



## **PUNTO DE FUSIÓN**

El punto de fusión de una sustancia es la **TEMPERATURA** a la cual están en equilibrio las fases líquido y sólido. A dicha temperatura ocurre la transición de una fase a la otra. Si un líquido se enfría, comenzará la solidificación a la misma temperatura a la cual fundió, por lo tanto el punto de fusión y el de solidificación son idénticos para una sustancia pura. El punto de fusión es una constante física muy importante de un sólido ya que es un excelente criterio de pureza, es fácilmente determinable y es útil en la identificación de compuestos.

El pasaje del estado sólido al estado líquido implica un desordenamiento del sistema. En un sólido las partículas se encuentran ubicadas dentro del cristal de manera tal de tener un máximo de estabilidad (mínima energía potencial). A pesar de ello, no están inmóviles ya que existe una vibración en torno de ese punto de mínima energía potencial. Si ahora se le entrega calor al sistema, estas vibraciones aumentarán de amplitud, con el consecuente aumento de energía del sistema que se manifestará como un incremento en la temperatura del sólido. Llegará un momento en el que la amplitud de vibración de las partículas dentro del cristal es un valor tal, que el mismo comienza a “deformarse” hasta que algunas partículas adquieren energía suficiente para logra su movilidad y “desprenderse” del cristal. En ese momento comienza la fusión del cristal, aparecerá una fase líquida, y todo el calor que se le suministre al sistema a partir de ese momento se consumirá por las restantes partículas que aun requieren energía para superar las fuerzas que las mantienen fijas en la estructura cristalina. Por ello, durante la fusión de un sólido puro, la temperatura del sistema se mantiene constante desde que aparece la primera traza de líquido hasta que desaparece la última traza de sólido, siempre y cuando el compuesto no se descomponga y se trabaje en condiciones de equilibrio. Una vez que el cristal fundió, sólo existe fase líquida y todo posterior suministro de calor se pondrá de manifiesto como un incremento en la temperatura del sistema.

Tanto los sólidos como los líquidos poseen una presión de vapor que les es característica a cada temperatura, y esta presión de vapor se puede considerar como la tendencia de las moléculas a “escaparse” de la fase sólida y líquida, respectivamente.

Si se grafica la variación de estas presiones de vapor (bajo presión total de una atmósfera), se tendrá un gráfico como el representado en la Figura 1. Como se observa en dicho gráfico, hay un punto donde se interceptan las presiones de vapor del sólido y del líquido. Dicho punto presenta la característica fundamental de mostrar una única presión de vapor y la presencia de las fases sólida y líquida en equilibrio. La temperatura correspondiente a esta condición es el punto de fusión del sistema.

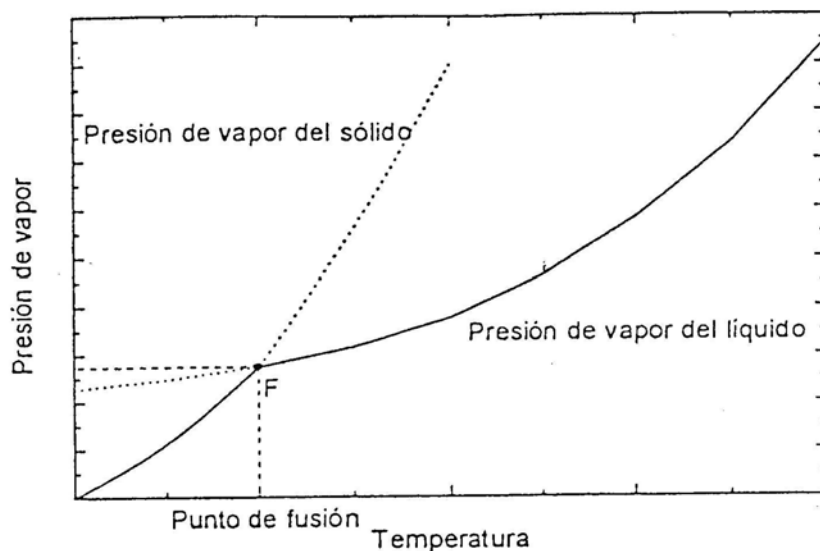


Figura 1: Variación de las presiones de vapor de las fases sólida y líquida con la temperatura bajo una presión externa constante.

La presión externa es un factor que modifica el punto de fusión de una sustancia, aunque su efecto es prácticamente despreciable. De acuerdo con el Principio de Le Chatelier se puede determinar que el efecto de la presión dependerá si la sustancia se expande (aumenta su volumen) o se contrae (disminuye su volumen) cuando se funden. Si la sustancia se contrae al fundir, la aplicación de una presión externa ayudará a dicha contracción. Luego, el sólido tenderá a licuarse y el punto de fusión se verá disminuido por el incremento de la presión externa. El agua es un ejemplo de una de las pocas sustancias que siguen este comportamiento (recordar que el hielo ocupa más volumen que el agua líquida, es decir, al fundirse el hielo se contrae el sistema).

El **punto de fusión**, como fue dicho anteriormente, es una característica de cada sustancia pura, y está relacionado con las fuerzas de unión intermoleculares, pero no con la masa de muestra, por lo tanto no depende de la cantidad de muestra. Las sales inorgánicas tienen punto de fusión muy alto debido a que deben vencer uniones iónicas para fundir los cristales; mientras que en las sustancias orgánicas las fuerzas de unión entre moléculas son del tipo Van der Waals, dipolos transitorios o puentes de hidrógeno, que son más débiles que las uniones iónicas, por ello sus puntos de fusión son menores.

Por supuesto que será necesario entregar más calor para fundir una muestra de 1 kg que una de 1 g, ya que habrá más uniones intermoleculares que vencer. La cantidad de energía por unidad de masa que se debe suministrar a una sustancia para fundirla se denomina calor latente de fusión ( $\Delta H_f$ ).

## **EFEECTO DE LAS IMPUREZAS SOBRE EL PUNTO DE FUSIÓN**

Raoult observó que la presión parcial de un líquido disminuye si se disuelve en él un soluto no volátil (por ejemplo cloruro de sodio en agua), y que dicha disminución será mayor cuanto más soluto se disuelva (manteniendo constantes las demás variables tales como presión externa y temperatura).

Cuando un sólido puro se funde, éste se convierte en líquido y a la temperatura de fusión las presiones de vapor de ambas fases se igualan (punto F en la Figura 2). Si ahora al líquido se le disuelve cierta cantidad de soluto no volátil, la presión de vapor del líquido disminuirá de acuerdo con la ley de Raoult, y las presiones de vapor del líquido y el sólido se igualarán a una temperatura menor que la del punto de fusión del compuesto puro (punto G en la Figura 2). Si se incrementa el contenido de soluto no volátil, la presión de vapor del líquido disminuirá aún más y su correspondiente punto de fusión seguirá disminuyendo. Se observa entonces que, una impureza soluble en la fase fundida hace disminuir el punto de fusión de la sustancia pura.

De lo expuesto, es factible extraer dos conclusiones importantes respecto del punto de fusión:

- Punto de fusión como criterio de pureza:** Cuando una sustancia es pura, esta tendrá un punto de fusión definido y se mantendrá constante luego de varias recristalizaciones. Si la muestra es impura, fundirá en un ámbito de temperaturas por debajo del punto de fusión de la muestra pura. Por lo tanto, la pureza de una sustancia luego de sucesivas recristalizaciones puede ser comprobada a través de la nitidez de su punto de fusión y del ámbito de temperaturas en el cual funde, y
- Punto de fusión como criterio de identificación:** Si después de varias recristalizaciones el punto de fusión de una muestra se mantiene nítido y no varía, puede considerarse que dicha muestra se trata de una sustancia pura y a través del valor de dicho punto de fusión y de datos bibliográficos, es posible determinar de qué sustancia se trata. Pero para identificar a dicha sustancia se recurre a la determinación del denominado “Punto de fusión mezcla”. Esto consiste en mezclar la sustancia que se quiere identificar (en una relación 8:2) con muestras puras de compuestos que fundan a la misma temperatura y determinar el punto de fusión de estas mezclas. Sólo se mantendrá la constancia del punto de fusión en el caso de que la sustancia mezclada se trate de la misma sustancia a identificar, puesto que las que son diferentes actuarán como impurezas al determinar los puntos de fusión mezcla, y darán valores más bajos que el de la sustancia pura y fundirá en un ámbito de temperatura y no a una temperatura nítida. Algunos pocos sistemas presentan excepciones a este comportamiento, pero el punto de fusión mezcla es un buen indicio de identificación aunque no una prueba absoluta de la identidad de sus componentes.

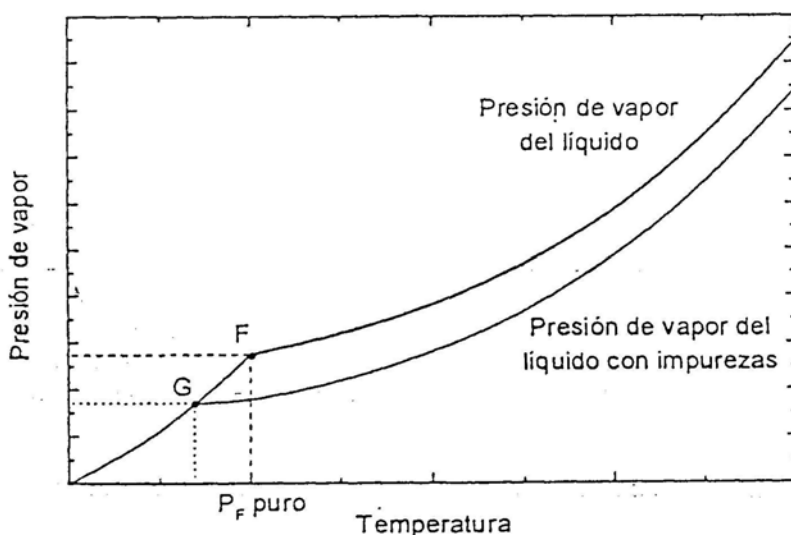
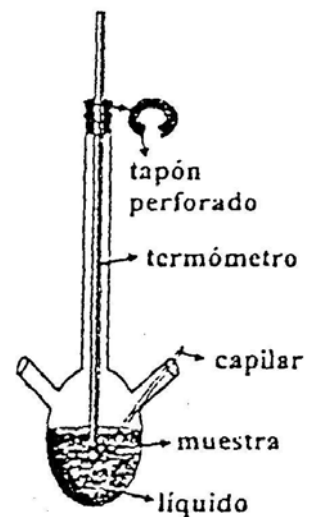


Figura 2: Efecto de impurezas solubles en la fase líquida sobre el punto de fusión.

## **DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE PUNTOS DE FUSIÓN**

El método más usual para determinar el punto de fusión es el del tubo capilar. Para su llenado se coloca una pequeña porción de la sustancia seca sobre un vidrio de reloj o plato poroso, y se lo pulveriza con la ayuda de una espátula, formando finalmente un montículo. Se introduce en el mismo el extremo abierto del capilar (el otro extremo previamente se cerró a la llama) y el sólido se hace bajar golpeando suavemente el extremo cerrado del tubo sobre la mesada, permitiendo al mismo tiempo que el capilar se deslice por entre los dedos para evitar su rotura. En algunos casos es útil hacer caer el tubo capilar por un tubo de vidrio largo, de forma que al caer golpee su parte cerrada sobre la mesada. Este proceso se repite hasta que se forme en el fondo del capilar una masa compacta de 2 a 3 mm de altura. La sustancia que queda adherida a la parte externa del capilar debe limpiarse para impedir que se arruine el baño donde se determinan los puntos de fusión.

El aparato más sencillo para determinar puntos de fusión consiste en un balón con tubos laterales para permitir la entrada de los capilares, y que se llena hasta sus 2/3 partes con un líquido de alto punto de ebullición (glicerina o ácido sulfúrico). Los capilares se introducen por los tubos laterales y se ponen en contacto con el termómetro, que se ha fijado al aparato por medio de un tapón con una ranura lateral para permitir la libre expansión del aire del aparato como para poder observar la escala completa.



Posteriormente se calienta rápidamente para hacer una primera determinación aproximada del punto de fusión. En una segunda determinación, con un nuevo capilar, se efectúa un calentamiento rápido hasta 15° por debajo del punto de fusión encontrado en la primera determinación, para posteriormente proseguir el calentamiento a una velocidad de aproximadamente 2 minutos, hasta que la sustancia funda.

En la actualidad existen aparatos semiautomáticos para determinar los puntos de fusión (Fisher-Johns, Kofler, Büchi, etc.) en el que el calentamiento es eléctrico (pudiendo regularse su velocidad), y la observación de la muestra a determinar su punto de fusión se hace a través de un sistema óptico que permiten observar con mayor precisión el momento de la fusión.