " " 80	"	1.0037	0.7288	18.3
Ac.propiónico, 0.1N/et.isop.		1.0006	0.7270	17.45
" "neut.20% "	"	1.0014	0.7273	18.05
" " " 40 "	"	1.0022	0.7276	17.7
" " " 60 "	"	1.0030	0.7292	18.3
" " " 80 "	"	1.0038	0.7292	18.6
Ac.butírico, 0.1N/et.isopropilico		1.0003	0.7282	16.8
" " neut.20%/ "	"	1.0011	0.7286	17.55
" " " 40 "	"	1.0018	0.7291	17.6
" " " 60 "	"	1.0029	0.7301	17.7
" " " 80 "	"	1.0037	0.7303	17.85

(1) Peso específico de la solución de ácido.

(2) " " del eter isopropilico saturado.

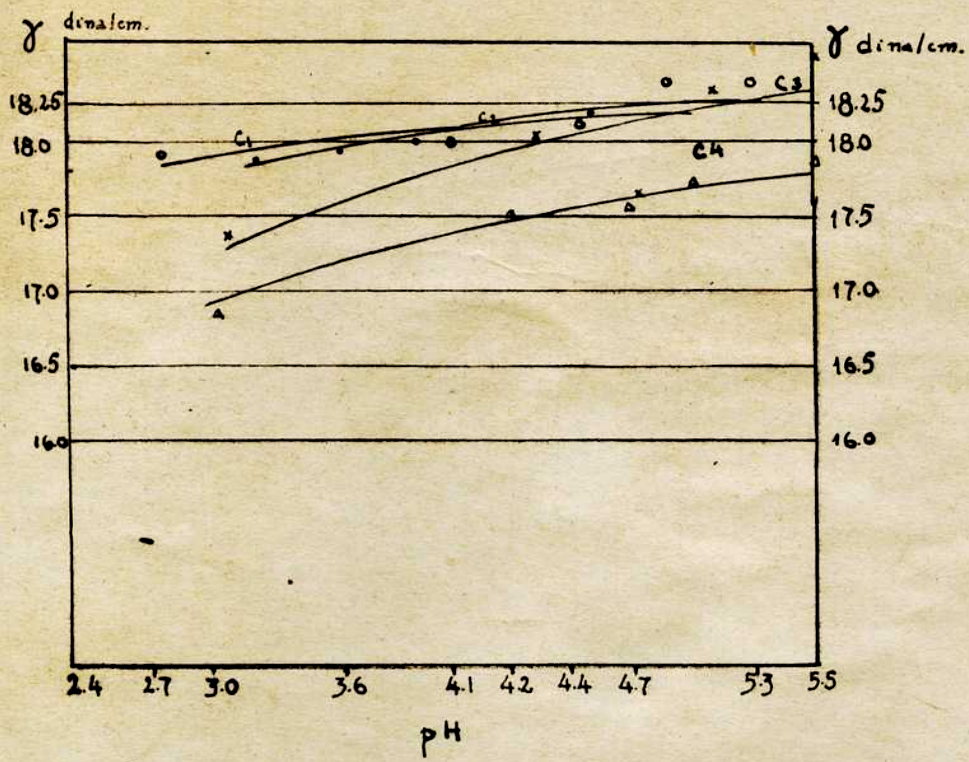


Grafico 2

Conclusiones.-


De la observación de los resultados obtenidos y que se expresan en la tabla III, como asimismo en el gráfico 2, se deduce:

1-La tensión interfacial de los sistemas constituidos por soluciones diluidas de ácidos orgánicos de bajo peso molecular, varía ligeramente, con el pH.

2- Hay una leve tendencia a aumentar de dicha tensión con el pH. Esto, posiblemente se debe a que al aumentar la neutralización (aumento del pH), disminuye la cantidad de ácido libre y la experiencia muestra que para los ácidos del caso la tensión superficial aumenta al disminuir la concentración.

3-La sal de sodio de estos ácidos orgánicos se comportan como un agente capilar inactivo.

FIN


Héctor A. Amado Cattaneo.