

# Experimento 8

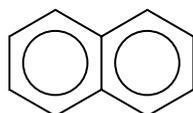
## Parte a

Equilibrio sólido-líquido y sólido-vapor.  
Aislamiento de naftaleno y determinación del punto de fusión.

### Introducción:

Tal como se indicó en el **Experimento 2**, la utilización de cambios de estado puede utilizarse para purificar y aislar sustancias orgánicas. En este caso se hará uso de la propiedad que tienen algunas sustancias sólidas de pasar a la fase vapor sin pasar por el estado líquido. Tanto los sólidos como los líquidos a temperatura ambiente se encuentran en equilibrio con su correspondiente fase vapor. Cuando se funde un sólido, la diferencia de volúmenes entre el sólido y el líquido es mínima, al contrario de lo que ocurre cuando un líquido se convierte en vapor (hay gran variación de volumen). Por esta razón, la influencia de la presión sobre el cambio de fase sólido-líquido es mínima y puede trabajarse a presión ambiente como si se trabajara en un sistema cerrado. Este tipo de sistemas se conocen como *sistemas condensados*. Existen sólidos que poseen una presión de vapor elevada, la suficiente como para que puedan pasar del estado sólido al estado vapor sin pasar por el estado líquido.

Una de estas sustancias es el naftaleno:



El naftaleno es un compuesto aromático polinuclear (*tiene dos núcleos aromáticos*) condensado (*comparten una unión en común*), de aplicación ampliamente difundida como antipolillas y que se encuentra presente en la fórmula de algunos desodorantes para inodoros.

La naftalina utilizada corrientemente contiene otras sustancias además del

naftaleno, por lo tanto, la separación del mismo a partir de una mezcla compleja como ésta se realizará utilizando el proceso de volatilización y posterior sublimación.

## **Detalles experimentales:**

El aparato a utilizar para esta experiencia es sencillo. Se trata de obtener dos regiones: una donde se pueda calentar la muestra y otra que se halle relativamente fría. Sobre esta última podrán condensarse los vapores obteniendo así al sólido purificado. Se utilizará un tubo de Kitasato, un tapón de goma agujereado y un tubo de ensayos que pase por dicho agujero.

La muestra se muele en un mortero tal como se explicó en experiencias anteriores. Es deseable que las bolitas de naftalina no sean demasiado viejas o que no hayan permanecido mucho tiempo en un recipiente abierto ya que, dada la tendencia a volatilizarse del naftaleno, la mayor parte del mismo se habría perdido.

El producto molido (reservar una parte para tomar punto de fusión) se coloca dentro del Kitasato, el cual se asegura a un pie universal con ayuda de una agarradera. Finalmente se tapa con el tapón de goma agujereado, a través del cual se ha introducido el tubo de ensayo. Éste se llena con agua y hielo y se comienza el calentamiento de la muestra.

Es importante que el tubo externo sea un Kitasato y no un tubo de ensayos con paredes más gruesas, ya que los peligros de calentar un sistema cerrado son muchos: un aumento de la presión interna del sistema conduce a explosiones, con los resultados previsibles. Por otra parte el calentamiento debe hacerse de forma gradual, cuidando que no existan sobrecalentamientos en ninguna región del sistema.

Transcurridos algunos minutos se observará el depósito de cristales del producto sublimado sobre la superficie fría del tubo interno. Es tiempo entonces de suspender el calentamiento y dejar enfriar el sistema. Se retira el tapón con mucho cuidado y se obtienen los cristales sobre un vidrio de reloj raspando la superficie del tubo con ayuda de una espátula.

A los cristales obtenidos y a la muestra original se les determina el punto de fusión tal como se describió en el **Experimento 5**. De esta manera se puede determinar el grado de purificación del producto observando una disminución del rango de fusión de éste a la par que se incrementa la temperatura de fusión por reducción de las impurezas.

## Ideas útiles:

El yodo es un elemento con el cual los alumnos están familiarizados fundamentalmente a través de la comercialización de desinfectantes iodados, como la muy popular “tintura de yodo” o el “yodo-povidona”. Este elemento en su estado sólido puro está en forma de cristales de color negro-violáceo intenso con un brillo característico. El yodo tiene la particularidad de poseer una importante presión de vapor a temperatura ambiente, lo cual quiere decir que tiene gran tendencia a pasar al estado vapor directamente desde el estado sólido, es decir que se *volatiliza* (la sublimación es el cambio de estado de vapor a sólido, y no al revés). El proceso de volatilización–sublimación del yodo es fácilmente comprobable, para lo cual se puede efectuar la siguiente experiencia:

En un vaso de precipitados seco se colocan algunos cristales de yodo y luego se tapa la boca del vaso con un vidrio de reloj invertido. Luego de unos minutos podrán observarse dentro del vaso vapores violáceos correspondientes al yodo volatilizado. Este proceso puede acelerarse calentando suavemente la base del vaso con un baño de agua caliente. Como verificación adicional, los vapores de yodo pueden condensarse en la superficie interna del vidrio de reloj, colocando unos pequeños trozos de hielo en la parte superior. De esta manera, al chocar con una superficie fría, los vapores se condensarán obteniéndose cristales de yodo.

Este método se emplea para la purificación del yodo, que suele ser comercializado con distintos grados de pureza. Haciendo referencia al método de purificación utilizado, algunas veces se comercializa como “yodo bisublimado” lo que indica que el reactivo ha pasado por dos procesos de volatilización–sublimación.

## Modelo de informe:

Al igual que en casos anteriores, es conveniente que en el informe conste el *objetivo de la práctica*, el *desarrollo* de la misma y las *conclusiones*. Las conclusiones y/o observaciones deberían estar vinculadas a los detalles experimentales que hayan llamado la atención del alumno, pero también deben incluir las conclusiones acerca de la utilización de una constante física, como el punto de fusión, como índice de purificación del naftaleno separado por sublimación.

## **Cuestionario sugerido:**

- 1.-**Describe el procedimiento utilizado para purificar el naftaleno a partir de una muestra comercial. ¿Qué proceso físico está involucrado?
- 2.-**¿Podrías utilizar este procedimiento para purificar glucosa? ¿Podrías utilizar un proceso de recristalización? Justifica tus respuestas.
- 3.-**Indica qué esperarías observar si determinas el punto de fusión de una mezcla de naftaleno y ácido acetilsalicílico, respecto de lo observado al determinarlo en cada una de esas sustancias puras.

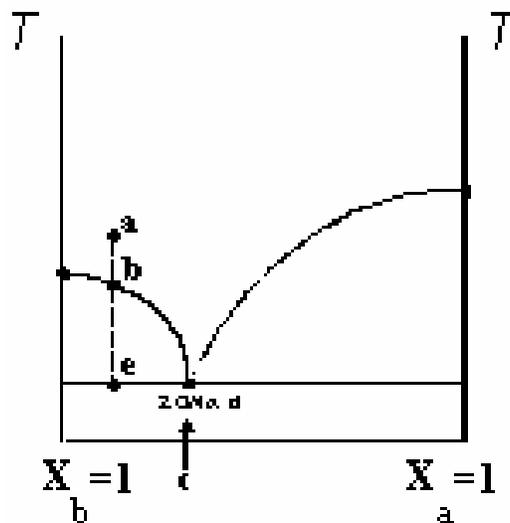
# Parte b

## Temperatura de fusión de mezclas de sustancias.

### Introducción teórica:

Las sustancias puras tienen temperaturas de cambio de estado que les son propias y características y en muchos casos son usadas para identificar a dichas sustancias.

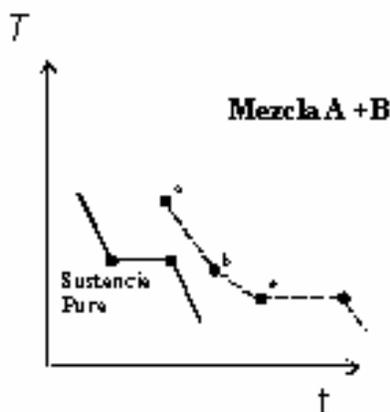
Por otra parte, mientras ocurre el cambio de estado la temperatura permanece constante. Este no es el caso cuando la sustancia se encuentra mezclada con otra y la temperatura de transición, por consiguiente, va cambiando mientras ocurre el proceso. Una representación gráfica de lo anterior es un diagrama de temperatura versus composición para mezclas sólidas y líquidas, como el mostrado a continuación:



Si, por ejemplo, el sistema inicial es una mezcla de las sustancias A y B en estado líquido (punto a), al enfriar y llegar a la curva (punto b) comenzarán a aparecer los primeros cristales que corresponderán a A o a B dependiendo de en qué zona del diagrama se esté trabajando (izquierda o derecha del punto c). A medida que la temperatura continúa descendiendo cristaliza más sólido puro siempre en coexistencia con fase líquida A + B (en la zona d). Al llegar al punto e, el sistema se

encuentra en estado sólido en su totalidad.

El proceso puede analizarse también graficando temperatura versus tiempo. Si se parte de uno de los componentes puros en estado líquido y se va enfriando, se obtendrá el diagrama que se ve más abajo (línea llena). En el caso de la mezcla en cuestión (A+B), la curva de temperatura versus tiempo tendrá el aspecto que se muestra abajo, en línea de trazos (los puntos indicados corresponden con los señalados en el gráfico de temperatura versus composición):



Estas son las situaciones que ejemplifica la práctica al partir de distintos sistemas donde el componente mayoritario es naftaleno con cantidades crecientes de benzoico. La variación de temperatura a medir será la diferencia entre la temperatura de fusión del naftaleno puro y la temperatura  $T'$  (ver gráfico más arriba, punto b), que es aquella a la cual comienzan a aparecer los primeros cristales de naftaleno en las mezclas. Esa diferencia es lo que se conoce como descenso crioscópico.

### Detalles experimentales y precauciones:

Los detalles experimentales son los ya descritos en la guía de alumnos. Se pretende que los alumnos obtengan curvas de enfriamiento como las dibujadas más arriba. Es importante que el termómetro digital que se utiliza en la práctica (permite leer la décima de grado) esté colocado desde un principio en contacto con la mezcla sólida, pues si es colocado cuando ya está fundida no se tendrá idea de la temperatura en el momento de colocarlo y puede romperse si ésta supera la máxima que puede medir el termómetro utilizado.

Como se aclaró en otra ocasión, al calentar lo tubos advertir a los alumnos para que lo hagan lentamente y no apunten la boca del mismo hacia sus rostros o al de alguna otra persona cercana.

## **Modelo de informe :**

- gráfico de  $T$  vs  $t$  para la sustancia pura, indicando su punto de fusión.
- gráfico de  $T$  vs  $t$  para cada una de las mezclas, indicando claramente la temperatura a la cual comienzan a aparecer los primeros cristales y la temperatura a la cual la mezcla está totalmente fundida.
- estimación del descenso crioscópico para las distintas mezclas.
- Conclusiones.

## **Extensión de la práctica e ideas útiles:**

Una posible extensión del trabajo sería partir de mezclas con ácido benzoico como componente mayoritario e ir agregando cantidades crecientes de naftaleno.

Otro ejemplo fácilmente realizable sería verificar que el agua con sal disuelta solidifica a menor temperatura que  $0^{\circ}\text{C}$ .

También se podría estudiar otra propiedad coligativa (el descenso crioscópico es un ejemplo de éstas, pues su magnitud depende de la cantidad de partículas del componente minoritario) tal como el ascenso ebulloscópico. Éste también resulta proporcional a la cantidad del segundo componente (minoritario) presente. Por ejemplo se podría observar usando algún aparato de destilación simple la diferente temperatura de ebullición del agua destilada en comparación con el agua salada. Algo menos elaborado pero pertinente es recordarles a los alumnos que ellos, o más probablemente sus mayores, lo observan cada vez que hierven agua para cocinar fideos y agregan sal; el agua deja de hervir por unos momentos hasta que la temperatura aumenta alcanzando el nuevo punto de ebullición de la solución.

## **Cuestionario:**

1. Da ejemplos de la vida cotidiana donde se ilustre el fenómeno observado en este trabajo.
2. Además del descenso crioscópico y del ascenso ebulloscópico, hay otra propiedad coligativa no mencionada en este trabajo: se trata de la presión osmótica. Averigua qué es la presión osmótica y por qué se la considera una propiedad coligativa. Menciona procesos industriales que tengan en cuenta esta propiedad de las soluciones.

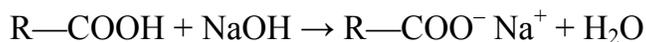
# Parte c

## Extracción ácido-base. Recuperación de las drogas utilizadas.

### Introducción:

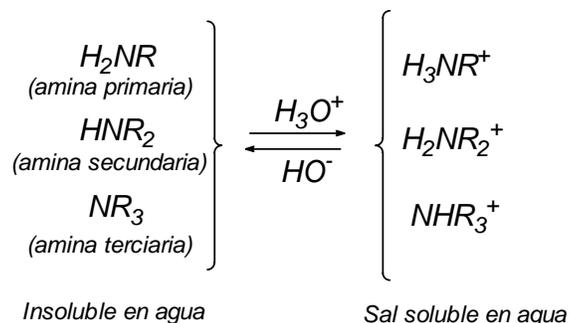
Muchas veces puede ocurrir que cuando realizamos una reacción química tengamos como producto mezclas de componentes ácidos (ácidos carboxílicos (R-COOH), fenoles (Ph-OH)) o básicos con compuestos neutros. Estas mezclas pueden ser separadas utilizando una extracción con solvente previamente planeada y reactivos ácidos o básicos que reaccionan químicamente con los componentes básicos o ácidos de la mezcla, respectivamente.

De los compuestos orgánicos que presentan una acidez apreciable, lo más importantes son los ácidos carboxílicos. Aunque son más débiles que muchos ácidos minerales, son mucho más ácidos que el agua. Por lo tanto, los hidróxidos acuosos los convierten en sus sales fácilmente mientras que los ácidos minerales acuosos los reconvierten en ácido libre. Los fenoles, a diferencia de los alcoholes, son compuestos bastante ácidos. Los hidróxidos acuosos convierten a los fenoles en sus sales; los ácidos minerales acuosos los convierten nuevamente en fenoles libres. La mayoría de los fenoles tienen constantes de acidez,  $K_a$ , del orden de  $10^{-10}$ , dependiendo de los sustituyentes del anillo fenólico, por lo que son considerablemente menos ácidos que los ácidos carboxílicos ( $K_a$  alrededor de  $10^{-5}$ ). La mayoría de los fenoles son más débiles que el ácido carbónico, por lo tanto no se disuelven en soluciones de bicarbonato acuoso, hecho por el cual se diferencian de los ácidos carboxílicos.



Las sustancias orgánicas más importantes que exhiben una basicidad apreciable (esto es, la suficiente para virar a azul el papel tornasol) son las aminas. Una amina tiene una fórmula general  $\text{H}_2\text{NR}$ ,  $\text{HNR}_2$  o  $\text{NR}_3$ . Las aminas alifáticas (R es una cadena alifática) son tan básicas como el amoníaco mientras que las aromáticas (Ph

es un ciclo aromático) son mucho menos básicas. Al igual que el amoníaco las aminas reaccionan fácilmente con ácidos minerales acuosos o carboxílicos para formar sales; el ion hidróxido acuoso las reconvierte con facilidad en aminas libres.



### ¿Cómo realizar la extracción?

El método consiste en disolver la mezcla orgánica a separar en un solvente con las siguientes características:

- debe ser inerte
- debe ser inmisible con el agua
- debe tener un bajo punto de ebullición

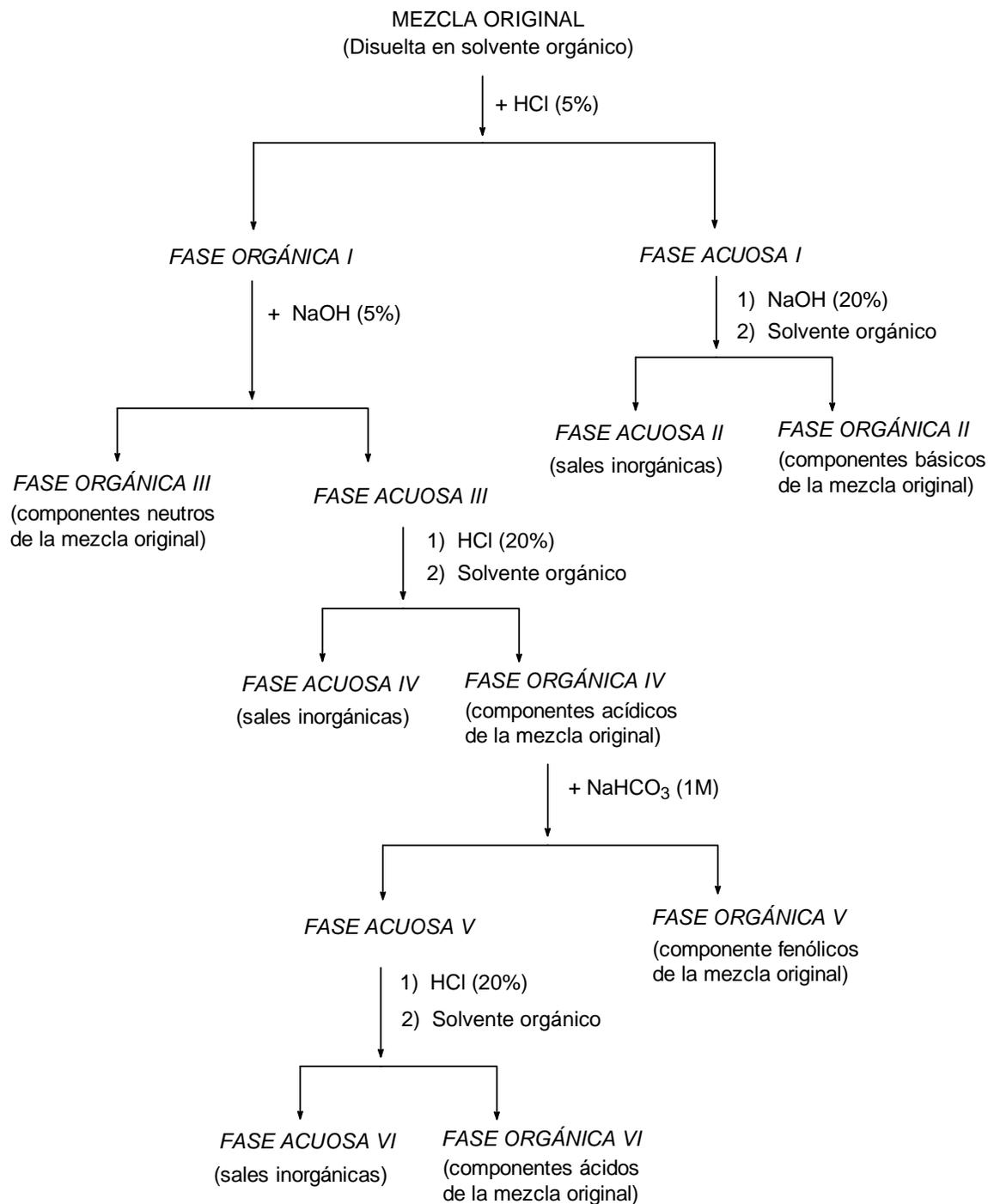
Los volúmenes de solventes tanto acuoso como orgánico dependen por supuesto de la cantidad de sustancia a separar. Como una guía podemos decir que 5g de una mezcla pueden ser disueltas en 30 mL de solvente orgánico y extraída con 3 porciones de 10 mL cada una del solvente acuoso.

La solución se introduce en una ampolla de decantación y se agregan sucesivas porciones de ácido clorhídrico diluido (5%-10%) o ácido sulfúrico (1M). Las fases acuosas se juntan y se lavan una vez con solvente orgánico fresco para remover la pequeña cantidad de fase orgánica original que pudo arrastrarse con el extracto acuoso. Los componentes básicos extraídos en la fase acuosa ácida se recobran enfriando en baño de hielo dicha solución y agregando gota a gota y con agitación, una solución de hidróxido de sodio (20%). El aceite o sólido formado se extrae nuevamente con solvente orgánico, se seca y se evapora el extracto.

La solución orgánica original de la cual se extrajeron los componentes básicos, se extrae ahora con porciones sucesivas de hidróxido de sodio acuoso (5%-10%). Los componentes ácidos son extraídos de esta forma de la solución original permaneciendo ahora en la fase acuosa. Dicha fase se lava una vez con una porción de solvente orgánico fresco, recobrando los componentes ácidos enfriando la fase acuosa y neutralizando la misma por agregado de ácido clorhídrico (20%) gota a gota y con agitación. El aceite o sólido se extrae con solvente orgánico fresco, se seca y se evapora.

Los componentes neutros que quedan en la fase orgánica original se





previamente), que es el solvente más inocuo. Sin embargo, si no se desea destilar para recuperar la sustancia puede usarse en su lugar diclorometano y se deja evaporar. No recomendamos este último procedimiento debido a que se estarían desechando a la atmósfera solventes clorados.

La solución se coloca dentro de una ampolla de decantación, asegurándose de que el robinete se encuentre cerrado y colocando siempre un recipiente debajo (por si de todos modos se olvidó cerrar el robinete o por si la ampolla pierde).

Cada vez que se agite con alguna solución acuosa se deben liberar los gases que se forman dentro de la ampolla sobre todo cuando el solvente de extracción es diclorometano debido a su alta presión de vapor. En particular, tener cuidado cuando se extrae con solución de bicarbonato de sodio, que en presencia de ácido libera dióxido de carbono gaseoso.

En caso de utilizar acetato de etilo, la fase acuosa será la más densa y por lo tanto permanecerá en la parte inferior de la ampolla. Será el caso inverso si se utiliza diclorometano. ¿Qué ocurre cuando se usa éter etílico para extraer?

Es conveniente que luego de cada extracción con soluciones ácidas o básicas la fase orgánica se lave con porciones de agua destilada hasta que las aguas de lavado resulten neutras al tornasol. En todos los casos, se desechan las fases acuosas neutras, salvo que se posea algún compuesto orgánico lo suficientemente polar para solubilizarse en agua. Las fases orgánicas que contienen algún compuesto se transfieren a un recipiente con tapa y se agrega aproximadamente una cucharada de sulfato de sodio anhidro. El desecante debe filtrarse por medio de un papel plegado debido que el agua absorbida por el mismo se desorbe por succión.

Finalmente, para recuperar los compuestos debe evaporarse el solvente orgánico a sequedad. Los solventes de extracción deben ser volátiles para poder evaporar a sequedad sin descomponer las muestras.

Ambos compuestos deben recrystalizarse para poder ser nuevamente utilizados. El naftaleno se recrystaliza de etanol, mientras que el ácido benzoico lo hace de agua.

Finalmente se toman los puntos de fusión de ambos (ver **Experimento 5**) para determinar su pureza. Si no coincidiesen con los indicados en la literatura (ver Datos bibliográficos en la guía de trabajos prácticos) se debe volver a recrystalizar hasta lograrlos. En el caso que las soluciones fuesen coloreadas, es conveniente agregar carbón activado y filtrar en caliente utilizando lecho de celite para obtener un precipitado más puro con menor cantidad de recrystalizaciones.

### Cuestionario sugerido:

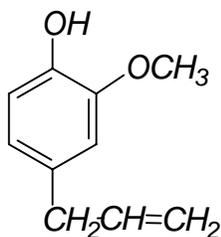
1.- ¿Por qué las aminas alifáticas son más básicas que las aromáticas?

2.- Ordena los siguientes fenoles por orden de acidez creciente:

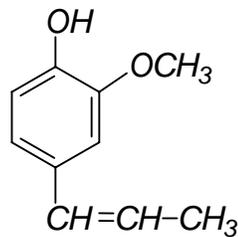
fenol, *m*-nitrofenol, 2,4-dinitrofenol, *p*-aminofenol. Justifica tu respuesta utilizando estructuras de resonancia.

3.- ¿Cómo separarías, utilizando técnicas de extracción ácido-base, una mezcla de los siguientes compuestos: urea (insoluble en diclorometano y en éter etílico), ácido salicílico, *p*-nitrofenol, ácido benzoico y naftaleno?.

4.- El eugenol es el compuesto esencial en el aceite que se extrae del clavo de olor, siendo el isoeugenol un componente minoritario. La forma de extraer ambas esencias es por medio de un arrastre por vapor debido a la alta presión de vapor que presentan ambos compuestos.



EUGENOL



ISOEUGENOL

¿Cómo harías para obtener dichos compuestos puros luego del arrastre con vapor?

5.- El ácido cinámico se puede obtener de la siguiente manera: se colocan en un balón benzaldehído (en exceso), anhídrido acético y carbonato de potasio anhidro. La mezcla se calienta a 180°C durante 2hs. y se deja enfriar. Se agrega al balón solución de hidróxido de sodio acuoso y se destila.

a.- ¿Qué sustancia o sustancias destilan?

b.- ¿Por qué se agrega solución de hidróxido de sodio antes de destilar?

c.- ¿Cómo recuperarías el ácido cinámico que permanece en el balón de destilación?