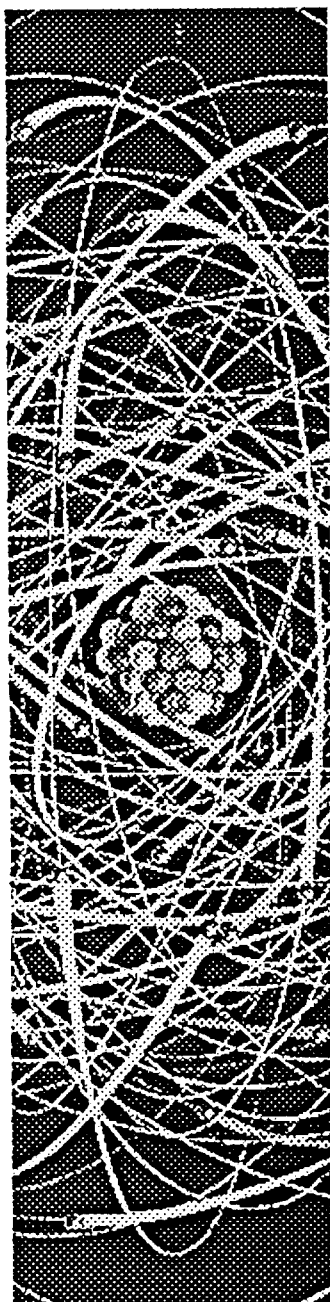


TEMA

44



**CEDE**

**ANÁLISIS Y QUÍMICA INDUSTRIAL**

*Desarrollo de los temas*

***Propiedades físico-químicas que miden o identifican la materia.  
Instrumentos, aparatos y equipos de laboratorio.  
Técnicas y métodos aplicados para su medida en el laboratorio.***

elaborado por  
EL EQUIPO DE PROFESORES DEL  
CENTRO DE DOCUMENTACIÓN

## **GUIÓN - ÍNDICE**

- 1. INTRODUCCIÓN: ALGUNAS DEFINICIONES BÁSICAS**
- 2. MEDIDA DE LA DENSIDAD**
  - 2.1. Densidades de sustancias sólidas
  - 2.2. Densidades de sustancias líquidas
  - 2.3. Densidades de sustancias gaseosas
- 3. ESTRUCTURA Y GEOMETRÍA CRISTALINAS**
- 4. PROPIEDADES TÉRMICAS**
  - 4.1. Punto de fusión
  - 4.2. Punto de ebullición
- 5. PROPIEDADES CALORÍFICAS**
  - 5.1. Calor específico
  - 5.2. Calor de combustión
  - 5.3. Calor latente de fusión y de vaporización
- 6. PROPIEDADES RELATIVAS A SUSTANCIAS LÍQUIDAS O A SUSTANCIAS EN DISOLUCIÓN**
  - 6.1. Viscosidad
  - 6.2. Tensión superficial
  - 6.3. Peso molecular
  - 6.4. Solubilidad

## BIBLIOGRAFÍA

- CHANG, R. **Química**. Ed. McGraw-Hill, 1992.
- ULLMANN, F. **Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Wiley VCH, 1995.
- CASAS SABATA, J.M. **Técnicas de laboratorio químico**. Ed. Edebé. Barcelona, 1977.
- PASTO, D.J. y  
JOHNSON, C.R. **Determinación de estructuras orgánicas**. Ed. Reverté, 1980.
- VARIOS AUTORES **Tecniques de l ingénieur**. Ed. Masson. París, 1977.
- BREWSTER, X. y col. **Curso Práctico de Química Orgánica**. Ed. Alhambra, 1975.
- SMITH, W.F. **Fundamentos de Ciencia e Ingeniería de Materiales**. McGraw-Hill, 1998.
- FERNÁNDEZ, M.R. y  
FIDALGO, J.A. **Química General**. Ed. Everest, 1995.

## COMENTARIO BIBLIOGRÁFICO

Para la explicación de las principales propiedades que identifican las sustancias se han empleado textos de Química general como el de Chang, el de Fernández y el de Casas Sabata.

Para la descripción de los métodos y técnicas para la realización de los ensayos es también de utilidad el último de los libros citados, el de Pasto en aquellos ensayos aplicables a sustancias orgánicas, el de Smith en lo referente a materiales metálicos y de ingeniería, y la enciclopedia Ullmann.

## 1. INTRODUCCIÓN: ALGUNAS DEFINICIONES BÁSICAS

Una simple relectura del desafortunado título del presente tema muestra claramente una gran falta de concreción en cuanto a lo que deben ser sus contenidos. Antes de justificar los aquí seleccionados, es preciso recordar algunas definiciones básicas:

**Química:** Ciencia que estudia la composición de la materia del Universo y los cambios que dicha materia experimenta.

**Física:** Ciencia que estudia las propiedades de la materia y las leyes que tienden a modificar su estado o movimiento, pero sin modificar su composición. Una definición más moderna y generalista de la Física la considera la Ciencia que estudia los componentes de la materia y sus interacciones mutuas, pero para los objetivos del presente tema se considerará la primera de ellas.

**Química-Física o Fisicoquímica:** Parte de la Química que estudia los fenómenos químicos o de interés para la Química desde un punto de vista o metodología físico, aunque sin excluir métodos químicos como, por ejemplo, los analíticos.

**Materia:** Cualquier cosa que ocupa espacio y tiene masa.

**Masa:** Medida de la cantidad de materia de un objeto.

**Sustancia:** Es una forma de materia que tiene una composición constante o definida (el número y tipo de unidades básicas presentes), y propiedades distintivas. Algunos ejemplos son el agua, amoníaco, azúcar (sacarosa), oro, oxígeno, etc. Las sustancias difieren entre sí por su composición y se pueden identificar por su aspecto, olor, sabor y otras propiedades. Hasta el momento el número de sustancias conocidas es de más de cinco millones.

**Mezcla:** Es una combinación de dos o más sustancias en la cual éstas mantienen su identidad. Algunos ejemplos son el aire, la leche y el cemento. Las mezclas no tienen composición fija y pueden ser homogéneas o heterogéneas, en función de que sus componentes individuales permanezcan físicamente juntos o separados de tal forma que se puedan ver como tales. Cualquier mezcla, ya sea homogénea o heterogénea, se puede separar en sus componentes puros por medios físicos sin cambiar la identidad de los componentes.

**Propiedad física de una sustancia:** Aquélla que se puede medir y observar sin modificar la composición de la sustancia. Son ejemplos el color, el punto de fusión, y la densidad.

Propiedad química de una sustancia: Aquélla que para observarla o medirla requiere que se deba realizar un cambio de la composición de esa sustancia. Son ejemplos la combustibilidad de una sustancia o el carácter ácido o básico de la misma.

Propiedades extensivas e intensivas: Todas las propiedades físicas y químicas de la materia pertenecen a una de estas dos categorías. El valor medido de una propiedad extensiva depende de la cantidad de materia considerada. La longitud, la masa y el volumen son propiedades extensivas. Los valores de una misma magnitud extensiva se pueden sumar.

El valor medido de una propiedad intensiva no depende de cuánta materia se considere. La temperatura es una magnitud intensiva. La temperatura no se puede sumar.

Material (desde el punto de vista de la Ingeniería de Materiales): Cualquier sustancia o mezcla de sustancias de las que cualquier cosa está compuesta o hecha. Por conveniencia, la mayoría de los materiales de Ingeniería se incluyen dentro de tres grupos principales: metálicos, poliméricos y cerámicos.

Ante lo desafortunado del título del tema por generalista y ante la imposibilidad de abordar en extensión razonable todas las propiedades de todos los distintos tipos de materia y materiales y sus métodos de ensayo, los contenidos del presente tema corresponden al título más preciso de:

### PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS INTENSIVAS QUE CARACTERIZAN LAS SUSTANCIAS

para lo cual se han realizado las consideraciones siguientes:

- No se incluyen propiedades intensivas como masa, volumen o longitud, que si bien sirven para medir e incluso identificar sustancias en algunos casos, son eminentemente físicas.
- Las formas de materia a identificar se restringen a las **sustancias**, tal y como se definieron anteriormente. No se consideran las mezclas de sustancias ni las disoluciones, salvo en comentarios puntuales de interés industrial.

- No se incluyen ensayos puramente físicos como los ensayos mecánicos (resistencias a tracción, compresión, flexión, dureza, etc.) que son además raramente aplicados a sustancias puras.
- No se incluyen propiedades fisicoquímicas organolépticas como color, olor, sabor y otras que son difícilmente cuantificables.
- No se incluyen algunas propiedades intensivas fisicoquímicas que serán tratadas de forma detallada en los temas 60 a 65 tales como índice de refracción, poder rotatorio, absorción de la radiación, y otras.

Por todo ello, las propiedades fisicoquímicas que identifican las sustancias orgánicas e inorgánicas descritas en el presente tema son: densidad, estructura cristalina, punto de fusión, punto de ebullición, calor específico, calor de combustión, calor latente de vaporización, viscosidad, tensión superficial, peso molecular y solubilidad.

## 2. MEDIDA DE LA DENSIDAD

Antes de describir los métodos e instrumentos de medida de la densidad de las sustancias, se definen con precisión los principales parámetros relacionados con esta magnitud, a saber:

- Densidad absoluta: Es la relación entre la masa del cuerpo y su volumen:

$$\rho_a = \frac{m}{v},$$

donde:  $m$  = masa del cuerpo, en g

$v$  = volumen del cuerpo en  $\text{cm}^3$

$\rho_a$  = densidad absoluta, en  $\text{g/cm}^3$ , con dimensiones  $\text{ML}^{-3}$

- Densidad relativa: Es la densidad de un cuerpo con relación a otro que se toma como referencia. Tomando un volumen igual para los dos cuerpos, resulta:

$$\rho_r = \frac{\rho_{a1}}{\rho_{a2}} = \frac{m_1/v}{m_2/v} = \frac{m_1}{m_2},$$

donde:  $\rho_{a1}$  = densidad absoluta del cuerpo 1

$\rho_{a2}$  = densidad absoluta del cuerpo 2

$\rho_r$  = densidad relativa, sin dimensiones

- Peso específico: Es la relación entre el peso del cuerpo y su volumen:

$$p_e = \frac{p}{v} = \frac{m \cdot g}{v} = \rho_a \cdot g$$

donde:  $p$  = peso del cuerpo, en gramos-fuerza (pondios)

$v$  = volumen del cuerpo, en  $\text{cm}^3$

$g$  = aceleración de la gravedad, en  $\text{m/s}^2$

$p_e$  = peso específico, en pondios/ $\text{cm}^3$ , y dimensiones  $\text{ML}^{-2}\text{T}^{-2}$

- Peso específico relativo: Es la relación entre el peso específico del cuerpo y el peso específico de otro cuerpo tomado como referencia, o lo que es igual, la relación entre el peso de un cuerpo y el peso de un volumen igual de otro cuerpo.

$$p_{er} = \frac{p_{e1}}{p_{e2}} = \frac{p_1/v}{p_2/v} = \frac{p_1}{p_2},$$

donde:  $p_{er}$  = peso específico relativo, sin dimensiones

$p_1$  y  $p_2$  = peso de los cuerpos, en pondios

Como  $p_{er} = p_1/p_2 = m_1 \cdot g/m_2 \cdot g = m_1/m_2$ , y resulta que por definición

$$p_{er} = \rho_r$$

es decir, que la densidad relativa es igual al peso específico relativo. Como además ambos conceptos poseen dimensiones nulas por tratarse de razones entre magnitudes de igual naturaleza, podemos afirmar que son totalmente idénticas.

## 2.1. DENSIDADES DE SUSTANCIAS SÓLIDAS

Puede determinarse por varios procedimientos: con balanza y probeta, con balanza hidrostática, por inmersión en mercurio (todos ellos aplicables a sustancias sólidas de dimensiones del orden de  $\text{cm}$ ), con picnómetro (aplicable a sólidos de pequeñas dimensiones, granu-

lares y polvos), etc. La elección del método depende del tamaño del cuerpo, de la exactitud requerida y de otros factores como la solubilidad o mojabilidad del cuerpo.

### 2.1.1. Con balanza y probeta

Con la balanza se determina la masa del cuerpo y su volumen se determina por el aumento de volumen de agua de una probeta graduada, tras la inmersión del sólido (figura 44.1).

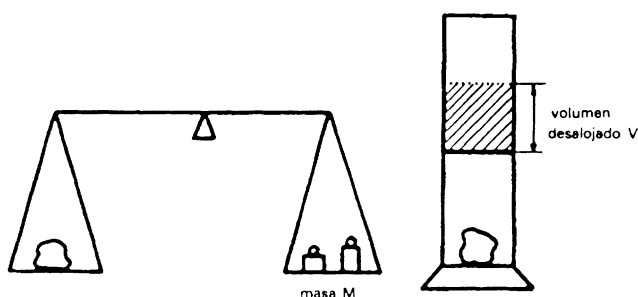


Figura 44.1. Determinación de densidad con balanza y probeta

### 2.1.2. Con balanza hidrostática

La balanza hidrostática dispone de unos ganchitos bajo los platillos que permiten suspender un cuerpo para someterlo al empuje de Arquímedes, dentro de un recipiente lleno de agua (figura 44.2). También puede realizarse con una balanza analítica monoplato, siempre que disponga de un ganchito equivalente.

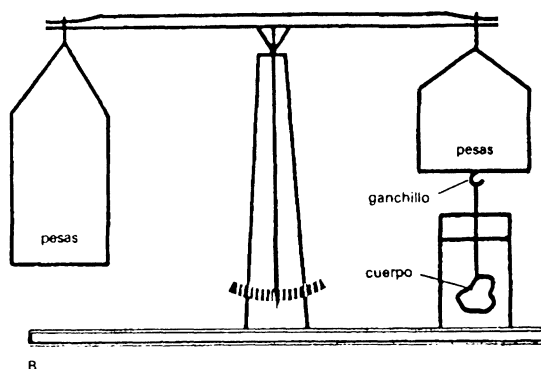


Figura 44.2. Balanza hidrostática

El cuerpo se pesa en aire ( $p_1$ ) y luego en agua destilada (u otro líquido en el que el cuerpo es insoluble) y termostatazada a la temperatura requerida ( $p_2$ ), después de que el cuerpo se encuentra en equilibrio térmico con el agua o líquido. Si la densidad del cuerpo es menor que la del líquido de inmersión, se emplea un inmersor del cuerpo colgado del mismo, cuyo peso sumergido es ( $p_3$ ). El peso conjunto del cuerpo y el inmersor sumergidos es ( $p_4$ ).



Se emplea un hilo muy fino para suspender el cuerpo (y en su caso el inmersor), de modo que el empuje correspondiente al trozo de hilo sumergido es despreciable. Debe evitarse la presencia de burbujas.

Para cuerpos más densos que el agua:

$$\text{Densidad relativa} = \frac{p_1}{p_1 - p_2} \cdot \rho$$

y para los menos densos:

$$\text{Densidad relativa} = \frac{p_1}{p_1 + p_3 - p_4} \cdot \rho$$

donde  $\rho$  es la densidad del agua (o del líquido), normalmente considerada 1.000 g/cm<sup>3</sup>, pero para mayor exactitud debe corregirse en función de la temperatura mediante la correspondiente tabla, como la incluida en la ISO R1183.

### 2.1.3. Con picnómetro

Es adecuado para sustancias de pequeño tamaño en forma de polvo, escamas, pastillas, gránulos, etc. Se pesa el picnómetro (figura 44.3) vacío ( $p_1$ ), se añade una cantidad de 1 a 5 gramos de sustancia y se pesa de nuevo ( $p_2$ ). La sustancia se cubre con agua destilada u otro líquido en el que sea inmiscible, y se elimina el aire ocluido con una bomba de vacío. Luego se llena el picnómetro con más líquido y se termostatiza. Por último se enrasa y se pesa de nuevo ( $p_3$ ). Se vacía el picnómetro, se llena sólo con el líquido y se pesa ( $p_4$ ).

$$\text{Densidad relativa} = \frac{(p_2 - p_1)}{(p_3 - p_4) + (p_2 - p_1)} \cdot \rho$$

donde  $\rho$  es la densidad del líquido de inmersión a la temperatura deseada.

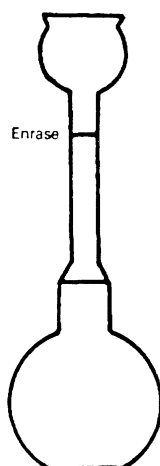


Figura 44.3. Picnómetro

#### 2.1.4. Densidad aparente de un sólido granular o pulverulento

En la industria es muchas veces más importante determinar la densidad aparente de un sólido granular o pulverulento, que su densidad real, pues aquella magnitud es básica en los cálculos de llenado de recipientes, transporte, etc.

La densidad aparente de un sólido granular o pulverulento se define como la relación entre la masa de una cantidad del sólido y el volumen total ocupado por el sólido en el recipiente que lo contiene, es decir, el volumen ocupado por las partículas más el volumen de aire de los espacios entre ellas. La densidad aparente se determina llenando completamente con el material pulverulento o granular, y enrasando luego, un recipiente de volumen conocido ( $V_r$ ), y pesando posteriormente la cantidad de material en él contenido ( $m$ ).

$$\text{Densidad aparente} = \frac{m}{V_r},$$

donde:  $V_r$  volumen del recipiente, en litros

$M$  = masa del material, en gramos

## 2.2. DENSIDADES DE SUSTANCIAS LÍQUIDAS

### 2.2.1. Con volumenómetro

Se emplean picnómetros de volumen conocido llamados volumenómetros (figura 44.4), que automáticamente queda determinado aquél. El peso se halla llenándolo con el líquido a ensayar y pesándolo seguidamente.

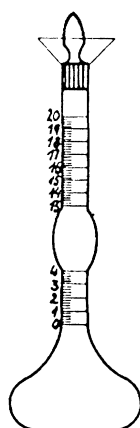


Figura 44.4. Volumenómetro

### 2.2.2. Con balanza de Mohr-Westphal

La balanza de Mohr-Westphal, hoy día casi en desuso, es una balanza especial con un brazo dividido en diez partes iguales (figura 44.5). A la balanza le acompañan una probeta, un flotador de vidrio con un termómetro y una colección de cinco jinetillos o pesas, la mayor de ellas (P) repetida y las otras tres  $P_1$ ,  $P_2$  y  $P_3$  cada una de las cuales es diez veces menor a la anterior.

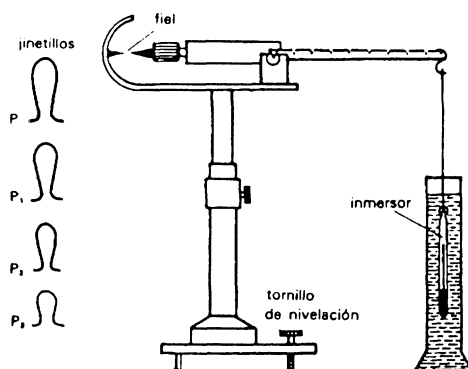


Figura 44.5. Balanza de Mohr-Westphal

El valor del peso de cada jinetillo es convencional y depende de su posición en el brazo de la balanza. Así, si ésta se ha equilibrado con las pesas P en la posición 8, más la pesa  $P_1$  en la posición 3, más la  $P_2$  en la 5 y más la  $P_3$  en la 1 se tiene:

$$P = 0.8$$

$$P_1 = 0.03$$

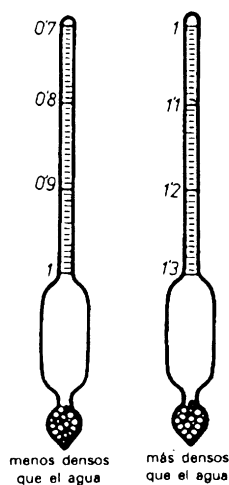
$$P_2 = 0.005$$

$$P_3 = 0.0001$$

$$\text{densidad} = 0.8351 \text{ g/cm}^3$$

### 2.2.3. Con densímetros o areómetros

Los densímetros son varillas flotadoras huecas, con lastre en la parte inferior y graduadas en unidades de densidad. Se fundamentan en el principio de Arquímedes, y no proporcionan gran exactitud en las medidas que realizan, aunque en muchos casos ésta resulta suficiente. Existen densímetros para líquidos más densos que el agua y también para líquidos menos densos que el agua. Cuanto menor es la densidad de un líquido tanto más se hunden en él los densímetros (figura 44.6).



**Figura 44.6.** Densímetros para líquidos más y menos densos que el agua

Los areómetros tienen el mismo fundamento que los densímetros, pero se distinguen de ellos porque vienen graduados en grados Baumé, una unidad relativa de concentración de los líquidos o de ciertas disoluciones. Aunque cada vez son menos usados, los grados Baumé se pueden convertir en densidades y viceversa mediante las fórmulas:

$$\text{Para líquidos menos densos que el agua: } \rho_a = \frac{146}{136 + {}^\circ\text{Bé}}$$

$$\text{Para líquidos más densos que el agua: } \rho_a = \frac{146}{146 - {}^\circ\text{Bé}}$$

Algunos otros densímetros industriales especiales son, entre otros, los siguientes:

- Alcohómetro de Gay-Lussac para bebidas alcohólicas; es un areómetro centesimal en el que los números de la escala indican el porcentaje en peso de alcohol puro en una disolución hidroalcohólica.

- Lactómetro: Mide la densidad de la leche; su escala está graduada según Quevenne de 15 a 40°, comprendiendo densidades de 1.015 a 1.040, respectivamente.
- Oleómetro: Mide la densidad del aceite; sus escala está graduada de 50 a 0°, comprendiendo las densidades de 0.87 a 0.97 respectivamente.

### 2.3. DENSIDADES DE SUSTANCIAS GASEOSAS

La determinación de la densidad de un gas es muy raramente realizada en el laboratorio. Con una balanza y balones especiales pueden medirse densidades relativas aproximadas, con relación al aire u otro gas de referencia. Primeramente se determina el volumen del balón (figura 44.7) llenándolo con agua destilada, y luego su peso lleno de aire; posteriormente se da entrada al gas manteniendo las dos llaves abiertas a fin de expulsar el aire interior y hasta que las pesadas sean constantes. La densidad relativa al aire en aquellas condiciones de presión y temperatura será:  $\rho_r = (\text{masa del gas problema}/\text{masa del gas de referencia})$ , en esas condiciones.

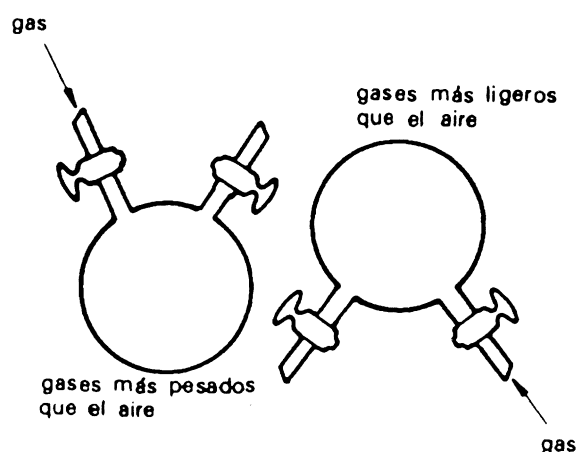


Figura 44.7. Balón para la determinación de la densidad de un gas

Suele expresarse la densidad relativa referida al aire en condiciones normales (1 atm y 0° C); como la densidad del aire en estas condiciones es 1.293 g/l resulta:

$$\rho_r = \frac{\rho_{\text{gas}}}{\rho_{\text{aire}}} = \frac{m_{\text{gas}}}{V_{\text{gas}} \times 1.29} \quad (\text{en g/l})$$

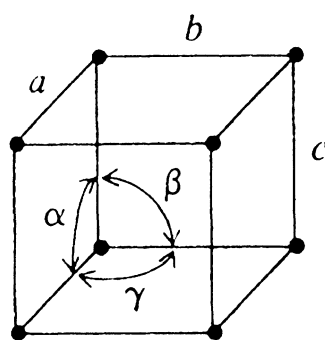
## 3. GEOMETRÍA Y ESTRUCTURA CRISTALINA

La estructura fisicoquímica de los materiales tiene gran importancia principalmente en cuanto a la disposición de los átomos, iones o moléculas que constituyen el sólido

y de las fuerzas de enlace entre ellos. Si los átomos o iones de un sólido están ordenados según una disposición que se repite en las tres dimensiones, forman un sólido que se dice posee estructura cristalina y es referido como sólido o material cristalino. Ejemplo de materiales cristalinos son las sales binarias iónicas (p.e. el cloruro de sodio), las arcillas, los metales, las aleaciones y ciertos materiales cerámicos.

La disposición atómica en los sólidos cristalinos se puede representar considerando a los átomos como los puntos de intersección de una red de líneas en tres dimensiones. Esta red se denomina **red espacial** (figura 44.8) y se puede describir como una disposición de puntos tridimensional infinita. Cada punto de la red espacial tiene idéntico entorno. En un cristal ideal la agrupación de puntos de la red en torno a todo punto dado es idéntica a la agrupación en torno a cualquier otro punto de la red cristalina. Así, cada red espacial se puede describir especificando la disposición de los átomos en una celdilla unidad que se repite como se muestra en la figura 44.8. El tamaño y forma de la celdilla unidad puede describirse mediante tres vectores  $a$ ,  $b$  y  $c$ , con origen en un vértice de la celdilla unidad. Las longitudes axiales  $a$ ,  $b$  y  $c$  y los ángulos axiales  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son las constantes reticulares características del cristal.

J. Bravais demostró que catorce celdillas unidad estándar describían todas las redes posibles. Hay cuatro tipos de celdas unidad: simple, centrada en el cuerpo, centrada en las caras y centrada en la base. En el sistema cúbico hay tres tipos de celda unidad: cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo y cúbica centrada en las caras. En el sistema ortorrómbico hay los cuatro tipos. En el sistema tetragonal hay sólo dos: simple y centrada en el cuerpo. El sistema monoclinico tiene celdillas unidad simple y centrada en la base, y los sistemas romboédrico, hexagonal y triclinico tiene sólo el tipo simple de celdilla unidad.



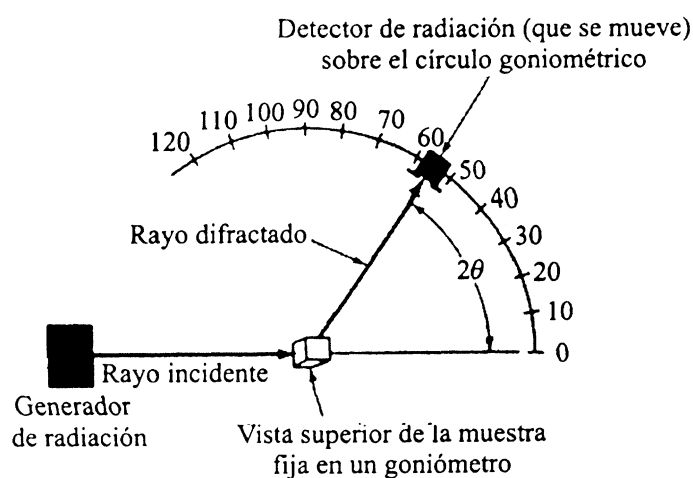
**Cúbico simple**

$$a = b = c$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

**Figura 44.8.** Celdilla unidad del sistema cúbico simple

Prácticamente todo lo que se conoce sobre la estructura cristalina ha sido descubierto a través de estudios de **difracción de rayos X**. La difracción de rayos X se refiere a la dispersión de los rayos X mediante las unidades de un sólido cristalino regular. Los patrones de difracción o **difractogramas** que se obtienen se utilizan para deducir la disposición de las partículas en la red sólida. Para los modernos análisis de cristales por rayos X se utiliza un difractómetro de rayos X que tiene un contador de radiación para detectar el ángulo y la intensidad del haz difractado. Un registrador representa automáticamente la intensidad del haz difractado mientras el contador se mueve a lo largo de un goniómetro que está sincronizado con la muestra sobre un rango de valores de  $2\theta$ .



**Figura 44.9.** Ilustración esquemática de un difractómetro de Rayos X

Para comprender cómo se genera un difractograma, considérese la difracción de rayos X producida por átomos en los planos paralelos del cristal definidos por los índices de Miller (**hkl**) (figura 44.10). Inicialmente los dos rayos incidentes están en fase entre sí (esto es, su máximo y su mínimo ocurren en las mismas posiciones). La onda superior se difracta por un átomo de la primera capa, mientras que la onda inferior se dispersa por un átomo de la segunda capa.

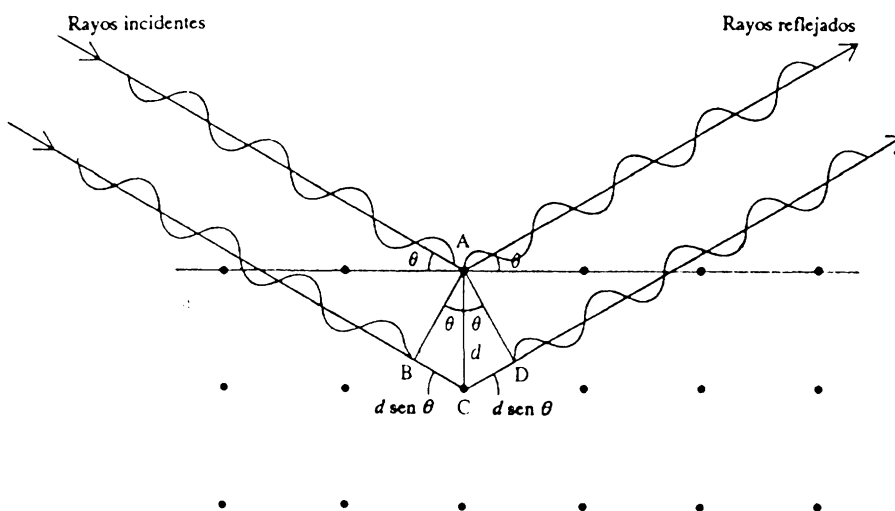


Figura 44.10. Fundamento de la difracción de rayos X

Para que estas dos ondas dispersadas queden en fase otra vez, la distancia extra que viaja la onda inferior debe ser múltiplo entero de la longitud de onda ( $\lambda$ ) del rayo X, esto es:

$$BC + CD = 2d \cdot \text{sen } \theta = n \cdot \lambda$$

donde  $n = 1, 2, 3..$ ,  $\theta$  es el ángulo entre los rayos X y el plano del cristal, y  $d$  es la distancia entre los planos adyacentes. La ecuación anterior se conoce como ecuación de Bragg en honor a sus descubridores William H. Bragg y su hijo Sir William L. Bragg. La figura 44.11 muestra el difractograma de una muestra de wolframio puro; en cada pico se han indicado los índices de Miller de cada plano cristalino, resultantes de la interpretación del difractograma.

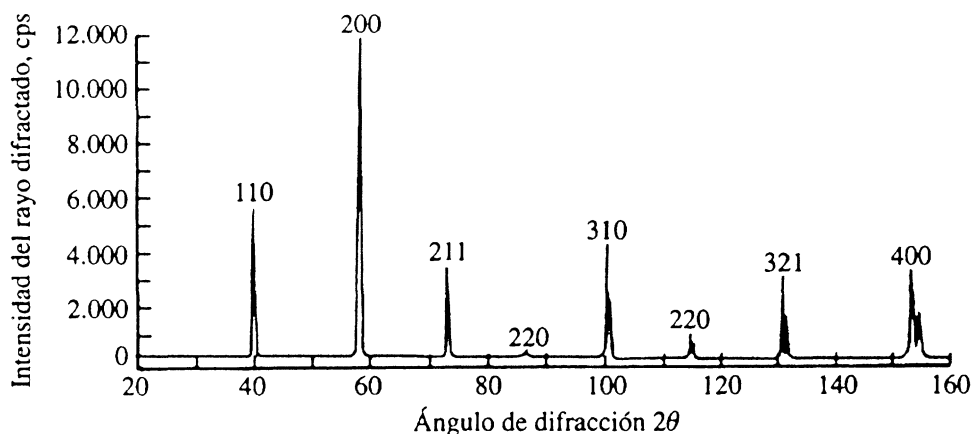


Figura 44.11. Difractograma de rayos X del wolframio puro

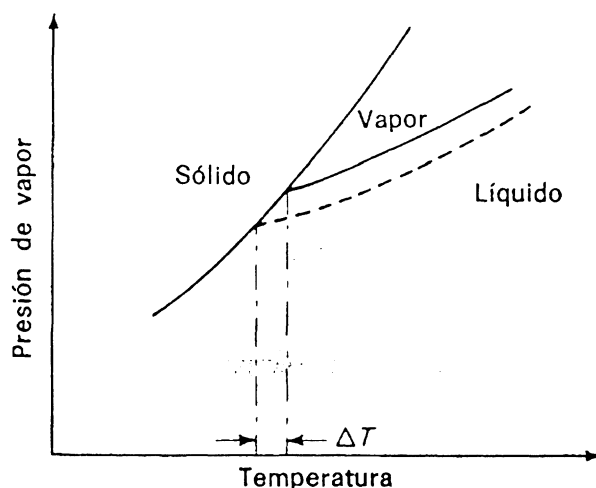


## 4. PROPIEDADES TÉRMICAS

Las dos principales propiedades térmicas que permiten la identificación de sustancias se relacionan con los cambios de estado de las mismas.

### 4.1. PUNTO DE FUSIÓN

El punto de fusión de un sólido y recíprocamente el punto de solidificación de un líquido se define como la temperatura a la cual, para una presión dada, las fases sólida y líquida están en equilibrio, o dicho de forma cuantitativamente más correcta, la temperatura a la cual las presiones de vapor de las fases sólida y líquida son iguales. Es un valor constante para sustancias puras y sirve de valiosa ayuda en la identificación de compuestos orgánicos sólidos y en la determinación de su pureza.



**Figura 44.12.** Diagrama tensión de vapor/temperatura. Las líneas continuas corresponden a la sustancia pura, las discontinuas a una disolución de soluto no volátil en ella.

Aunque la intersección de las curvas de presión de vapor sólida y líquida definen una temperatura única para el punto de fusión de un sólido, en las determinaciones experimentales raramente se observa este hecho a causa de los métodos experimentales empleados.

La adición de un soluto no volátil a un líquido produce un descenso en la presión de vapor de la fase líquida (ley de Raoult). A partir de la definición de punto de fusión o solidificación, resulta evidente que una disminución en la presión de vapor de la fase líquida, se traducirá en un descenso del punto de fusión o solidificación (ver figura 44.12). Ésta es la base para la determinación cualitativa y cuantitativa de impurezas en un sólido mediante medidas del punto de fusión. Por otro lado, durante el proceso de purificación de un producto sólido, el intervalo del punto de fusión debe disminuir, y el punto de fusión debe aumentar, en tanto se van eliminando las impurezas en las sucesivas etapas de purificación.

Existen multitud de métodos instrumentales para la determinación del punto de fusión, que agrupan a una serie de técnicas concretas en tres grandes grupos.

#### 4.1.1. Tubo capilar

Una pequeña cantidad de la muestra pulverizada se introduce dentro de un capilar delgado de vidrio y cerrado por un extremo, de 1 mm de diámetro por 100 mm de largo. La muestra se compacta en el interior del tubo hasta que se obtiene una columna de polvo de uno o dos mm de altura. El capilar se sitúa adyacente al bulbo de un termómetro introducido en un fluido que es objeto de calentamiento. Por observación directa de la fusión se determina la temperatura a la que ésta tiene lugar.

- Método con tubo de Thiele: Montado el equipo mostrado en la figura 44.13, se calienta el baño de aceite de silicona (antiguamente ácido sulfúrico) lentamente hasta unos 10 ó 20° C por debajo del punto de fusión previsto de la muestra. Luego se va calentando a razón de unos 2°C por minuto, con agitación constante, hasta que tenga lugar la fusión. La muestra se observa a simple vista o con una lupa.

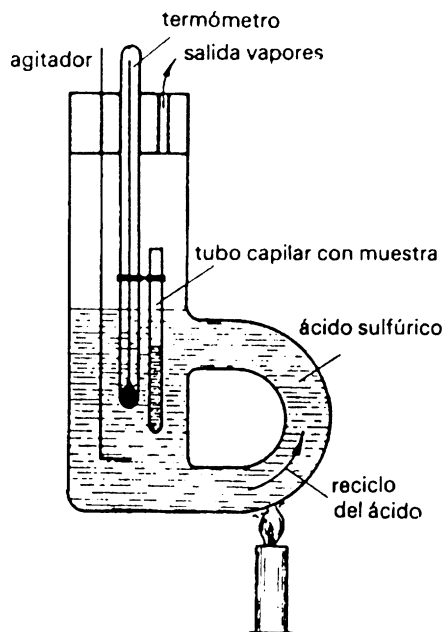


Figura 44.13. Tubo de Thiele

- Método con aparato Büchi: La parte esencial del aparato está constituida por un recipiente en forma de U. En la rama posterior se sitúa un agitador accionado por un motor y en la rama anterior se sitúa el termómetro y el capilar o capilares con la muestra. En la caja inferior del aparato se sitúa el transformador de tensión para la resistencia eléc-

trica que calienta el fluido, el interruptor la lámpara de iluminación y el reostato para regular el calentamiento.

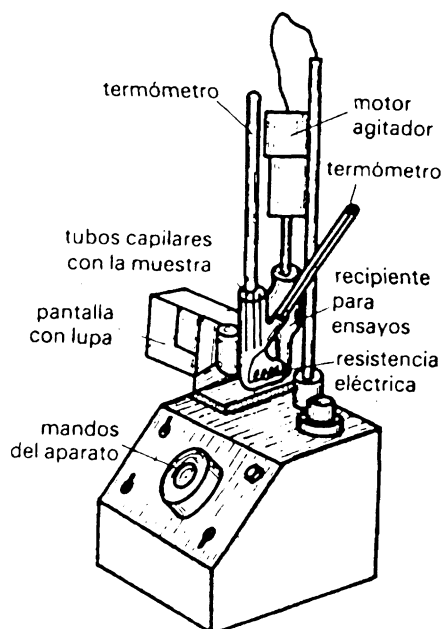


Figura 44.14. Aparato Büchi

#### 4.1.2. Platina calefactora

Existen varios aparatos para la determinación de puntos de fusión mediante el empleo de platinas calefactoras.

- El primero de ellos es el aparato **Fisher-Johns**, donde una pequeña porción del sólido se sitúa entre dos láminas de vidrio del tipo cubreobjetos, que se sitúan en un bloque metálico calentado eléctricamente. La temperatura se regula por medio de un reostato. La muestra se observa con ayuda de una lupa.
- Los microscopios de Nalge-Axelrod, de Kofler, y otros, consisten en microscopios cuya platina se ha adaptado para poder calentar la muestra de forma controlada mediante una resistencia eléctrica (figura 44.15).

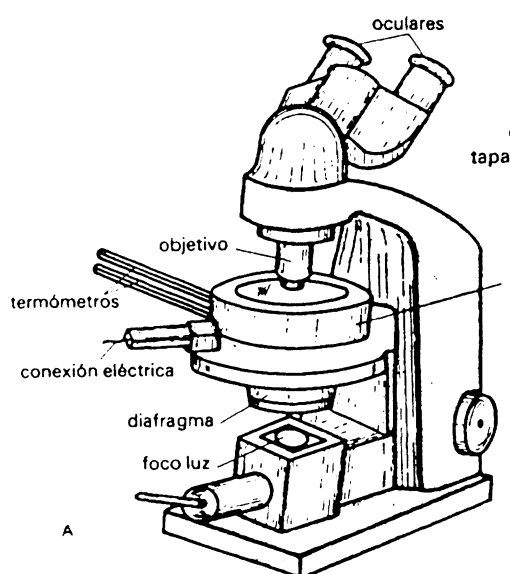


Figura 44.15. Microscopio de Kofler

La temperatura de fusión se determina mediante termómetros tipo termopar o sondas Pt-100 adaptadas a la platina.

#### 4.1.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC), y anteriormente el análisis térmico diferencial (ATD), constituyen los métodos más exactos de determinación del punto de fusión de una sustancia. Se calientan simultáneamente la muestra y una referencia inerte (p.e. alúmina) en el interior de horno controlado en temperatura y atmósfera. La muestra y la referencia están situadas sobre dos pequeñas platinas individuales dotadas de un sensor de temperatura y de una pequeña resistencia que compensa las variaciones de temperatura que aparecen entre ellas a lo largo del proceso térmico, que puede ser endotérmico (p.e., fusión) o exotérmico (p.e, descomposición). De la medida de la energía eléctrica utilizada para compensar la diferencia de temperaturas entre muestra y referencia se obtiene un diagrama frente a la temperatura del que se puede extraer, además del punto de fusión con gran exactitud, el calor latente o entalpía de fusión de la muestra.

#### 4.2. PUNTO DE EBULLICIÓN

El punto de ebullición de una sustancia líquida se define como la temperatura a la que la presión de vapor del líquido alcanza el valor de 760 mmHg. Se determina normalmente por medio de una destilación. Para ellos se utiliza el aparato representado en la figura 44.16, montado preferiblemente con piezas de vidrio esmerilado para evitar fugas. Debe tenerse especial

cuidado en la colocación del bulbo del termómetro, que debe colocarse a la entrada del refrigerante.

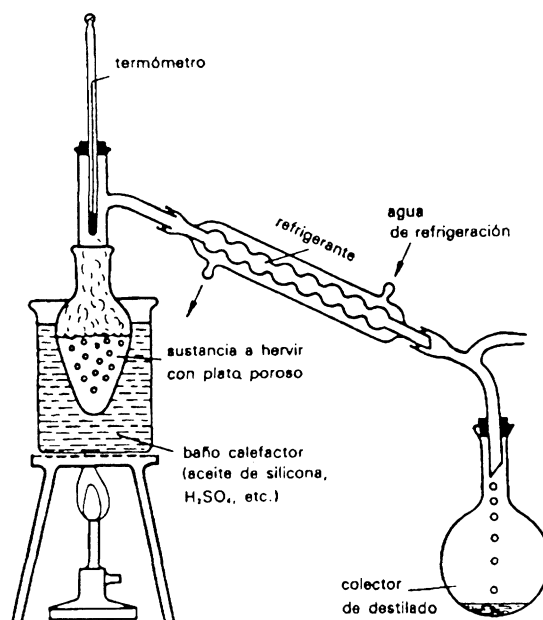


Figura 44.16. Aparato para la destilación sencilla

La determinación por este método requiere disponer de una cantidad relativamente grande de sustancia; con frecuencia esto no es posible y deben usarse técnicas semimicro. Estas técnicas suelen involucrar el calentar de 0.3 a 0.4 ml del líquido en un tubo de ensayo dentro del cual se encuentra suspendido un termómetro. La muestra se calienta suavemente hasta que se obtiene un reflujo continuo del termómetro y las paredes del tubo de ensayo. Deben tomarse precauciones para evitar un sobrecalentamiento de los vapores que originarían resultados erróneos.

## 5. PROPIEDADES CALORÍFICAS

Las principales propiedades caloríficas que caracterizan a las sustancias son el calor específico, el calor de combustión y los calores latentes de fusión y vaporización.

### 5.1. CALOR ESPECÍFICO

El calor específico de una sustancia se define como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un gramo de la sustancia un grado centígrado. Se mide en cal/g·°C. No es un valor constante sino que en la mayoría de los casos depende del intervalo de temperatura en que se realiza el ensayo, por lo que habrá que especificar éste al presentar los resultados.

Si la cantidad de sustancia de que se dispone es grande, como por ejemplo en el caso de metales, se puede determinar mediante un calorímetro sencillo o un vaso Dewar debidamente aislado. Se calienta el cuerpo de masa conocida  $m$  a una temperatura bien determinada  $T_2$  e inmediatamente se introduce en un calorímetro que contiene una cantidad previamente pesada de agua  $M$  a temperatura conocida  $T_1 < T_2$ ; el cuerpo se enfría y el agua se calienta a su costa hasta una temperatura final común  $T$ , tal que  $T_1 < T < T_2$ , pero las cantidades de calor ganada por el agua y perdida por el cuerpo es la misma. El calor específico  $c_e$  se calcula:

Calor perdido por el cuerpo = calor ganado por el agua, resulta que

$$m \cdot c_e \cdot (T_2 - T) = M \cdot (T - T_1)$$

ya que el calor específico del agua es 1 cal/g· °C, de donde

$$c_e = \frac{M \cdot (T - T_1)}{m \cdot (T_2 - T)}$$

Para cantidades de muestra más pequeñas, o si se desea obtener ese dato con mayor exactitud y en varios márgenes de temperatura, la determinación se realiza por la técnica de DSC ya comentada, a partir de la determinación de la pendiente de la recta **calor absorbido vs. temperatura** del diagrama de DSC.

## 5.2. CALOR DE COMBUSTIÓN

Los calores de combustión de sustancias combustibles se miden comúnmente colocando una masa conocida del compuesto en estudio en un recipiente de acero, llamado bomba calorimétrica a volumen constante, el cual se llena de oxígeno a 25 atm de presión. La bomba cerrada se sumerge en una cantidad conocida de agua como se muestra en la figura 44.17.

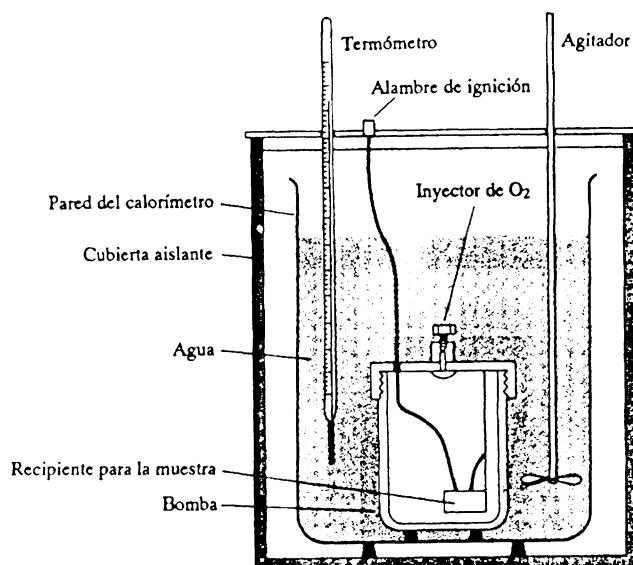


Figura 44.17. Esquema de calorímetro adiabático con bomba calorimétrica

La muestra se enciende eléctricamente, el calor producido por la combustión se calcula con exactitud registrando el incremento de temperatura del agua. El calor liberado por la muestra es absorbido por el agua y el calorímetro. El diseño especial de la bomba calorimétrica permite suponer adecuadamente que no hay pérdida de calor (o masa) hacia el entorno durante el tiempo en que se hacen las mediciones. En consecuencia, se puede decir que la bomba calorimétrica y el agua en la que se sumerge constituyen un sistema aislado. Dado que ni entra ni sale calor del sistema, se puede escribir:

$$q_{\text{sistema}} = q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}} + q_{\text{reacción}}$$

Así,

$$q_{\text{reacción}} = - (q_{\text{agua}} + q_{\text{bomba}})$$

La cantidad  $q_{\text{agua}}$  se obtiene por  $q_{\text{agua}} = m_{\text{agua}} \cdot \Delta T$ .

La cantidad  $q_{\text{bomba}}$ , denominada equivalente en agua del calorímetro, es constante para cada bomba, y se determina realizando un ensayo de combustión con una sustancia patrón de calor de combustión conocido (p.e. el ácido benzoico).

### 5.3. CALOR LATENTE DE FUSIÓN Y DE VAPORIZACIÓN

La determinación exacta de los calores latentes de fusión de sólidos ya se describió en 4.1.3, aunque puede ser también realizada en un calorímetro simple o vaso Dewar. También por DSC se determinan calores latentes de vaporización de líquidos, calculados tradicionalmente mediante un aparato de calentamiento a reflujo al que se acopla una bomba de vacío y

un sistema de regulación y medida de la presión en el interior del matraz. Para un líquido puro en equilibrio con la fase de vapor, la variación de la presión de vapor de dicho líquido con la temperatura viene dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron. Si se considera que la entalpía de vaporización no depende de la temperatura, esa ecuación toma la forma siguiente:

$$\log \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303 R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Determinando las temperaturas de ebullición a varias presiones y representando gráficamente  $\log p$  vs.  $1/T$  se obtiene una recta de cuya pendiente se obtiene el valor de  $\Delta H_{\text{vap}}$ .

## 6. PROPIEDADES RELATIVAS A SUSTANCIAS LÍQUIDAS O A SUSTANCIAS EN DISOLUCIÓN

Otras propiedades fisicoquímicas de las sustancias líquidas o de las disoluciones de sustancias sólidas se utilizan para su identificación y medida cuantitativa. Entre ellas se encuentran el índice de refracción, el poder rotatorio, la viscosidad, la tensión superficial, el peso molecular, la solubilidad en diversos disolventes, y las propiedades espectrales bajo diversos tipos de radiaciones. Como ya se indicó anteriormente, no se describen las dos primeras ni las últimas ya que serán tratadas de forma específica en los temas nº 60 a 65.

### 6.1. VISCOSIDAD

La viscosidad es la resistencia que opone un fluido a fluir. Esta resistencia se opone al movimiento de unas partículas del fluido sobre otras adyacentes a las mismas, y se considera fruto del rozamiento interno de las moléculas.

Sean dos láminas, de superficie **S**, de un fluido viscoso separadas por una distancia **I**, y que se desplazan una sobre otra con una velocidad **v** arrastrada por una fuerza **F** (figura 44.18).



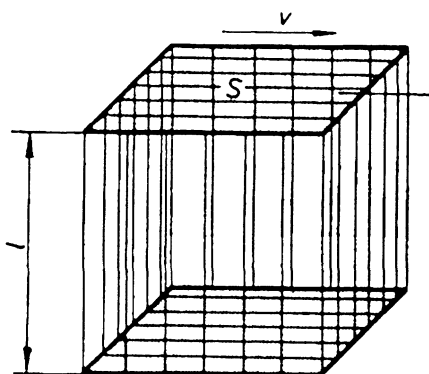


Figura 44.18. Desplazamiento de dos capas paralelas en un fluido viscoso

Atendiendo a la determinación experimental de la viscosidad, pueden distinguirse dos tipos de viscosidad:

- Viscosidad absoluta o dinámica: Su unidad es el poise, que es la viscosidad de un fluido tal, que para comunicar a una capa de  $1 \text{ cm}^2$  de superficie una velocidad constante de  $1 \text{ cm/s}$  con respecto a otra capa separada  $1 \text{ cm}$  de la primera, es necesaria la aplicación de una fuerza de una dina. Matemáticamente se expresa por:

$$\eta_a = \frac{F \cdot l}{S \cdot v}$$

donde:  $F$  = fuerza en dinas  
 $l$  = distancia en cm  
 $S$  = superficie en  $\text{cm}^2$   
 $v$  = velocidad en  $\text{cm/s}$

Como el poise es una unidad muy grande, se emplea el centipoise (cP), que equivale al milipascal por segundo ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ).

- Viscosidad relativa o cinemática: Es la relación entre la viscosidad absoluta y la densidad del fluido:

$$\eta_r = \frac{\text{Viscosidad absoluta}}{\text{densidad absoluta}} = \frac{\eta_a}{\rho_a} = \frac{\text{poise}}{\text{g/cm}^3} = \text{stoke (St)}$$

Como submúltiplo del stoke se emplea normalmente el centistoke.

La viscosidad de las sustancias líquidas o gaseosas varía enormemente con la temperatura, por lo que es necesaria una perfecta termostatación en las medidas si se desean resultados exactos y comparativos.

Existen numerosos tipos de viscosímetros, entre los cuales destacan por su importancia los siguientes:

Medida de la viscosidad dinámica o absoluta: Viscosímetro rotacional, reómetro y viscosímetro de caída de bola o Höppler.

Medida de la viscosidad cinemática o relativa: Viscosímetros capilares, viscosímetro Engler, viscosímetro Saybolt, consistómetro o copa Ford.

- **Viscosímetro rotacional:** El viscosímetro rotacional es un instrumento de inmersión que mide la viscosidad dinámica; su principio de funcionamiento es el siguiente: se mide el par de torsión que ejerce la resistencia del fluido sobre un rotor girando a una velocidad determinada y constante, dentro de un fluido donde se determina la viscosidad. Con él se determina la viscosidad tanto de líquidos newtonianos o ideales como de fluidos no ideales, esto es, aquéllos cuya viscosidad depende de la velocidad de cizalla o de giro del rotor. El par resistente viene dado por una aguja indicadora fijada sobre el eje del rotor (figura 44.19). Esta aguja proporciona la lectura de la torsión ejercida sobre un resorte de cobre o berilio en espiral, donde el extremo central está fijado sobre el árbol del rotor y la otra extremidad sobre la aguja indicadora solidaria con el árbol del motor.

El cálculo de la viscosidad, a cada velocidad de giro del rotor, se efectúa multiplicando la lectura obtenida por una constante.

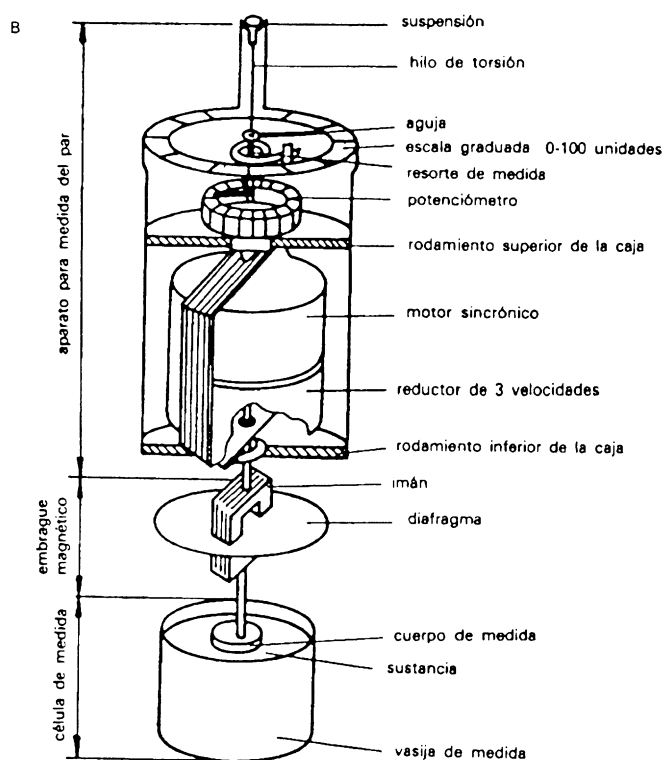


Figura 44.19. Viscosímetro rotacional

- Viscosímetro de caída de bola o Höppler: Mide la viscosidad dinámica de fluidos newtonianos o ideales. Se cronometra el tiempo de caída de una bola por el interior de un líquido, cuya viscosidad se quiere determinar. Por aplicación de la ley de Stokes, que establece que la velocidad de caída de la bola depende, entre otros factores, de la viscosidad del fluido, se determina ésta. El aparato consiste en un tubo de vidrio de unos 100 mm de longitud y colocado con una inclinación de unos  $10^\circ$  sobre la vertical (figura 44.20). Según la sustancia y la temperatura del ensayo, hay varias bolas calibradas de diferentes densidades y diámetros.

- Viscosímetros capilares: Los viscosímetros capilares de Ostwald, Cannon-Fenske o Ubbelohde, consisten en un tubo de vidrio de forma irregular, una de cuyas ramas posee un estrechamiento capilar con dos ensanchamientos en los extremos (figura 44.20).

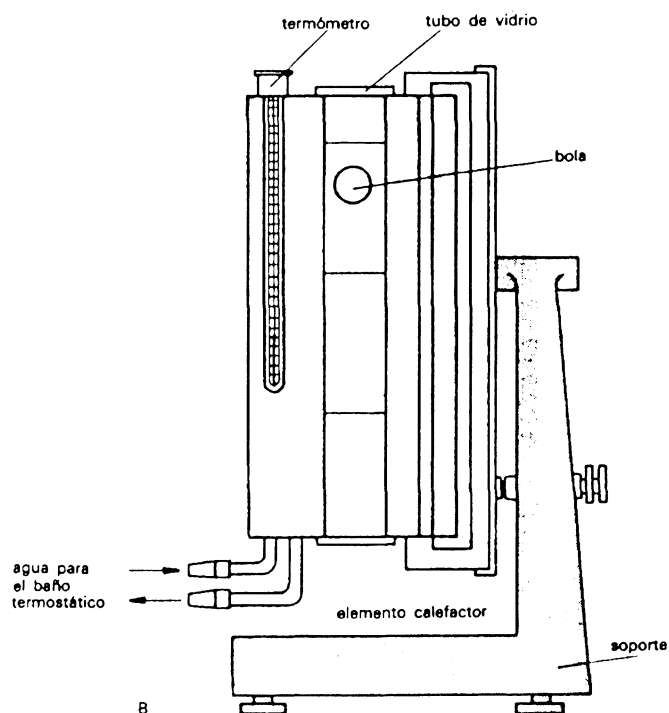


Figura 44.20. Viscosímetro Höppler

Primero se calibra con agua destilada, midiendo el tiempo de descenso entre las dos marcas señaladas en el tubo, y luego se ensaya con el líquido problema a temperatura controlada. Por aplicación de la ley de Poiseuille, que establece que el caudal que pasa por el capilar es función, entre otros factores, de la viscosidad cinemática, se determina ésta en centistokes. Se emplea mucho en el caso de fluidos ideales como los aceites hidráulicos.

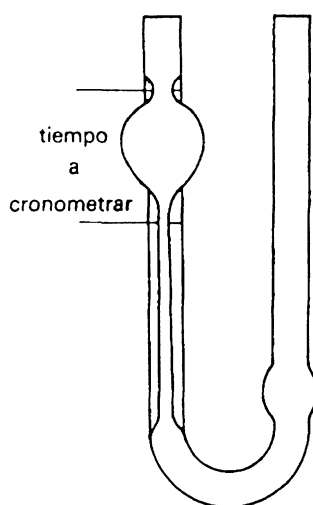


Figura 44.20. Viscosímetro capilar de Ostwald

Los viscosímetros Cannon-Fenske y Ubbelohde son muy similares.

- Consistómetro o copa Ford: Es exclusivamente de uso industrial, y determina rápida y fácilmente la viscosidad de pinturas, barnices y otros productos similares. El aparato consiste en una copa de dimensiones determinadas con un orificio en su fondo, que está apoyada en un trípode regulable en altura. Después de termostatar el aparato y la copa, la medida se realiza llenando la copa hasta el rebosadero y dejando caer el fluido a un recipiente situado debajo de la copa y cronometrando el tiempo de caída hasta que se produce por primera vez la rotura del hilo de fluido. El tiempo en segundos indica la viscosidad en grados DIN (un grado DIN equivale a 0.1° Engler).
- Viscosímetro Engler: Es uno de los viscosímetros relativos más utilizados. Consta de un recipiente (figura 44.21) donde se coloca el líquido cuya viscosidad se mide, y un baño calefactor exterior de agua o aceite. El conjunto está soportado por un trípode, u otro medio cualquiera, con un nivelador de tornillos que lo mantiene horizontal. El ensayo se efectúa determinando con un cronómetro el tiempo que tardan en verterse 200 ml de agua destilada y el empleado por una igual cantidad del líquido problema a la misma temperatura. La viscosidad se calcula por el cociente:

$$^{\circ}\text{Engler} = \frac{\text{Tiempo de vertido de 200 ml de líquido a } t \text{ } ^{\circ}\text{C}}{\text{Tiempo de vertido de 200 ml de agua a } 20^{\circ}\text{C}}$$

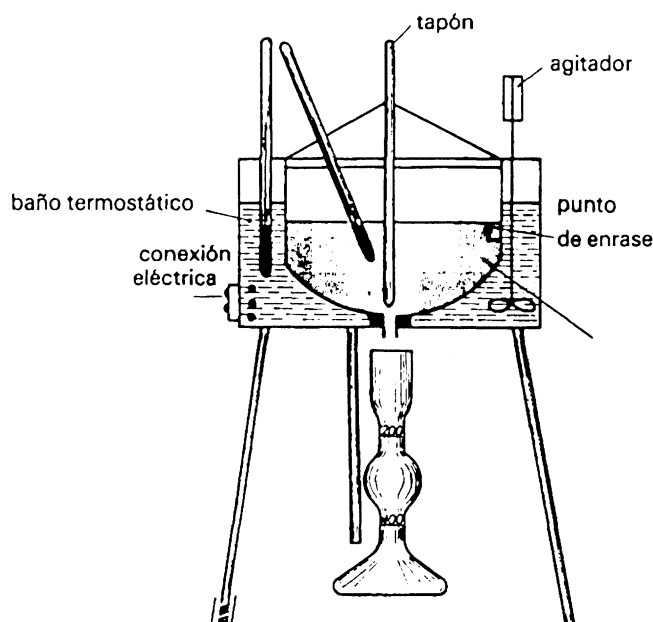


Figura 44.21. Viscosímetro Engler

## 6.2. TENSIÓN SUPERFICIAL

En una interfase líquido-gas, una pequeña porción aislada de líquido presenta atracciones no compensadas entre las moléculas de la superficie que conducen a la formación de una gota más o menos esférica.

La existencia de dichas fuerzas atractivas es la causa de que la capa superficial de los líquidos tenga propiedades diferentes que el resto de la masa. Observando la figura 44.22 se deduce que, en efecto, una molécula A situada en el seno de un líquido, atrae a todas las contenidas en una esfera de centro A y radio igual a la máxima distancia a la que son efectivas las fuerzas intermoleculares (unos 10-5 mm) y es, a la vez, atraída por ellas. Siendo la resultante de dichas atracciones nula, la molécula puede moverse libremente.

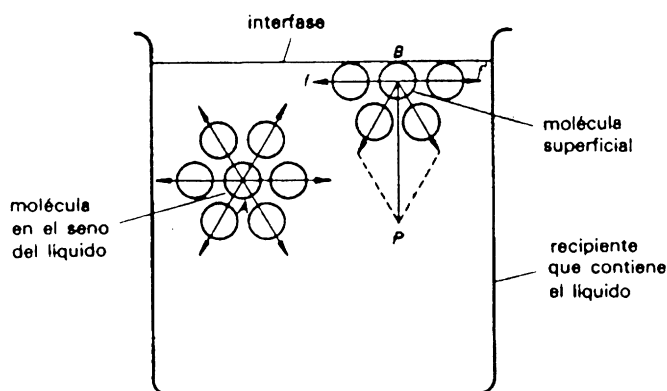


Figura 44.22. Tensión superficial

En cambio, una molécula superficial B es atraída sólo por las moléculas de una semiesfera como la citada, puesto que sobre ella no hay moléculas gaseosas, cuya atracción es poco importante. En conclusión, las atracciones sufridas por B se reducen a una fuerza P normal a la superficie del líquido y las tangenciales f y f que son las causantes de la tensión superficial y debidas a las atracciones de las moléculas superficiales del líquido.

La tensión superficial presenta algunas aplicaciones y leyes de gran interés en química-física:

- Capilaridad (Ley de Jurin): El ascenso de un líquido por un tubo capilar viene regido por la tensión superficial. Jurin enunció que los ascensos de un líquido en diferentes tubos capilares son inversamente proporcionales a los radios de éstos .
- Formación de gotas (Ley de Tate): Al fluir lentamente un líquido por el extremo de un tubo vertical estrecho, se forma una gota que va creciendo poco a poco, pero cuando el

peso es suficiente se produce una estrangulación y la gota cae. Hasta el momento de la caída de la gota, ésta estaba sostenida por la tensión superficial existente a lo largo de la estrangulación. Cuando el peso iguala a dicha tensión tiene lugar la caída, enunciándola Tate como el peso de una gota es proporcional al radio del tubo y a la tensión superficial ( $\sigma$ ).

$$P = m \cdot g = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \sigma$$

De esta fórmula se deduce que todas las gotas que salen por un mismo orificio tienen idéntico peso.

- **Formación de meniscos:** Al poner en contacto un líquido con una pared sólida, la superficie del líquido se curva formándose los meniscos, que pueden ser cóncavos o convexos.
- **Detergentes e impermeabilizantes:** Hay una serie de sustancias solubles que, añadidas al agua en una dosis muy débil, son absorbidas positivamente en la interfase de forma extraordinariamente activa, lo que hace disminuir fuertemente la tensión superficial. Estas sustancias, que actúan intensamente sobre las propiedades superficiales, se denominan **tensioactivos**, siendo los principales los detergentes o jabones. Así, un detergente disminuye el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido y hace que éste pase a mojar al sólido.

Por el contrario, los productos impermeabilizantes aumentan el ángulo de contacto del líquido al que se aplican, dejando éste de mojar al sólido; estos productos se aplican como impermeabilizantes frente al agua.

Para la determinación de la tensión superficial de un líquido se emplea un dispositivo denominado estalagmómetro. Se emplea para conocer la tensión superficial de un líquido por comparación con otro de tensión superficial conocida. Como la masa de una gota es de determinación difícil resulta más cómodo contar el número de gotas ( $n$ ) que contiene un líquido de densidad conocida. El estalagmómetro es un tubo capilar con un bulbo en la parte alta del tubo. Se introduce el extremo inferior en la cubeta del líquido; por el extremo superior se succiona con una pera de goma hasta que el fluido alcance el enrase 1 (figura 44.23).

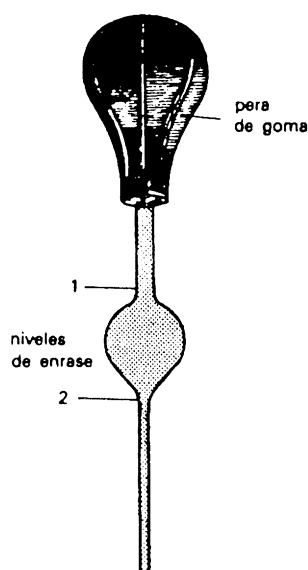


Figura 44.23. Estalagmómetro

Se retira el tubo del vaso y se deja fluir libremente el líquido por el extremo inferior al recipiente de origen, contando y anotando el número de gotas que salen del tubo, al pasar el líquido del enrase y al 2. El cálculo de la tensión superficial se hace a partir de la ley de Tate:

$$\text{Masa de una gota} = m = \frac{V \cdot \rho}{n}$$

$$\text{Tensión superficial} = \sigma = \frac{m \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r} = \frac{V \cdot \rho \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r \cdot n}$$

Utilizando un líquido de referencia (2) de tensión superficial conocida a la temperatura de la experiencia, puede determinarse la del líquido problema (1), ya que:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\rho_1 \cdot n_2}{\rho_2 \cdot n_1}$$

Para el agua destilada  $\sigma_2 = 73$  dinas/cm.

Existen modernos aparatos instrumentales (tensiómetros) para la determinación de la tensión superficial; consisten en balanzas de precisión que determinan la fuerza necesaria para despegar de la superficie de un líquido un fino aro de metal atraído por la tensión superficial.



### 6.3. PESO MOLECULAR

El peso molecular de una sustancia puede determinarse por varios métodos; la mayoría de ellos utilizan la ley de Raoult, es decir, los cambios observados en la presión de vapor después de la adición de un soluto no volátil a un disolvente puro, implicando medidas de disminuciones del punto de fusión (método de Rast), aumentos en el punto de ebullición, y a la igualación de la presión de vapor (métodos osmométricos e isopiésticos). Los pesos moleculares de sustancias volátiles pueden determinarse por aplicación de la ley de los gases ideales, evaporando un peso conocido de sustancia a temperatura dada y midiendo el volumen y la presión resultante, o por espectroscopía de masas (ver tema 63). Los métodos basados en la espectroscopía de masas son los más sencillos, pero requieren de instrumentación costosa.

- Método de Rast: La adición de un soluto no volátil a un producto sólido produce una disminución de la presión de vapor de la fase líquida en equilibrio con la fase sólida (ver punto 4.1), y en último lugar una disminución en el punto de fusión del sólido. La magnitud de esta disminución para una concentración dada de la muestra es una constante característica de la fase sólida pura, y se denomina constante molar del descenso del punto de fusión. El peso molecular se calcula a partir de la ecuación

$$\text{Peso molecular} = \frac{K_f \cdot w \cdot 1000}{\Delta t \cdot W}$$

- donde:
- $K_f$  = constante de descenso del P.F. (pe. 40.0 para el alcanfor, 6.9 para el naftaleno)
  - $w$  = peso en gramos de soluto
  - $W$  = peso en gramos del disolvente sólido
  - $\Delta t$  = descenso del punto de fusión

El procedimiento es el siguiente: Se añade una cantidad cuidadosamente pesada de la muestra de la sustancia desconocida a una cantidad cuidadosamente pesada del disolvente sólido (la concentración del soluto debe mantenerse por debajo de 10 y preferentemente de 5% en moles). La mezcla se funde y se mezcla hasta que aparente ser homogénea, determinándose a continuación el punto de fusión de la mezcla y del disolvente sólido puro, a ser posible empleando el método del tubo capilar. Se deja enfriar la muestra y solidificar y se vuelve a determinar el punto de fusión, repitiéndose el proceso hasta obtener resultados coherentes.

- Métodos crioscópicos: La determinación de los pesos moleculares por las disminuciones del punto de congelación de un líquido, es en teoría lo mismo que las medidas

de las disminuciones en el punto de fusión cuando se trata de sólidos. Sin embargo la técnica experimental es más compleja que en método de Rast, puesto que las constantes molares de disminución del punto de congelación son menores que en aquel caso (1.86 en el caso del agua); por lo tanto se requerirá mayor exactitud en la medida del descenso del punto de congelación, siendo indispensables los termómetros de centésimas de grado, como los Beckman. El aparato es también más complejo (figura 44.24), ya que es necesario aislar el sistema del medio ambiente. Una complicación adicional es que la solubilidad de muchos compuestos se reduce considerablemente a bajas temperaturas.

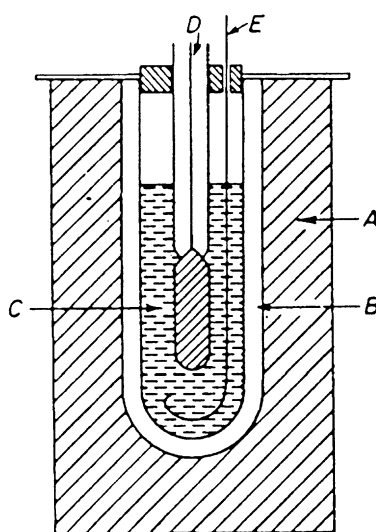


Figura 44.24. Aparato para determinar el punto de congelación

Se coloca en el recipiente interior del aparato mostrado en la figura 44.24 una porción cuidadosamente pesada del disolvente (de 25 a 50 g). Se calcula y dibuja la curva de enfriamiento para el disolvente puro manteniendo una velocidad de agitación constante, tomándose como punto de congelación la temperatura constante que aparece después del subenfriamiento, cuando empieza la cristalización. El punto de congelación debe determinarse cuando menos dos veces para asegurarse de la repetibilidad de la medida. Se añade a continuación una porción cuidadosamente pesada de la muestra desconocida y se calcula y dibuja de nuevo la curva de enfriamiento de la disolución. Después del subenfriamiento, no se encontrará un tramo de temperaturas constantes, como se encontró en el caso del disolvente puro; el punto de congelación se determina por extrapolación de la curva de enfriamiento, suavemente descendente, a partir del subenfriamiento, hasta la curva de enfriamiento inicial; la temperatura correspondiente a su intersección se toma como punto de congelación.

- Medidas de elevación del punto de ebullición:

La adición de un soluto no volátil a un disolvente produce una disminución de su presión de vapor y por lo tanto un aumento en el punto de ebullición de la disolución. El peso molecular del soluto se determina por:

$$\text{Peso molecular} = \frac{K_e \cdot w \cdot 1000}{\Delta t \cdot W}$$

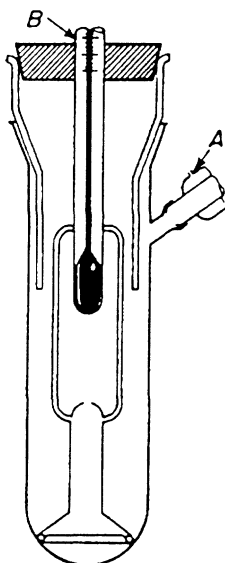
donde:  $K_e$  = constante de ascenso del P.E. (p.e. 0.512 para el agua, 2.53 para el benceno)

$w$  = peso en gramos de soluto

$W$  = peso en gramos del disolvente líquido

$\Delta t$  = ascenso del punto de ebullición

En la figura 44.25 se muestra un montaje característico para esta determinación.



**Figura 44.25.** Montaje para la determinación del ascenso ebulloscópico: (A): condensador enfriado por agua (B): termómetro Beckman.

- Método isopiéstico: En el método isopiéstico para la determinación de pesos moleculares, se equilibra una disolución conteniendo una cantidad definida de una sustancia patrón ( $M_s$ ) en un sistema cerrado, a temperatura constante, con una disolución que contiene una cantidad medida de la sustancia desconocida ( $M_x$ ), en un tubo como el representado en la figura 44.26. Las presiones de vapor de las dos disoluciones serán diferentes al empezar el experimento a causa de la diferencia de concentraciones; en el equilibrio, las presiones de vapor, y en consecuencia las fracciones molares, deben ser

iguales para ambas disoluciones. Para poder alcanzar este equilibrio, debe producirse una transferencia del disolvente desde la disolución más diluida a la más concentrada por medio de evaporación y condensación. El peso molecular ( $PM_x$ ) de la muestra desconocida puede calcularse a partir de los volúmenes finales de las dos disoluciones ( $V_s$  y  $V_x$ ), el peso molecular de la sustancia patrón ( $PM_s$ ), la densidad del disolvente ( $\rho$ ), su volumen ( $V_d$ ) y el peso molecular del disolvente ( $PM_d$ ), según

$$\frac{M_x/PM_x}{M_x/PM_x + V_x \cdot \rho/PM_d} = \frac{M_s/PM_s}{M_s/PM_s + V_s \cdot \rho/PM_d}$$

- Método osmométrico: Cuando un disolvente puro y una disolución de un soluto relativamente no volátil en este disolvente se sitúan en un sistema cerrado, ocurre una transferencia de disolvente desde el disolvente puro a la disolución por un proceso de evaporación-condensación. El proceso adiabático de transferencia de disolvente produce una diferencia de temperatura entre el disolvente puro y la disolución debida al calor de evaporación involucrado en la evaporación y condensación del disolvente. La diferencia de temperatura es proporcional a la diferencia de presión de vapor del disolvente puro y de la disolución, y en consecuencia, es proporcional a la concentración del soluto y al tipo de disolvente usado. Se emplea en este caso un osmómetro de presión de vapor, aparato instrumental de elevado precio en el mercado.

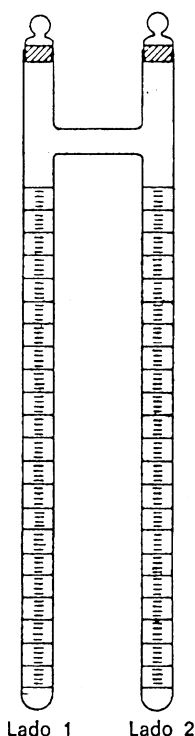


Figura 44.26. Tubo isopiético para determinación de pesos moleculares

## 6.4. SOLUBILIDAD

La solubilidad de una sustancia puede ser útil para obtener información acerca de su estructura. En alguno de los textos citados en la bibliografía se pueden encontrar esquemas de marchas analíticas para analizar la solubilidad de una muestra en distintos disolventes. Realmente puede decirse que actualmente no se realizan casi nunca esos ensayos, ya que los métodos espectroscópicos para detectar la presencia de grupos funcionales resultan ya habituales y asequibles (ver temas 60-65). Además los ensayos de solubilidad efectuados con moléculas complejas no conducen a resultados fiables.

### RESUMEN

Ante lo desafortunado del título del tema por generatista y ante la imposibilidad de abordar en extensión razonable todas las propiedades de todos los distintos tipos de materia y materiales y sus métodos de ensayo, los contenidos del presente tema corresponden al título más preciso de:

### PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS INTENSIVAS QUE CARACTERIZAN LAS SUSTANCIAS

No se describen en este tema el índice de refracción, el poder rotatorio ni las propiedades espectroscópicas, que serán descritas en los temas 60-65.

La densidad absoluta se define como la relación entre la masa de un cuerpo y el volumen que ocupa en el espacio. Es necesaria la distinción entre densidad y peso específico, y entre densidad absoluta y densidad relativa.

La densidad de un cuerpo sólido se puede determinar mediante balanza y probeta, mediante balanza hidrostática, mediante inmersión en mercurio o mediante picómetro.

La densidad de una sustancia líquida se determina mediante un areómetro o densímetro de inmersión, mediante un volumenómetro o mediante la balanza de Mohr-Westphal.

La estructura fisicoquímica de los materiales tiene gran importancia principalmente en cuanto a la disposición de los átomos, iones o moléculas que constituyen el sólido y de las fuerzas de enlace entre ellos. Si los átomos o iones de un sólido están ordenados según una disposición que se repite en las tres dimensiones, forman un sólido que se dice posee estructura cristalina y es referido como sólido o material cristalino. Ejemplo de materiales cristalinos son

las sales binarias iónicas (pe. el cloruro de sodio), las arcillas, los metales, las aleaciones y ciertos materiales cerámicos.

Prácticamente todo lo que se conoce sobre la estructura cristalina ha sido descubierto a través de estudios de difracción de rayos X. La difracción de rayos X se refiere a la dispersión de los rayos X mediante las unidades de un sólido cristalino regular. Los patrones de difracción o difractogramas que se obtienen se utilizan para deducir la disposición de las partículas en la red sólida. Para los modernos análisis de cristales por rayos X se utiliza un difractómetro de rayos X que tiene un contador de radiación para detectar el ángulo y la intensidad del haz difractado. Un registrador representa automáticamente la intensidad del haz difractado mientras el contador se mueve a lo largo de un goniómetro que está sincronizado con la muestra sobre un rango de valores de  $2\theta$  (Ley de Bragg  $2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$ ).

Las dos principales propiedades térmicas que permiten la identificación de sustancias se relacionan con los cambios de estado de las mismas. El punto de fusión de sustancias sólidas se puede determinar mediante un tubo capilar (métodos del tubo Thiele y del Büchi) o por calentamiento en platina. También se emplea modernamente la técnica instrumental de DSC.

El punto de ebullición de un líquido se determina normalmente mediante destilación simple.

El calor específico de una sustancia y su calor latente de fusión se pueden determinar con un calorímetro sencillo o mejor mediante la técnica de DSC. El calor de combustión se determina en atmósfera de oxígeno en el interior de una bomba calorimétrica sumergida en un calorímetro adiabático. El calor latente de vaporización se determina mediante reflujo a distintas presiones y posterior representación de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Existen numerosos tipos de viscosímetros, entre los cuales destacan por su importancia los siguientes:

Medida de la viscosidad dinámica o absoluta: Viscosímetro rotacional, reómetro, y viscosímetro de caída de bola o Höppler.

Medida de la viscosidad cinemática o relativa: Viscosímetros capilares, viscosímetro Engler, viscosímetro Saybolt, consistómetro o copa Ford.

La tensión superficial se determina con un estalagmómetro o más modernamente con un tensiómetro instrumental.

Para la determinación del peso molecular de una sustancia se pueden emplear métodos crioscópicos, ebulloscópicos, osmométricos o el método isopiéstico.

---

**EDITA Y DISTRIBUYE:**

**CENTRO DOCUMENTACIÓN DE ESTUDIOS Y OPOSICIONES**  
C/ CARTAGENA, 129 91 564 42 94 28002 MADRID <http://www.cede.es>