

PRÀCTICA 14

PUNT EUTÈCTIC

OBJECTIUS

Estudi del diagrama de fases sòlid-líquid del sistema binari estany-bismut. Determinació del punt eutèctic (temperatura d'eutèxia i composició de la mescla).

MATERIAL NECESSARI

- ✓ Registrador gràfic amd divisor de tensió
- ✓ Pinça de fusta
- ✓ Suport amb pinça
- ✓ 8 termoparells numerats de cromel-alumel, recoberts de beina metàl·lica
- ✓ 8 tubs de pyrex (numeració corresponent a la dels termoparells) amb mescles de Bi i Sn
- ✓ Encenedor Bunsen
- ✓ Gradeta per a tubs

INTRODUCCIÓ TEÒRICA

Si es refreda una mescla líquida de dos components purs A i B que posseeixen diferent temperatura de fusió, comença a precipitar sòlid a una temperatura determinada que correspon al punt de solidificació. A esta temperatura coexisteixen una fase sòlida i una altra de líquida. Per a cada mescla líquida hi ha una temperatura de solidificació en la qual la dita mescla es troba en equilibri amb la fase sòlida.

Determinant les temperatures de solidificació d'una sèrie de mescles de composició variable i representant-les enfront de la composició de la mescla, s'obtenen les corbes AE i BE de la Fig. 1. Els punts A i B corresponen als components purs. L'addició de B a A (A a B) rebaixa el punt de solidificació al llarg de la corba AE (BE).

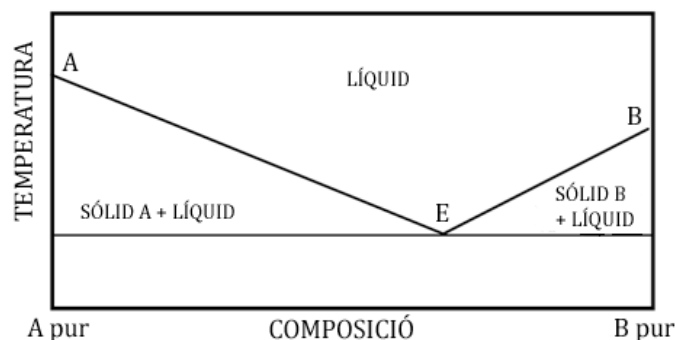


Figura 1. Diagrama de fases d'un sistema binari.

Les corbes AE i BE representen les condicions de temperatura sota les quals mescles líquides de composicions diverses de A i B es troben en equilibri amb A sòlid o amb B sòlid, respectivament. En el punt E, tots dos sòlids es troben en equilibri amb la mescla líquida.

Només hi ha una temperatura, a una pressió determinada, en la qual la fase líquida pot estar en equilibri amb tots dos sòlids. El punt E representa la temperatura més baixa a què es congela qualsevol mescla líquida de A i B i, per tant, el punt de fusió més baix de qualsevol mescla de A i B sòlids. Este punt s'anomena punt eutèctic. El sòlid en equilibri amb la mescla líquida correspondrà al component que tinga una concentració major que la que té este en el punt eutèctic.

Mitjançant un diagrama de fases com el de la Fig. 1 és possible predir el comportament de qualsevol sistema binari en variar-ne la temperatura. Suposant que les fases sòlides són pures (es a dir, que Sn i Bi son immiscibles en fase sòlida) les corbes AE i BE del diagrama de fases venen donades per les equacions teòriques

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

on T_{fA} i T_{fB} són les temperatures de fusió de les substàncies pures, amb L_{fA} i L_{fB} les seues corresponents calors latents molars de fusió.

Abans de començar les mesures, has de representar les equacions anteriors en un diagrama $T-x_B^L$. Pots fer ús del programa *Kaleida Graph* (u altre similar). En la columna 0 generaràs automàticament una sèrie de punts entre 0.02 i 0.98, amb un espaiat de 0.02, i introduiràs les següents expressions:

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

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

Representaràs les gràfiques de les columnes 1 i 2, simultàniament, front a la columna 0 i ajustaràs posteriorment la variació de l'eix vertical des del punt on es tallen les dos corbes fins el valor més alt. Utilitza línies de quadrícula fines i imprimeix de manera que la gràfica ocupe quasi tota la fulla de paper. Este diagrama de fases teòric et servirà per representar les mesures experimentals.

PROCEDIMENT EXPERIMENTAL

Es registraran les corbes de refredament de distintes mescles de composició coneguda que es proporcionen ja preparades. La variació de temperatura durant el procés de refredament, l'obtenim d'una forma continua per mitjà d'un registrador gràfic prèviament calibrat (diferència de potencial, en mV, a les ordenades i el temps a les abscisses). Els valors de la temperatura es llegeixen directament sobre les divisions del paper mil·limetrat, tenint en compte que 2 cm equivalen a 1 mV i, amb l'ajuda de la taula de conversió, que s'adjunta, es passen a °C. Esta taula s'ha fet per a una temperatura de les unions de referència (Cr-Cu i Al-Cu) de 0°C. Com que, en el nostre cas, la temperatura de referència és la de l'ambient, una vegada feta la conversió de mV a °C caldrà *sumar al valor obtingut el de la temperatura ambient*.

Nota: No comenceu a treballar amb el registrador fins que el professor de pràctiques haja explicat el seu funcionament.

Es disposa de 8 tubs numerats, la proporció d'estany dels quals es mostra a la taula següent:

Taula 1. Proporció d'estany en els tubs.

Nº tub	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

Per a cada una d'estes mescles s'opera com segueix:

- Cada tub i ($i = 1 \dots 8$) es col·loca en la pinça suport introduint dins d'ell la sonda del termoparell i (si no ho estiguera ja).
- Amb el Bunsen es calfa l'extrem inferior del tub fins a aconseguir que la mescla estiga totalment líquida. No s'han de sobrepassar els 12 mV (uns 300 °C), perquè es superaria el fons d'escala del registrador i podria trencar-se.
- A continuació es deixa refredar i es registra la corba de refredament del tub i . Les corbes de refredament no cal realitzar-les fins als 0 mV. D'aconseguir els 4 mV ja es disposa de tota la informació necessària per a l'obtenció del diagrama de fases.
- Una vegada solidificada la mostra, la col·locarem en la gradeta buida, sense extraure el termopar.

Estes operacions es repetiran successivament fins a acabar totes les mostres.

Les substàncies pures (tubs 1 i 8) donen gràfiques en les quals només s'observa un tram horitzontal, que correspon al seu punt de fusió; no hi ha per tant l'equilibri del punt eutèctic (Fig. 2c).

De la resta de corbes de refredament s'obtenen dos punts (T_N i T_E) que corresponen als canvis discontinus de pendent. La corba M'N'E' de la Fig. 2b correspon a la MNE de la Fig. 2a.

La temperatura corresponent al punt N (on s'observa la primera discontinuïtat en el pendent de la gràfica de refredament, N') marca l'inici de la formació de la fase sòlida d'un dels components. En arribar a E (E' a la gràfica de refredament), comença a formar-se la fase sòlida de l'altre component. Al tram horitzontal van creixent les dimensions de les dues fases sòlides i va desapareixent la mescla líquida. Les temperatures T_N i T_E corresponents a aquests punts es porten al diagrama de fases (T a les ordenades i composició de A en % a les abscisses), cosa que proporciona dos punts del mateix.

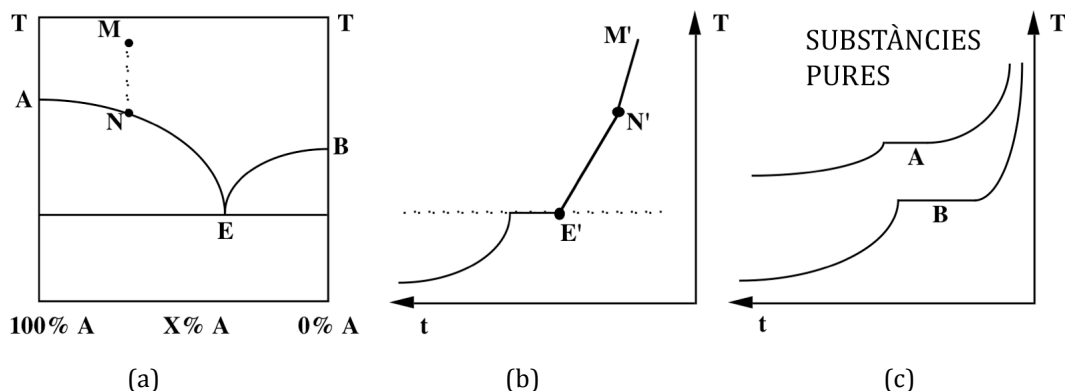


Figura 2. Exemples de gràfiques de refredament.

Observacions

- ✓ Abans de començar a treballar amb el registrador gràfic, cal calibrar-lo. El calibratge l'ha de fer el professor de pràctiques; una vegada fet, no s'han de tocar els comandaments de zero i fons de l'escala del registrador ni el potenciòmetre, ja que si no es així les mesures preses abans i després de la manipulació no serien comparables.
- ✓ No useu una flama de gran potència calorífica.
- ✓ No oblideu que els termoparells s'han d'introduir únicament en el tub d'assaig del mateix número.
- ✓ El plomí del registrador ha d'estar alçat durant el procés d'escalfament; este plomí només recolza sobre el paper en els processos de refredament.
- ✓ El paper del registrador només ha d'avançar en el procés de refredament.
- ✓ Quan s'escalfen les mostres per fondre-les, el tub d'assaig cal que estiga inclinat uns 45°. Això no obstant, en el refredament posarem el tub d'assaig en posició vertical: d'esta manera la sonda del termoparell queda totalment envoltada per la mostra.

Precaucions

- ✓ No agafeu els tubs d'assaig amb la mà. Feu servir sempre les pinces de fusta.
- ✓ No us poseu (cara, mans, etc.) molt a prop del tub d'assaig quan s'escalfa.
- ✓ Assegureu-vos que, mentre l'encenedor és apagat, la clau de pas del gas és tancada.

PRESENTACIÓ DE RESULTATS

- (a) Corbes de refredament tal com s'obtenen amb el registrador, assenyalant clarament els punts de canvi de pendent i el valor de temperatura (el seu equivalent en mV) que corresponen als mateixos.
- (b) Diagrama de fases (en paper mil·limetrat) que representa la temperatura (°C) en funció de la composició (fracció molar de Sn), indicant amb claredat el valor de les coordenades del punt eutèctic.

Taula 2. Calibrat del termoparell cromel-alumel (soldadura de referència 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		