1.2.3 ECUACION DE LAPLACE Y FORMA DE LAS SUPERFICIES LIBRES

La interfase entre dos fases esta curvada cuando hay una diferencia de presión a través de la interfase. Esta diferencia es tal que la presión mayor está en el lado cóncavo.

¿ como podemos relacionar la diferencia de presión y la curvatura ? desde el punto de vista geométrico un incremento en área está dado por

$$dA = (x + dx)(y + dy) - xy \simeq xdy + ydx \qquad (14)$$

y un incremento en la energía libre será,

$$dG = \gamma dA = \gamma(xdy + ydx) \qquad (15)$$

el trabajo hecho es,

$$\delta W = \Delta p dV = \Delta p xydz \qquad (16)$$

igualando (15) y (16) tendremos,

$$\gamma(xdy + ydx) = \Delta p xydz \qquad (17)$$

Si nos fijamos en la fig. 4 tenemos, por semejanza de triángulos,

$$\frac{x + dx}{R_1 + dz} - \frac{x}{R_1}$$

ó

$$\frac{dx}{xdz} = \frac{1}{R_1} \qquad (18)$$

$$dx = \frac{xdz}{R_1}$$

además,

$$\frac{y + dy}{r_2 + dz} = \frac{y}{R_2}$$

ó

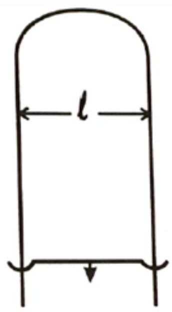

Figura 3

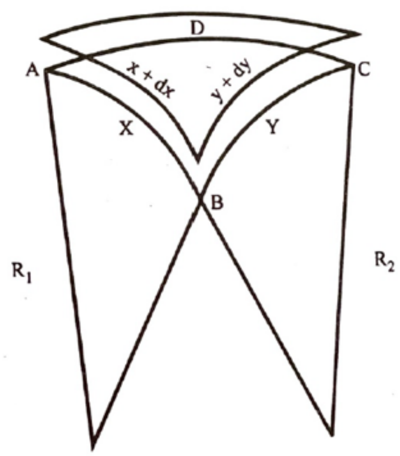

Figura 4

$$\Delta P = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \qquad (20)$$

Esta es la famosa fórmula de Laplace que nos proporciona la forma de la interfase cuando existe una diferencia de presiones entre ellas. Los siguientes casos particulares son interesantes :

1. Superficie esférica, $R_1 = R_2 = R, entonces \Delta p = \frac{2\gamma}{R}$.
2. Superficie cilíndrica, $R_1 = \infty, entonces \Delta p = \frac{\gamma}{R_2}$.
3. Superficie plana, $R_1 = R_2 = \infty$, entonces $\Delta p = 0$.

Ejemplo. Calcular la presión en el interior de una burbuja de gas en agua a 20^0C, sabiendo que la presión del agua es de 760 Torr y el radio de la burbuja es de 0.040 cm. (recordemos que una burbuja es una película delgada de líquido que contiene una cierta cantidad de vapor o aire dentro).

sol. $p^\alpha - p^\beta = \frac{2\gamma}{R} = 3650 erg/cm^3 = 2.7 torr$. entonces,

$p^\alpha = p^\beta + 2.7 torr = 762.7 torr$.

p^α es la presión en el interior de la burbuja y p^β la presión fuera.

Vemos que la presión dentro de una superficie curva es siempre mayor que la presión externa. A medida que R es más pequeno, la diferencia de presiones se vuelve más grande. Así, mientras más pequeña es una burbuja, mayor es la presión del aire dentro comparado con el de fuera. Si no tenemos una superficie cerrada, la presión de Laplace hace que esa superficie también presente una curvatura como en el caso del menisco en un capilar. En este caso la mayor presión se encuentra en el lado cóncavo y Δp está dirigido hacioa el centro de curvatura de la superficie. Un cambio en presión está conectado con otra variable termodinámica, la presión de vapor, como veremos después.

B. Exact Solutions to the Capillary Rise Problem

The exact treatment of capillary rise must take into account the deviation of the meniscus from sphericity, that is, the curvature must correspond to the $\Delta \mathbf{P} = \Delta\rho\, gy$ at each point on the meniscus, where y is the elevation of that point above the flat liquid surface. The formal statement of the condition is obtained by writing the Young–Laplace equation for a general point (x, y) on the meniscus, with R_1 and R_2 replaced by the expressions from analytical geometry given in

the footnote to Section II-2. We still assume that the capillary is circular in cross section so that the meniscus shape is that of a figure of revolution; as indicated in Fig. II-7, R_1 swings in the plane of paper, and R_2 in the plane perpendicular to the paper. One thus obtains

$$\Delta\rho\, gy = \gamma\left[\frac{y''}{(1+y'^2)^{3/2}} + \frac{y'}{x(1+y'^2)^{1/2}}\right] \qquad \text{(II-12)}$$

where $y' = dy/dx$ and $y'' = d^2y/dx^2$, as in Eqs. II-4 and II-5. A compact alternative form is

Approximate solutions to Eq. II-12 have been obtained in two forms. The first, given by Lord Rayleigh [13], is that of a series approximation. The derivation is not repeated here, but for the case of a nearly spherical meniscus, that is, $r \ll h$, expansion around a deviation function led to the equation

$$a^2 = r\left(h + \frac{r}{3} - \frac{0.1288r^2}{h} + \frac{0.1312r^3}{h^2} \cdots\right) \qquad \text{(II-15)}$$

The use of these equations is perhaps best illustrated by means of a numerical example. In a measurement of the surface tension of benzene, the following data are obtained:

Capillary radius—0.0550 cm
Density of benzene—0.8785; density of air—0.0014 (both at 20°C);
hence $\Delta\rho = 0.8771$ g/ml

In a measurement of the surface tension of benzene, the following data are obtained:

Capillary radius—0.0550 cm
Density of benzene—0.8785; density of air—0.0014 (both at 20°C);
hence $\Delta\rho = 0.8771$ g/ml
Height of capillary rise—1.201 cm

We compute a first approximation to the value of the capillary constant a_1 by means of Eq. II-10 ($a^2 = rh$). The ratio r/a_1 is then obtained and the corresponding value of r/b is determined from Eq. II-19 or II-20; in the present case, $a_1^2 = 1.201 \times 0.0550 = 0.660$; hence, $r/a_1 = 0.0550/0.2570 = 0.2140$. From Eq. II-19, r/b_1 is then 0.9850. Since b is the value of R_1 and of R_2 at the bottom of the meniscus, the equation $a^2 = bh$ is exact. From the value of r/b_1, we obtain a first approximation to b, that is, $b_1 = 0.0550/0.9850 = 0.05584$. This value of b gives a second approximation to a from $a_2^2 = b_1h = 0.05584 \times 1.201 = 0.06706$. A second round of approximations is not needed in this case but would be carried out by computing r/a_2; then from Eq. II-19, r/b_2, and

so on. The value of 0.06706 for a_2^2 obtained here leads to 28.84 dyn/cm for the surface