

TEMA 11.
MÉTODOS FÍSICOS DE
SEPARACIÓN Y PURIFICACIÓN

- 1. Destilación**
- 2. Extracción**
- 3. Sublimación**
- 4. Cristalización**
- 5. Cromatografía**
- 6. Fórmulas empíricas y moleculares**

TEMA 11. Métodos físicos de separación y purificación: destilación, extracción, sublimación, cristalización y cromatografía.

1. Destilación.

La separación y purificación de líquidos por destilación constituye una de las principales técnicas para purificar líquidos volátiles. La destilación hace uso de la diferencia entre los puntos de ebullición de las sustancias que constituyen una mezcla. Las dos fases en una destilación son: la vaporización o transformación del líquido en vapor y la condensación o transformación del vapor en líquido. Existen varias clases de destilación, la elección en cada caso se hace de acuerdo con las propiedades del líquido que se pretenda purificar y de las impurezas que lo contaminan.

Tipos de destilación:

Destilación simple. Es una técnica utilizada en la purificación de líquidos cuyo punto de ebullición menor de 150° C a la presión atmosférica y sirve para eliminar impurezas no volátiles. Esta técnica también se emplea para separar dos líquidos cuyos puntos de ebullición difieran al menos en 25° C.

Destilación al vacío. Esta técnica se emplea en la separación de líquidos con un punto de ebullición superior a 150°C. Como un líquido hierve cuando su presión de vapor iguala a la presión externa, se puede reducir el punto de ebullición disminuyendo la presión a la que se destila. Esta técnica se conoce como destilación a presión reducida o destilación al vacío. La destilación al vacío se utiliza cuando el líquido tiene un punto de ebullición excesivamente alto o descompone a alta temperatura.

Destilación fraccionada. Es una técnica que se emplea en la separación de sustancias cuyos puntos de ebullición difieran entre si menos de 25°C. La diferencia respecto a la destilación simple es la presencia de una columna de fraccionamiento entre el matraz y la cabeza de destilación.

Destilación por arrastre de vapor. La destilación por arrastre de vapor es una técnica aplicada en la separación de sustancias poco solubles en agua. La destilación por arrastre de vapor se emplea para separar una sustancia de una mezcla que posee un punto de ebullición muy alto y que se descomponen al destilar. También se emplea para purificar sustancias contaminadas por grandes cantidades de impurezas resinosas y para separar disolventes de alto punto de ebullición de sólidos que no se arrastran.

2. Extracción.

La extracción es una técnica de separación que se puede aplicar a todo tipo de mezclas, ya sean éstas sólidas, líquidas o gaseosas. La extracción se basa en la diferencia de solubilidad de los componentes de una mezcla en un disolvente adecuado. La forma más simple de realizar una extracción consiste en tratar la mezcla de compuestos con un disolvente de manera que uno de los componentes se disuelva y los demás no. Sin embargo, la técnica de extracción más empleada consiste en la disolución de la mezcla a separar en un disolvente que disuelva a todos los componentes. A continuación, se procede a la adición de un segundo disolvente, no miscible con el primero, de manera que los componentes de la mezcla se distribuyan entre los dos disolventes según su coeficiente de reparto, que está directamente relacionado con la solubilidad de cada compuesto. Si algún componente de la mezcla es muy soluble en uno de los disolventes y muy poco en el otro quedará prácticamente todo en el que es soluble, mientras que los otros componentes de la mezcla quedarán en el otro disolvente. La separación de los dos disolventes y su evaporación suministrará residuos enriquecidos en los componentes más solubles.

3. Sublimación.

La sublimación es el paso de una sustancia del estado sólido al gaseoso, y viceversa, sin pasar por el estado líquido. Se puede considerar como un modo especial de destilación de ciertas sustancias sólidas.

El punto de sublimación, o temperatura de sublimación, es aquella en la cual la presión de vapor sobre el sólido es igual a la presión externa. La capacidad de una sustancia para sublimar dependerá por tanto de la presión de vapor a una temperatura determinada y será inversamente proporcional a la presión externa. Cuanto menor sea la diferencia entre la presión externa y la presión de vapor de una sustancia más fácilmente sublimará.

Generalmente, para que una sustancia sublime debe tener una elevada presión de vapor es decir, las atracciones intermoleculares en estado sólido deben ser débiles. Así, los compuestos que subliman fácilmente tienen una forma esférica o cilíndrica, que no favorece unas fuerzas intermoleculares fuertes

La sublimación es un método excelente para la purificación de sustancias relativamente volátiles en una escala que oscila entre los pocos miligramos hasta 10 gramos.

4. Cristalización.

Es la técnica más simple y eficaz para purificar compuestos orgánicos sólidos. Consiste en la disolución de un sólido impuro en la menor cantidad posible del disolvente adecuado en caliente. En estas condiciones se genera una disolución saturada que al enfriar se sobresatura produciéndose la cristalización. El proceso de cristalización es un proceso dinámico, de manera que las moléculas que están en la disolución están en equilibrio con las que forman parte de la red cristalina. El elevado grado de ordenación de una red cristalina excluye la participación de impurezas en la misma. Para ello, es conveniente que el proceso de enfriamiento se produzca lentamente de forma que los cristales se formen poco a poco y el lento crecimiento de la red cristalina excluya las impurezas. Si el enfriamiento de la disolución es muy rápido las impurezas pueden quedar atrapadas en la red cristalina.

Para la elección de un disolvente de cristalización la regla “lo semejante disuelve a lo semejante” suele ser muy útil. Los disolventes más usados, en orden de polaridad creciente son el éter de petróleo, cloroformo, acetona, acetato de etilo, etanol y agua. Es mejor utilizar un disolvente con un punto de ebullición que sobrepase los 60°C, pero que a su vez sea por lo menos 10°C más bajo que el punto de fusión del sólido que se desea cristalizar. En muchos casos se necesita usar una mezcla de disolventes y conviene probar diferentes mezclas para encontrar aquella que proporciona la cristalización más efectiva.

En la siguiente tabla aparecen los disolventes más empleados en la cristalización de las clases más comunes de compuestos orgánicos:

Clases de compuestos	Disolventes sugeridos
hidrocarburos	hexano, ciclohexano, tolueno
éteres	éter, diclorometano
haluros	diclorometano, cloroformo
compuestos carbonílicos	acetato de etilo, acetona
alcoholes y ácidos	etanol
sales	agua

5. Cromatografía

Las técnicas cromatográficas para el análisis y purificación de los productos de reacción son ampliamente utilizadas en el laboratorio orgánico.

La técnica cromatográfica de purificación consiste en separar mezclas de compuestos mediante la exposición de dicha mezcla a un sistema bifásico equilibrado. Todas las técnicas cromatográficas dependen de la distribución de los componentes de la mezcla entre dos fases inmiscibles: una fase móvil, llamada también activa, que transporta las sustancias que se separan y que progresa en relación con la otra, denominada fase estacionaria. La fase móvil puede ser un líquido o un gas y la estacionaria puede ser un sólido o un líquido. Las combinaciones de estos componentes dan lugar a los distintos tipos de técnicas cromatográficas que aparecen en la siguiente tabla:

Fase móvil	Fase estacionaria	Técnica cromatográfica
vapor	sólida	cromatografía de gases
vapor	líquida	cromatografía de gases (CGL)
líquida	sólida	cromatografía de adsorción (CLS)
líquida	líquida	cromatografía líquido-líquido (CLL)

A continuación, se explicarán con detalle las cromatografías de adsorción y la de gases, puesto que son las más usadas en el laboratorio orgánico.

Cromatografía de adsorción

Dentro de esta técnica pueden diferenciarse dos tipos de cromatografías de adsorción denominadas cromatografía de columna y de capa fina (abreviada TLC, del inglés Thin Layer Chromatography).

Para la técnica de cromatografía de adsorción en columna se emplean columnas verticales de vidrio cerrada en su parte inferior con una llave que permita la regulación del flujo de la fase móvil. Las columnas se rellenan con un adsorbente, como alúmina o gel de sílice (fase estacionaria), mojado con el disolvente que se vaya a emplear en el proceso cromatográfico. En la parte superior de la columna se pone la disolución de la mezcla a separar y a continuación un depósito que contenga el eluyente (fase móvil) que se va a utilizar en la separación. Se abre la llave inferior de manera que el eluyente comience a bajar por la columna. En este proceso, los componentes de la mezcla son adsorbidos por la fase estacionaria con diferente intensidad, de manera que el proceso de adsorción-desorción hace que unos componentes avancen más rápidamente que otros. El líquido que sale por la parte inferior de la columna se recoge

Estos números indican la proporción de cada elemento en la molécula: por cada 2.14 átomos de carbono hay 1.43 átomos de hidrógeno, etc. Como los átomos son indivisibles estos números tienen que ser enteros, lo que se consigue dividiéndolos por el menor de ellos:

$$\text{C} = 1.5 \quad \text{H} = 1 \quad \text{Cl} = 1 \quad \text{O} = 1$$

Si el resultado de la operación de división da, para alguno de los elementos, un número de átomos no entero hay que multiplicar todos los valores de manera que el número decimal pase a ser número entero. En el caso anterior esto se consigue multiplicando por 2, lo que da la siguiente relación de átomos:

$$\text{C} = 3 \quad \text{H} = 2 \quad \text{Cl} = 2 \quad \text{O} = 2$$

Por tanto, la fórmula empírica del compuesto será: $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$

Fórmula molecular.

La **fórmula molecular** es el número exacto de átomos de cada especie existentes en una molécula de un compuesto. Puede coincidir con la fórmula empírica o ser múltiplo de ella:

$$\text{Fórmula molecular} = n \times (\text{Fórmula empírica})$$

Donde $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ etc

El valor de n se determina según la siguiente ecuación:

$$n = \frac{\text{Peso molecular}}{\text{Peso según fórmula empírica}}$$

Para medir el peso molecular de un compuesto se utiliza la técnica de espectrometría de masas. En un espectrómetro de masas las moléculas, que se encuentran en fase gaseosa, son sometidas a un bombardeo mediante un haz de electrones. La colisión del electrón de alta energía con la molécula arranca un electrón de ésta generando un catión, que se denomina ión molecular porque corresponde a la molécula original menos 1 electrón. El impacto electrónico sobre el ión molecular puede incluso romperlo originándose fragmentos de menor masa que son detectados, separados y registrados según su masa. El estudio del espectro proporciona la masa molecular.

Supongamos que en el ejemplo anterior, de fórmula empírica $C_3H_2Cl_2O_2$ se determina, mediante la espectrometría de masas, que el peso molecular es de 423. El valor de n será:

$$n = \frac{\text{Peso molecular}}{\text{Peso según fórmula empírica}} = \frac{423}{153} = 3$$

Por tanto la fórmula molecular será:

$$\text{Fórmula molecular} = n \times (\text{Fórmula empírica}) = 3 \times (C_3H_2Cl_2O_2) = C_9H_6Cl_6O_6$$