

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 PYREX con mezclas de Sn y Bi (numeración correspondiente a la de los termopares)
- 8 termopares numerados de cromel - alumel, recubiertos con vaina metálica
- Baño de arena
- Mechero Bunsen
- Dos gradillas 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 fig. 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).

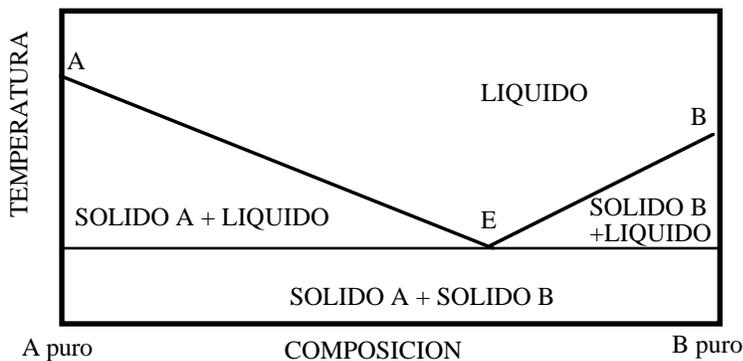


Figura 1. Diagrama de fases de un sistema binario

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.

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

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

$$T_{eq} = T_{fA} \left/ \left[1 - \frac{RT_{fA} \ln(1 - x_B^L)}{L_{fA}} \right] \right. \quad (1)$$

$$T_{eq} = T_{fB} \left/ \left(1 - \frac{RT_{fB} \ln x_B^L}{L_{fB}} \right) \right. \quad (2)$$

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 digrama $T-x_B^L$. Para ello emplearás el programa Kaleida Graph. 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, y con ayuda de la tabla de conversión que se adjunta, se pasan 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 el tabla siguiente.

Nº tubo	1	2	3	4	5	6	7	12
x_{Sn}	0.00	0.20	0.35	0.50	0.57	0.65	0.80	100

Se retirará el tubo 1, que contiene Bi puro, se coloca en la pinza soporte introduciendo dentro de él la sonda del termopar 1.

Para cada una de estas mezclas se opera como sigue:

- Se enciende el baño de arena (de hecho, conviene hacerlo nada más llegar al laboratorio).
- El tubo 1, que contiene Bi puro, se coloca en la pinza soporte introduciendo dentro de él la sonda del termopar 1 (si no lo estuviese ya).
- La gradilla metálica con el resto de tubos se colocan en el baño de arena introduciéndola con cuidado hasta que toque el fondo del recipiente metálico que contiene la arena. La otra gradilla permanecerá siempre en el exterior del baño de arena.
- Con el mechero se calienta el extremo inferior del tubo 1 hasta conseguir que el bismuto funda totalmente. No se deben sobrepasar los 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 1. Las curvas de enfriamiento no es necesario realizarlas hasta los 0 mV. Con alcanzar los 4 mV ya se dispone de toda la información necesaria para la obtención del diagrama de fases.
- Una vez solidificada la muestra, la colocaremos en la gradilla vacía, sin extraer el termopar.
- Se extrae un tubo que tenga la muestra fundida (los que antes se funden son los tubos 3 a 6) y lo colocamos en la pinza soporte. Se introduce en su interior el termopar de su misma numeración (si no lo estuviese ya) y se conecta el termopar al registrador para obtener la curva de enfriamiento. Una vez solidificada la muestra, la colocaremos en la gradilla exterior, sin extraer el termopar.

Estas operaciones se repetirán sucesivamente hasta acabar todas las muestras.

Las sustancias puras (tubos 1 y 8) dan 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 (gráfica 3 de la Figura 2).

Del resto de las curvas de enfriamiento se obtienen dos puntos (T_N y T_E) que corresponden a los cambios discontinuos de pendiente que presenta. La curva M'N'E' de la gráfica n°2 corresponde a la MNE de la gráfica n°1 (Figura 2).

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 ya dos puntos del mismo.

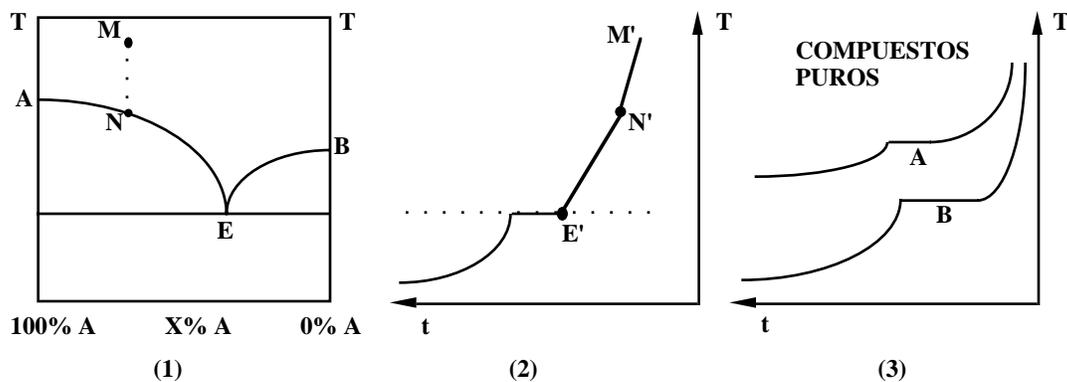


Figura 2.- Ejemplos de gráficas de enfriamiento.

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

- 1) **No coged** los tubos de ensayo con las manos. Usad siempre las pinzas de madera.
- 2) **No permanezcáis** (cara, manos, etc.) muy cerca del tubo de ensayo que se está calentando.
- 3) 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 temperatura (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 de calibrado para termopares de 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		

PUNTO EUTÉCTICO

OBJETIVO:

- Estudiar el diagrama de fases sólido-líquido en mezclas de estaño-bismuto mediante sondas de termopar y un registrador. Determinación del punto eutéctico.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

Se emplean 8 tubos de acero con distintas concentraciones de bismuto y estaño. El primer tubo contiene Bi puro, mientras que el tubo 8 es solo estaño. Las proporciones son las siguientes.

- Tabla 1 - composición de cada tubo.

Tubo	1	2	3	4	5	6	7	8
$X_{\text{Bi}} (\%)$	0,00	0,20	0,35	0,50	0,57	0,65	0,80	1,00

→ Aiguamos error en X_{Bi} de 0,01.

$$X_{\text{Sn}} = 1,00 - X_{\text{Bi}}$$

Suponemos despreciable la posible contaminación por agentes externos.

En cada tubo se coloca una sonda de termopar que no interacciona para no variar las concentraciones. la soldadura de referencia está a temperatura ambiente

Δ temperatura ambiente, la mezcla es sólida.

Cada tubo se coloca en un soporte con pinzas y se calienta con un mechero Bunsen hasta que la mezcla es líquida.

Posteriormente se deja enfriar y se registra ~~medir~~ la curva de enfriamiento encendiendo el registrador, que dibuja la temperatura frente al tiempo. (omniscrite)

Se ~~registra~~ la temperatura max se obtiene midiendo la distancia sobre el papel milimetrado (que representa una escala de mV) e interpolando ~~por~~ una tabla adjunta ^(*) los tubos son metálicos y no de cristal para evitar que se agrieten, ya que al cambiar de fase aumenta el volumen.

(*) A dicho valor se le suma el de la temperatura ambiente.

MEDIDAS REALIZADAS:

La temperatura ambiente, que suponemos constante a lo largo de la práctica, es:

$$T_{amb} = 20,0 \pm 0,5^\circ\text{C} \text{ humidades?}$$

En la medida del tubo 1 no obtuvimos la curva esperada, debido a que la muestra estaba contaminada. Por ello, utilizamos un tubo nuevo de cristal.

En las gráficas registradas se observa que en las sustancias puras se ~~observa~~ una discontinuidad debidas al cambio de fase tras un subenfriamiento por debajo del punto de fusión. En los tubos con ~~dos~~ composiciones distintas se aprecian dos cambios bruscos en la pendiente que representan los cambios de líquido a sólido-liquido y a sólido-ambos componentes. Para proporciones cercanas a la eutéctica, estos puntos no se aprecian tan claramente y para aquel con la proporción exacta, los dos puntos colapsan en uno ~~de~~ coexisten durante el cambio de fase los dos elementos en fase líquida y sólida. Además, la duración del cambio de fase es más larga (línea horizontal: la E es constante (calor latente)).

Tabla 2 - Temperaturas de cambio de fase en el registrador

Para cada tubo se obtiene:

Tubo	h_1 (cm)	h_2 (cm)	V_1 (ml)	V_2 (ml)	T_1 ($^\circ\text{C}$)	T_2 ($^\circ\text{C}$)
1	$4,9 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,1$	$2,45 \pm 0,05$	$2,45 \pm 0,05$	$60,05 \pm 0,13$	$60,05 \pm 0,13$
2	$9,5 \pm 0,1$	$15,65 \pm 0,05$	$4,75 \pm 0,05$	$7,83 \pm 0,03$	$110,58 \pm 0,12$	$190,25 \pm 0,07$
3	$12,4 \pm 0,1$	$15,7 \pm 0,1$	$6,20 \pm 0,05$	$7,85 \pm 0,05$	$150,48 \pm 0,12$	$190,30 \pm 0,12$
4	$13,6 \pm 0,1$	$15,7 \pm 0,1$	$6,80 \pm 0,05$	$7,85 \pm 0,05$	$160,68 \pm 0,12$	$190,30 \pm 0,12$
5	$15,8 \pm 0,1$	$15,85 \pm 0,05$	$7,95 \pm 0,05$	$7,93 \pm 0,03$	$190,55 \pm 0,12$	$190,50 \pm 0,12$
6	$14,7 \pm 0,1$	$15,85 \pm 0,05$	$7,35 \pm 0,05$	$7,93 \pm 0,03$	$180,05 \pm 0,12$	$190,50 \pm 0,12$
7	$11,9 \pm 0,1$	$15,9 \pm 0,1$	$5,95 \pm 0,05$	$7,95 \pm 0,03$	$140,55 \pm 0,12$	$190,15 \pm 0,07$
8	$8,05 \pm 0,05$	$8,05 \pm 0,05$	$4,05 \pm 0,03$	$4,05 \pm 0,03$	$90,85 \pm 0,10$	$90,25 \pm 0,10$

h_1 y h_2 corresponden a los puntos 1 y 2 de inflexión, respectivamente.

V_1 y V_2 se obtienen teniendo en cuenta que esta escala utilizada, 1cm equivale a 1mV . T_1 y T_2 se obtienen mediante interpolación en tablas. A este valor hay que sumarle el de la temperatura ambiente y expresarlo en Kelvin para representarlo.

PROCES
INCONECTOS!

Debido a un error cometido por mi compañero nos hemos visto obligados a repetir la tabla 2.

Tabla 2 = Temperaturas de cambio de fase en el registrador. Para cada tubo se obtiene:

Tubo	h_1 (cm)	h_2 (cm)	V_1 (mV)	V_2 (mV)	t_1 ($^{\circ}$ C)	t_2 ($^{\circ}$ C)
1	$20'1 \pm 0'1$	$20'1 \pm 0'1$	$40'05 \pm 0'05$	$40'05 \pm 0'05$	$247'5 \pm 1'2$	$247'5 \pm 1'2$
2	$15'5 \pm 0'1$	$9'35 \pm 0'05$	$7'75 \pm 0'05$	$4'68 \pm 0'03$	$190'5 \pm 1'3$	$114'0 \pm 0'8$
3	$12'6 \pm 0'1$	$9'3 \pm 0'1$	$6'30 \pm 0'05$	$4'65 \pm 0'05$	$154'3 \pm 1'3$	$113'3 \pm 1'3$
4	$11'4 \pm 0'1$	$9'3 \pm 0'1$	$5'70 \pm 0'05$	$4'65 \pm 0'05$	$139'3 \pm 1'3$	$113'3 \pm 1'3$
5	$9'1 \pm 0'1$	$9'15 \pm 0'05$	$4'55 \pm 0'05$	$4'58 \pm 0'03$	$111'0 \pm 1'3$	$111'6 \pm 0'8$
6	$10'3 \pm 0'1$	$9'15 \pm 0'05$	$5'15 \pm 0'05$	$4'58 \pm 0'03$	$125'0 \pm 1'3$	$111'6 \pm 0'8$
7	$13'4 \pm 0'1$	$9'1 \pm 0'1$	$6'55 \pm 0'05$	$4'55 \pm 0'05$	$160'5 \pm 1'3$	$111'0 \pm 1'3$
8	$16'95 \pm 0'05$	$16'95 \pm 0'05$	$8'48 \pm 0'03$	$8'48 \pm 0'03$	$208'5 \pm 1'3$	$208'5 \pm 1'3$

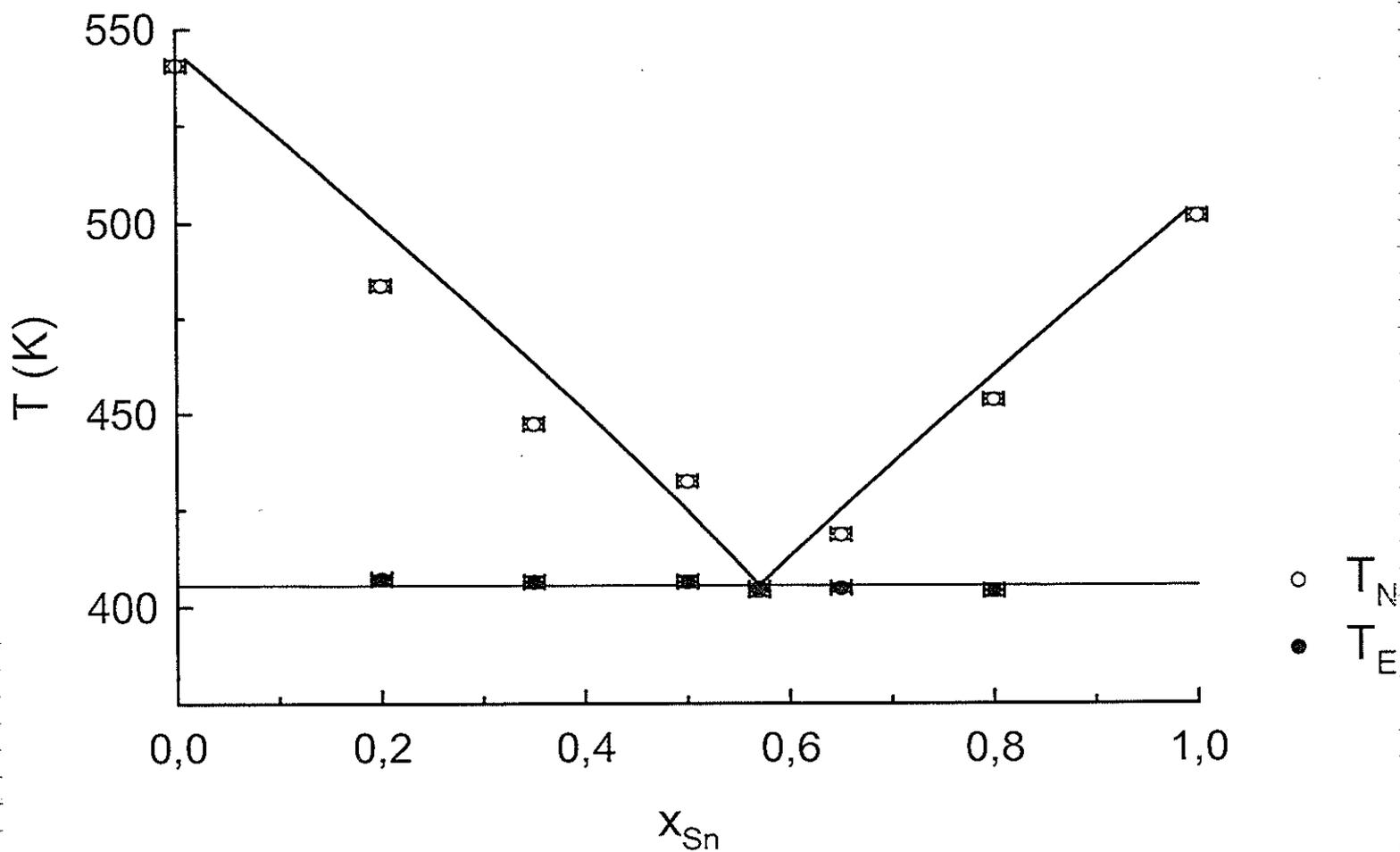
RESULTADOS

Tabla 3 = Temperaturas absolutas según la composición

Proporción estaño	T_1 (K)	T_2 (K)
0	$540'7 \pm 1'3$	—
0'2	$483'7 \pm 1'3$	$407'2 \pm 0'9$
0'35	$447'4 \pm 1'3$	$406'4 \pm 1'3$
0'5	$432'4 \pm 1'3$	$406'4 \pm 1'3$
0'57	$404'2 \pm 1'4$	$404'8 \pm 0'9$
0'65	$418'7 \pm 1'3$	$404'8 \pm 0'9$
0'8	$453'7 \pm 1'3$	$404'2 \pm 1'4$
1	$501'7 \pm 1'3$	—

La proporción de estaño que se indica es sobre el total. Naturalmente el resto de la muestra es proporción de bismuto.

T_1 hace referencia en el momento en que toda la muestra se vuelve líquida.



Grafica 1 - Diagrama de fases de un sistema binario

CONCLUSIONES

Para el estudio del diagrama de fases sólido-líquido de un sistema binario hemos empleado como elementos el estaño y el bismuto. Así pues, hemos dispuesto de ocho tubos con diferentes ~~composiciones~~ proporciones de estos dos elementos. La práctica ha consistido en calentarlos hasta que se fundieran totalmente (esto sucedía a unas 300°C) y estudiar su posterior enfriamiento. En todo momento hemos podido saber la temperatura a la que se encontraba la muestra gracias a un termopar (en realidad hemos utilizado un termopar ~~en~~ diferente en cada tubo) de cromo-alumel, recubierto con vaina metálica.

Técnicamente ~~es significativo~~ si hay un sistema binario en la muestra, en primer lugar debe solidificarse el componente que este en mayor proporción hasta que llegue un punto (punto eutéctico) en el cual ambos materiales solidifiquen a la vez. Esto debe ocurrir a una determinada temperatura denominada temperatura de eutexia.

En la tabla 2 se muestran, según cada tubo (recuérdese que las composiciones de cada tubo vienen dadas en la tabla 1), las temperaturas (en °C) en las que se producen los cambios de fase de este modo, T_1 hace referencia al cambio de fase del componente que se encuentre en mayor proporción y T_2 , al punto eutéctico.

Hemos logrado saber cuáles eran realmente los puntos de ~~reflexión~~ ^{cambio de estado} porque la variación de temperatura durante el proceso de enfriamiento se obtiene de forma continua mediante un registrador gráfico ~~pre~~ previamente calibrado conectado al termopar. Así pues, los puntos de reflexión observados en las gráficas corresponden unívocamente a los cambios de fase, de líquido a sólido.

En las tubos con un único elemento hemos observado un solo ~~reflexión~~ punto de inflexión, mientras que en el otro hemos obtenido dos.

En la tabla 3 se muestra las temperaturas de los cambios de fase en relación a la proporción de estaño en la muestra. Esto lo hemos representado en la gráfica 1, donde también se incluye el diagrama teórico de fases de un sistema binario. Se observa como el punto de fusión de los elementos es mayor al punto eutéctico. Asimismo, conforme disminuimos la concentración de un elemento respecto a otro hasta llegar a las concentraciones de eutectia se produce una disminución en la temperatura de fusión del elemento dominante.

Observamos también en la gráfica 1 como la temperatura de eutectia ^(T_E) es siempre constante mientras que la otra ^(T_D) es la que va cambiando.

Las temperaturas de eutectia teórica y experimental son las siguientes:

teórica	$T_E = 405,52 \text{ K}$
experimental	$T_E = 405,6 \pm 0,8 \text{ K}$

Hay que destacar que ambas cifras coinciden, por lo que la práctica lo hemos debido efectuar correctamente a pesar de las dificultades de medida como el determinar el punto de inflexión en la gráfica o el que la temperatura del laboratorio no haya sido siempre constante. → ¿cuánto ha variado?

Por último comentar que la existencia de la temperatura de eutectia implica que ambos líquidos se mezclan entre sí a proporciones fijas formando un compuesto con nuevas propiedades.

3 ↓