

*D*eterminación del diagrama de fase sólido-líquido *para una mezcla eutéctica.*

Objetivo

En este experimento se pretende obtener las curvas de enfriamiento de un sistema binario sólido-líquido y construir su diagrama de fases. Como consecuencia de la determinación del diagrama de fases se determinará la composición eutéctica del sistema y la entalpía de fusión de cada componente.

Introducción teórica.

Un eutéctico es un punto invariante (temperatura) es el sistema en el cual la fase reacciona, una remoción del calor provoca una desaparición de la fase líquida sin cambio de temperatura. La composición eutéctica es aquella combinación de componentes de un sistema mínimo que tiene el más bajo punto de fusión que cualquier otra relación de componentes y está en la intersección de dos curvas de solubilidad en un sistema binario y de tres superficies de solubilidad en un sistema ternario.

En general se dice que un sistema binario presenta una reacción eutéctica, cuando un líquido de composición constante da lugar a dos sólidos de composiciones definidas.

La Regla de Fases de Gibbs establece que:

$$F = C - P + 2 \quad (1)$$

En 1875 J. Willard Gibbs relacionó tres variables: fases (P), componente, (C) y grados de libertad ó varianza, (F) para sistemas multi-componentes en equilibrio. El número de grados de libertad se determina por la ecuación (1) si y solo si el equilibrio entre las fases no está influenciado por gravedad, fuerzas eléctricas ó magnéticas y solo se afecta por la temperatura, presión y concentración. El número dos en la ecuación (1) corresponde a las variables de temperatura, T y presión, P.

Cada una de las variables en la ecuación (1) se define a continuación:

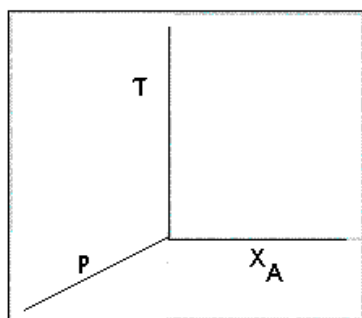
a) **Fase** - (P)- es una parte uniforme de un sistema en términos de composición química y propiedades físicas. Está separada de otras partes homogéneas del sistema por medio de superficies límites. Se representa por la letra "P" donde se indica el número de fases diferentes en un sistema.

b) **Componente** -(C) - Se refiere al número de constituyentes químicamente diferentes que son necesarios para describir la composición de cada fase. Su concentración puede variar en forma independiente. Es importante notar que si los constituyentes no reaccionan entre sí el número de sustancias en el sistema será igual al número de componentes. Sin embargo, si estos reaccionan entre sí, el número de componentes será menor que el número de sustancias.

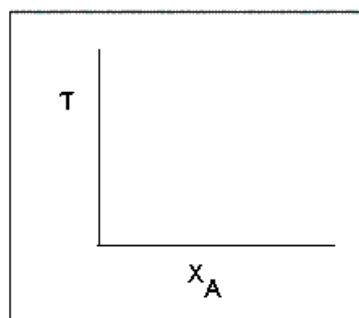
Por lo tanto $C = S - n - m$ donde: **S** = número de sustancias; **n** = número de condiciones de equilibrio; **m** = número de condiciones de concentraciones iniciales. Por ejemplo, en un sistema PCl_5 , PCl_3 y Cl_2 a pesar de que consiste de tres constituyentes, éste tiene dos componentes ya que se relaciona por la condición de equilibrio: $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$.

c) **Número de grados de libertad o varianza** - (F)- se refiere al número mínimo de variables intensivas independientes (i.e presión, temperatura, fracción molar), que debe especificarse para poder describir completamente el estado de un sistema.

De acuerdo a cómo está establecida la ecuación (1) se necesitaría una gráfica de tres dimensiones para hacer una representación completa de las condiciones de equilibrio (T, P, x_i).



Espacio tridimensional para un sistema binario

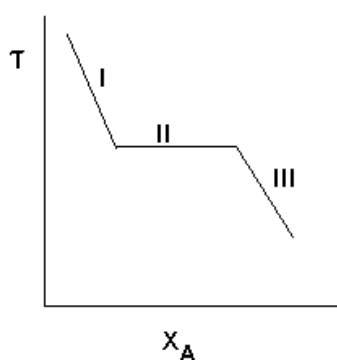


Espacio bidimensional para un sistema binario a presión constante
(A está puro en $x=1$ y B en $x=0$)

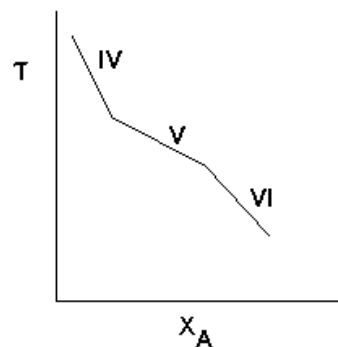
Para el tipo de sistema que nos interesa: sólido-líquido, el efecto de la presión es mínimo sobre ambas fases y a menos que estemos interesados en fenómenos de presiones altas, se puede mantener la presión fija a 1atm y examinar los efectos de temperatura y composición. Además, en procesos de fusión la presión es constante. Con esta condición impuesta, los grados de libertad disminuyen por una variable y la Regla de Fases se reduce a:

$$F = C - P + 1 \quad (3)$$

Para poder construir un diagrama de fases dado, como en la figura 2, los datos se obtienen de un análisis termal. Del análisis termal se crean las curvas de enfriamiento experimentales midiendo valores de temperatura y tiempo. Para un sistema de un componente puro en la fase líquida y usando la ecuación (3) los grados de libertad son igual a $F = 1$ donde la variable de temperatura es la que describe el sistema. Tan pronto coexistan las dos fases (sólido y líquido), $P=2$ y $F=0$ y por lo tanto la temperatura es constante. Cuando todo el sistema se convierte en sólido la temperatura vuelve a variar. (Figura 3(a)). El cambio en pendiente se debe a la diferencia en la capacidad calórica a presión constante del líquido y el sólido.



3a Curva de enfriamiento de una sustancia pura



3b Curva de enfriamiento de una solución

El resto de los puntos se obtienen preparando mezclas de los dos componentes de sólidos inmiscibles, A y B de fracciones molares conocidas. Las mezclas se calientan hasta fundirse, se agita la solución para obtener una solución homogénea y se deja enfriar lentamente. Mientras la solución se enfría se agita continuamente y se toma la temperatura como función de tiempo. En la figura 3(a) hay tres regiones de pendientes distintas. La región I representa la fase líquida del componente A enfriándose. La región II corresponde al equilibrio entre el líquido A y su sólido. Note que mientras el equilibrio existe la temperatura se mantiene constante. Esa temperatura es el punto de fusión de A, T_A^* . La región III representa el enfriamiento del sólido A. En la región III no hay líquido presente. Las pendientes I y III son distintas porque un líquido se enfría con una rapidez distinta a la de un sólido. La región II tiene pendiente de cero debido a la coexistencia en equilibrio de dos fases.

En la figura 3(b) vemos también tres regiones (IV, V, VI). La región IV representa el enfriamiento de la solución. Al llegar a la temperatura T_1 , se nota un cambio en la pendiente debido a que a esa temperatura empieza a separarse el sólido A. La precipitación del sólido A libera energía. Esto hace que la mezcla se enfríe más lentamente que la solución. T_1 es el punto de fusión de la solución. De T_1 a T_2 hay una sucesión de equilibrios entre la solución y el sólido A. La temperatura no se mantiene constante en esta región ya que el sólido A se está precipitando y la concentración de A en la solución disminuye. Esto es, la composición de la solución está cambiando a lo largo de la región V. La rapidez de enfriamiento de la solución (región IV) es distinta a la rapidez de enfriamiento de la una solución con sólido A, debido a los factores que ya hemos señalado. Note que el valor de T_1 es menor que el valor de T_A . Queda verificado que una solución tiene un punto de fusión menor que el del disolvente puro. El descenso en el punto de fusión de una solución contra el disolvente puro se debe a factores entrópicos (entropía del proceso de "desmezclar" dos sustancias).² Además, se deduce que en la región V la concentración de B (el soluto) en la solución va aumentando. Por lo tanto, el punto de fusión va disminuyendo.

Al alcanzar la temperatura T_2 tenemos de ahí en adelante la precipitación simultánea de dos sólidos separados en fases diferentes. Una inspección microscópica de ese sólido revela cristales de A puros mezclados con cristales de B puro³. Recordemos que en la región V la composición de la solución va cambiando mientras ocurre el enfriamiento. Al llegar a T_2 la composición de la solución ha cambiado el máximo permitido para ese sistema binario. La solución en T_2 tiene el punto de fusión más bajo posible. A esta temperatura y presión es donde la fase líquida está en equilibrio con los sólidos A y B. A la temperatura T_2 se le llama la temperatura eutéctica (T_{eu}) y la composición de la solución cuyo punto de fusión es T_{eu} (el más bajo posible) es la composición eutéctica. La palabra eutéctica viene del griego que significa "fácilmente fundible". Definimos

composición eutéctica como la cantidad específica de cada componente en un sistema que logra que a una temperatura y presión constante, se mantenga la fase líquida en equilibrio con los componentes sólidos.

La información del diagrama 3(b) que se usa para la gráfica incluye los puntos (T_1, x_A) y (T_2, x_B) . Las curvas de enfriamiento, como la que aparece en la figura 3(b) se obtiene para otras soluciones de fracciones molares de 0.1 hasta 0.9. Todas esas curvas, con la excepción de una tendrán tres regiones y dos puntos de inflexión, (a las temperaturas T_1 y T_2). La temperatura T_2 será común para todas las fracciones molares (de 0.1 a 0.9). La temperatura T_1 variará según x_A varíe. La única excepción ocurre cuando se logra que x_A corresponda a la composición eutéctica. Para la composición eutéctica $T_1 = T_2$ desde luego y la curva de enfriamiento de la solución mostrará solamente un cambio notable en la pendiente. Al llevar a gráfica los valores de (T_1, x_A) y de (T_2, x_A) obtenemos la figura 4.

El diagrama en la figura 4 consiste de cuatro regiones (I, II, III y IV). La región I representa la solución. La región II representa la solución + sólido B. La región III representa solución + sólido A y la región IV representa una mezcla heterogénea (dos fases sólidas) de A y B. Las curvas que conectan a T_A y T_B con el punto C son líneas de equilibrio. La línea horizontal $T_2 = T_{eu}$ también es una línea de equilibrio. ¿Qué valor tiene F a lo largo de T_{eu} ?

Del diagrama de fases se puede calcular el H utilizando la pendiente en el límite de $x_i \rightarrow 1$, o sólido puro. Esta suposición es válida ya que cuando hay equilibrio sólido-líquido.

$$\mu_{\text{solución}}(T, p, x_i) = \mu_{\text{sólido}}(T, P) \quad (4)$$

donde $\mu_{\text{solución}}(T, p, x_i)$ = potencial químico de la solución a una temperatura T y a una presión P y el $\mu_{\text{sólido}}$ es el potencial químico del sólido puro, a una temperatura T y a una presión P que no depende de la fracción molar x ya que los sólidos no son miscibles.

Está establecido que para una solución ideal $x_A \rightarrow 1$ (donde A es el disolvente)

$$\mu_{\text{solución}}(T, p, x_A) = \mu_1^0 + RT \ln x_A \quad (5)$$

Sustituyendo la ecuación (5) en la (4)

$$\mu_{\text{solución}}(T, p, x_A) = \mu_1^0 + RT \ln x_A = \mu_{\text{sólido}}(T, P) \quad (6)$$

Asumiendo presión constante la fracción molar es función de la temperatura. Si asumimos la temperatura de fusión (T_f) y re-arreglamos la ecuación (6)

$$\ln X_A = \frac{\mu_{\text{sólido } A}(P, T_f) - \mu_{\text{líquido } A}(P, T_f)}{RT_f} \quad (7)$$

$$\ln X_A = \frac{G_{m \text{ sólido } A}(P, T_f) - G_{m \text{ líquido } A}(P, T_f)}{RT_f} \quad (8)$$

$$\ln X_A = \frac{\Delta G_{mf}(P, T_f)}{RT_f} \quad (9)$$

Diferenciando con respecto a x

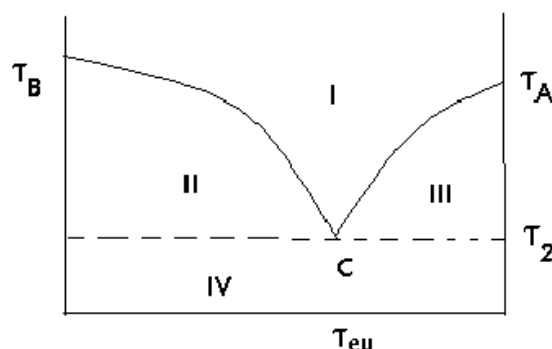


Figura 4. Diagrama de fases de un sistema binario. Todas las fracciones molares tienen T_2 iguales. T_1 varía de acuerdo al valor de x_A . La composición Eutéctica tiene $T_1 = T_2$

$$\frac{1}{X_A} = -\frac{1}{R} \left(\frac{\partial \left[\frac{\Delta G_f}{T} \right]}{\partial T} \right)_P \frac{\partial T}{\partial X} \quad (10)$$

Donde

$$\left(\frac{\partial \left[\frac{\Delta G_f}{T} \right]}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H}{T^2} \quad (11)$$

es la ecuación de Gibbs-Helmholtz.

Separando variables y sustituyendo (11) en (10)

$$\int_1^{X_A} \frac{dx}{x} = \int_{T_f}^T \frac{\Delta H_f}{RT^2} dT \quad (12)$$

El resultado de la integración es:

$$\ln X_A = \frac{\Delta H_f}{R} \left[-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_f^A} \right] \quad (13)$$

donde

T = temperatura de fusión de una solución ideal

T_f es la temperatura de fusión del compuesto puro.

La ecuación anterior relaciona la temperatura de congelación de la solución con la fracción molar de A en la solución, X_a. Un diagrama de esta función representa una curva con punto de partida en la temperatura de fusión de A puro. A medida que la concentración de B comienza a aumentar (cercano a la unidad) es de esperar la congelación del sólido B en la solución y la misma ecuación es válida para la sustancia B, por lo que en el diagrama se obtienen dos curvas de equilibrio que se encuentran en un punto que se denomina eutéctico el cual está especificado por una temperatura y composición dada. En la figura 4 se muestra dicho diagrama y los estados de la mezcla en cada zona.

De modo que de una gráfica de ln x_i contra el inverso de temperatura se puede obtener el ΔH_f de cada componente de la pendiente. Esto es posible si tenemos suficientes puntos experimentales cerca de x_A o de x_B.

Otra forma para determinar H_f es sustituyendo en la ecuación G = H - TS en la ecuación 9:

$$\ln X_A = -\frac{\Delta H_{m,f}}{RT} + \frac{\Delta S_{m,f}}{R} \dots (14)$$

Al llevar a gráfica ln x_A contra el inverso de temperatura obtenemos la entalpía molar de fusión de A puro. Asumimos que la entropía de fusión no depende de T y que el ΔH de fusión es una constante ya que consideramos la región cuando la fracción molar de A tiende a 1. Si tenemos suficientes puntos experimentales cerca de x_A podemos llevar a cabo un cálculo de cuadrados mínimos para obtener ΔH de fusión de A. Cuando no tenemos esa opción utilizamos otra ruta para estimar el valor de la entalpía. Para un sistema binario se cumple:

$$X_A + X_B = 1 \quad (15)$$

Sustituyendo la ecuación (15) en la (14),

$$\ln(1 - X_B) = -\frac{\Delta H_{m,f}}{RT} + \frac{\Delta S_{m,f}}{R} \quad (16)$$

Como el valor de x_B es pequeño cuando $x_A \rightarrow 1$, se puede expandir la expresión logarítmica en una serie de Taylor-Maclaurin.

$$\ln(1 - X_B) = -X_B - \frac{X_B^2}{2} - \frac{X_B^3}{3} \dots \quad (17)$$

Para los valores pequeños de x_B la serie en (17) se puede truncar en el primer término, incurriéndose en un error pequeño comparable con el primer término descartado. Por lo tanto,

$$-X_B = -\frac{\Delta H_{m,f}}{RT} + \frac{\Delta S_{m,f}}{R} \quad (18)$$

Sacando la derivada de la ecuación (18) con respecto a temperatura y asumiendo que la entalpía y la entropía de fusión son constantes:

$$-\frac{dX_B}{dT} = \frac{\Delta H_{m,f(A)}}{RT^2} \dots \quad (19)$$

Pero como $dX_A + dX_B = 0$ la ecuación (19) se convierte en:

$$\frac{dX_A}{dT} = \frac{\Delta H_{m,f(A)}}{RT^2} \Rightarrow \frac{\Delta X_A}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{m,f(A)}}{RT^2} \quad (20)$$

La variable T del lado derecho de la expresión (20) se puede igualar a la temperatura de fusión de A debido a que la solución es diluida y por lo tanto tiene un punto de fusión prácticamente igual al del disolvente puro. La ecuación (20) se puede usar para estimar la entalpía molar de fusión de la especie A. El valor de $\Delta X_A / \Delta T$ se puede determinar por el diagrama de fases de T contra fracción molar (figura 5). Por todas las aproximaciones hechas, por los errores en las medidas de T_1 y T_A y por los errores de construcción de la tangente, el valor de la entalpía molar de A no es muy preciso. Por esta razón se estima el valor para aquellos experimentos que no satisfacen la condición de tener muchos valores de x_i cerca de 1. Para obtener la entalpía de fusión de B se hace el mismo tratamiento pero en el otro lado del diagrama de fases ($x_A \rightarrow 0$, $x_B \rightarrow 1$).

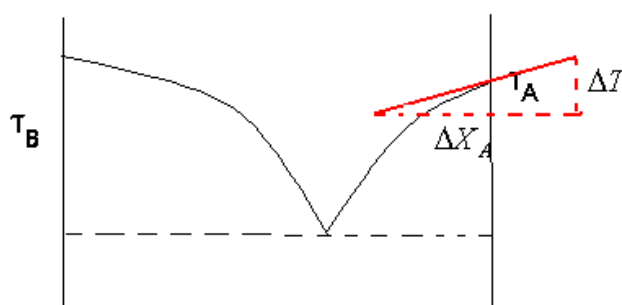


Figura 5
Porción del diagrama para determinar la pendiente de la tangente al punto $X_A - 1$

El procedimiento que se utiliza para establecer los diagramas de fases se llama análisis térmico. Este consiste en obtener las curvas de enfriamiento de cierto número de mezclas de los dos componentes. Los datos para dichas curvas se obtienen dejando enfriar lentamente una mezcla fundida de composición conocida y registrando la temperatura a intervalos regulares.

La curva de enfriamiento de una mezcla característica de dos componentes se representa en la figura 6. En este sistema no hay formación de compuesto. La parte de la curva comprendida entre a-b corresponde al enfriamiento de la fase líquida, en ella solo existe una fase y la pendiente está determinada por el calor específico del

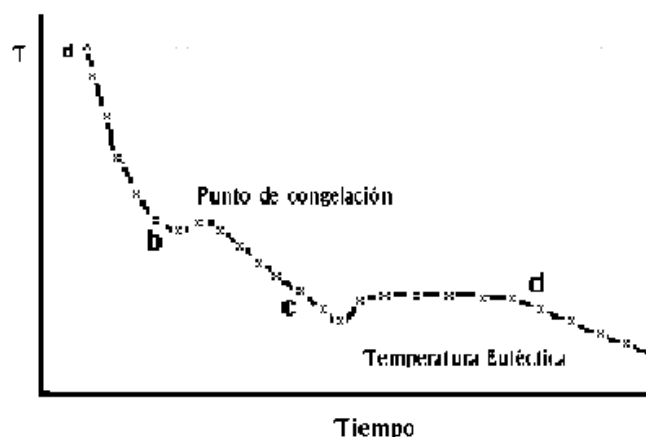


Figura 6 : Curva de enfriamiento de una mezcla

fundido y la diferencia de temperaturas entre la masa líquida y su alrededor. Cuando comienza la cristalización del sólido aparece un cambio en la pendiente (punto b). La presencia del sólido hace mas lento el proceso de enfriamiento. Esto se observa en el cambio de la pendiente de la línea b-c. A medida que continúa la cristalización, a masa líquida se hace más rica en el otro componente ocasionando un descenso continuo de la temperatura. A lo largo de esta zona existen dos fases: sólido-líquido y un grado de libertad, bien sea la composición o la temperatura. Mientras coexisten las dos fases, la temperatura varía y el enfriamiento continúa hasta llegar al punto c que corresponde a la temperatura en que aparece el segundo sólido. Ahora se tienen tres fases, sin ningún grado de libertad, y por lo tanto, la temperatura de la mezcla es constante como puede observar en la gráfica (tramo c-d).

A esta temperatura los dos sólido cristalizan a la vez a una razón igual a sus concentraciones molares en el líquido. Cuando el sistema se ha solidificado por completo, se vuelve a un sistema de dos fases y la temperatura desciende nuevamente. La temperatura a la que coexisten dos sólidos en presencia del líquido se llama temperatura eutéctica y su composición se mantiene contante en ambas fases. La curva de enfriamiento que se obtiene para una mezcla con la composición eutéctica, tiene las misma características que la de un compuesto puro. Con frecuencia en estos ensayos se observa un sobreenfriamiento antes de la aparición de una fase sólida y también antes de la aparición de la temperatura eutéctica. Para prevenir un sobreenfriamiento excesivo se puede añadir de vez en cuando al líquido pequeños cristales de la fase sólida.

PARTI EXPERIMENTAL

Aparatos y reactivos.

- Aparato de enfriamiento (figura 4).
- Termómetro de 0-100° C $\pm 0,5^\circ$
- 9 tubos de ensayo de 14.5 x2 cm.
- Plancha
- Pinza para tubo de ensaye
- Cronómetros
- Recipientes para hielo y para baño de agua hirviendo.

Dependiendo de los reactivos orgánicos disponibles puede escoger de entre los siguientes pares de compuestos:

- difenilamina y naftaleno
- naftaleno y paradiclorobenceno
- naftol y p-toluidina
- p-diclorobenceno y bifenilo
- naftaleno y bifenilo
- bezofenona y difenilamina
- benzofenona y difenilamina
- fenol y urea
- p-toluidina y naftaleno

Procedimientos

En la balanza analítica se pesan las distintas muestras con las siguientes composiciones en gramos:

Muestra número	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Difenilamina	0	0.60	1.25	1.65	2.00	2.50	3.00	3.35	3.75	4.40	5.00
Naftaleno	5.0	4.40	3.75	3.35	3.00	2.50	2.00	1.65	1.25	0.60	0

Colocar cada una de las muestras en su respectivo tubo de ensayo y enumerarlas. Calentarlas en un baño de agua hirviendo hasta fundirlas completamente y llevarlas a una temperatura alrededor de 80°C. Con un agitador mezclar muy bien el fundido, para asegurar su uniformidad. A cada tubo se le pone un termómetro y se traslada al equipo preparado en un recipiente con hielo. Este equipo se muestra en la figura 4.

Se empiezan a tomar las lecturas de temperatura contra tiempo hasta llegar a 30°C. Tomar un total de 30 a 50 lecturas a intervalos de 10 segundos (Si es posible cada 5 segundos).

Cálculos

Tabulación: Tabula la información obtenida para cada mezcla (temperatura, tiempo y fracción molar) y sustancia pura en forma clara. Asegúrate que tengas las unidades y las incertidumbres correctas e indica las referencias de los valores obtenidos de la literatura. Prepare tablas de temperatura (C) y tiempo para cada mezcla y para cada sustancia pura.

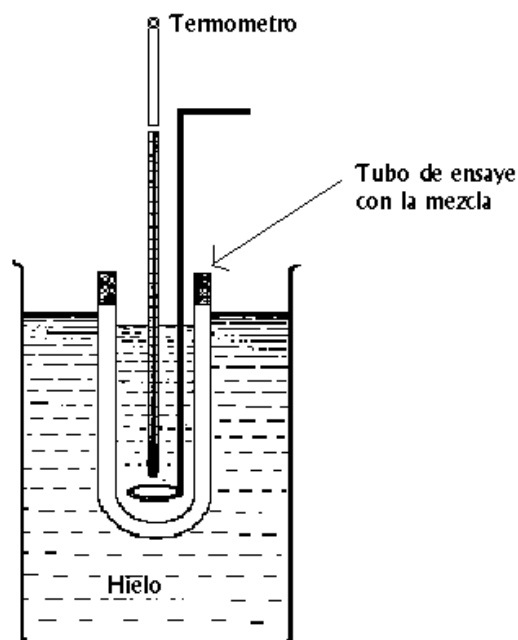


Figura 4: Aparato para determinar curvas de enfriamiento

Gráficas: Recuerda escribir el título, identificar las ejes de coordenadas y especificar la escala. Asegúrate de que dibujó las barras de error.

Incluya las gráficas siguientes:

- Curvas de enfriamiento de Temperatura contra tiempo para cada corrida (mezclas y sustancias puras). Indica la T_f , T_{eu} , esto es, los puntos usados en la construcción del diagrama de fases.
- Diagrama de fases y diga qué contiene cada región ó intervalo de la gráfica, esto es, las fases y los grados de libertad existentes en las regiones, líneas de equilibrio y punto eutéctico.
- $\ln x$ contra el inverso de Temperatura para cada componente en un mismo papel de gráfica y marca la composición eutéctica de cada componente.

Cálculos

1. Calcula las fracciones molares de cada mezcla.
2. Determina los calores de fusión de ambos sólidos (de la pendiente de la gráfica $\ln x$ contra el inverso de temperatura ó usando el estimado de la pendiente de la tangente $(T / X_A)_{X_A \rightarrow 1}$).
3. Expresa los valores de la composición eutéctica y la temperatura eutéctica.

Propuestas para discusión.

1. ¿Qué representan las temperaturas T_A y T_B en la figura (4)?.

2. Dibuja las curvas de enfriamiento que esperarían para los componentes puros. Explica su forma.
3. ¿Por qué en la zona de detención eutéctica la temperatura permanece constante?
4. Dibuja la curva de enfriamiento que se esperaría para un tubo con la composición eutéctica. Dibuja su forma.
5. Señala algunas aplicaciones en la industria metalúrgica de los diagramas de fases líquido sólidos.
6. Señala la importancia de conocer el diagrama de fase líquido - sólido.
7. ¿Todas las mezclas líquidas presentan punto eutéctico? ¿Por qué?
8. ¿Por qué la temperatura eutéctica es menor que la de fusión de los compuestos puros?
9. ¿Por qué se presenta líquido sobreenfriado durante el proceso de enfriamiento?
10. ¿De qué depende la duración del retardo eutéctico?
11. ¿Cómo expresar en forma gráfica el equilibrio de los sistemas univariante, bivariante e invariante?
12. ¿Qué información proporciona la regla de la palanca?
13. ¿En qué se basa el análisis térmico? ¿Es posible prever el carácter de las curvas de enfriamiento?
14. Explica si los cambios de presión afectan al diagrama de fase $L = S$ para una mezcla.
15. En los sistemas binarios líquido-vapor se puede observar un punto máximo o mínimo donde ocurre un cambio de fase a temperatura y composición constante. ¿Por qué en las mezclas líquido-sólido no se presenta esta característica? Explica.
16. Señale las diferencias entre el diagrama de fase de una mezcla eutéctica simple y una con formación de compuesto.
17. Señale las diferencias entre una curva de enfriamiento de un compuesto, una mezcla cualquiera y una mezcla eutéctica.
18. ¿Cómo se relacionan los grados de libertad y la transferencia de calor en un proceso de enfriamiento de una mezcla de composición dada?
19. Haz un ejemplo del cálculo del error en:
 1. Fracciones molares
 2. La entalpía de fusión de cada componente.
20. Compara con la literatura su diagrama de fases y los resultados obtenidos para los calores fusión. Además, compara el valor del punto eutéctico (T_e y X_e)
21. Explica la diferencia en los calores de fusión de ambos compuestos.
22. Indica posibles fuentes de error.
23. Indica sugerencias para mejorar el experimento.