

**TRABAJO PRACTICO N° 2**  
***PUNTO DE FUSION***  
***SUBLIMACIÓN***



# Punto de Fusión

El punto de fusión se define como la temperatura en la que la fase sólida y líquida pueden existir en equilibrio, una en presencia de la otra, a una presión dada.

Para una **sustancia pura**, **el cambio de estado es muy rápido** y la temperatura es característica, no afectándose prácticamente por un cambio moderado de presión.

Por eso el punto de fusión es una constante muy utilizada en la identificación de sólidos. Además, debido a que **el punto de fusión se altera sensiblemente por la presencia de impurezas**, esta constante constituye un valioso criterio de pureza.

La presencia de una **impureza Y disuelta en un líquido X** rebajará la tensión de vapor del mismo, por lo tanto, **la temperatura de fusión del compuesto impuro, será más baja que la del compuesto puro.**

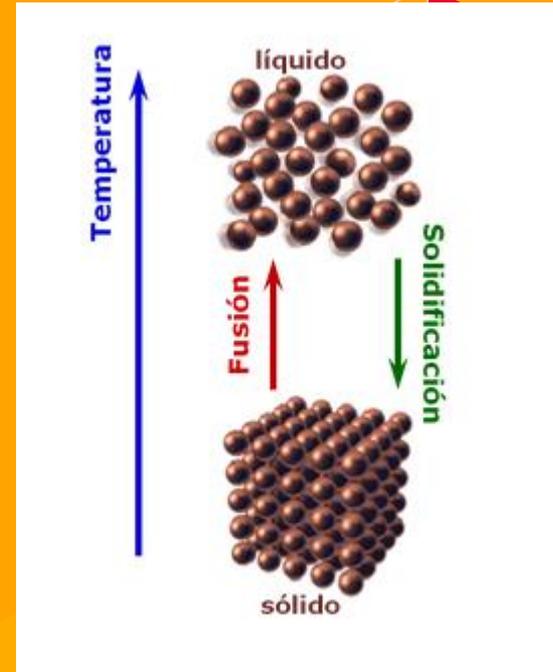
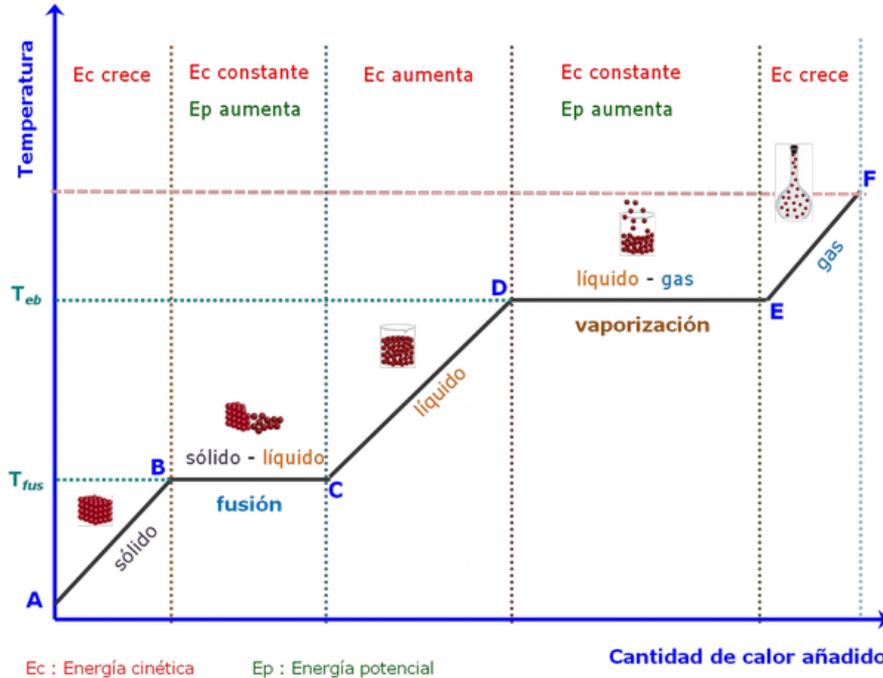
# Fundamento teórico

- ◀ Un sistema químico puede estudiarse desde el punto de vista microscópico (moléculas) o macroscópico (propiedades de la materia en gran escala sin utilizar explícitamente el concepto de molécula. Este último enfoque utiliza la termodinámica: estudia las relaciones entre las diferentes propiedades de equilibrio de un sistema y los cambios que experimentan las propiedades de equilibrio durante los procesos.
- ◀ FISICOQUIMICA - Levine

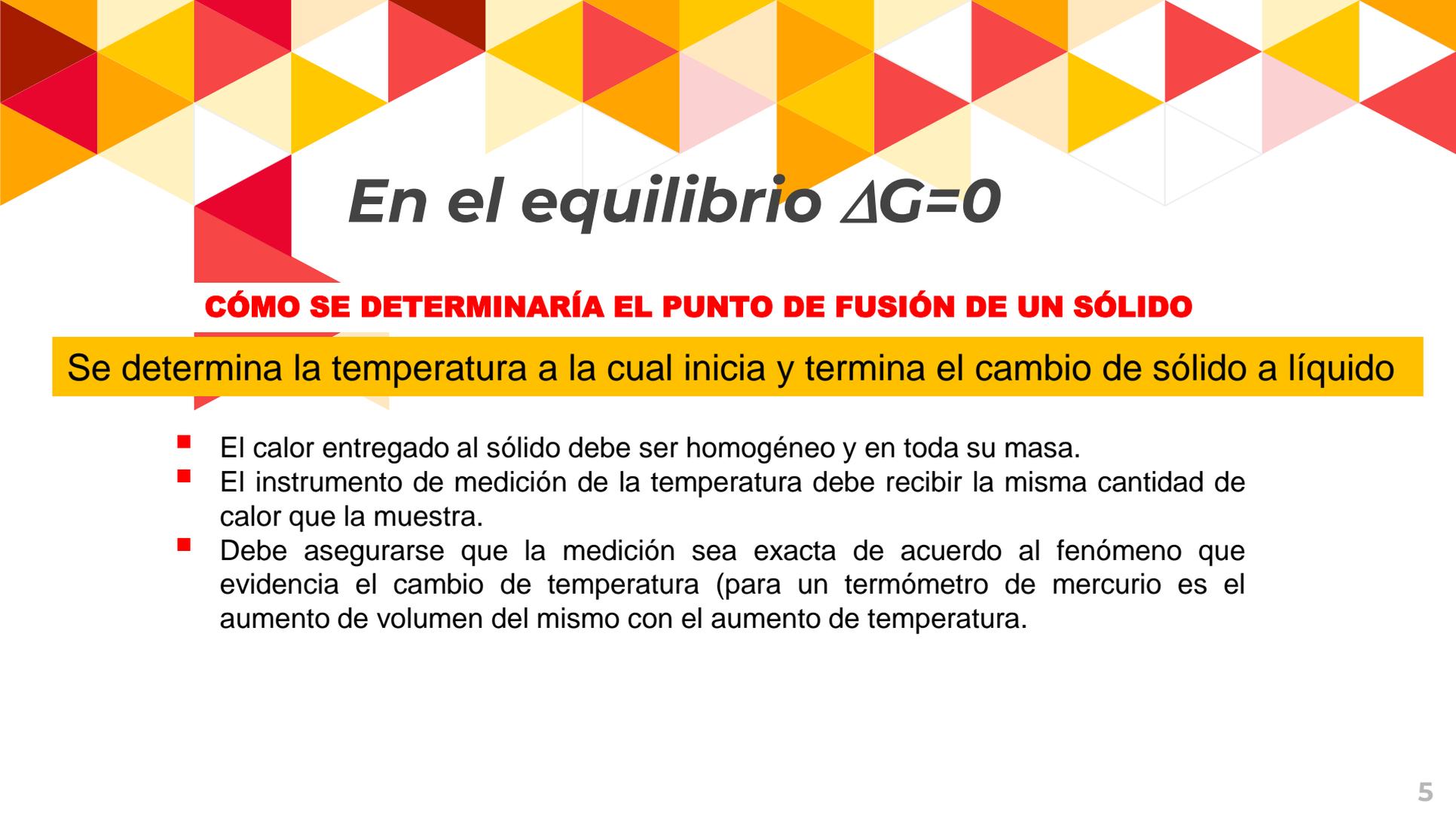
La entropía es una propiedad macroscópica (no molecular) que solo se puede asignar a un conjunto grande de moléculas.

# Cambios de estados

Curva de calentamiento de una sustancia a una determinada presión



En los cambios de fase de los compuestos puros no hay cambio de temperatura pero sí absorción de calor



# *En el equilibrio $\Delta G=0$*

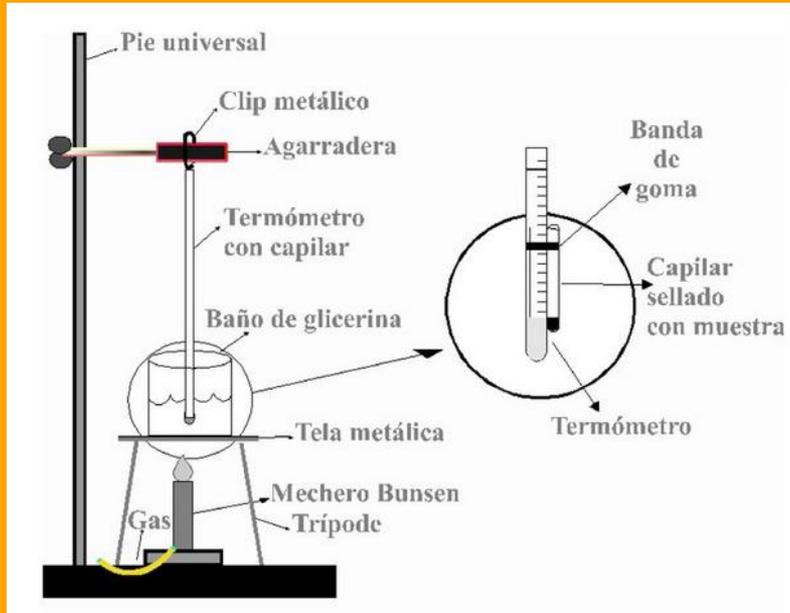
## **CÓMO SE DETERMINARÍA EL PUNTO DE FUSIÓN DE UN SÓLIDO**

Se determina la temperatura a la cual inicia y termina el cambio de sólido a líquido

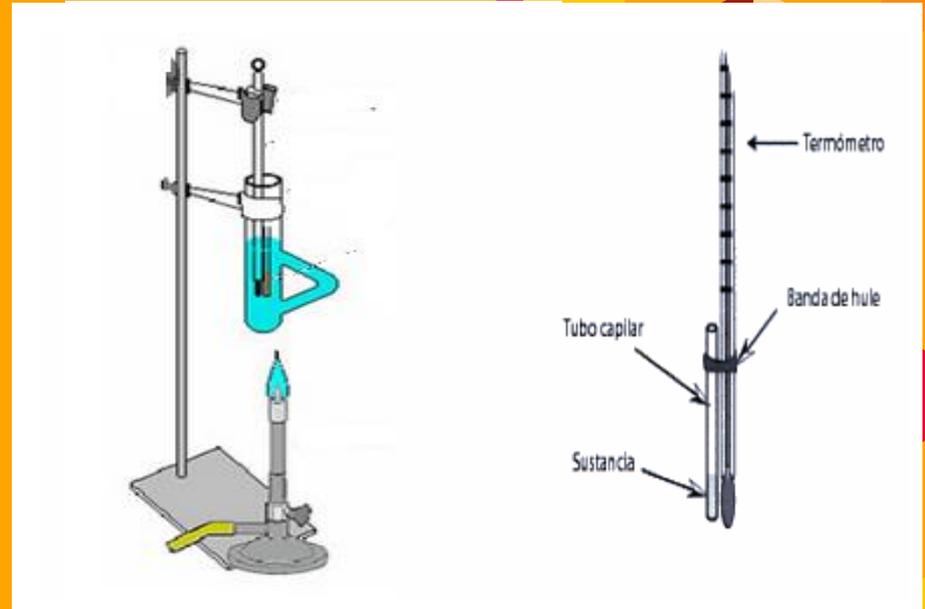
- El calor entregado al sólido debe ser homogéneo y en toda su masa.
- El instrumento de medición de la temperatura debe recibir la misma cantidad de calor que la muestra.
- Debe asegurarse que la medición sea exacta de acuerdo al fenómeno que evidencia el cambio de temperatura (para un termómetro de mercurio es el aumento de volumen del mismo con el aumento de temperatura).

# En el laboratorio se utilizan dos métodos (sin usar un equipo)

## Determinación en vaso de precipitados



## Determinación con tubo de Thiele

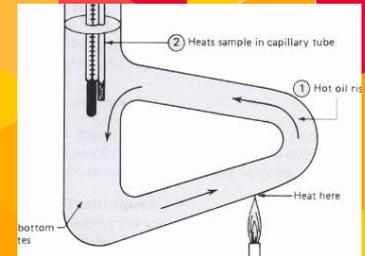


**Si se utiliza vaso de precipitados u otro recipiente como un balón puede utilizarse un tubo de ensayos e introducir el termómetro directamente en la muestra**

**En el caso de Thiele un tubo de ensayos sería muy grande para introducirlo**

**El tubo de Thiele asegura homogeneidad en la entrega del calor debido a corrientes de convección natural que se forma en el líquido calefactor debido a la zona de calefacción que permite que el líquido caliente ascienda y el frío descienda**

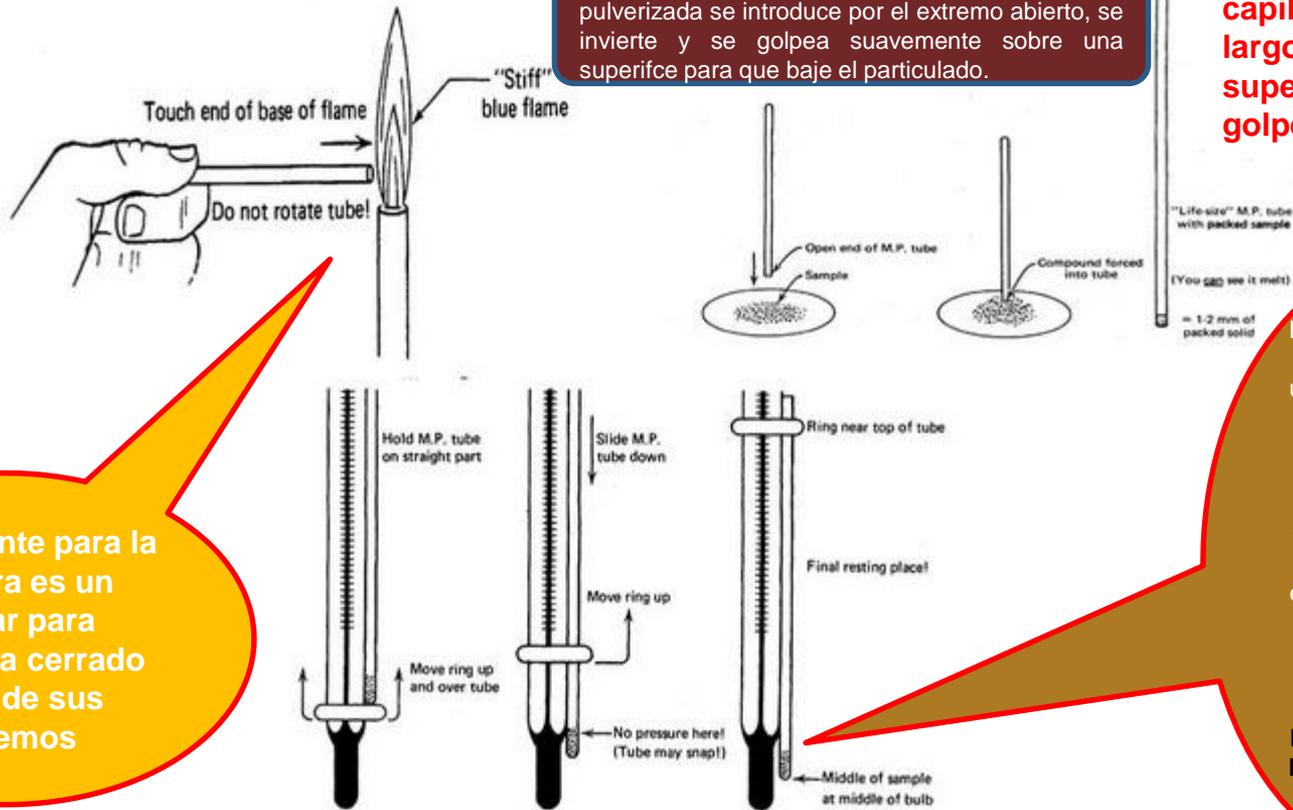
**En la calefacción con el vaso se debería agitar el baño**



# Determinación experimental del punto de fusión

## PREPARACIÓN Y COLOCACIÓN DEL CAPILAR

El llenado se realiza con la muestra seca, bien pulverizada se introduce por el extremo abierto, se invierte y se golpea suavemente sobre una superficie para que baje el particulado.



La forma más conveniente es que el capilar recorra un tubo largo hasta una superficie y por la caída golpea sobre la misma

El recipiente para la muestra es un capilar para histología cerrado en un de sus extremos

Hay varios criterios para el llenado del capilar: una longitud fija, ej. 2 cm o 5 mm, tomar de referencia el bulbo del termómetro que se utiliza, ej. La mitad de ese largo y se coloca al medio el capilar como en la imagen, o **TOMAR LA LONGITUD DEL BULBO TERMOMETRICO Y PONER LA MUESTRA PARALELA AL MISMO ESTE SERÁ NUESTRO CRITERIO**

- ▶ Debido a que las sustancias a ensayar tienen puntos de fusión mayores a  $100^{\circ}\text{C}$  no se puede utilizar agua como fluido calefactor, se utilizará GLICERINA (glicerol;propanotriol p. e.  $290^{\circ}\text{C}$ ).
- ▶ Se recomienda un aumento de temperatura de  $2^{\circ}\text{C}$  por minuto (tiene en cuenta la dilatación del mercurio)

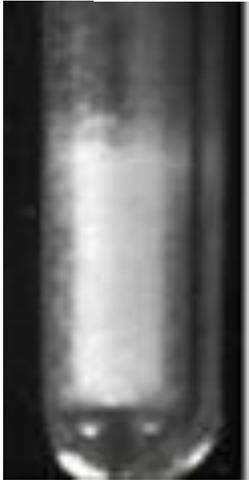


Se utilizó aceite como fluido calefactor, tiene alto punto de ebullición pero es coloreado  
**ESTA MAL SUJETADO EL THIELE**

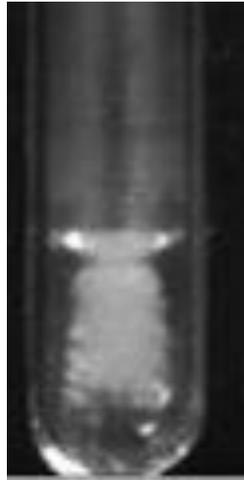


Es recomendable que el termómetro y la muestra se coloquen en el punto medio de las corrientes de convección

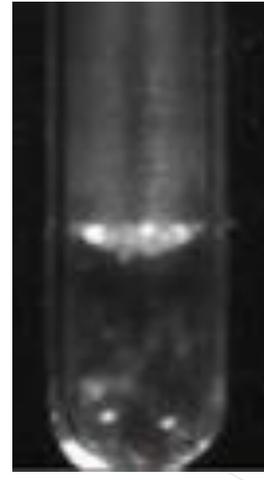
# Cuando se toma la temperatura



La muestra al inicio de fusión (no se toma la temperatura)



Cuando la muestra sólida está totalmente rodeada por líquido se toma la temperatura inicial  $T_i$



Cuando la muestra sólida está totalmente fundida se toma la temperatura final  $T_f$

**EN UNA SUSTANCIA PURA LA  $T_i = T_f$  (si se controla el termómetro se aprecia el fenómeno de fusión sin cambio en el termómetro)**

por fines prácticos se asume una diferencia por error de operación de  $0,5^{\circ}\text{C} - 1^{\circ}\text{C}$

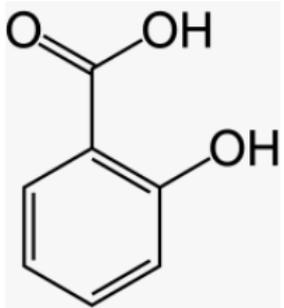
**EN UNA SUSTANCIA IMPURA la fusión inicia a una cierta temperatura y finaliza a otra**

**$T_i \neq T_f$  HAY UN RANGO DE FUSIÓN  
EL PUNTO DE FUSIÓN ES  $T_f$**

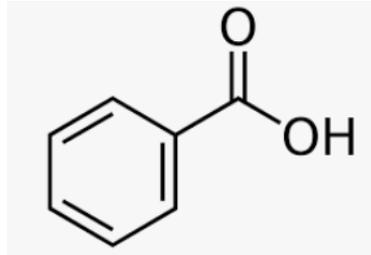
# LAS MUESTRA ENSAYADAS EN EL PRÁCTICO

- Se podrán predecir sus puntos de fusión analizando su estructura molecular

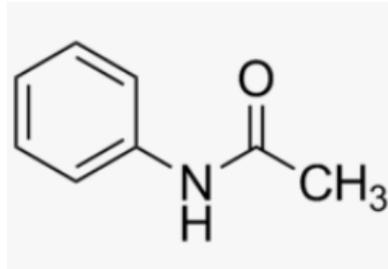
- Acido Salicílico



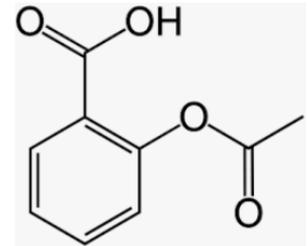
- Acido Benzoico



- Acetanilida



- Acido AcetilSalicílico



# Una impureza sólida en una muestra sólida que sea soluble en estado líquido ★ REBAJARÁ EL PUNTO DE FUSION

La explicación es termodinámica

Para una muestra pura, cada fase tiene una energía libre de Gibbs  $G = H - T S$  particular en el que el valor en estado líquido es menor que en estado sólido. Entonces de un estado físico a otro hay un cambio de energía libre, un cambio de entalpía y un cambio de entropía, a una determinada temperatura (la entropía del estado líquido es mayor que la del estado sólido). En el equilibrio de fases la variación de entalpía es el calor latente de fusión y  $\Delta G = 0$  a presión constante.

Cuando una segunda sustancia se funde y es soluble en estado líquido la ENTROPÍA AUMENTA en este estado. Por ello en el equilibrio para que  $G_{\text{sólido}} = G_{\text{líquido}}$  si  $S_{\text{líquido}}$  aumenta con  $H$  del mismo valor lo que debe disminuir es  $T$ . Por esto la temperatura de fusión disminuye. Cuanto mayor es la cantidad de esta segunda sustancia, la entropía aumenta por esto la temperatura disminuye cada vez más. El valor límite es la concentración de saturación de esa solución que se da cuando ambas sustancias se funden.

El mismo razonamiento se aplica para la segunda sustancia.

Las atracciones intermoleculares que mantienen juntas a las moléculas en líquidos y sólidos también tienen un papel importante en la formación de las disoluciones. Cuando una sustancia (el soluto) se disuelve en otra (el disolvente), las partículas del soluto se dispersan en el disolvente. Las partículas de soluto ocupan posiciones que estaban ocupadas por moléculas de disolvente. La facilidad con la que una partícula de soluto reemplaza a una molécula de disolvente depende de la fuerza relativa de tres tipos de interacciones:

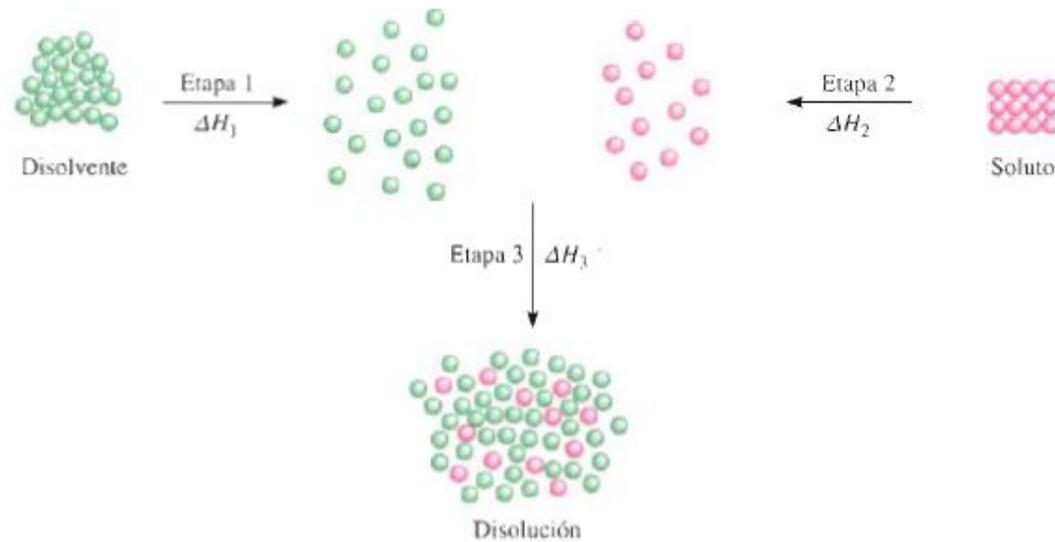
- interacción disolvente-disolvente
- interacción soluto-soluto
- interacción disolvente-soluto

Por simplificación, se entiende que el proceso de disolución se lleva a cabo en tres etapas diferentes (figura 12.2). La etapa 1 es la separación de las moléculas del disolvente y la etapa 2 implica la separación de las moléculas del soluto. Estas etapas requieren de energía para romper las fuerzas de atracción intermoleculares; como consecuencia, son endotérmicas. En la etapa 3 las moléculas del disolvente y del soluto se mezclan. Este proceso puede ser exotérmico o endotérmico. El calor de disolución  $\Delta H_{\text{disolución}}$  está dado por

$$\Delta H_{\text{disolución}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Si la atracción soluto-disolvente es mayor que la atracción disolvente-disolvente y que la atracción soluto-soluto, el proceso de disolución será favorable o exotérmico ( $\Delta H_{\text{disolución}} < 0$ ). Si la interacción soluto-disolvente es más débil que las interacciones disolvente-disolvente y soluto-soluto, el proceso de disolución será endotérmico ( $\Delta H_{\text{disolución}} > 0$ ).

Resulta sorprendente el hecho de que un soluto pueda disolverse en un disolvente si la atracción entre sus propias moléculas es más fuerte que la atracción soluto-disolvente. El proceso de disolución, al igual que todos los procesos físicos y químicos, está regido



por dos factores. Uno es el factor energético, que determina si un proceso de disolución es exotérmico o endotérmico. El segundo factor se refiere a la tendencia hacia el desorden inherente a todos los procesos naturales. Lo mismo que las cartas de una baraja se mezclan al barajarse, cuando se mezclan las moléculas de soluto y de disolvente para formar una disolución, hay un incremento de aleatoriedad, o desorden. En estado puro, el disolvente y el soluto poseen cierto grado de orden, que se caracteriza por la disposición más o menos regular de átomos, moléculas o iones en el espacio tridimensional. Gran parte de este orden se destruye cuando el soluto se disuelve en el disolvente (véase la figura 12.2). Por tanto, el proceso de disolución se ve acompañado por un aumento del desorden. Es este aumento en el desorden del sistema lo que favorece la solubilidad de una sustancia, incluso si el proceso de disolución es endotérmico.

# QUÍMICA

Séptima edición

**RAYMOND CHANG**  
**WILLIAMS COLLEGE**

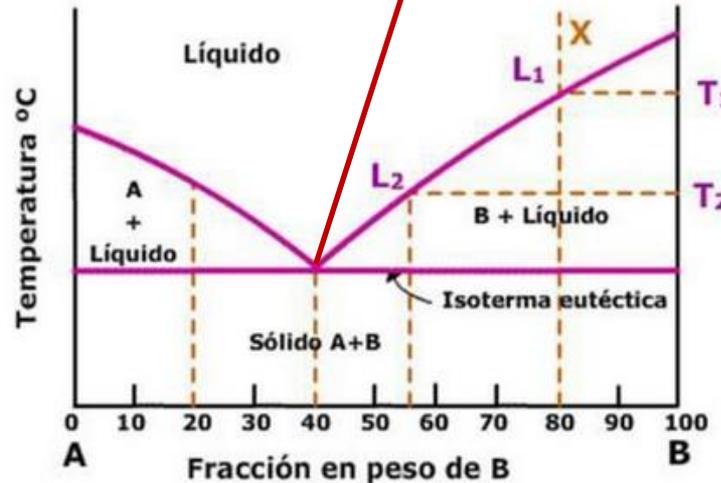
# Diagrama temperatura-composición para fusión

Como en el caso de la ebullición, se debe considerar la composición de la mezcla sólida.

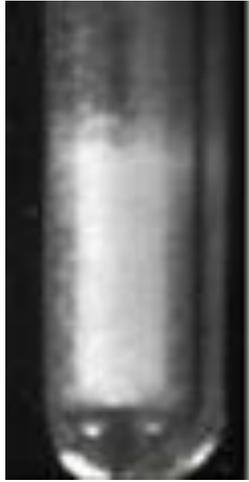
La composición en que se verifica la mínima temperatura de fusión se denomina composición eutéctica

La temperatura de esta composición se llama temperatura eutéctica o dicho punto de fusión punto de fusión eutéctico

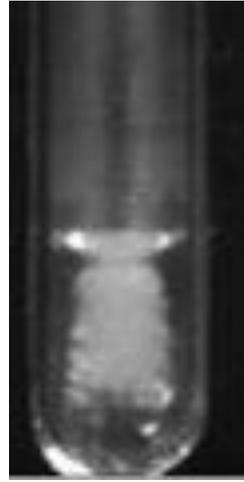
PUNTO EUTECTICO= (composición eutéctica; temperatura eutéctica)



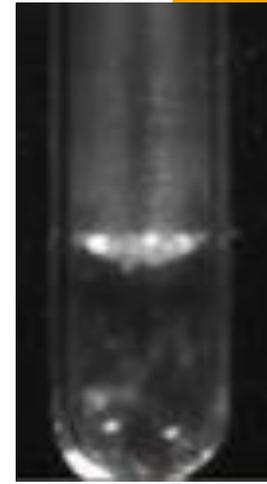
# POR QUE APARECE UN RANGO DE FUSION en una muestra A con presencia de B



Inicialmente se tienen A y B en mezcla heterogénea



Cuando inicia la fusión tanto A como B se funden, pero la primer porción de líquido formada es la de saturación (el eutéctico) de máxima entropía, en consecuencia de mínimo punto de fusión



Si la fusión prosigue y no es composición eutéctica se sigue fundiendo sólo A generando soluciones más diluidas es decir menos entropía (el punto de fusión es mayor respecto del eutéctico)

# PUNTO DE FUSION MIXTO

La experiencia consiste en ensayar tres muestras A, B y C donde una de ellas es la impureza

Se podría identificar cuál de ellas es realizando una determinación de punto de fusión.

## Explique como sería el desarrollo



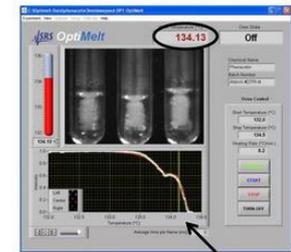
El punto de fusión prácticamente no varía con la presión externa por ello es una propiedad importante de partida para búsqueda de sustancias desconocidas y la presencia de impurezas solubles en estado líquido varían el punto de fusión de una sustancia de interés por lo que es una propiedad muy utilizada como método de pureza para productos farmacéuticos



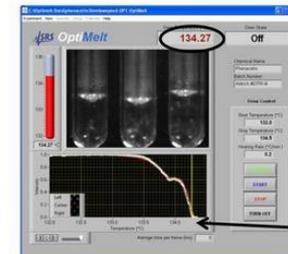
Aparato de punto de fusión digital



Aparato de punto de fusión visual



Menisco



Punto final

# ANALICE ATENTAMENTE LOS VIDEOS

**anote los procedimientos que le llaman la atención y la diferencia entre ellos**

**Se comentarán la semana siguiente**

**El orden presentado es de mayor a menor similitud con lo que se realizaría en la clase**



<https://www.youtube.com/watch?v=YSjX7eGzWHI>

<https://www.youtube.com/watch?v=dqvvh5fc3yl>

[https://www.youtube.com/watch?v=gDkrkYYZ3\\_Y](https://www.youtube.com/watch?v=gDkrkYYZ3_Y)

<https://www.youtube.com/watch?v=XZwa8aHP3DY> fusión con instrumental

<https://www.youtube.com/watch?v=OLgQCft5LSI>

# SUBLIMACION

Es el cambio de estado de una sustancia sólida a estado gaseoso sin pasar por el estado líquido

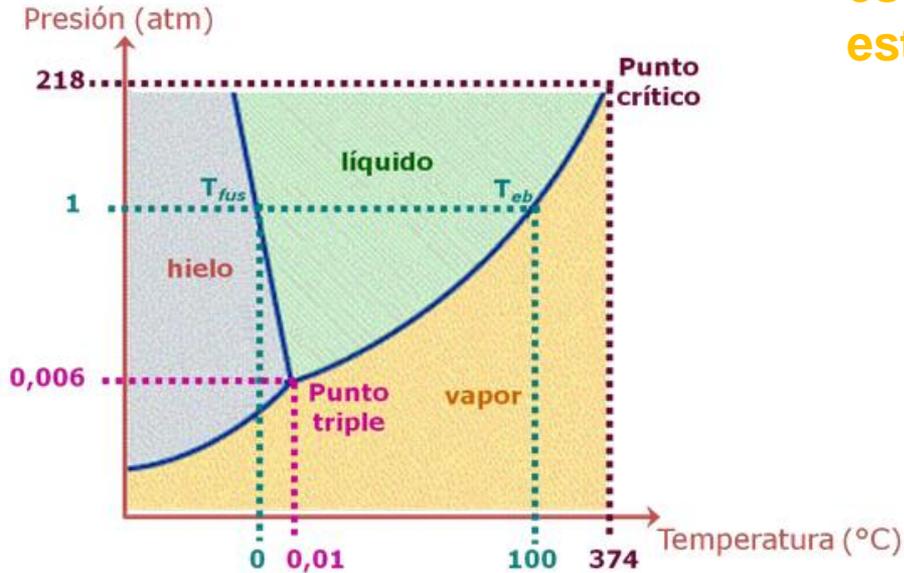
El cambio inverso se denomina deposición (a veces se denomina sublimación inversa)

En una denominación antigua al paso de sólido a vapor se le llamaba volatilización.



# ANÁLISIS DE DIAGRAMA DE FASES

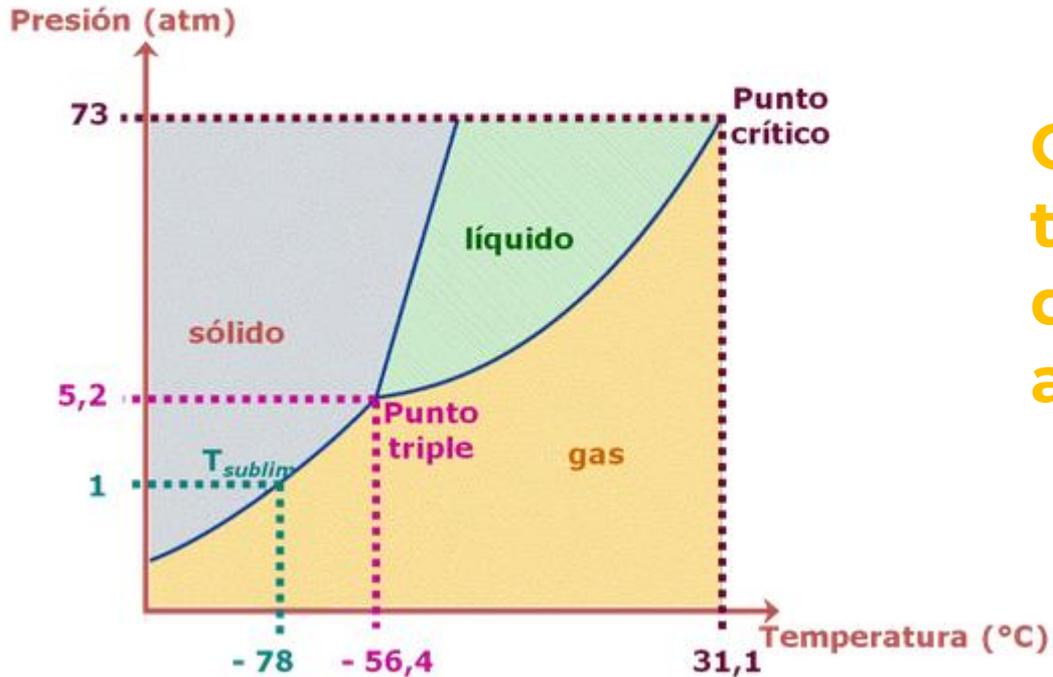
Diagrama de fases del agua



Las condiciones de presión y temperatura que condicionan un estado termodinámico definen el estado físico de los compuestos

Si  $P$  en este caso es 1 atm, se tendrán diferentes estados físicos en función de la temperatura

## Diagrama de fases del dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>



Qué diferencias tiene el diagrama del CO<sub>2</sub> con el anterior del agua



Si la presión de vapor de un sólido iguala la presión externa

**SUBLIMA**

para cierto intervalo de temperatura

Entonces... todos los sólidos son sublimables???

Las interacciones intermoleculares y el ordenamiento molecular en la estructura del sólido afectan la tendencia a las moléculas a escapar a estado gaseoso

- ▶ Qué tipo de interacciones tendrían los sólidos sublimables a presión normal?
- ▶ Cómo será su estructura cristalina?

- 
- ◀ *Este cambio de estado puede utilizarse como método de purificación*
  - ◀ *El método consiste en una sublimación y deposición de la sustancia de interés o de la impureza*



# ANALICE ADENTAMENTE LOS VIDEOS

**anote los procedimientos que le llaman la atención y la diferencia entre ellos**

**Se comentarán la semana siguiente**

**El orden presentado es de mayor a menor similitud con lo que se realizaría en la clase**

[https://www.youtube.com/watch?v=eA\\_GVd9SxSw](https://www.youtube.com/watch?v=eA_GVd9SxSw)

[https://www.youtube.com/watch?v=Y7-V\\_PFgo64](https://www.youtube.com/watch?v=Y7-V_PFgo64)

<https://www.youtube.com/watch?v=IXnDtbqCXcc>

# DONDE SE UTILIZA COTIDIANAMENTE LA SUBLIMACIÓN



<https://www.youtube.com/watch?v=6r-jg04F8tl>



## TECNICA DE PARA ESTAMPAR

También es posible imprimir por sublimación directamente sobre la prenda, generalmente de poliéster. En este caso, el tejido se coloca en la impresora de inyección de tinta y la tinta se aplica directamente sobre el tejido. Después de imprimir la imagen, se debe fijar en una plancha transfer o calandra, para que se produzca la sublimación en las fibras del tejido.

**Aplicaciones:** Se utiliza para textiles (prendas, señalizaciones, banderas), además de superficies planas o con ligera curvatura que admiten un recubrimiento de poliéster y se pueden colocar en una plancha transfer. Como ejemplo de estos artículos, cabe mencionar las fundas de teléfono y de ordenador, placas y portarretratos de plástico, madera, cristal, metal, tazas de cerámica, etc. Además existen hornos 3D que permiten sublimar sobre superficies irregulares.

**No se deben usar:** No se puede utilizar en artículos que no sean de poliéster o no tengan el recubrimiento especial de poliéster.

**Tipo de impresoras:** de inyección de tinta con cabezales piezoeléctricos.

## 2. Tintas de sublimación

Estas **tintas** han sido diseñadas para que penetren en tejidos de **poliéster** o en el recubrimiento de **poliéster** incorporado a objetos sólidos. Esta tinta se imprime mediante **cabezales piezoeléctricos**, sobre **papel de sublimación** que actúa como **transportador** temporal de la tinta. A continuación se transfiere la tinta sobre el material de **poliéster** aplicando calor con una **plancha transfer**. Durante el planchado, la tinta se convierte en vapor (sublimación) y es absorbida por el **poliéster**, formando una unión permanente.



Se pueden imprimir grandes rollos de tejido con papel de sublimación utilizando calandras, unos dispositivos con rodillos que alcanzan elevadas temperaturas. Para sublimar prendas de menores dimensiones se utilizan **planchas transfer** con plato plano. También existen planchas transfer con formas específicas como tazas, o botellas.

# INSUMOS



**Tintas Sublitecno**



**Hojas para sublimar**



**Cintas térmicas**

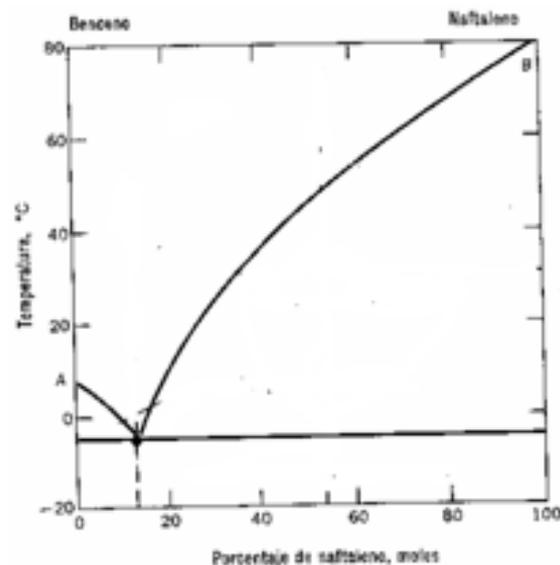
# EJERCICIOS



- 1) ¿Qué efecto ejercerá cada una de las siguientes circunstancias sobre el punto de fusión observado X y el intervalo de fusión de una muestra?
  - a. Uso de un tubo de puntos de fusión de paredes gruesas.
  - b. Uso de un tubo de 3mm – 5 mm.
  - c. Una calefacción rápida.
  - d. Empleo de mucha cantidad de muestra.
  - e. Existencia de un agujero en el fondo del tubo capilar que permita la entrada del líquido del baño.
  - f. Una circulación deficiente del líquido del baño.
  
- 2) Un alumno sospecha que una sustancia desconocida experimenta un cambio químico a la temperatura de su punto de fusión. Indíquese un método sencillo para comprobar su hipótesis.

El naftaleno fue la sustancia utilizada en el laboratorio para la experiencia de sublimación. Teniendo en cuenta el siguiente diagrama, responda justificando su respuesta:

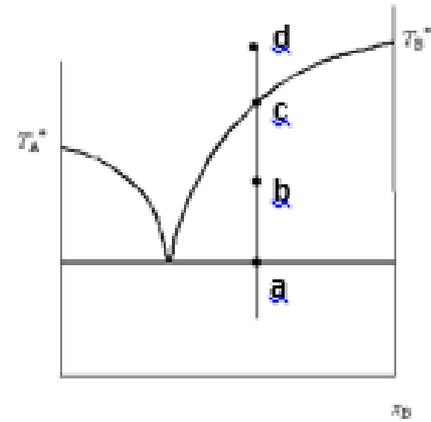
- a- ¿Podría conservar naftaleno en estado líquido a temperatura ambiente?
- b- ¿En qué condiciones se evidencia el efecto del naftaleno sobre el benceno en sus propiedades físicas?
- c- ¿Qué temperatura de fusión tiene una mezcla naftaleno que posee 40% de benceno?
- d- ¿Cuál es la máxima reducción en su punto de fusión obtenida para el benceno?



Sea el siguiente diagrama:

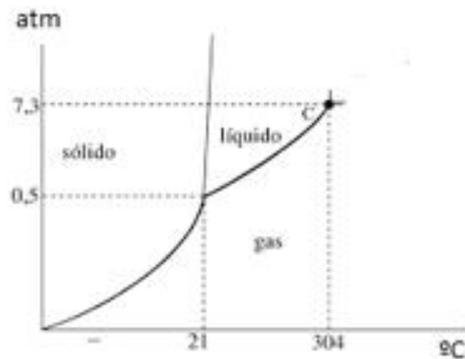
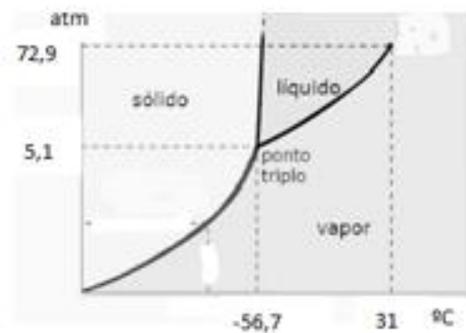
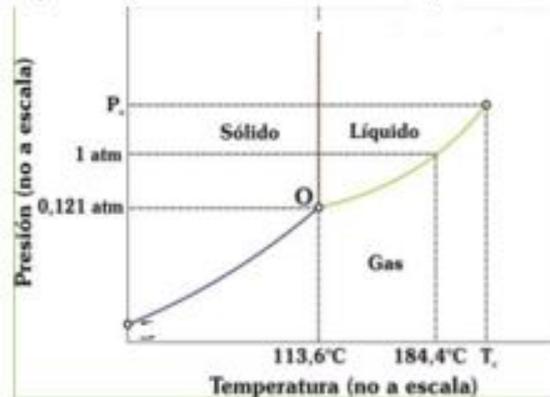
- a- Desarrolle a que fenómeno corresponde
- b- Explique a que corresponden cada uno de

Los puntos: ~~a, b, c, d.~~



- 1) Un compuesto orgánico tiene un punto de fusión de  $156^{\circ}\text{C}$ ; su tensión de vapor a esta temperatura es de  $231\text{mmHg}$ . ¿Cómo podría sublimarse?
- 2) ¿Qué característica debe tener la impureza para que una purificación por sublimación sea efectiva?

Teniendo en cuenta los siguientes datos, analice los tipos de compuestos mezclados y defina si pueden separarse por sublimación. Detalle el procedimiento con los datos necesarios.



Teniendo en cuenta los siguientes datos, analice los tipos de compuestos mezclados y defina si pueden separarse por sublimación. Detalle el procedimiento con los datos necesarios.

