

## **1.- FUNDAMENTO TEORICO**

### **PUNTO DE FUSION O DE CONGELACION**

#### **1. MÉTODO**

La mayoría de los métodos descritos se basan en las líneas directrices de la OCDE (1). Los principios fundamentales se dan en las referencias (2) y (3).

##### **1.1. INTRODUCCIÓN**

Los métodos y los aparatos descritos a continuación se utilizan para determinar el punto de fusión de los productos químicos, cualquiera que sea su grado de pureza.

La selección del método dependerá de la naturaleza de la sustancia problema. En consecuencia, el factor limitante dependerá de que la sustancia sea fácil, difícilmente o no pulverizable.

En determinadas sustancias será preferible determinar el punto de congelación o de solidificación; las normas para proceder a dichas determinaciones también se recogen en el presente método.

Cuando, debido a propiedades especiales de la sustancia, no pueda medirse convenientemente ninguno de los parámetros mencionados, puede ser adecuado medir el punto de fluidez.

##### **1.2. DEFINICIONES Y UNIDADES**

El punto de fusión se define como la temperatura a la que se produce la transición de fase del estado sólido al líquido a presión atmosférica normal; esta temperatura corresponde idealmente a la temperatura de congelación.

Dado que la transición de fase de numerosas sustancias se extiende en una amplia gama de temperaturas, ésta se designa muchas veces con el nombre de intervalo de fusión.

Conversión de las unidades (K a °C)

$$t = T - 273,15$$

t = temperatura Celsius, grado Celsius (°C)

T = temperatura termodinámica, Kelvin (K)

### **1.3. SUSTANCIAS DE REFERENCIA**

No es necesario emplear sustancias de referencia cada vez que se estudie una nueva sustancia. Deberán servir, esencialmente, para comprobar el funcionamiento del método de vez en cuando y para comparar con los resultados obtenidos mediante otros métodos.

En la referencia (4) se enumeran determinadas sustancias de calibración.

### **1.4. PRINCIPIO DEL MÉTODO DE ENSAYO**

Se determina la temperatura (o intervalo de temperatura) de transición de fase del estado sólido al líquido o viceversa. En la práctica, las temperaturas del inicio y del final del proceso de fusión/congelación se determinan al calentar/enfriar una muestra de la sustancia problema a presión atmosférica. Se describen cinco tipos de métodos: el método de tubo capilar, el método de superficie caliente, determinación de la temperatura de congelación, métodos de análisis térmico y determinación del punto de fluidez (como el método elaborado para derivados del petróleo).

En algunos casos puede ser conveniente medir la temperatura de congelación en lugar de la temperatura de fusión.

#### **1.4.1. Método de tubo capilar**

##### **1.4.1.1. Dispositivos de temperatura de fusión con baño líquido**

Introducir en un tubo capilar una pequeña cantidad de sustancia finamente pulverizada y comprimirla firmemente. Calentar dicho tubo al mismo tiempo que un termómetro y ajustar el aumento de temperatura a poco menos de 1 K por minuto, durante la fusión real. Tomar nota de las temperaturas correspondientes al comienzo y al final de la fusión.

##### **1.4.1.2. Dispositivos de temperatura de fusión con bloque metálico**

El fundamento es el mismo que el descrito en el apartado 1.4.1.1, con la diferencia de que el tubo capilar y el termómetro están colocados en un bloque de metal calentado y se observan a través de aberturas practicadas en este último.

##### **1.4.1.3. Detección fotoeléctrica**

Calentar automáticamente en un cilindro metálico la muestra contenida en el tubo capilar. Por una abertura practicada en el cilindro, enviar un rayo de luz a través de la sustancia hacia una célula fotoeléctrica cuidadosamente calibrada. En el momento de la fusión, las propiedades ópticas de la mayor parte de las sustancias se modifican en el sentido de que la opacidad da paso a la transparencia. En

consecuencia, la intensidad de la luz que llega a la célula fotoeléctrica aumenta y envía una señal de parada al indicador digital que registra la temperatura del termómetro de resistencia de platino colocado en la cámara de calentamiento. Este método no es aplicable a determinadas sustancias muy coloreadas.

## **1.4.2. Método de superficie caliente**

### **1.4.2.1. Método de la placa caliente de Kofler**

La placa caliente de Kofler se compone de dos piezas de metal de conductividad térmica diferente, que se calientan eléctricamente. Está hecha de manera que el gradiente de temperatura sea casi lineal en toda su longitud. La temperatura de dicha placa puede variar de 283 a 573 K gracias a un dispositivo especial de lectura de la temperatura que tiene un cursor con un índice y una regleta graduada, especialmente concebido para dicha placa. Para determinar un punto de fusión se deposita una fina capa de sustancia directamente sobre la placa caliente. En unos segundos, se forma una fina línea de división entre la fase fluida y la fase sólida. Leer la temperatura a la altura de dicha línea, colocando el índice frente a esta última.

### **1.4.2.2. Microscopio de fusión**

Se utilizan diferentes microscopios de platina caliente para determinar puntos de fusión con cantidades de sustancia muy pequeñas. La temperatura se suele medir con un termopar sensible, pero a veces se usa un termómetro de mercurio. El dispositivo tipo tiene una carcasa de calor que contiene una platina de metal en la que se coloca una lámina de vidrio sobre la que se deposita la muestra. El centro de la platina metálica se atraviesa con un agujero que permite el paso de la luz procedente del espejo de iluminación del microscopio. Al utilizarlo, la carcasa se cierra con una placa de vidrio para impedir la entrada de aire a la zona de la muestra.

El calentamiento de la muestra se regula con un reóstato. Para realizar mediciones muy precisas se puede utilizar luz polarizada en el análisis de las sustancias ópticamente anisótropas.

### **1.4.2.3. Método de menisco**

Este método se aplica específicamente a las poliamidas.

Se determina la temperatura a la cual se observa, a simple vista, el desplazamiento de un menisco de aceite de silicona, atrapado entre una superficie caliente y un cubreobjetos colocado encima de la muestra de poliamida.

### **1.4.3. Método de determinación del punto de congelación**

Introducir la muestra en un tubo de ensayo especial y colocarlo en un aparato que permita la determinación del punto de congelación. Agitar suavemente la muestra sin interrupción durante el enfriamiento, observando al mismo tiempo la temperatura y registrándola a intervalos adecuados. Cuando varias lecturas indiquen una temperatura constante (previa corrección termométrica), se considera el valor de esta temperatura como el punto de congelación.

Debe evitarse el sobreenfriamiento manteniendo el equilibrio entre las fases sólida y líquida.

### **1.4.4. Análisis térmico**

#### **1.4.4.1. Análisis térmico diferencial (ATD)**

Esta técnica registra la diferencia de temperaturas entre la sustancia y un material de referencia en función de la temperatura, cuando la sustancia y el material de referencia se someten al mismo programa de temperatura controlada. Cuando la muestra sufre una transición que suponga un cambio de entalpía, ese cambio se indicará por una desviación endotérmica (fusión) o exotérmica (congelación) de la línea de base del registro de temperatura.

#### **1.4.4.2. Calorimetría diferencial de barrido (CDB)**

Esta técnica registra la diferencia de aporte energético a una sustancia y a un material de referencia en función de la temperatura, cuando la sustancia y el material de referencia se someten al mismo programa de temperatura controlada. Esta energía es la energía necesaria para establecer una diferencia de temperatura nula entre la sustancia y el material de referencia. Cuando la muestra sufre una transición que suponga un cambio de entalpía, ese cambio se indicará por una desviación endotérmica (fusión) o exotérmica (congelación) de la línea de base del registro del flujo de calor.

### **1.4.5. Punto de fluidez**

Este método, desarrollado para los derivados del petróleo, es adecuado para utilizarse con sustancias oleosas de baja temperatura de fusión.

Tras un calentamiento previo, se va enfriando la muestra a una velocidad específica y se examinan sus características reológicas a intervalos de 3 K. Se registra como punto de fluidez la temperatura mínima a la que se aprecia movimiento de la sustancia.

## 1.5. CRITERIOS DE CALIDAD

En el cuadro siguiente se indican las condiciones de aplicación y la precisión de los diferentes métodos de determinación del punto de fusión/intervalo de fusión.

### CUADRO: APLICABILIDAD DE LOS MÉTODOS

#### A. Método de tubo capilar

Método de medidas	Sustancias pulverizables	Sustancias difícilim. pulverizables	Gama de temperatura	Precisión estimada (1)	Norma existente
Dispositivo de Temp. de fusión con baño líquido	Sí	Sólo algunas	De 273 a 573 K	±0,3 K	JIS K 0064
Dispositivo de Temp. de fusión con un bloque metálico	Sí	Sólo algunas	De 293 a > 573 K	±0,5 K	ISO 1218(E)
Detección fotoeléctrica	Sí	Varias con dispositivos de aplicación	De 253 a 573 K	±0,5 K	
(1) Valor dependiente del tipo de instrumento y del grado de pureza de las sustancias.					

#### B. Métodos de superficie caliente y de congelación

Método de medidas	Sustancias pulverizables	Sustancias difícilim. pulverizables	Gama de temperatura	Precisión estimada (1)	Norma existente
Placa caliente Kofler	Sí	No	De 283 a > 573 K	±1, 0 K	ANSI/ASTM D 345176
Microscopio de fusión	Sí	Sólo algunas	De 273 a > 573 K	±0,5 K	DIN 53736
Método de menisco	No	Específico de las poliamidas	De 293 a > 573 K	±0,5 K	ISO 1218 (E)
Métodos de punto de congelación	Sí	Sí	De 223 a 573 K	±0,5 K	por ejemplo BS 4695
(1) Valor dependiente del tipo de instrumento y del grado de pureza de las sustancias.					

### C. Análisis térmico

Método de medidas	Sustancias pulverizables	Sustancias difícilm. pulverizables	Gama de temperatura	Precisión estimada (1)	Norma existente
Análisis térmico diferencial	Sí	Sí	De 173 a 1.273 K	hasta 600 K $\pm 0,5$ K hasta 1.273 K $\pm 2,0$ K	ASTM E 53776
Calorimetría diferencial de barrido	Sí	Sí	De 173 a 1.273 K	hasta 600 K $\pm 0,5$ K hasta 1.273 K $\pm 2,0$ K	ASTM E 53776

(1) Valor dependiente del tipo de instrumento y del grado de pureza de las sustancias.

### D. Punto de fluidez

Método de medidas	Sustancias pulverizables	Sustancias difícilm. pulverizables	Gama de temperatura	Precisión estimada (1)	Norma existente
Punto de fluidez	Para derivados del petróleo y sustancias oleosas	Para derivados del petróleo y sustancias oleosas	De 223 a 323 K	$\pm 3,0$ K	ASTM D 9766

(1) Valor dependiente del tipo de instrumento y del grado de pureza de las sustancias.

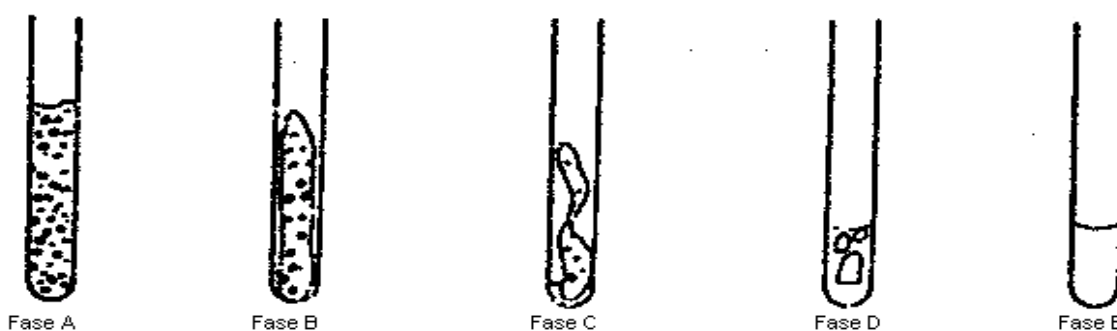
## 1.6. DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS

Los procedimientos de casi todos los métodos de ensayo están descritos en normas internacionales y nacionales (ver apéndice 1).

### 1.6.1. Métodos de tubo capilar

Cuando la elevación de temperatura es lenta, las sustancias finamente pulverizadas pasarán, normalmente, por las fases de fusión representadas en la figura 1:

Figura 1



Fase A (Comienzo de la fusión): se adhieren uniformemente gotas finas a la pared interior del tubo capilar.

Fase B Aparece un espacio libre entre la muestra y la pared interior, en razón de la retracción del producto en fusión.

Fase C La muestra, retraída, comienza a hundirse y a licuarse.

Fase D Se forma un menisco completo en la superficie, pero queda todavía una cantidad apreciable de partículas sólidas.

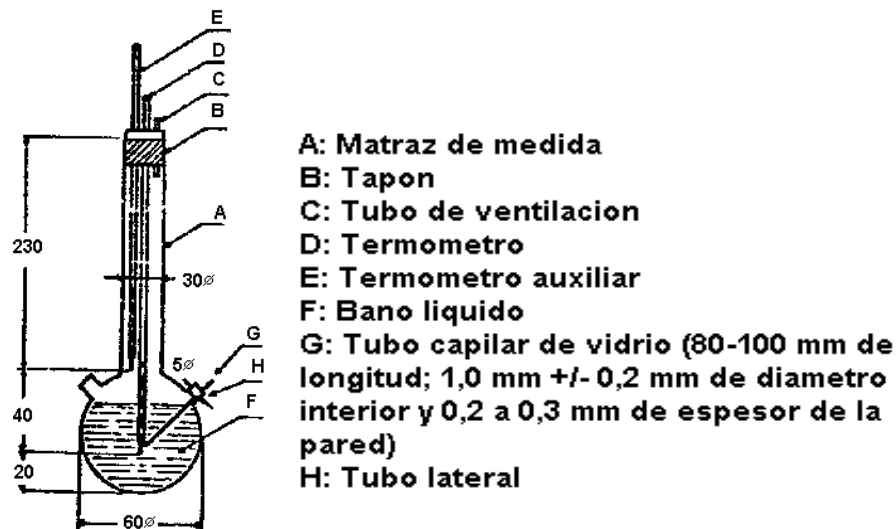
Fase E (Final de la fusión): no hay ya ninguna partícula sólida.

Durante la determinación del punto de fusión, conviene anotar la temperatura al comienzo y al final de la fusión.

#### 1.6.1.1. Dispositivos con baño líquido

La figura 2 representa un tipo de aparato estandarizado de vidrio (JIS K 0064). Todas las dimensiones están expresadas en milímetros.

Figura 2



### Baño líquido

El líquido deberá elegirse en función del punto de fusión que deba determinarse; por ejemplo, se utilizará parafina líquida para los puntos de fusión que no pasen de 473 K, aceite de silicona para los puntos de fusión que no pasen de 573 K.

Podrán utilizarse una mezcla de tres partes de ácido sulfúrico y dos partes de sulfato de potasio (en peso) para los puntos de fusión superiores a 523 K. Deben adoptarse precauciones adecuadas cuando se utilice este tipo de mezcla.

### Termómetro

Sólo podrán utilizarse termómetros que cumplan las exigencias de las normas siguientes o de sus equivalentes:

ASTM E 1-71, DIN 12770, JIS K 8001.

### Procedimiento

Pulverizar finamente la sustancia seca en un mortero e introducirla en un tubo capilar cerrado en un extremo. La altura del contenido será de unos 3 milímetros después de haberlo comprimido bien. Para obtener una muestra uniformemente comprimida, hay que dejar caer el tubo capilar desde una altura de unos 700 milímetros por el interior de un tupo de vidrio colocado verticalmente sobre un vidrio de reloj.

Colocar el tubo capilar, así llenado, en el baño de tal manera que la parte central del bulbo de mercurio del termómetro esté en contacto con la parte del capilar que

contiene la muestra. En general, el tubo capilar se introduce en el aparato en el momento en que el baño está a unos 10 K por debajo del punto de fusión.

Regular el calentamiento del baño de manera que el aumento de la temperatura sea de unos 3 K/minuto. Agitar el líquido. Al llegar a unos 10 K por debajo de la temperatura de fusión esperada, regular el aumento de temperatura a un máximo de 1 K/minuto.

Cálculo

El cálculo del punto de fusión se efectúa mediante la fórmula siguiente:

$$T = T(D) + 0,00016(T(D) - T(E)) n$$

donde:

T = temperatura de fusión corregida, expresada en K

T(D) = temperatura leída en el termómetro D, expresada en K

T(E) = temperatura leída en el termómetro E, expresada en K

n = número de graduaciones de la columna de mercurio del termómetro D en el vástago emergente.

### **1.6.1.2. Dispositivo con bloque metálico**

Aparato:

El aparato consta de:

-un bloque metálico cilíndrico cuya parte superior está vacía y forma un recinto de calentamiento (ver figura 3),

-un tapón metálico atravesado por dos o más agujeros que permitan la introducción de los tubos en el bloque,

-un sistema de calentamiento del bloque metálico; por ejemplo, una resistencia eléctrica incorporada al bloque,

-un reóstato para regular la potencia, si se utiliza calentamiento eléctrico,

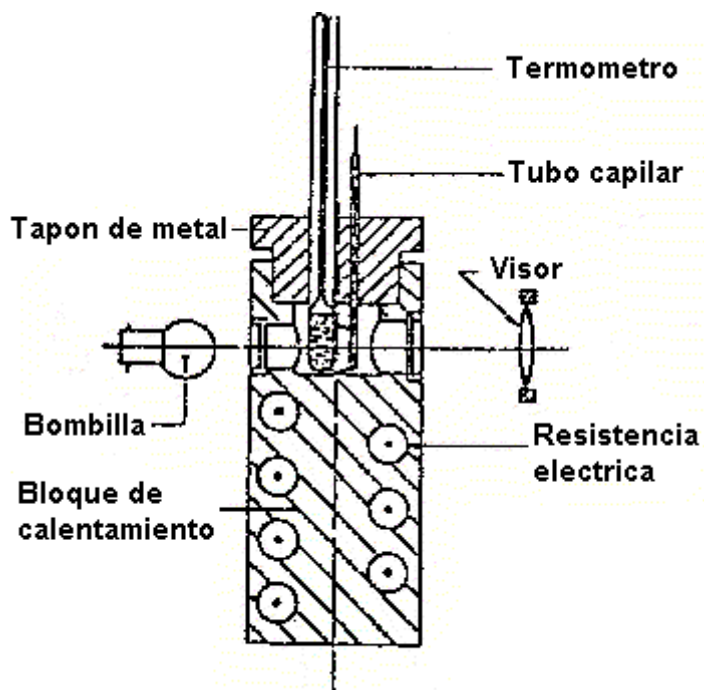
-cuatro ventanas de vidrio resistente al calor, diametralmente opuestas, en ángulo recto, en las paredes laterales del recinto. Frente a una de dichas ventanas se instalará un visor para observar el tubo capilar. Las otras tres ventanas permitirán iluminar el interior del recinto mediante bombillas,

-un tubo capilar, de vidrio resistente al calor, cerrado en un extremo (ver punto 1.6.1.1).

## Termómetro:

Ver las normas citadas en el punto 1.6.1.1. También podrán utilizarse elementos termoeléctricos de una precisión equivalente.

Figura 3



## PUNTO DE EBULLICION

### 1. MÉTODO

La mayoría de los métodos descritos se basan en las líneas directrices de la OCDE (1). Los principios fundamentales se dan en las referencias (2) y (3).

#### 1.1. INTRODUCCIÓN

Los métodos y dispositivos aquí descritos pueden aplicarse a las sustancias líquidas y de bajo punto de fusión que no sufran reacción química por debajo del punto de ebullición (por ejemplo, autooxidación, redistribución, degradación, etc.). Los métodos son aplicables a las sustancias líquidas puras e impuras.

La importancia dada a la descripción de los métodos basados en la detección fotoeléctrica y en el análisis térmico se debe al hecho de que estos métodos permiten determinar no sólo el punto de fusión sino también el punto de ebullición. Además, las medidas pueden efectuarse de manera automática.

El «método dinámico» tiene la ventaja de poder utilizarse igualmente para la determinación de la presión de vapor y hacer innecesaria la corrección de la temperatura de ebullición para llevarla a las condiciones normales de presión (101,325 kPa), ya que durante la medición se puede ajustar la presión normal mediante un manostato.

#### Observaciones

La influencia de las impurezas en la determinación del punto de ebullición depende mucho de la naturaleza de la impureza. Si en la muestra hay impurezas volátiles, que pudieran afectar a los resultados, puede procederse a purificar la sustancia.

#### 1.2. DEFINICIONES Y UNIDADES

La temperatura de ebullición normal se define como la temperatura en que la presión de vapor de un líquido es 101,325 kPa.

Si la temperatura de ebullición no se mide a la presión atmosférica normal, la dependencia de la presión de vapor respecto a la temperatura puede calcularse cuantitativamente por la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\log p = [(\text{Incremento } H_v) / 2,3 RT] + \text{constante}$$

Donde

p = presión de vapor de la sustancia en pascales

Incremento  $H_v$  = su calor de vaporización en J mol<sup>-1</sup>

$R = \text{constante universal de los gases} = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

T = temperatura termodinámica, expresada en K.

La temperatura de ebullición se establece con relación a la presión ambiente en el momento de la medición.

Conversiones

Presión (unidad: kPa)

100 kPa = 1 bar = 0,1 MPa

(todavía se permite la unidad «bar» pero no es recomendable).

133 Pa = 1 mm Hg = 1 Torr

(no se permite la unidad «Torr» ni «mm Hg»).

1 atm = atmósfera normal = 101 325 Pa

(no se permite la unidad «atm»).

Temperatura (unidad: K)

$t = T - 273,15$

t: temperatura Celsius, grado Cesium (°C)

T: temperatura termodinámica, Kelvin (K).

### 1.3. SUSTANCIAS DE REFERENCIA

No es necesario utilizar sustancias de referencia cada vez que se estudie una nueva sustancia. Dichas sustancias de referencia sirven esencialmente para comprobar la validez del método de vez en cuando y para poder comparar con los resultados según otros métodos.

En los métodos enumerados en el Apéndice figuran algunas sustancias de calibración.

### 1.4. PRINCIPIO DEL MÉTODO DE ENSAYO

Cinco métodos de determinación del punto de ebullición (o del intervalo de ebullición) se basan en la medición de la temperatura de ebullición; otros dos se basan en el análisis térmico.

#### 1.4.1. Método del ebulómetro

Aunque en un principio los ebulómetros se pensaron para determinar el peso molecular por elevación del punto de ebullición, se prestan también para realizar mediciones exactas del punto de ebullición. En la norma ASTM D 1120-72 (véase el Apéndice), se describe un aparato muy sencillo. En dicho aparato, el líquido se calienta en condiciones de equilibrio a la presión atmosférica hasta ebullición.

#### **1.4.2. Método dinámico**

Este método se basa en la medición de la temperatura de recondensación del vapor mediante un termómetro adecuado que se coloca en el reflujo durante la ebullición. En este método puede modificarse la presión.

#### **1.4.3. Método de destilación para el punto de ebullición**

Este método se basa en la destilación del líquido, la medida de la temperatura de recondensación del vapor y la determinación de la cantidad de destilado.

#### **1.4.4. Método de Siwoloboff**

Se calienta una muestra en un tubo de ensayo, que se sumerge en un baño caliente. Se introduce en el tubo de ensayo un capilar cerrado, con una burbuja de aire en su parte inferior.

#### **1.4.5. Detección fotoeléctrica**

De acuerdo con el principio de Siwoloboff, la ascensión de las burbujas permite una medición fotoeléctrica automática.

#### **1.4.6. Análisis térmico diferencial**

Esta técnica registra la diferencia de temperatura entre la sustancia y un material de referencia en función de la temperatura, cuando la sustancia y el material de referencia se someten al mismo programa de temperatura controlada. Cuando la muestra sufre una transición que implique un cambio de entalpía, ese cambio se indica con una desviación endotérmica (ebullición) respecto a la línea base del registro de temperatura.

#### **1.4.7. Calorimetría diferencial de barrido**

Esta técnica registra la diferencia de aporte energético a una sustancia y a un material de referencia en función de la temperatura, cuando la sustancia y el material de referencia se someten al mismo programa de temperatura controlada. Esta energía es la energía necesaria para establecer una diferencia de temperatura nula entre la sustancia y el material de referencia. Cuando la muestra sufre una transición que implique un cambio de entalpía, ese cambio se indica con una desviación endotérmica (ebullición) respecto a la línea base del registro de flujo de calor.

### **1.5. CRITERIOS DE CALIDAD**

La aplicación y la precisión de los diferentes métodos utilizados para determinar el punto de ebullición/intervalo de ebullición se indican en el cuadro 1.

## CUADRO 1: COMPARACIÓN DE LOS MÉTODOS

Método de medición	Precisión estimada	Norma existente
Ebullómetro	$\pm 1,4$ K (hasta 373 K) (1) (2)	ASTM D 1120-72 (1)
	$\pm 2,5$ K (hasta 600 K) (1) (2)	
Método dinámico	$\pm 0,5$ K (hasta 600 K) (2)	
Método de destilación (intervalo de ebullición)	$\pm 0,5$ K (hasta 600 K)	ISO/R 918, DIN 53171, BS 4591/71
Método de Siwoloboff	$\pm 2$ K (hasta 600 K) (2)	
Detección fotoeléctrica	$\pm 0,3$ K (a 373 K) (2)	
Calorimetría térmica diferencial	$\pm 0,5$ K (hasta 600 K)	ASTM E 537-76
	$\pm 2,0$ K (hasta 1.273 K)	
Calorimetría diferencial de barrido	$\pm 0,5$ K (hasta 600 K)	ASTM E 537-76
	$\pm 2,0$ K (hasta 1.273 K)	

(1) Esta precisión sólo es válida para aparatos sencillos, como el descrito en la norma ASTM D 1120-72; es posible mejorarla utilizando ebullómetros más perfeccionados.

(2) Válido solamente para sustancias puras. El uso en otras circunstancias debe justificarse.

### 1.6. DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS

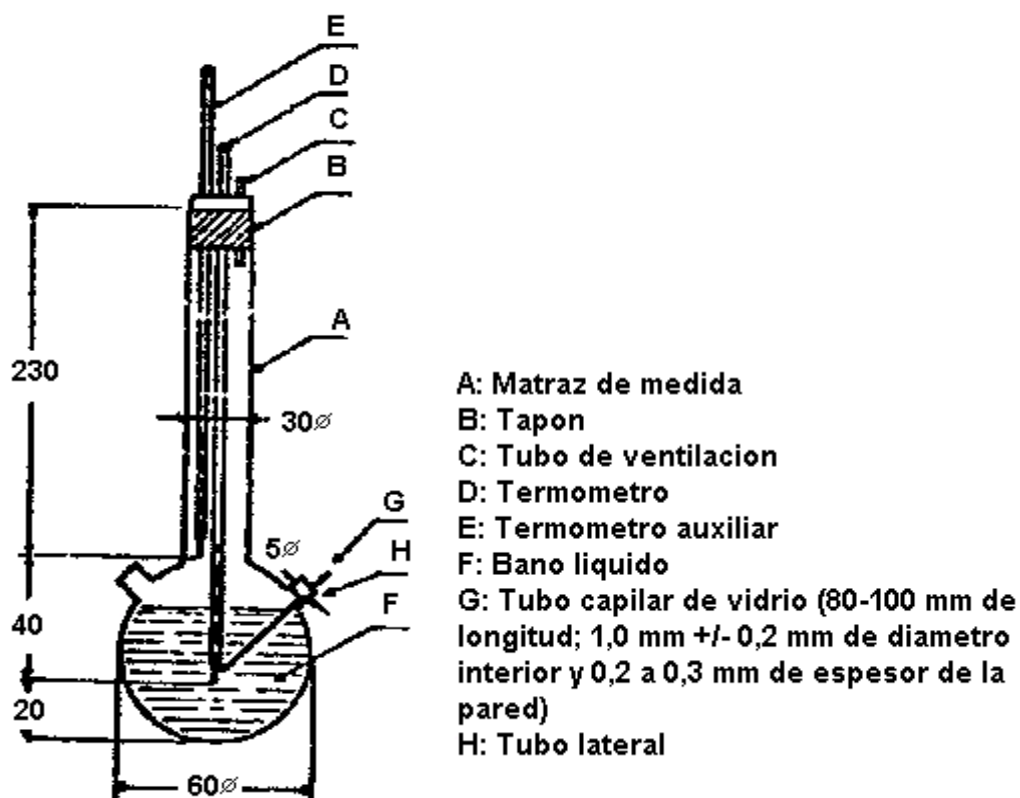
En las normas internacionales y nacionales se describen los procedimientos de algún método de ensayo.

#### Método de Siwoloboff

Se introduce la muestra en un tubo de muestra de unos 5 milímetros de diámetro y se calienta en un aparato apropiado para determinar el punto de fusión (véase la figura 1).

En la figura 1 hay un ejemplo de aparato normalizado apropiado para determinar el punto de fusión y el punto de ebullición (JIS K 0064). Las dimensiones están expresadas en milímetros. El aparato es de vidrio.

Figura 1



En el tubo de muestra que contiene la sustancia se introduce un tubo capilar (capilar de ebullición), cerrado a aproximadamente 1 centímetro de su extremo inferior. El nivel hasta el que se añade la sustancia problema es tal que la parte cerrada del capilar quede situada por debajo de la superficie del líquido. El tubo de muestra con el capilar de ebullición debe estar unido al termómetro mediante una cinta elástica o un soporte lateral (véase la figura 2).

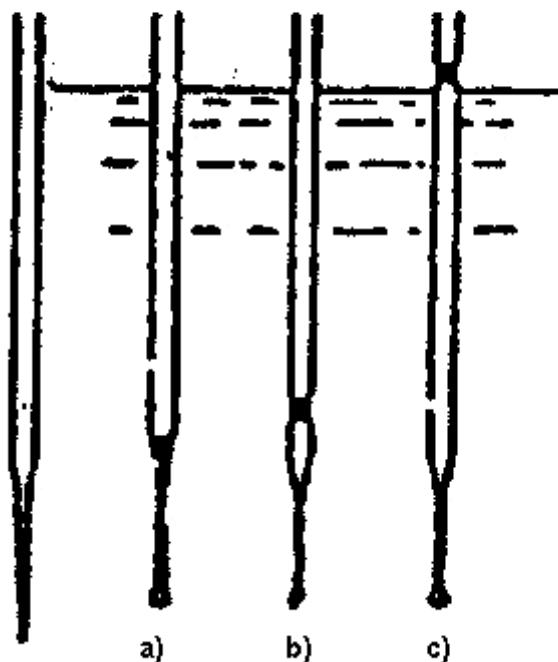
Figura 2

Metodo Siwoloboff



Figura 3

Metodo modificado



El líquido del baño se elige en función de la temperatura de ebullición. Se puede utilizar aceite de silicona para temperaturas de hasta 573 K. La parafina líquida sólo puede usarse para temperaturas inferiores a 473 K. Al principio, el calentamiento del baño debe graduarse de manera que se obtenga un aumento de temperatura de 3 K por minuto. Hay que agitar el líquido del baño. A unos 10 K por debajo del punto de ebullición supuesto, se reduce el calentamiento de tal manera que el aumento de la temperatura no llegue a 1 K/minuto. Al acercarse a la temperatura de ebullición, comienzan a salir rápidamente burbujas del capilar de ebullición.

El punto de ebullición se define como la temperatura a la cual, en un enfriamiento momentáneo, se interrumpe el rosario de burbujas y el líquido comienza a elevarse súbitamente por el capilar. La temperatura leída en el termómetro en ese preciso momento corresponde a la temperatura de ebullición de la sustancia de ensayo.

En el método modificado (véase la figura 3), el punto de ebullición se determina en un capilar de punto de fusión. Este último se alarga en una punta fina de unos 2 centímetros de longitud (a) y se aspira hacia el interior una pequeña cantidad de

sustancia. El extremo abierto del fino capilar se cierra por fusión, de forma que quede una pequeña burbuja de aire en el extremo. Al calentarla en el aparato de punto de fusión (b), la burbuja de aire se va dilatando. El punto de ebullición corresponde a la temperatura a la que el tapón de muestra llega al nivel de la superficie del baño de líquido (c).

### **Detección fotoeléctrica**

Se calienta una muestra de la sustancia en un tubo capilar colocado dentro de un bloque metálico de calentamiento.

Por las aberturas practicadas en el bloque, se envía un haz de luz a través de la sustancia hacia una célula fotoeléctrica calibrada en forma precisa.

Durante el aumento de la temperatura de la muestra, van escapando del capilar de ebullición algunas burbujas aisladas de aire. Cuando se alcanza la temperatura de ebullición, el número de burbujas aumenta mucho. La consiguiente modificación de la intensidad luminosa es registrada por la célula, que envía una señal de interrupción al indicador que da la temperatura de un termómetro de resistencia de platino colocado en el bloque.

Este método es especialmente útil, pues permite efectuar determinaciones por debajo de la temperatura ambiente hasta 253,15 K (-20 °C) sin ninguna modificación del aparato. Basta con colocar éste en un baño refrigerante.

## **RESULTADOS**

Cuando haya diferencias pequeñas respecto a la presión normal (máxima de  $\pm 5$  kPa), las temperaturas del punto de ebullición podrán normalizarse a  $T_n$  mediante la ecuación de valor numérico de Sidney Young:

$$T_n = T + (fT \times \text{Incremento } p)$$

donde

$$\text{Incremento } p = (101,325 - p) \text{ [atención al signo]}$$

$p$  = medida de la presión, en kPa

$fT$  = tasa de variación del punto de ebullición con la presión, en K/kPa

$T$  = valor medido de la temperatura de ebullición, en K

$T_n$  = valor de la temperatura de ebullición corregido a presión normal, en K.

Los factores de corrección de la temperaturas ( $fT$ ) y las ecuaciones para su aproximación figuran en las normas internacionales citadas en el texto para numerosas sustancias.

Por ejemplo, el método DIN 53171 presenta las siguientes correcciones aproximadas para disolventes contenidos en las pinturas:

CUADRO 2: FACTORES DE CORRECCIÓN DE LA TEMPERATURA (fT)

Temperatura T en K	Factor de corrección fT en K/kPa
323,15	0,26
348,15	0,28
373,15	0,31
398,15	0,33
423,15	0,35
448,15	0,37
473,15	0,39
498,15	0,41
523,15	0,44
548,15	0,45
573,15	0,47

## INFORME

El informe del ensayo incluirá, a ser posible, la siguiente información:

-método utilizado;

-especificación precisa de la sustancia (identidad e impurezas) y, en su caso, fase de purificación previa;

-estimación de la precisión.

El punto de ebullición registrado será la media entre dos mediciones, como mínimo, situadas en la zona de precisión estimada (véase el cuadro 1).

Deberán indicarse los valores medidos de los puntos de ebullición así como su media, y la presión o presiones a que se hayan efectuado las mediciones deberán registrarse en kPa. La presión debe, preferentemente, ser próxima a la presión atmosférica normal.

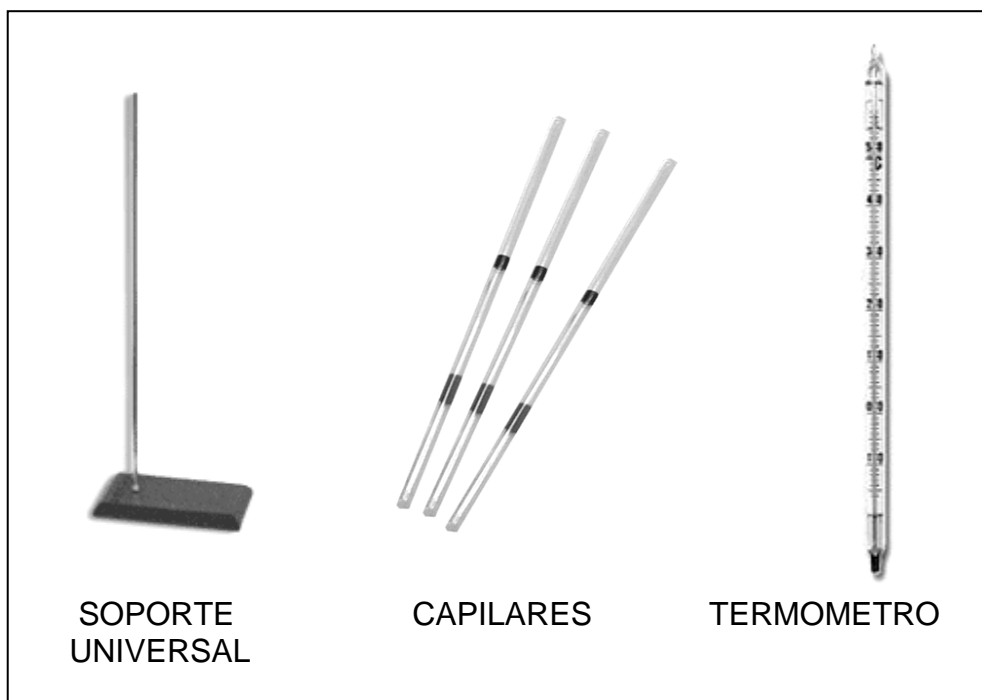
Deben suministrarse todas las informaciones y observaciones que se consideren útiles para la interpretación de los resultados, en particular lo referente a las impurezas y al estado físico de la sustancia.

## 2.- PARTE EXPERIMENTAL

### A. DETERMINACIÓN DE CONSTANTES FÍSICAS: PUNTO DE FUSION Y PUNTO DE EBULLICIÓN

#### Materiales:

- 2 capilares de medida de punto de fusion y ebullición.
- 1 capilar delgado
- Termómetro de  $-10$  a  $200^{\circ}\text{C}$ .
- Vaso precipitado
- Soporte universal.
- 30 cm de pabilo.
- Cocina electrica.



## 1. DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE FUSION: METODO DEL TUBO CAPILAR.

Llenamos la parte inferior de un tubo capilar con la muestra seca (sólido de color blanco). La columna de sustancia dentro del capilar debe tener de 4 a 5 mm.

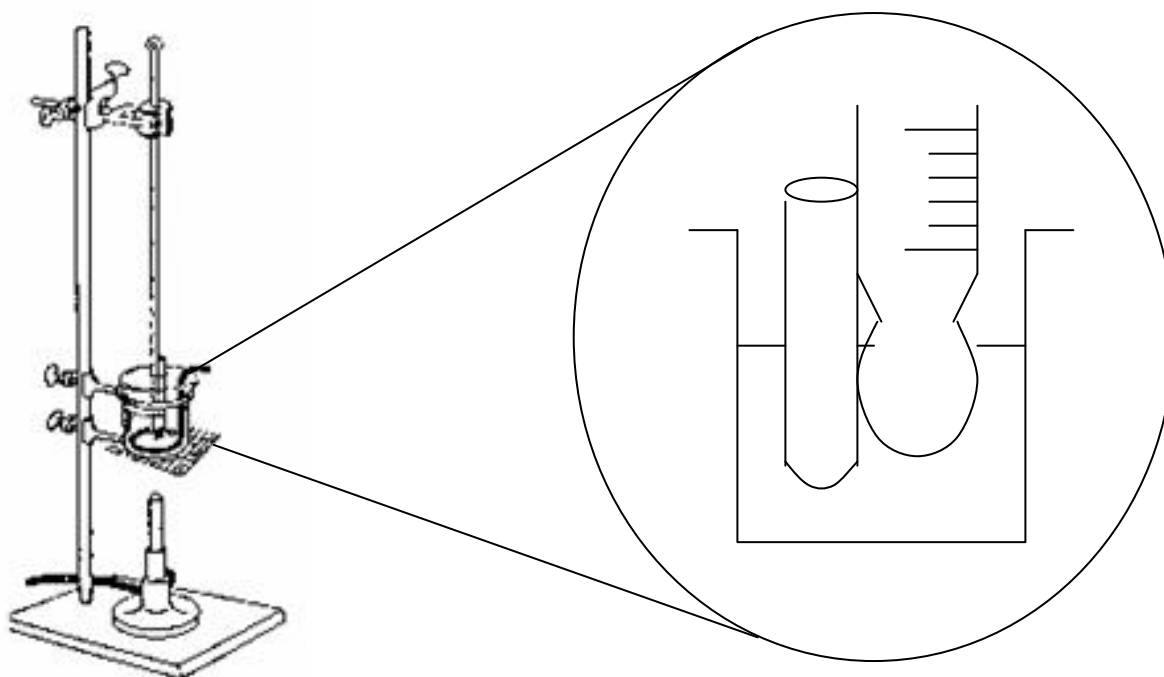
Con ayuda del pabilo atamos el capilar al termómetro, de tal manera q el bulbo termométrico y la sustancia problema queden a la misma altura.

Sumergimos el sistema en un vaso precipitado pequeño q contiene aceite. Colocamos el vaso precipitado sobre la cocina y procedemos a calentar suave y uniformemente hasta q empiece la fusión de la muestra, esto sera apenas la muestra pase del estado sólido al líquido, notamos q al fusionarse el ácido benzoico que en un principio era blanco, ahora en el estado líquido se torna transparente.

Observamos tanto la temperatura de escala termométrica como el aspecto q presenta la muestra dentro del capilar.

A continuación anotamos la temperatura inicial y final:

- *Temperatura inicial* (temperatura en la q aparece la primera gota de sustancia líquida): 112°C.
- *Temperatura final* (temperatura q registra el termómetro cuando toda la sustancia esta completamente fundida): 122°C.



## 2. DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE EBULLICIÓN: METODO SEMI-MICRO DE SIWILOBOFF.

En un tubo pequeño, introducimos 1 ml de M.P. Ponemos dentro de este tubo un capilar con su extremo cerrado hacia arriba. Unimos el sistema al termómetro usando para ello cierta cantidad de pabilo, procurando que el líquido y el bulbo termométrico queden a la misma altura.

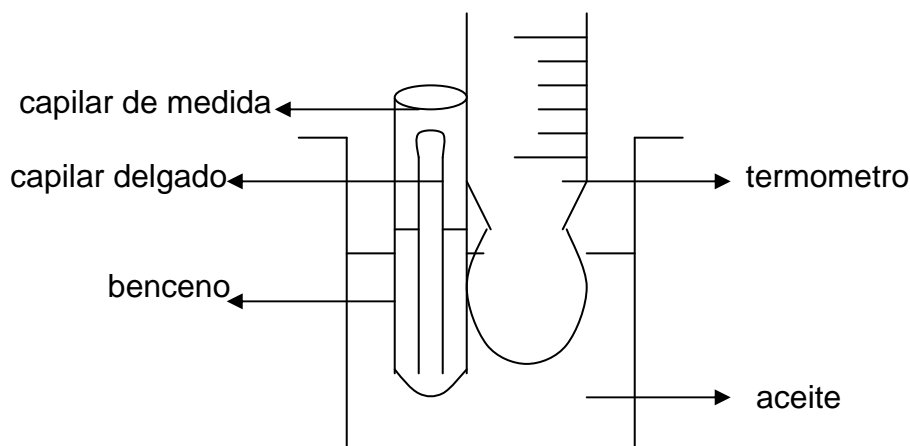
Colocamos todo este conjunto en un baño de aceite y se empieza a calentar suave y uniformemente, observando tanto la temperatura como el líquido del bulbo. Cuando la temperatura se aproxima al punto de ebullición empieza a desprenderse burbujas desde el extremo inferior del capilar, podemos observar q la velocidad de salida de estas burbujas aumenta progresivamente.

El punto de ebullición del líquido será el momento en q las burbujas comiencen a desprenderse como una corriente interrumpida o continua.

Anotamos la temperatura en este momento y desconectamos la cocina inmediatamente.

Notamos q la temperatura va descendiendo lentamente y cuando el líquido ingresa bruscamente en el interior del capilar leemos lo q marca el termómetro, esta temperatura debe coincidir con la anotada anteriormente.

Hallamos el porcentaje de error con los resultados obtenidos:



Punto de ebullición experimental del tolueno  $T_0$ :  $106^{\circ}\text{C}$

Punto de ebullición experimental del tolueno  $T_F$ :  $116^{\circ}\text{C}$

Por lo tanto el punto de ebullición promedio de las temperaturas  $T_0$  y  $T_F$  es:  $111^{\circ}\text{C}$

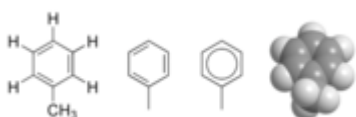
- *Punto de ebullición experimental del tolueno* :  $111^{\circ}\text{C}$
- *Punto de ebullición teórico del tolueno* :  $110.5^{\circ}\text{C}$

$$\% \text{ Error} = \frac{(\text{valor} \cdot \text{experimental} - \text{valor} \cdot \text{teorico}) \times 100}{\text{valor} \cdot \text{teorico}}$$

Remplazando los datos obtenemos:

$$\% \text{ Error} = \frac{(111^\circ - 110.5^\circ) \times 100}{110.5} \quad \therefore \% \text{ Error} = 0.45\%$$

## Tolueno



Estructura química del Tolueno

El **tolueno** (metilbenceno;  $C_6H_5CH_3$ ) es la materia prima a partir de la cual se obtienen derivados del benceno, el ácido benzoico, el fenol, la caprolactama, la sacarina, medicamentos, colorantes, perfumes, TNT y detergentes.

Su nombre deriva del bálsamo del árbol *Myroxylon balsamum* (Bálsamo Tolu o bálsamo de Perú) del cual Henri Etienne Sainte-Claire Deville lo obtuvo por primera vez en 1844 mediante destilación seca.

### Generalidades

El tolueno es un líquido incoloro con un olor característico. Es miscible con la mayoría de disolventes orgánicos apolares pero casi inmisible con el agua (0,52 g/l).

Su punto de inflamación es de  $4^\circ C$  (temperatura a partir de la cual hay bastante vapor como para poder inflamar el líquido) y el punto de ignición es de  $535^\circ C$ . En mezclas con el aire los vapores son explosivos en el rango de 1,2 - 7 %.

Su viscosidad dinámica es de 0,6 mPas. Por lo tanto es menos viscoso que el agua.

### Datos fisicoquímicos

Fórmula:  $C_7H_8$

Masa molecular: 92,14 g/mol

Punto de ebullición: 110,8 °C

Punto de fusión: -95 °C

Densidad: 0,8669 g/ml

Densidad óptica  $n_D^{20}$ : 1,4961

Relación Rayleigh:  $1.3522 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$

Número CAS: 108-88-3

## Síntesis

Existe en forma natural en el petróleo crudo y en el árbol tolú. También se produce durante la manufactura de gasolina y de otros combustibles a partir de petróleo crudo y en la manufactura de coque a partir de carbón.

También existe en el humo de los cigarrillos.

Químicamente se genera en la ciclodehidrogenación del n-heptano en presencia de catalizadores y pasando por el metilheptano. Además se obtiene como subproducto en la generación de etileno y de propeno.

La producción anual mundial del tolueno es de 5 a 10 millones de toneladas.

## Aplicaciones

El tolueno se adiciona a los combustibles (como antidetonante) y como solvente para pinturas, revestimientos, caucho, resinas, diluyente en lacas nitrocelulósicas y en adhesivos.

El tolueno es producto de partida en la síntesis del TNT (2,4,6-trinitrotolueno), un conocido explosivo.

## Toxicidad

El tolueno es una sustancia nociva aunque su toxicidad es muy inferior a la del benceno. La razón radica en que la citocroma P450, responsable de la metabolización del benceno y del tolueno, oxida preferentemente el grupo metilo.

Los epóxidos generados en la oxidación del anillo aromático y a que se atribuye el poder cancerígeno del benceno sólo se forman en una proporción inferior al 5 %.

El cuerpo elimina así el tolueno sobre todo en forma de ácido benzoico y ácido hipúrico.

El tolueno puede afectar al sistema nervioso. Niveles bajos o moderados pueden producir cansancio, confusión, debilidad, pérdida de la memoria, náusea, pérdida del apetito y pérdida de la audición y la vista. Estos síntomas generalmente desaparecen cuando la exposición termina.

Los vapores de tolueno presentan un ligero efecto narcótico e irritan los ojos. Inhalar niveles altos de tolueno por un período breve puede hacerlo sentirse mareado o soñoliento. También puede causar pérdida del conocimiento, y aun la muerte.

La concentración máxima permitida de los vapores del tolueno en los lugares de trabajo es de 50 ppm (190 mg/m<sup>3</sup>).

El tolueno es biodegradable, hecho que se aprovecha por ejemplo en los biofiltros para la eliminación de sus vapores. Sin embargo presenta una cierta toxicidad sobre la vida acuática y por lo tanto es catalogado como sustancia peligrosa para estos sistemas.

## **Reactividad**

En condiciones normales es estable. Con oxidantes fuertes, p. ej. una disolución ácida de permanganato potásico, el grupo metilo es oxidado pasando por el alcohol bencílico y el benzaldehído para dar finalmente ácido benzoico. La misma reacción se puede llevar a cabo de forma catalítica con oxígeno como oxidante o mediante óxidos de nitrógeno en fase de vapor.

Además el grupo metilo puede ser atacado por reactivos radicalarios como el bromo. Esta sustitución en el grupo alquílico es favorecido por irradiación y las elevadas temperaturas. Generalmente se realiza en el laboratorio calentando a reflujo al lado de una bombilla fuerte y añadiendo lentamente bromo elemental. En esta reacción se libera además el ácido bromhídrico. Según la cantidad de bromo empleado se puede obtener el bromuro de bencilo, el dibromometilbenceno o el tribromometilbenceno.

El anillo fenílico es atacado preferentemente por electrófilos, preferente en posición 2 y 4 al grupo metilo. Así se obtiene con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico según las condiciones el 4-nitrotolueno, el 2,4-dinitrotolueno ó el 2,4,6-trinitrotolueno. Con el bromo se consiguir una sustitución del anillo fenílico al

frío y en presencia de un catalizador (generalmente un ácido de Lewis como el tribromuro de hierro FeBr<sub>3</sub>)

### 3.- CONCLUSIONES

- Se puede obtener carbono activado a partir de la sacarosa y de la mayoría de los carbohidratos.
- El carbono comercial es de mayor calidad, pero de un precio muy elevado.
- El método más sencillo y preciso para obtener carbón activado es el 1, aunque si se calentara a temperaturas más elevadas y durante más tiempo, se obtendría carbono de mayor calidad.

### 4.- BIBLIOGRAFIA

e-mail: <http://www.lenntech.com/español/formulario-de-consulta.htm>

e-mail: <http://www.Monografias.com>

- ATSDR en Español - ToxFAQs™: tolueno: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE.UU. (dominio público)
- Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España: Ficha internacional de seguridad química del tolueno.