

---

## 1. IL PUNTO DI FUSIONE

---

Il **punto di fusione** è definito come **la temperatura alla quale tutta la massa di sostanza solida cambia stato di aggregazione da solido a liquido**.

Il punto di fusione di **una sostanza pura** è una proprietà fisica di detta sostanza, e si identifica con due valori di temperatura:

- ◆ **temperatura di fusione iniziale:** è la temperatura alla quale ha inizio la fusione della sostanza, perciò è contemporaneamente presente nel sistema la sostanza allo stato liquido e la sostanza allo stato solido;
- ◆ **temperatura di fusione finale:** è la temperatura alla quale ha fine la fusione della sostanza, perciò nel sistema è presente solo la sostanza allo stato liquido.

Per una sostanza pura questo intervallo è di 2°-3°C, pertanto la misurazione del suo punto di fusione può essere usata **per identificarla e per valutare la sua purezza**.

Esempio: **PF Acido benzoico puro** =  $122,5^{\circ}\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  cioè  $122,0^{\circ}\text{-}123,0^{\circ}\text{C}$

Se la **sostanza è invece impura** (qualsiasi sia lo stato fisico e il tipo di impurezze presenti) **la temperatura di fusione iniziale si abbassa e, di conseguenza, l'intervallo di fusione aumenta:**

Esempio: **PF Acido benzoico impuro** =  $118,5^{\circ}\pm 3,5^{\circ}\text{C}$  cioè  $115,0^{\circ}\text{-}122,0^{\circ}\text{C}$

La presenza di quantità crescenti di impurezze in una sostanza pura provoca un abbassamento crescente e proporzionale del punto di fusione:

Esempio: **PF acido benzoico ancora più impuro** =  $118,5^{\circ}\pm 5,5^{\circ}\text{C}$  cioè  $113,0^{\circ}\text{-}124,0^{\circ}\text{C}$

## 1.1. TECNICA DELLA MICRODETERMINAZIONE IN CAPILLARE

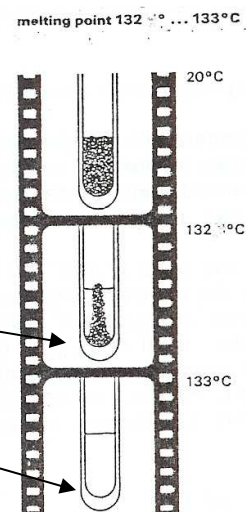
Dato che la temperatura di fusione di un solido non dipende dalla quantità di sostanza (la TF è una grandezza intensiva), è possibile determinare il valore numerico di questa grandezza utilizzando pochi decimi di milligrammo di solido introdotti all'interno di una piccolissima provetta di vetro chiamata capillare.

L'energia, sottoforma di calore, che occorre somministrare al solido per farlo fondere completamente dipende invece dalla quantità di sostanza (il calore è una grandezza estensiva).

Dato che la microdeterminazione in capillare della TF utilizza una piccolissima quantità di solido, occorre somministrare ad esso una piccola quantità di calore, in modo lento e graduale, per farlo fondere.

Questo perché durante la fusione si deve cogliere:

- ◆ l'istante in cui ha inizio la fusione e rilevare sullo strumento di misura la **TEMPERATURA DI FUSIONE INIZIALE**;
- ◆ l'istante in cui ha termine la fusione e rilevare sullo strumento di misura la **TEMPERATURA DI FUSIONE FINALE**.



## 1.2. GENERALITÀ SUGLI STRUMENTI

In laboratorio sono disponibili due tipi di apparecchiature per la microdeterminazione in capillare della temperatura di fusione:

1. di tipo analogico: **TUBO DI THIELE**, che utilizza un riscaldamento indiretto di tipo manuale con bunsen e un termometro con scala analogica (*incertezza  $\pm 1^\circ\text{C}$* ) come strumento di misura;
2. di tipo digitale: **ELECTROTHERMAL** e **STUART SCIENTIFIC SMP3** e **SMP20**, che utilizzano un riscaldamento indiretto di tipo elettrico programmabile e un display digitale (*incertezza  $\pm 0,1^\circ\text{C}$* ) a cristalli liquidi come strumento di misura.

Questi strumenti, indipendentemente dalle caratteristiche costruttive e dalle specifiche istruzioni d'uso hanno tutti in comune il principio con il quale si deve eseguire il riscaldamento del capillare contenente il solido.

### Come si effettua il riscaldamento per determinare il PF di un composto noto

Per solido noto si intende un campione di cui si conosce il nome, perciò è possibile rilevare sull'etichetta, sulla scheda di sicurezza o su altri manuali disponibili in Laboratorio il PF tabulato.

In questo caso, indipendentemente dallo strumento che si utilizza (a riscaldamento manuale o elettrico), le modalità di riscaldamento devono essere:

- ◆ riscaldare velocemente il solido fino a circa 10-20°C al di sotto del Punto di Fusione previsto;
- ◆ rallentare poi la velocità di riscaldamento, quindi riscaldare lentamente il solido fino a completa fusione.

### Come si effettua il riscaldamento per determinare il PF di un composto incognito

Per solido incognito si intende un campione di cui non si conosce il nome, perciò anche il PF tabulato.

In questo caso, **indipendentemente dallo strumento che si utilizza, a riscaldamento manuale o elettrico**, le modalità di riscaldamento devono essere:

- ◆ eseguire una prima misura riscaldando velocemente il solido fino a completa fusione in modo da determinare approssimativamente il suo PF iniziale; 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 composto noto (prima riscaldamento veloce fino a circa 10-20°C al di sotto del Punto di Fusione previsto, poi riscaldamento lento fino a fusione completa).

## DETERMINAZIONE DEL PUNTO DI FUSIONE

I composti cristallini puri presentano generalmente un **intervallo di fusione**, cioè la differenza tra la temperatura alla quale il solido è completamente fuso e la temperatura alla quale il solido inizia a fondere, al massimo di 2-3°C.

Nella terminologia comune si parla di **punto di fusione**, ma esso è sempre identificato da due valori numerici:  $PF_{iniziale} \div PF_{finale}$ .

Il  $\Delta PF$  è invece la differenza fra i due valori numerici:  $PF_{finale} - PF_{iniziale}$ .

Le impurezze, anche se presenti in piccole quantità, provocano due effetti concomitanti:

- ◆ abbassamento del  $PF_{iniziale}$  rispetto al valore del composto puro,
- ◆ innalzamento del  $\Delta PF$  oltre i 3°C.

### Preparazione del capillare

- ▶ Pulire, se necessario, la mattonella porosa con una spugna inumidita con alcool etilico denaturato.
- ▶ Fare asciugare perfettamente la mattonella in stufa termostata a circa 100°C, quindi estrarla dalla stufa con guanti o pinze e lasciarla raffreddare fino a temperatura ambiente sul banco di lavoro.
- ▶ Con la spatola pulita, trasferire una piccola quantità del campione in esame sulla mattonella pulita, secca e fredda e, premendo e strisciando la spatola, tritare finemente i cristalli del solido (la tecnica verrà mostrata in laboratorio): si deve ottenere una polvere fine e ben secca del campione solido in esame.
- ▶ Chiudere alla fiamma del bunsen l'estremità non colorata di un capillare di vetro (la tecnica verrà mostrata in laboratorio).
- ▶ Con l'aiuto della spatola, introdurre il solido nel capillare attraverso l'estremità rimasta aperta per un'altezza massima di 3-4 mm, picchiettando affinché il solido scenda completamente fino all'estremità chiusa (la tecnica verrà mostrata in laboratorio).

#### Perché si deve tritare il solido

Per riuscire ad introdurre il solido dentro al capillare è necessario ridurlo ad una polvere finissima utilizzando una mattonella porosa, cioè una superficie rigida.

Una volta introdotto il solido nel capillare occorre anche che non rimangano spazi vuoti tra un cristallino e l'altro, perciò occorre picchiettare il capillare sul piano di lavoro in modo da impaccare il solido sul fondo.

#### Perché si deve disidratare il solido

L'umidità, cioè l'acqua assorbita dall'ambiente, agisce da impurezza, perciò deve essere eliminata prima di determinare l'intervallo di fusione.

La porosità della mattonella serve proprio ad assorbire questa umidità.

### Misure con composto noto

- ▶ 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.
- ▶ **Per eseguire le misure utilizzare una delle apparecchiature disponibili in laboratorio secondo le indicazioni fornite dall'insegnante. Per i dettagli operativi delle apparecchiature elettriche seguire le procedure dettagliate dei singoli strumenti che si trovano in laboratorio.**
- ▶ Riportare nella successiva Tabella Dati le caratteristiche dello strumento utilizzato.

### Misure con composto incognito

- ▶ Ricavare dal Quaderno dei Dati disponibile in laboratorio il numero di identificazione del composto incognito assegnato.
- ▶ **Per eseguire le misure utilizzare una delle apparecchiature disponibili in laboratorio secondo le indicazioni fornite dall'insegnante. Per i dettagli operativi delle apparecchiature elettriche seguire le procedure dettagliate dei singoli strumenti che si trovano in laboratorio.**
- ▶ Riportare nella successiva Tabella Dati le caratteristiche dello strumento utilizzato.

## 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 del capillare con il solido 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 solidi in esame vengono portati a fusione controllando la velocità di riscaldamento mediante la regolazione dell'altezza della fiamma del bunsen.

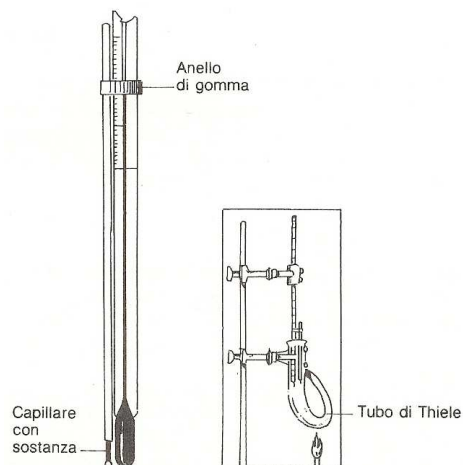
### Fluido di riscaldamento



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 TF del solido in esame, per evitare che il fluido bolle prima che il solido fonda. 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 solido nel capillare.

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 =  $290^\circ\text{C}$ . Esso può essere utilizzato per diverse determinazioni di TF e deve essere sostituito solo quando è "sporco", cioè quando diventa intensamente colorato e bolle ad una temperatura più bassa della TF che deve essere determinata.



### Preparazione del tubo, del 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 capillare con il solido al gambo di un termometro smerigliato a bulbo lungo: il solido si deve trovare alla stessa altezza del bulbo con mercurio del termometro.
- ▶ Introdurre il termometro con il capillare dentro al tubo di Thiele e fissarlo con pinza e morsetto ad un'asta di sostegno ad un'altezza tale che il solido 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.

### Operazioni da compiere per determinare il punto di fusione di un composto noto

#### NORMA DI SICUREZZA

#### È obbligatorio indossare gli occhiali di protezione

- ▶ 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  $10^\circ\text{--}20^\circ\text{C}$  al di sotto della TF prevista per il solido in esame.
- ▶ A questo punto abbassare al minimo l'altezza della fiamma e determinare l'intervallo di fusione del campione in esame (1<sup>a</sup> misura), rilevando:
  - ▶ la **TEMPERATURA DI FUSIONE INIZIALE (TF<sub>i</sub>)** nel momento in cui il solido inizia a fondere;
  - ▶ la **TEMPERATURA DI FUSIONE FINALE (TF<sub>f</sub>)** nel momento in cui il solido è fuso completamente.
- ▶ Spegner la fiamma, raffreddare il tubo di Thiele immergendolo, senza far entrare acqua, in un bagno di acqua e ghiaccio preparato in un becher capiente o in una bacinella di rame disponibile in Laboratorio fino ad una temperatura di  $30^\circ\text{--}40^\circ\text{C}$  inferiore alla TF, appena misurata.
- ▶ Estrarre il termometro, smaltire il capillare già utilizzato negli appositi contenitori dei RIFIUTI CHIMICI SOLIDI e sostituirlo con un secondo capillare riempito con lo stesso solido con le modalità già indicate precedentemente ed effettuare la 2<sup>a</sup> misura dell'intervallo di fusione del solido in esame.
- ▶ Eseguire una terza misurazione solo se necessario: **vedere ANALISI DEI DATI SPERIMENTALI**.

## Operazioni da compiere per determinare il punto di fusione di un composto incognito

### NORMA DI SICUREZZA

#### È obbligatorio indossare gli occhiali di protezione

- ▶ Eseguire una prima misura riscaldando velocemente il solido fino a completa fusione in modo da determinare approssimativamente il suo PF iniziale; 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 composto noto (prima riscaldamento veloce fino a circa 10-20°C al di sotto del Punto di Fusione previsto, poi riscaldamento lento fino a fusione completa).
- ▶ Confrontare fra di loro i valori misurati e, solo se è necessario, eseguire una terza misurazione: **vedere ANALISI DEI DATI SPERIMENTALI.**

<b>DETERMINAZIONE DEL PUNTO DI FUSIONE</b>	
<b>CARATTERISTICHE TABULATE DEL COMPOSTO SOLIDO NOTO</b>	
Nome	
Formula chimica	
Punto di fusione	
<b>IDENTIFICAZIONE DEI PERICOLI</b>	
<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)	

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

---

### 1.3. ANALISI DEI DATI SPERIMENTALI DI PUNTO DI FUSIONE

---

#### 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  $TF_i$  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  $TF_f$ .
- ▶ Se invece la differenza (scarto) in valore assoluto tra la prima e la seconda misura della  $TF_i$  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  $TF_f$ .
- ▶ L'intervallo di fusione (per semplicità chiamato Punto di Fusione, PF, o Temperatura di Fusione, TF) del campione solido esaminato è dato dalla **media delle misure delle TF iniziale e TF finale rilevate**, scartando i dati sperimentali non accettabili, cioè i valori che presentano uno scarto in valore assoluto  $>$  del **doppio** della sensibilità del termometro.

#### Strumento di misura con incertezza $\pm 0,1^\circ\text{C}$

---

- ▶ Se la differenza (scarto) in valore assoluto tra la prima e la seconda misura della  $TF_i$  è  $\leq$  del **quintuplo** dell'incertezza della scala dello strumento di misura utilizzato, **non deve essere eseguita una terza misurazione**. Lo stesso vale per la  $TF_f$ .
- ▶ Se invece la differenza (scarto) in valore assoluto tra la prima e la seconda misura della  $TF_i$  è  $>$  del **quintuplo** 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  $TF_f$ .
- ▶ L'intervallo di fusione (per semplicità chiamato Punto di Fusione, PF, o Temperatura di Fusione, TF) del campione solido esaminato è dato dalla **media delle misure delle TF iniziale e TF finale rilevate**, scartando i dati sperimentali non accettabili, cioè i valori che presentano uno scarto in valore assoluto  $>$  del **quintuplo** della sensibilità del termometro.

---

### 1.4. VALUTAZIONE DELLA PUREZZA MEDIANTE MISURE DI PUNTO DI FUSIONE

---

#### Solido noto

---

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

<b>Purezza = 100% se</b>	<b>1° requisito</b>	$PF_{\text{iniziale misurato}} \equiv PF_{\text{iniziale tabulato}}$
	<b>e</b>	
	<b>2° requisito</b>	$\Delta PF_{\text{misurato}} \leq 3^\circ\text{C}$ (limite di accettabilità)
<b>Purezza &lt; 100% se</b>	<b>1° requisito</b>	$PF_{\text{iniziale misurato}} < PF_{\text{iniziale tabulato}}$
	<b>e/o</b>	
	<b>2° requisito</b>	$\Delta PF_{\text{misurato}} > 3^\circ\text{C}$ (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%.	

#### Solido incognito

---

Si deve semplicemente valutare l'ampiezza del  $\Delta PF$  medio misurato sulla sostanza in esame, non avendo alcun PF iniziale tabulato a cui poter fare riferimento.

<b>Purezza = 100% se</b>	$\Delta PF_{\text{misurato}} \leq 3^\circ\text{C}$ (limite di accettabilità)
<b>Purezza &lt; 100% se</b>	$\Delta PF_{\text{misurato}} > 3^\circ\text{C}$ (limite di accettabilità)

---

## 1.5. ESERCIZI E DOMANDE SU MISURE DI PUNTO DI FUSIONE

---

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

Misure	PF iniziale (°C)	PF finale (°C)
prima	93	96
seconda	90	94

Misure	PF iniziale (°C)	PF finale (°C)
prima	105,8	107,5
seconda	105,1	108,4

Misure	PF iniziale (°C)	PF finale (°C)
prima	122,5	124,1
seconda	122,0	124,4

Misure	PF iniziale (°C)	PF finale (°C)
prima	55	60
seconda	56	61

2. Sempre utilizzando le precedenti tabelle, calcolare il punto di fusione medio per quei casi in cui si ritiene non sia necessario eseguire altre misure.
3. Sul recipiente di un composto organico è riportato il seguente valore di punto di fusione:  $65^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Il punto di fusione medio misurato su un campione dello stesso composto è risultato  $63^{\circ}\text{-}70^{\circ}\text{C}$ . Qual è l'incertezza dello strumento utilizzato per determinare il punto di fusione? Valutare la purezza del campione esaminato motivando la risposta.
4. Sul recipiente di un composto organico è riportato il seguente valore di punto di fusione:  $65,0^{\circ}\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Il punto di fusione medio misurato su un campione dello stesso composto è risultato  $64,0^{\circ}\text{-}66,0^{\circ}\text{C}$ . Qual è l'incertezza dello strumento utilizzato per determinare il punto di fusione? Valutare la purezza del campione esaminato motivando la risposta.
5. Sul recipiente di un composto organico è riportato il seguente valore di punto di fusione:  $130,0^{\circ}\pm 1,0^{\circ}\text{C}$ . Il punto di fusione medio misurato su un campione dello stesso composto è risultato  $128,9^{\circ}\text{-}130,0^{\circ}\text{C}$ . Qual è l'incertezza dello strumento utilizzato per determinare il punto di fusione? Valutare la purezza del campione esaminato motivando la risposta.
6. Il punto di fusione medio misurato su un campione incognito è risultato  $150,9^{\circ}\text{-}152,0^{\circ}\text{C}$ . Qual è l'incertezza dello strumento utilizzato per determinare il punto di fusione? Valutare la purezza del campione esaminato motivando la risposta.
7. Il punto di fusione medio misurato su un campione incognito è risultato  $142^{\circ}\text{-}148^{\circ}\text{C}$ . Qual è l'incertezza dello strumento utilizzato per determinare il punto di fusione? Valutare la purezza del campione esaminato motivando la risposta.