

1. IL PUNTO DI EBOLLIZIONE

I termini che identificano il passaggio di stato fisico di una sostanza da liquido a vapore sono due: l'**evaporazione** e l'**ebollizione**.

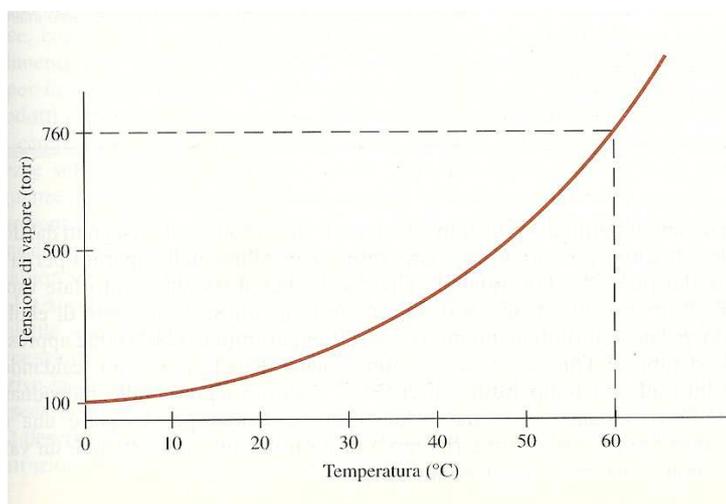
Vediamo di capire perché.

L'evaporazione è un passaggio di stato da liquido ad aeriforme che avviene solo sullo strato superficiale del liquido in cui le particelle del liquido, essendo meno legate rispetto a quelle interne dai legami intermolecolari che caratterizzano quella sostanza, sono più "libere" (ovvero possiedono sufficiente energia cinetica) di staccarsi da quelle sottostanti e abbandonare il liquido sotto forma di particelle aeriformi.

Ogni sostanza, anche solida, possiede una caratteristica chimico-fisica denominata **tensione o pressione di vapore, P^0** , che dipende solo dalla struttura della sostanza e dalla temperatura.

La tensione di vapore è definita come la pressione esercitata sulle pareti di un recipiente chiuso dal vapore di quella sostanza in equilibrio dinamico con il proprio liquido.

Se la temperatura aumenta, aumenta anche la tensione di vapore.



. Grafico della dipendenza della tensione di vapore dalla temperatura per un liquido.

La tensione di vapore esprime la tendenza, detta **volatilità**, della sostanza a passare dallo stato fisico di liquido al quello di vapore: **ad una data temperatura, maggiore è la tensione di vapore, maggiore sarà la volatilità di quella sostanza.**

Per questa ragione l'**evaporazione avviene a qualsiasi temperatura.**

Quando invece riscaldiamo un liquido in un recipiente aperto la sua temperatura aumenta così come la sua tensione di vapore ed il fenomeno dell'evaporazione diventa sempre più consistente.

Quando la tensione di vapore eguaglia la pressione atmosferica che grava sul liquido il fenomeno dell'evaporazione avviene in tutta la massa del liquido (si formano bolle di vapore in tutta la massa) e prende il nome di **ebollizione**.

La temperatura alla quale la tensione di vapore eguaglia la pressione atmosferica è chiamata **temperatura di ebollizione** e rappresenta perciò la temperatura alla quale in tutta la massa del liquido si formano bolle di vapore; nel sistema è dunque contemporaneamente presente la sostanza allo stato liquido e allo stato di vapore.

La temperatura di ebollizione resta costante (nei limiti di un intervallo di 4°-5°C) fino a che è presente del liquido all'interno del recipiente.

Risulta evidente che, se varia la pressione atmosferica, varia anche la temperatura di ebollizione: **se la pressione atmosferica aumenta, aumenta anche la temperatura di ebollizione.**

Perciò ogni sostanza possiede più di un punto di ebollizione, che varia a seconda della pressione atmosferica. Per stabilire la relazione si può far uso del nomografo riportato nella pagina seguente. Anche la temperatura di ebollizione, così come la tensione di vapore, esprime la tendenza di una sostanza a passare dallo stato fisico di liquido al quello di vapore: **ad una data pressione atmosferica, maggiore è la temperatura di ebollizione, minore sarà la volatilità di quella sostanza.**

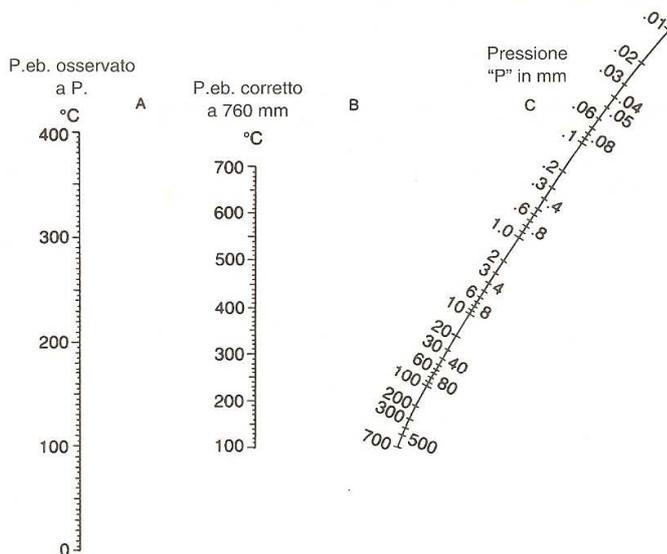


FIGURA 6-2. Nomografo di allineamento pressione-temperatura. **Uso del nomografo:** si abbia un punto di p.eb.) misurato di 100°C a 1 mm. Per ricavare il p.eb. a 18 mm, collegare 100°C (colonna A) a 1 mm (colonna C) con una riga di plastica trasparente e osservare il punto di intersezione sulla colonna B (circa 280°C): questo valore dovrebbe corrispondere al normale p.eb. Collegare poi 280°C (colonna B) con 18 mm (colonna C) e osservare l'intersezione con la colonna A (151°C): il p.eb. approssimato a 18 mm sarà 151°C. (Riprodotta per autorizzazione della MC/B Manufacturing Chemists, Inc.)

A pressione atmosferica costante il punto di ebollizione di **una sostanza pura** è una proprietà fisica di detta sostanza, e si identifica con due valori di temperatura:

- ◆ **temperatura di ebollizione iniziale:** è la temperatura alla quale ha inizio l'ebollizione della sostanza, perciò è contemporaneamente presente nel sistema la sostanza allo stato liquido e la sostanza allo stato di vapore;
- ◆ **temperatura di ebollizione finale:** è la temperatura alla quale ha fine l'ebollizione della sostanza, perciò nel sistema è presente solo la sostanza allo stato di vapore (questo se il sistema è chiuso; se il sistema è aperto il vapore si libera nell'ambiente circostante).

Per una sostanza pura questo intervallo è di 4°-5°C, pertanto la misurazione del suo punto di ebollizione può essere usato **per identificarla e per valutare la sua purezza.**

Esempio: **PEB n-ottano puro** = 125,5°±2,0°C cioè 123,5°-127,5°C

Se la **sostanza è impura di un'altra avente PEB maggiore, la temperatura di ebollizione iniziale aumenta e, di conseguenza, l'intervallo di ebollizione aumenta:**

Esempio: **PEB glicole etilenico puro** = 198,0°±1,5°C cioè 196,5°-199,5°C

PEB n-ottano impuro di glicole etilenico = 132,0°±4,0°C cioè 128,0°-136,0°C

Se la **sostanza è impura di un'altra avente PEB maggiore, la temperatura di ebollizione iniziale aumenta e, di conseguenza, l'intervallo di ebollizione aumenta:**

Esempio: **PEB alcool etilico puro** = 78,5°±0,5°C cioè 78,0°-79,0°C

PEB n-ottano impuro di alcool etilico = 120,0°±5,0°C cioè 115,0°-125,0°C

1.1. TECNICA DELLA MICRODETERMINAZIONE IN CAPILLARE

Anche la temperatura di ebollizione di un liquido (*così come abbiamo visto per la temperatura di fusione e, in generale, per tutte le costanti chimico-fisiche che caratterizzano una sostanza*) non dipende dalla quantità di sostanza, cioè è una grandezza intensiva; è perciò possibile determinare il valore numerico anche di questa grandezza utilizzando un volume piccolissimo di liquido introdotto all'interno di un piccolo tubicino di vetro.

Lo strumento che viene utilizzato è il Tubo di Thiele riempito con glicerina.

L'energia, sottoforma di calore, che occorre somministrare ad un liquido per farlo bollire dipende invece dalla quantità di sostanza (il calore è una grandezza estensiva).

Dato che la microdeterminazione in capillare della TEB utilizza una piccolissima quantità di liquido, occorre somministrare ad esso una piccola quantità di calore, in modo lento e graduale in modo da cogliere:

Questo perché durante la fusione si deve cogliere:

- ◆ la temperatura alla quale la tensione di vapore del liquido eguaglia la pressione atmosferica, cioè l'istante in cui ha inizio l'evaporazione di tutta la massa del liquido, ovvero l'ebollizione, e rilevare sullo strumento di misura la **TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE IN RISCALDAMENTO**;
- ◆ la temperatura alla quale la tensione di vapore del liquido inizia a diventare minore della pressione atmosferica e rilevare sullo strumento di misura la **TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE IN RAFFREDDAMENTO**.

DETERMINAZIONE DEL PUNTO DI EBOLLIZIONE

I composti liquidi puri presentano generalmente un **intervallo di ebollizione** al massimo di 4 - 5°C.

Nella terminologia comune si parla comunemente di **punto di fusione**, ma esso è sempre identificato da due valori numerici: **PEB_{in raffreddamento}** ÷ **PEB_{in riscaldamento}**.

Il **ΔPEB** è invece la differenza fra i due valori numerici: **PEB_{in riscaldamento} - PEB_{in raffreddamento}**.

Le impurezze, anche se presenti in piccole quantità, provocano effetti diversi a seconda che abbiano un PEB maggiore o minore di quello del composto principale.

Le **impurezze con PEB maggiore** provocano:

- ◆ innalzamento del **PEB_{in raffreddamento}** rispetto al valore del composto puro,
- ◆ innalzamento del **ΔPF** oltre i 5°C.

Le **impurezze con PEB minore** provocano:

- ◆ abbassamento del **PEB_{in raffreddamento}** rispetto al valore del composto puro,
- ◆ innalzamento del **ΔPF** oltre i 5°C.

Occorre sempre ricordare che la temperatura di ebollizione è influenzata dalla pressione atmosferica, perciò fare attenzione quando si confrontano i dati tabulati con quelli misurati.

STRUMENTO A RISCALDAMENTO MANUALE: TUBO DI THIELE



Caratteristiche

È un recipiente di vetro a forma di provetta, collegato ad un braccio laterale sempre di vetro.

Esso va riempito con un fluido di riscaldamento (*vedi in seguito*) in modo che il riscaldamento della provetta con il liquido avvenga in modo indiretto e sia perciò possibile controllare la quantità di calore fornito.

Lo strumento di misura è un termometro a mercurio a bulbo smerigliato lungo, al quale viene agganciato il capillare con il solido. I termometri disponibili in laboratorio hanno un'incertezza di $\pm 1^\circ\text{C}$.

I campioni liquidi in esame vengono portati a fusione controllando la velocità di riscaldamento mediante la regolazione dell'altezza della fiamma del bunsen.

Fluido di riscaldamento

Il fluido di riscaldamento che si utilizza nel tubo di Thiele deve:

- ◆ essere incolore, per permettere una buona visione del solido all'interno del capillare;
- ◆ avere una TEB maggiore alla TEB del liquido in esame, per evitare che il fluido bolle prima del liquido campione. Se il fluido bolle, la sua temperatura non aumenta fino a che non è tutto evaporato, inoltre le bolle di vapore che si formano dentro alla massa del fluido non permettono la visione del liquido all'interno della provettaina.

Il fluido comunemente utilizzato nel tubo di Thiele è la GLICERINA (o GLICEROLO), un liquido molto denso e viscoso, incolore, non tossico e non infiammabile e avente TEB = 290°C. Esso può essere utilizzato per diverse determinazioni di TEB e deve essere sostituito solo quando è "sporco", cioè quando diventa intensamente colorato e bolle ad una temperatura più bassa della TEB che deve essere determinata.

Preparazione del tubicino e del capillare

- ▶ Procurasi un tubicino per punto di ebollizione (5x50 mm a bordo liscio) e una pipetta di vetro: **se essi sono sporchi all'interno e/o non perfettamente secchi preparateli come segue.**
- ▶ Lavare il tubicino e la pipetta dentro e fuori con alcool etilico denaturato, poi con acetone.
- ▶ Mettere il tubicino e la pipetta nella stufa termoregolata a 100°C fino a che non sono perfettamente secchi. Fare raffreddare prima di utilizzarli.
- ▶ Nel frattempo chiudere alla fiamma del bunsen l'estremità di un capillare di vetro.
- ▶ Utilizzando la pipetta secca, introdurre nel tubicino il liquido in esame (**prima il liquido noto, poi quello incognito**) per un'altezza massima di 5-6 mm.
- ▶ Inserire il capillare di vetro con l'estremità chiusa rivolta verso l'alto nel tubicino contenente il liquido in esame. Appoggiare momentaneamente il tubicino in posizione verticale.

Perché è necessario che il tubicino e la pipetta siano secchi

Il tubicino deve essere secco all'esterno per non inquinare la glicerina contenuta nel tubo di Thiele in cui il tubicino va introdotto.

Il tubicino deve essere secco all'interno per non inquinare, con altri liquidi, il liquido in esame. Se così fosse il PEB del liquido in esame risulterebbe sbagliato, in quanto alterato dalle impurezze presenti.

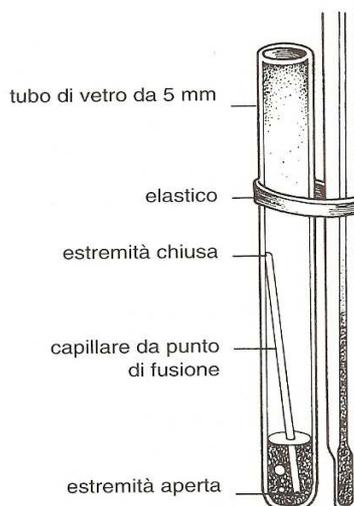
Per la stessa ragione la pipetta utilizzata per prelevare il liquido in esame deve essere pulita e secca.

Altra possibilità: l'avvinamento

Dopo aver lavato con acetone, lavare sia il tubicino che la pipetta con un po' del liquido in esame: il liquido di avvinamento va smaltito e la vetreria può essere subito utilizzata senza seccarla.

Preparazione del tubo di Thiele, del tubicino+capillare e del termometro

- ▶ Riempire un tubo di Thiele pulito e secco internamente con Glicerina fino ad un'altezza di circa 1 cm al di sopra del braccio laterale di vetro.
- ▶ Agganciare il tubo con pinza e morsetto ad un'asta di sostegno.
- ▶ Agganciare mediante un piccolo elastico il tubicino+capillare con il liquido in esame al gambo di un termometro smerigliato a bulbo lungo: il liquido si deve trovare alla stessa altezza del bulbo con mercurio del termometro.
- ▶ Introdurre il termometro con il tubicino dentro al tubo di Thiele e fissarlo con pinza e morsetto ad un'asta di sostegno ad un'altezza tale che il liquido si trovi al centro del tubo laterale di vetro e senza che entri Glicerina nel capillare. Fare inoltre attenzione che il termometro risulti verticale e che non tocchi le pareti interne del tubo di Thiele.
- ▶ Riportare nella successiva Tabella Dati le caratteristiche dello strumento utilizzato.



Microdeterminazione del punto di ebollizione

Operazioni da compiere per determinare il punto di ebollizione di un composto noto

NORMA DI SICUREZZA

È obbligatorio indossare gli occhiali di protezione

- ▶ Ricavare dal Quaderno dei Dati disponibile in laboratorio il nome del composto noto assegnato.
- ▶ Trascrivere i dati relativi all'identificazione dei pericoli dalla Scheda di Sicurezza.
- ▶ Regolare la fiamma ossidante del bunsen ad un'altezza media, collocarla sotto al tubo laterale di vetro del tubo di Thiele e riscaldare velocemente la Glicerina ad una temperatura di 10°-20°C al di sotto della TEB prevista per il solido in esame.
- ▶ A questo punto abbassare al minimo l'altezza della fiamma e rilevare la **TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE IN RISCALDAMENTO (TEB_{risc.})** nel momento in cui dall'estremità aperta del capillare esce una fila continua e veloce di bollicine di vapore del liquido in esame.
- ▶ Spegnerne ora la fiamma del bunsen e lasciare che la glicerina si raffreddi lentamente (*è possibile che, nonostante la fiamma spenta, la temperatura della glicerina, per inerzia, continui a salire di qualche grado: ignorate questo innalzamento di temperatura ed aspettate che essa diminuisca*). Durante il raffreddamento osservare continuamente il capillare e rilevare la **TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE IN RAFFREDDAMENTO (TEB_{raff.})** nel momento in cui il liquido viene risucchiato nel capillare.
- ▶ Raffreddare esternamente con un bagno di acqua e ghiaccio la glicerina contenuta nel tubo di Thiele fino ad una temperatura di 20-30°C al di sotto della **TEB_{raffreddamento}** misurata, quindi ripetere una seconda misura cambiando il capillare e ripristinando nel tubicino di vetro il liquido eventualmente evaporato (altezza max 5-6 mm).
- ▶ Eseguire una terza misurazione solo se necessario: **vedere ANALISI DEI DATI SPERIMENTALI**.

Significato delle misure

Prima di avviare il riscaldamento il capillare è pieno di aria, perciò al suo interno la pressione esistente è uguale a quella esterna, ovvero la pressione atmosferica.

Appena si inizia a scaldare, il liquido contenuto nel tubicino inizia ad evaporare (*ricordate che l'evaporazione avviene a qualsiasi temperatura*), perciò il suo vapore entra nel capillare facendo fuoriuscire l'aria in esso contenuta: si osserva perciò **una fila di bollicine lenta e non continua di aria uscire dall'estremità aperta del capillare**.

Proseguendo con il riscaldamento, tutta l'aria viene cacciata dal capillare e, al suo posto, esso si riempie del vapore del liquido in esame; questo vapore genera una pressione sulle pareti interne del capillare, denominata **tensione di vapore**, che genera una fila continua e rapida di bollicine di vapore del liquido in esame che, spinte dalla tensione di vapore, fuoriesce dal capillare. In questo istante si deve leggere la temperatura sul termometro: essa è la **TEB in riscaldamento, temperatura alla quale la tensione di vapore del liquido in esame eguaglia la pressione atmosferica**.

A questo punto si toglie il riscaldamento, perciò il sistema si raffredda. Diminuendo la temperatura, diminuisce, di conseguenza, anche la tensione di vapore del liquido all'interno del capillare: quando questa pressione interna al capillare è minore di quella esterna, ovvero la pressione atmosferica, il capillare va in depressione, perciò il liquido viene risucchiato in esso. In questo istante si deve leggere la temperatura sul termometro: essa è la **TEB in raffreddamento, temperatura alla quale la tensione di vapore del liquido in esame è minore della pressione atmosferica**.

Operazioni da compiere per determinare il Punto di Ebollizione di un composto incognito

NORMA DI SICUREZZA

È obbligatorio indossare gli occhiali di protezione

- ▶ Ricavare dal Quaderno dei Dati disponibile in laboratorio il numero di identificazione del composto incognito assegnato.
- ▶ Eseguire una prima misura riscaldando velocemente il liquido fino alla sua TEB in riscaldamento in modo da determinare approssimativamente il suo PEB; questa prima misurazione è perciò solo indicativa e non va mediata con i successivi valori sperimentali.
- ▶ Eseguire poi almeno due misurazioni accurate con le stesse modalità previste per il liquido noto.
- ▶ Confrontare fra di loro i valori misurati e, solo se è necessario, eseguire una terza misurazione: **vedere ANALISI DEI DATI SPERIMENTALI**.

DETERMINAZIONE DEL PUNTO DI EBOLLIZIONE	
CARATTERISTICHE TABULATE DEL COMPOSTO LIQUIDO NOTO	
Nome	
Formula chimica	
Punto di ebollizione	

IDENTIFICAZIONE DEI PERICOLI <i>Scheda di sicurezza - Sezione 2</i>	
Classificazione della sostanza secondo il regolamento (CE) n. 1272/2008 (CLP)	Classificazione della sostanza secondo la direttiva 67/548/CEE o direttiva 1999/45/CE
Elementi dell'etichetta secondo il regolamento (CE) n. 1272/2008 (CLP)	

COMPOSTO NOTO			COMPOSTO INCOGNITO		
<i>Misure effettuate</i>	<i>PEB raffreddamento</i>	<i>PEB riscaldamento</i>	<i>Misure effettuate</i>	<i>PEB raffreddamento</i>	<i>PEB riscaldamento</i>
Prima			Prima		
Seconda			Seconda		
Terza			Terza		
Media	°C	°C	Media	°C	°C
Strumento utilizzato per le misure					
Nome					
Fluido di riscaldamento					
Portata della scala di misura					
Incertezza della scala di misura					

Relazione

- **Titolo completo dell'Esperienza**
- 1. *Riportare tutte le Tabelle Dati.*
- 2. *Valutare la purezza di ciascun campione esaminato, giustificando le affermazioni con i dati sperimentali misurati.*

1.2. ANALISI DEI DATI SPERIMENTALI DI PUNTO DI EBOLLIZIONE

Strumento di misura con incertezza $\pm 1^\circ\text{C}$

- ▶ Se la differenza (scarto) in valore assoluto tra la prima e la seconda misura della $\text{TEB}_{\text{risc.}}$ è \leq del **doppio** dell'incertezza della scala dello strumento di misura utilizzato, **non deve essere eseguita una terza misurazione**. Lo stesso vale per la $\text{TEB}_{\text{raff.}}$.
- ▶ Se invece la differenza (scarto) in valore assoluto tra la prima e la seconda misura della $\text{TEB}_{\text{risc.}}$ è $>$ del **doppio** dell'incertezza della scala dello strumento di misura utilizzato, **deve essere eseguita una terza misurazione o anche di più** fino a quando non si ottengono due valori, anche non consecutivi, che rispettano la condizione di cui sopra. Lo stesso vale per la $\text{TEB}_{\text{raff.}}$.
- ▶ L'intervallo di ebollizione (per semplicità chiamato Punto di Ebollizione, PEB, o Temperatura di Ebollizione, TEB) del campione liquido esaminato è dato dalla **media delle misure delle TEB in raffreddamento e TEB in riscaldamento rilevate**, scartando i dati sperimentali non accettabili, cioè i valori che presentano uno scarto in valore assoluto $>$ del **doppio** della sensibilità del termometro.

1.3. VALUTAZIONE DELLA PUREZZA MEDIANTE MISURE DI PUNTO DI EBOLLIZIONE

Liquido noto

Si deve confrontare il PEB medio misurato sulla sostanza in esame con il PEB riportato sull'etichetta del recipiente di Laboratorio o su altro manuale.

Purezza = 100% se	1° requisito	$\text{PEB}_{\text{raffreddamento misurato}} \equiv \text{PEB}_{\text{raffreddamento tabulato}}$
	e	
	2° requisito	$\Delta\text{PEB}_{\text{misurato}} \leq 5^\circ\text{C}$ (limite di accettabilità)
Purezza < 100% se	1° requisito	$\text{PEB}_{\text{raffreddamento misurato}} < 0 > \text{PEB}_{\text{raffreddamento tabulato}}$
	e/o	
	2° requisito	$\Delta\text{PEB}_{\text{misurato}} > 5^\circ\text{C}$ (limite di accettabilità) se il 1° requisito è rispettato ed il 2° si discosta solo leggermente dal valore limite, la purezza viene ugualmente valutata al 100%.

Liquido incognito

Si deve semplicemente valutare l'ampiezza del ΔPEB medio misurato sulla sostanza in esame, non avendo alcun PEB in raffreddamento tabulato a cui poter fare riferimento.

Purezza = 100% se	$\Delta\text{PEB}_{\text{misurato}} \leq 5^\circ\text{C}$ (limite di accettabilità)
Purezza < 100% se	$\Delta\text{PEB}_{\text{misurato}} > 5^\circ\text{C}$ (limite di accettabilità)

1.4. ESERCIZI E DOMANDE SU MISURE DI PUNTO DI EBOLLIZIONE

1. Dimostrare graficamente come varia la tensione di vapore di un liquido puro al variare della temperatura.
2. Dimostrare graficamente come varia la temperatura di ebollizione di un liquido puro al variare della pressione atmosferica.
3. Alla temperatura di 40°C i seguenti liquidi possiedono la tensione di vapore riportata in tabella:

Liquidi	P° (mm Hg)
A	120
B	400
C	645
D	760

Ordinare i quattro liquidi in base ad una scala di volatilità crescente, motivando la risposta.

4. Alla pressione atmosferica di 75 mm Hg i seguenti liquidi possiedono la temperatura di ebollizione riportata in tabella:

Liquidi	TEB (°C)
E	85-88
F	95-100
G	42-46
H	115-119

Ordinare i quattro liquidi in base ad una scala di volatilità decrescente, motivando la risposta.

5. Analizzare le seguenti misure, quindi stabilire se, per determinare il punto di ebollizione medio, occorre eseguire altre misure, spiegando il perché:

Misure	PEB in raffreddamento (°C)	PEB In riscaldamento (°C)
prima	110	114
seconda	109	116

Misure	PEB in raffreddamento (°C)	PEB In riscaldamento (°C)
prima	62	68
seconda	66	70

6. Sempre utilizzando le precedenti tabelle, calcolare il punto di ebollizione medio per quei casi in cui si ritiene non sia necessario eseguire altre misure.
7. Sul recipiente di un composto organico è riportato il seguente valore di punto di ebollizione: $125,5 \pm 2,0$ °C. Il punto di ebollizione medio misurato su un campione dello stesso composto è risultato 123-128°C. Valutare la purezza del campione esaminato motivando la risposta.
8. Sul recipiente di un composto organico è riportato il seguente valore di punto di ebollizione: 88-92°C. Il punto di ebollizione medio misurato su un campione dello stesso composto è risultato 87-95°C. Valutare la purezza del campione esaminato motivando la risposta.
9. Sul recipiente di un composto organico è riportato il seguente valore di punto di ebollizione: 105 ± 1 °C. Il punto di ebollizione medio misurato su un campione dello stesso composto è risultato 109°-111°C. Valutare la purezza del campione esaminato motivando la risposta.