

Tecnica 4

Il punto di fusione: un indice di purezza

4.1 INTRODUZIONE

Il primo dato che il chimico organico usa per giudicare la purezza di un composto è il punto di fusione. Una piccola quantità di prodotto viene riscaldata **lentamente** in uno speciale apparecchio comprendente un termometro, una resistenza o un bagno riscaldante e di solito una lente d'ingrandimento per osservare il campione. Si annotano due temperature: la prima relativa al momento in cui si nota la prima gocciolina di liquido in seno ai cristalli, la seconda al momento in cui l'intera massa cristallina si è trasformata in un liquido **limpido**. Il punto di fusione registra questo intervallo di temperatura. Si usa dire ad esempio che un prodotto fonde tra 51 e 54°C: la fusione ha luogo in un intervallo di 3 gradi centigradi.

Il punto di fusione di una sostanza **pura** è una proprietà fisica di detta sostanza, che può essere usata per identificarla. Dato che la tensione di vapore di un solido è bassa a confronto di quella di un liquido, il punto di fusione è di solito insensibile alle variazioni di pressione (entro limiti ragionevoli).

4.2 CARATTERISTICHE DEL PUNTO DI FUSIONE

Due sono i criteri di purezza forniti dal punto (o intervallo) di fusione: da un lato, più alto è il punto di fusione, maggiore è la purezza; dall'altro, maggiore è la purezza, più è stretto l'intervallo di fusione. L'aggiunta di quantità crescenti di impurezze a un prodotto puro provoca un abbassamento crescente e proporzionale del punto di fusione; ciò deriva dal fatto che il punto di congelamento di una sostanza si abbassa per aggiunta di una sostanza estranea. Il punto di congelamento (liquido → solido) non è altro che il punto di fusione (solido → liquido) osservato al contrario. In Figura 4-1 è mostrato il comportamento alla fusione di varie miscele di due sostanze A e B: sono visibili le due temperature entro cui è compreso l'intervallo di fusione per le diverse miscele di A e

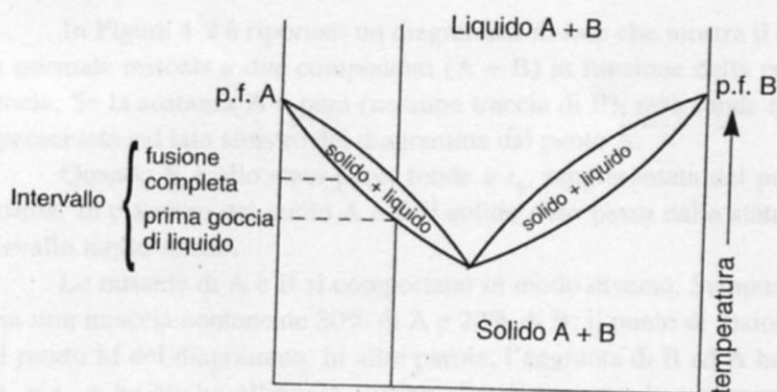


FIGURA 4-1. Curva punto di fusione - composizione

B. Le curve superiori sono relative alle temperature in cui tutto il solido è fuso, le curve inferiori si riferiscono invece alle temperature in cui il solido comincia a fondere.

Partendo da A puro, il punto di fusione si abbassa per aggiunta di quantità crescenti di B. Per un determinato rapporto tra A e B si raggiunge un minimo, dopodiché la temperatura comincia a risalire fino ad arrivare al punto di fusione di B puro.

In genere esiste sempre un punto di intersezione delle due curve decrescenti relative alla miscela A + impurezza B e alla miscela B + impurezza A: per quel determinato rapporto delle due sostanze si ha un minimo del punto di fusione.

Nel diagramma di Figura 4-1 la distanza verticale tra la linea concava e quella convessa rappresenta l'**intervallo di fusione**. Si consideri una miscela di A contenente una quantità relativamente piccola di B: il punto di fusione dovrebbe diminuire e l'intervallo di fusione aumentare. L'esempio riportato mostra che, se l'impurezza è relativamente scarsa (< 15%), l'**intervallo del punto di fusione spesso indica purezza**.

Una sostanza che fonde in uno stretto intervallo dovrebbe essere pura. Tuttavia nel minimo della curva punto di fusione - composizione la miscela forma un **eutettico**, che fonde anch'esso nettamente.

Non tutte le miscele formano un eutettico, e non tutte miscele seguono necessariamente un comportamento come quello descritto; alcune miscele ad esempio formano più di un eutettico. Nonostante questa variabilità, la determinazione del punto di fusione rimane un importante criterio di purezza.

4.3 TEORIA

In Figura 4-2 è riportato un diagramma di fase che mostra il comportamento alla fusione di una normale miscela a due componenti (A + B) in funzione della composizione percentuale della miscela. Se la sostanza A è pura (nessuna traccia di B), essa fonde nettamente alla temperatura t_A , rappresentata sul lato sinistro del diagramma dal punto A.

Quando B è allo stato puro, fonde a t_B , rappresentata dal punto B sul lato destro del diagramma. In ciascuno dei punti A e B il solido puro passa dallo stato solido a quello liquido in un intervallo molto stretto.

Le miscele di A e B si comportano in modo diverso. Sempre riferendosi alla Figura 4-2, si abbia una miscela contenente 80% di A e 20% di B: il punto di fusione della miscela corrisponde a t_M al punto M del diagramma. In altre parole, l'aggiunta di B ad A ha abbassato il punto di fusione da t_A a t_M e ha anche allargato l'intervallo di fusione; la temperatura t_M è il **limite superiore** dell'intervallo di fusione.

L'abbassamento del punto di fusione di A per aggiunta di B dipende dal seguente fenomeno. La sostanza A ha il punto di fusione minore dei due, e comincia a fondere per prima; a questo punto il solido B comincia a sciogliersi nel liquido A e il punto di fusione diminuisce.

Per comprendere quest'ultimo punto, è bene rovesciare il ragionamento e riferirsi al punto di congelamento.

Nel raffreddare un liquido dalle alte temperature, si incontra un punto in cui il liquido comincia a solidificare ("congela"): la temperatura a cui il liquido congela è eguale al suo punto di fusione. Si ricorderà che il punto di congelamento di un liquido viene abbassato per aggiunta di un'impurezza, e altrettanto avverrà per il punto di fusione.