

PRÁCTICA 14

PUNTO EUTÉCTICO

OBJETIVO

Estudio del diagrama de fases sólido-líquido del sistema binario estaño-bismuto. Determinación del punto eutéctico (temperatura de eutexia y composición de la mezcla).

MATERIAL NECESARIO

- ✓ Registrador gráfico con divisor de tensión
- ✓ Pinza de madera
- ✓ Soporte con pinza
- ✓ 8 tubos con mezclas de Sn y Bi (numeración correspondiente a la de los termopares)
- ✓ 8 termopares numerados de cromel-alumel, recubiertos con vaina metálica
- ✓ Mechero Bunsen
- ✓ Una gradilla para tubos

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

Si se enfría una mezcla líquida de dos componentes puros A y B que poseen distinta temperatura de fusión empieza a precipitar sólido a una temperatura determinada que corresponde al punto de solidificación. A esta temperatura coexisten una fase sólida y otra líquida. Para cada mezcla líquida existe una temperatura de solidificación en la que dicha mezcla se encuentra en equilibrio con la fase sólida.

Determinando las temperaturas de solidificación de una serie de mezclas de composición variable y representándolos frente a la composición de la mezcla se obtienen las curvas AE y BE de la figura 1. Los puntos A y B corresponden a los componentes puros. La adición de B a A (A a B) rebaja su punto de solidificación a lo largo de la curva AE (BE).

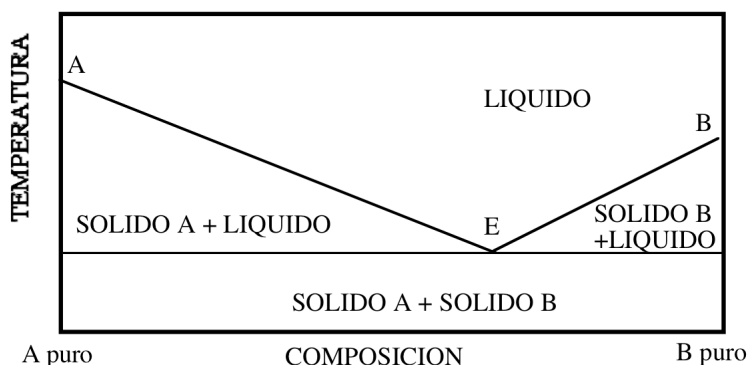


Figura 1. Diagrama de fases de un sistema binario.

Las curvas AE y BE representan las condiciones de temperatura bajo las cuales mezclas líquidas de composiciones diversas de A y B están en equilibrio con A sólido o con B sólido respectivamente. En el punto E ambos sólidos están en equilibrio con la mezcla líquida.

Sólo existe una temperatura, a una presión determinada, en la que la fase líquida puede estar en equilibrio con ambos sólidos. El punto E representa la temperatura más baja a la que congela cualquier mezcla líquida de A y B, y por lo tanto el punto de fusión más bajo de cualquier mezcla de A y B sólidos. A este punto se le denomina punto eutéctico. El sólido en equilibrio con la mezcla líquida corresponderá al componente cuya concentración sea mayor que la que tiene el mismo en el punto eutéctico.

Suponiendo que las fases sólidas son puras (es decir, que Sn y Bi son inmiscibles en fase sólida) las curvas AE y BE del diagrama de fases vienen dadas por las ecuaciones teóricas

$$T_{eq} = \frac{T_{fA}}{1 - \frac{RT_{fA} \ln(1 - x_B^L)}{L_{fA}}}, \quad T_{eq} = \frac{T_{fB}}{1 - \frac{RT_{fB} \ln(1 - x_B^L)}{L_{fB}}}, \quad (1)$$

donde T_{fA} y T_{fB} son las temperaturas de fusión de las sustancias puras y L_{fA} y L_{fB} sus correspondientes calores latentes molares de fusión.

Antes de comenzar las medidas, debes representar las ecuaciones anteriores en un diagrama $T - x_B^L$. Para ello se puede emplear el programa *Kaleida Graph* (u otro similar). En la columna 0 generarás automáticamente una serie de puntos entre 0.02 y 0.98 con espaciado 0.02, e introducirás las siguientes fórmulas

$$c1 = (271.4 + 273.15) / (1 - 8.314 * (271.4 + 273.15) / 11145 * \ln(1 - c0))$$

$$c2 = (231.93 + 273.15) / (1 - 8.314 * (231.93 + 273.15) / 9600 * \ln(c0))$$

Representarás las gráficas de las columnas 1 y 2, simultáneamente, frente a la columna 0 y ajustarás posteriormente el rango del eje vertical para que varíe desde el punto donde se cortan las dos curvas hasta el valor más alto. Pondrás líneas de cuadrícula relativamente finas e imprimirás de modo que la gráfica ocupe casi toda la hoja de papel. Este diagrama de fases teórico te servirá para representar sobre él las medidas experimentales.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se registrarán las curvas de enfriamiento de distintas mezclas de estaño y bismuto, de composición conocida que se proporcionan ya preparadas. La variación de temperatura durante el proceso de enfriamiento se obtiene de forma continua mediante un registrador gráfico previamente calibrado (diferencia de potencial, en mV, en ordenadas y el tiempo en abscisas). Los valores de la temperatura se leen directamente sobre las divisiones del papel milimetrado, teniendo en cuenta que 2 cm equivalen a 1 mV. Con ayuda de la tabla de conversión que se adjunta al final, se pasan las diferencias de potencial a °C. Esta tabla está confeccionada para una temperatura de las uniones de referencia (Cr-Cu y Al-Cu) de 0 °C. Como en nuestro caso la temperatura de referencia es la ambiente, una vez hecha la conversión de mV a °C habrá que sumar al valor obtenido el de la temperatura ambiente.

Nota: En ningún caso se debe empezar a trabajar con el registrador hasta que el Profesor de Prácticas haya explicado su funcionamiento.

Se dispone de ocho tubos numerados cuya proporción de estaño se muestra en la tabla siguiente.

Tabla 1. Proporción de estaño en los tubos.

Nº tubo	1	2	3	4	5	6	7	8
x_{Sn}	0.00	0.20	0.35	0.50	0.57	0.65	0.80	1.00

Para cada una de estas mezclas se opera como sigue:

- ▲ Cada uno de los tubos i ($i=1...8$) se coloca en la pinza soporte introduciendo dentro de él la sonda del termopar i (si no lo estuviese ya).
- ▲ Con el mechero se calienta el extremo inferior del tubo hasta conseguir que la mezcla de su interior funda totalmente. No se deben sobrepasar 12 mV (unos 300 °C), porque se superaría el fondo de escala del registrador y podría romperse.
- ▲ A continuación se deja enfriar y se registra la curva de enfriamiento del tubo. Las curvas de enfriamiento no es necesario realizarlas hasta 0 mV. Con alcanzar 4 mV ya se dispone de toda la información necesaria para la obtención del diagrama de fases.
- ▲ Una vez solidificada la muestra, colocaremos el tubo en la gradilla sin extraer el termopar.

Estas operaciones se repetirán sucesivamente hasta acabar todas las muestras.

Las sustancias puras (tubos 1 y 8) presentan gráficas en las que sólo se observa un tramo horizontal, que corresponde a su punto de fusión, no existiendo por tanto el equilibrio del punto eutéctico (figura 2 (c)).

Del resto de las curvas de enfriamiento se obtienen dos puntos (N' y E') que corresponden a los cambios discontinuos de pendiente que presenta. La curva M'N'E' de la figura 2 (b) corresponde a la MNE de la figura 2 (a).

La temperatura correspondiente al punto N (donde se observa la primera discontinuidad en la pendiente de la gráfica de enfriamiento, N') marca el inicio de la formación de la fase sólida de uno de los componentes. Al llegar a E (E' en la gráfica de enfriamiento) comienza a formarse la fase sólida del otro componente. En el tramo horizontal van creciendo los tamaños de las dos fases sólidas y desapareciendo la mezcla líquida. Las temperaturas T_N y T_E correspondientes a estos puntos se llevan al diagrama de fases (T en ordenadas y % A en abscisas), proporcionando dos puntos del mismo.

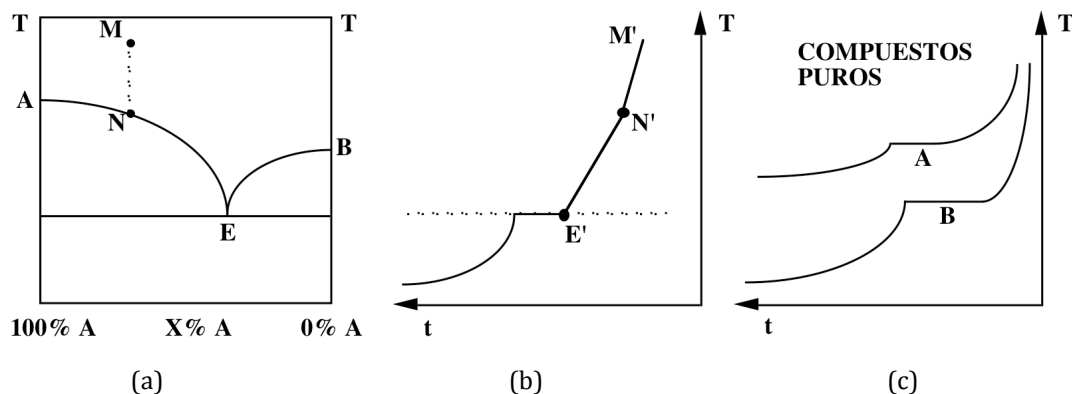


Figura 2.- Ejemplos de gráficas de enfriamiento.

Observaciones

- ▲ Antes de empezar a trabajar con el registrador gráfico debe calibrarse. El calibrado lo realizará el profesor de prácticas y, una vez hecho, no deberán tocarse los mandos de cero y fondo de escala del registrador ni el potenciómetro, ya que de no ser así las medidas tomadas antes y después de la manipulación no serían comparables.
- ▲ No usad una llama de gran potencia calorífica.
- ▲ No olvidad que los termopares deben introducirse sólo en el tubo de ensayo del mismo número.
- ▲ La plumilla del registrador debe estar levantada durante el proceso de calentamiento; ésta sólo se apoya sobre el papel en los procesos de enfriamiento.
- ▲ El papel del registrador sólo debe avanzar en el proceso de enfriamiento.
- ▲ Al calentar las muestras para fundirlas, el tubo de ensayo debe permanecer inclinado unos 45°. Si embargo, en el enfriamiento pondremos el tubo de ensayo en posición vertical: de este modo la sonda del termopar queda totalmente rodeada por la muestra.

Precauciones

- i) No coged los tubos de ensayo con las manos. Usad siempre las pinzas de madera.
- ii) No permanezcáis (cara, manos, etc.) muy cerca del tubo de ensayo que se está calentando.
- iii) Aseguraos de que siempre dejáis cerrada la llave de paso del gas mientras el mechero está apagado.

PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

- (a) Curvas de enfriamiento tal como se obtienen con el registrador, señalando claramente los puntos de cambio de pendiente y el valor de la temperatura (su equivalente en mV) que corresponde a los mismos.
- (b) Diagrama de fases (en papel milimetrado) que representa la temperatura (en °C) en función de la composición (en fracción molar de Sn), indicando con claridad el valor de las coordenadas del punto eutéctico.

Tabla 2. Calibrado del termopar cromel-alumel (soldadura de referencia a 0 °C).

°C	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	mV									
(+)0	0.00	0.04	0.08	0.12	0.16	0.20	0.24	0.28	0.32	0.36
10	0.40	0.44	0.48	0.52	0.56	0.60	0.64	0.68	0.72	0.76
20	0.80	0.84	0.88	0.92	0.96	1.00	1.04	1.08	1.12	1.16
30	1.20	1.24	1.28	1.32	1.36	1.40	1.44	1.49	1.53	1.57
40	1.61	1.65	1.69	1.73	1.77	1.81	1.85	1.90	1.94	1.98
50	2.02	2.06	2.10	2.14	2.18	2.23	2.27	2.31	2.35	2.39
60	2.43	2.47	2.51	2.56	2.60	2.64	2.68	2.72	2.76	2.80
70	2.85	2.89	2.93	2.97	3.01	3.05	3.10	3.14	3.18	3.22
80	3.26	3.30	3.35	3.39	3.43	3.47	3.51	3.56	3.60	3.63
90	3.68	3.72	3.76	3.81	3.85	3.89	3.93	3.97	4.01	4.06
100	4.10	4.14	4.18	4.22	4.26	4.31	4.35	4.39	4.43	4.47
110	4.51	4.55	4.60	4.64	4.68	4.72	4.76	4.80	4.84	4.88
120	4.92	4.96	5.01	5.05	5.09	5.13	5.17	5.21	5.25	5.29
130	5.33	5.37	5.41	5.45	5.49	5.53	5.57	5.61	5.65	5.69
140	5.73	5.77	5.81	5.85	5.89	5.93	5.97	6.01	6.05	6.09
150	6.13	6.17	6.21	6.25	6.29	6.33	6.37	6.41	6.45	6.49
160	6.53	6.57	6.61	6.65	6.69	6.73	6.77	6.81	6.85	6.89
170	6.93	6.97	7.01	7.05	7.09	7.13	7.17	7.21	7.25	7.29
180	7.33	7.37	7.41	7.45	7.49	7.53	7.57	7.61	7.65	7.69
190	7.73	7.77	7.81	7.85	7.89	7.93	7.97	8.01	8.05	8.09
200	8.13	8.17	8.21	8.25	8.29	8.33	8.37	8.41	8.46	8.50
210	8.54	8.58	8.62	8.66	8.70	8.74	8.78	8.82	8.86	8.90
220	8.94	8.98	9.02	9.06	9.10	9.14	9.18	9.22	9.26	9.30
230	9.34	9.38	9.42	9.46	9.50	9.54	9.59	9.63	9.67	9.71
240	9.75	9.79	9.83	9.87	9.91	9.95	9.99	10.03	10.07	10.11
250	10.16	10.20	10.24	10.28	10.32	10.36	10.40	10.44	10.48	10.52
260	10.57	10.61	10.65	10.69	10.73	10.77	10.81	10.85	10.89	10.93
270	10.98	11.02	11.06	11.10	11.14	11.18	11.22	11.26	11.30	11.34
280	11.39	11.43	11.47	11.51	11.55	11.59	11.63	11.67	11.72	11.76
290	11.80	11.84	11.88	11.92	11.96	12.01	12.05	12.09	12.13	12.17
300	12.21	12.25	12.29	12.34	12.38	12.42	12.46	12.50		