

CUANDO EL PUNTO DE FUSIÓN Y DE SOLIDIFICACIÓN NO ES EL MISMO¹

CLAUDIA MARCELA CRUZ²
DEIN JEIMAN CRUZ²
LEHIDY MARGARET CRUZ²

Casi todos los sólidos tienen un punto de fusión y casi todos los líquidos un punto de solidificación. Estos dos puntos coinciden desde dos perspectivas diferentes: el hielo funde a cero grados centígrados, la temperatura más alta a la que puede ser sólido estable, mientras que el agua se congela a cero grados, la temperatura más baja a la que puede ser líquido estable. Pero las apariencias engañan, esta aparente contradicción se puede explicar a partir de investigaciones con micro agregados.

Los microagregados están constituidos de cuatro o cinco a unos cien o doscientos átomos o moléculas, y presentan la peculiaridad de coexistir como sólidos y líquidos en cierto ámbito de temperaturas y presentar puntos de fusión y

solidificación diferentes. El carácter especial de los microagregados, lleva a explorar los secretos de sus puntos de fusión y solidificación. Los agregados, mayores que las moléculas individuales, son menores que los materiales microscópicos, los cuales pueden considerarse con un número infinito de átomos; es por esta razón por la que exhiben las propiedades típicas de ambos límites. Debido a su tamaño intermedio, los agregados pueden abordarse casi con la precisión de sus átomos o moléculas constituyentes, al mismo tiempo que muestran ciertas características de los materiales microscópicos.

Desde los tiempos del científico inglés John Dalton, al inicio del siglo XIX, cuando la teoría atómica comienza a recibir aceptación general, el estudio del comportamiento de la materia se realiza en dos campos. La investigación que podría llamarse reduccionista, que se centra en las propiedades de átomos y moléculas. Este enfoque condujo en los años treinta, del pasado siglo, a la física nuclear y la física de partículas. Otros investigadores se han ocupado de la ma-

1 Ensayo presentado en el Seminario de Pedagogía y Didáctica. Octubre de 2003.

2 Estudiantes del Departamento de Química de la UPN.

teria macroscópica y ponen el acento en las propiedades de grandes aglomeraciones de átomos y moléculas. Los agregados, sin embargo, tienden un puente que vincula las dos áreas de trabajo. Su exploración tuvo que esperar el desarrollo de técnicas experimentales y teóricas adecuadas, con las que se contó solo a partir de la década de los setenta. A diferencia de las moléculas, caracterizadas por composiciones definidas y, casi siempre por estructuras también definidas, los agregados no están sujetos a esas restricciones. Un agregado de átomos de silicio, por ejemplo, puede contener tres, diez o cien átomos. además, la mayoría de los agregados pueden adoptar múltiples estructuras estables, unas más estables que otras.

Los agregados difieren de los materiales macroscópicos no solo en el número variable de átomos o moléculas que contienen, sino también en el número de ellos que se sitúa en su superficie. En los sistemas microscópicos, solo una pequeña fracción de los átomos se encuentra en su parte superficial. Pero en los agregados esta puede ser muy grande, así por ejemplo, puede decirse que, en un agregado de 55 átomos de argón, 42 átomos se ubican de alguna manera en su superficie.

Se quiere entonces explicar la disparidad de los puntos de fusión y solidificación a partir del concepto de energía libre de los agregados, entendida esta como la energía del sistema, en este caso un conjunto de moléculas, menos el producto de su temperatura por su entropía; el agregado cambia de estado para disminuir su energía libre minimizando su energía y maximizando su entropía o con una combinación de ambos. La materia tiende a tener mínima energía y máxima entropía.

Si se tiene una colección de agregados mantenidos a una temperatura suficientemente baja como para que todos ellos se hallen en estado sólido, a esa temperatura la entropía de cada agregado es pequeña, por lo tanto, la baja energía provoca que la energía libre de cada agregado sea mínima. Si se presenta un ligero aumento de calor, la entropía de cada agregado aumenta, disminuyendo su energía libre.

Aumentando así mas la temperatura, cada agregado va teniendo acceso a la fase líquida, por lo tanto el desorden asociado a un agregado va creciendo enormemente, aquí, la notable ganancia de entropía basta para contrarrestar la energía invertida en alcanzar los niveles del líquido, y así la energía libre de los agregados es mínima en la fase líquida. Es en este punto, bajo estas condiciones, donde se presenta la disparidad entre los puntos de fusión y solidificación. El mínimo de energía libre para los agregados sólidos también persiste; debido pues, a que la energía libre tiene dos mínimos, pueden existir ambos agregados, líquidos y sólidos.

Si se eleva mas la temperatura posterior, el balance energía-entropía se inclina a favor de los agregados líquidos y el mínimo en la energía libre para agregados sólidos se va haciendo cada vez menos pronunciado. A una temperatura suficientemente alta, ese mínimo desaparece, quedando solo el mínimo de la fase líquida, y el balance energía-entropía favorece completamente a los agregados líquidos.

Ahora, solo pueden existir agregados líquidos desde la primera aparición del líquido estable hasta la desaparición del sólido estable, hay pues, un ámbito de temperaturas en el que pue-

den coexistir los agregados líquido y sólido dentro del rango de coexistencia y la relativa abundancia de los agregados líquidos y sólidos depende de la diferencia de energías libres de las dos fases, las cuales varían con la temperatura.

De este modo, la competencia entre energía y entropía conduce a un punto de solidificación definido por debajo del cual solo es estable la sólida, y a un punto de fusión definido, por encima del cual solo lo es la líquida. Entre ellos hay un rango de temperaturas en el cual ambas fases son estables; en otras palabras, los puntos de fusión y de solidificación no son el mismo.

La no coincidencia de ambos puntos constituye una aparente paradoja para nuestra experiencia diaria. Sin embargo, las propiedades especiales que el tamaño intermedio de los agregados conlleva, reconcilian esta contradicción; un sistema pequeño con 10, 100 o incluso 10000 átomos o moléculas difiere mucho de un sistema grande con mil billones de átomos o moléculas. Para un agregado pequeño de unos 10 o

20 átomos se infiere un rango de coexistencia de varios grados. Para un microagregado de un millón de átomos, el rango se estima en menos de una milésima de grado.

Para los materiales microscópicos ordinarios, los límites de ese rango de coexistencia están tan próximos que probablemente no puedan distinguirse. Esta indistinguibilidad, justifica el intercambio de términos, ya sea punto de fusión o punto de solidificación, para el mundo macroscópico.

BIBLIOGRAFÍA

URQUIZA, M. 1969. *Experimentos de fisicoquímica*. Limusa - Wiley. México.

PEÑA, D. 1975. *Química física*. Alambra. Madrid.

HEWITT, P. 1992. *Física conceptual*. Iberoamericana. EE.UU.

IÑIGUEZ, Ma. 1990. Propiedades de los microagregados metálicos. En *Investigación y Ciencia*.