Trabajo Práctico: ESTUDIO DEL EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO EN SISTEMAS BINARIOS

OBJETIVOS

1. Determinación experimental del diagrama de equilibrio sólido-líquido de un sistema binario.
2. Interpretación y análisis de las curvas de enfriamiento de diferentes soluciones del sistema binario.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Introducción

Los sistemas binarios en equilibrio sólido-líquido se comportan en forma idéntica a cualquier otro equilibrio de fases y por lo tanto son estudiados utilizando las leyes termodinámicas que corresponden a tal situación. Asimismo, como ocurre en el caso del equilibrio líquido-vapor, el análisis de datos de equilibrio sólido-líquido constituye una herramienta muy útil para el cálculo experimental de parámetros termodinámicos necesarios para la apropiada descripción de soluciones líquidas y sólidas reales (por ejemplo, las constantes de las ecuaciones semiempíricas que describen la dependencia g^e en función de la composición).

Aquellos sistemas binarios que verifican una solubilidad total (en todo el rango de composiciones) tanto en fase líquida como en fase sólida, presentan diagramas de equilibrio temperatura-composición a presión constante cualitativamente similares a los comúnmente encontrados en el equilibrio líquido-vapor, pudiendo o no tener azeótropo. Tal es el caso por ejemplo de sistemas Oro-Cobre (con azeótropo) y Plata-Paladio (sin azeótropo) (ver diagramas en Anexo).

Por otra parte, los sistemas cuyos componentes son totalmente solubles en fase líquida y parcialmente solubles en fase sólida, se caracterizan por presentar una temperatura en la que coexisten dos soluciones sólidas en equilibrio con una única solución líquida, lo que se conoce como “punto peritéctico” o “punto eutéctico”, según cómo sea la composición de la fase líquida respecto a las de las fases sólidas. Esta temperatura (T_p o T_e, respectivamente) es intrínseca al sistema ya que en esta situación la varianza es unitaria. En particular, el diagrama de la Figura 1-A corresponde a un típico sistema con eutéctico. En el Anexo de la presente guía se presentan diferentes diagramas para una mejor comprensión de este tipo de equilibrios. Si el rango de insolubilidad en fase sólida se extiende prácticamente en todo el intervalo de composición, se puede aproximar que los componentes son totalmente insolubles es fase sólida, en cuyo caso las fases sólidas que se separan corresponden a los compuestos puros, como se observa en la Figura 1-B. Tal es el caso de, por ejemplo, el sistema Cadmio-Bismuto. En estos casos siempre se define un punto eutéctico.

Algunos sistemas bimetálicos, además de presentar inmiscibilidad total o parcial en fase sólida, tienen una o más regiones de inmiscibilidad en fase líquida, por ejemplo en el sistema Manganeso-

Plata. Muchos de los sistemas bimetálicos son en realidad más complejos, ya que pueden verificar la formación de un variado número de compuestos intermetálicos con estequiometría bien definida, estables en determinados intervalos de composición, por ejemplo como en el caso de muchas aleaciones de Zirconio o Titanio con metales tales como Oro y Paladio (Ver diagramas en Anexo).

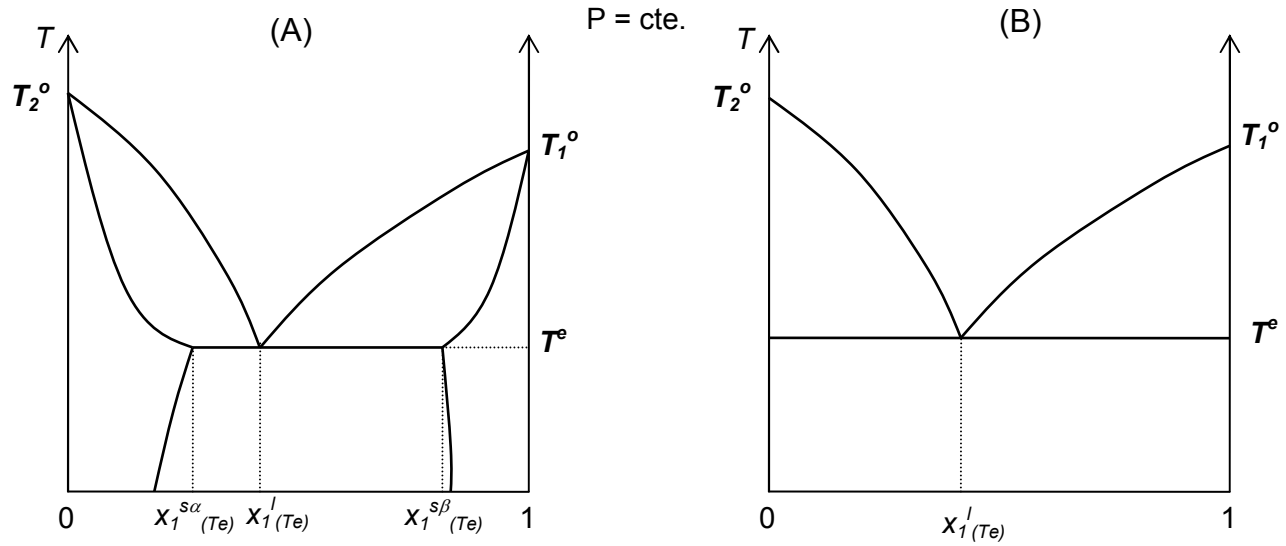


Figura 1. Diagramas de equilibrio sólido-líquido en sistemas binarios con solubilidad total en fase líquida e insolubilidad parcial (A) y total (B) en fase sólida.

2.2. Diagrama T-x a presión constante - Conceptos teóricos

El tratamiento del equilibrio sólido-líquido para establecer la dependencia T-x de equilibrio puede realizarse siguiendo un procedimiento que parte de la condición de equilibrio, similar al realizado en el equilibrio líquido-vapor. Para ello es necesario evaluar variables termodinámicas como las fugacidades de los sólidos puros ($f_i^{o\,s}(T,P)$) y sus dependencias con la temperatura. Resulta conveniente operar las ecuaciones de equilibrio a través de un procedimiento que permite obtener la ecuación de la curva T-x en términos de los calores latentes de fusión de los compuestos ($\lambda_i^f(T)$), en lugar de sus fugacidades, el cual se describe a continuación.

2.2.1. *Sistema con solubilidad total en fase líquida e insolubilidad total en fase sólida*

Considérese un sistema de dos componentes 1 y 2 que presentan miscibilidad total en fase líquida e inmiscibilidad total en fase sólida, tal como el graficado en la Figura 1-B.

En el intervalo de composición $x_1^l(T^e,P) \leq x_1^l(T,P) \leq 1$ se puede verificar el equilibrio del compuesto 1 en solución líquida con su fase sólida pura. No ocurre lo mismo con el compuesto 2. Así, se puede escribir **la única** condición de equilibrio:

$$\mu_1^l(T,P,x_1^l) = g_1^{o\,l}(T,P) \qquad (1)$$

Tomando como estado de referencia solución perfecta (ERSP) para el compuesto 1 en fase líquida, el potencial químico de 1 en esta fase puede expresarse como:

$$g_1^{o\,l}(T,P) + RT\ \ln a_1^l(T,P,x_1^l) = g_1^{o\,s}(T,P) \tag{2}$$

que será igual al potencial químico en fase sólida (compuesto puro).

Reordenando (2):

$$\ln a_1^l(T,P,x_1^l) = \frac{\left[g_1^{o\,s}(T,P) - g_1^{o\,l}(T,P)\right]}{RT} \tag{3}$$

Teniendo en cuenta que:

$$\frac{g_1^{o\,s}(T,P)}{T} = \frac{g_1^{o\,s}(T_1^o,P)}{T_1^o} - \int_{T_1^o}^{T} \frac{h_1^{o\,s}(T,P)}{T^2}\,dT \tag{4}$$

$$\frac{g_1^{o\,l}(T,P)}{T} = \frac{g_1^{o\,l}(T_1^o,P)}{T_1^o} - \int_{T_1^o}^{T} \frac{h_1^{o\,l}(T,P)}{T^2}\,dT \tag{5}$$

siendo T_1^o la temperatura de fusión del componente 1 a la presión P.

Por condición de equilibrio de fases para una sustancia pura, a T_1^o y P se verifica la siguiente igualdad:

$$g_1^{o\,s}(T_1^o,P) = g_1^{o\,l}(T_1^o,P) \tag{6}$$

con lo cual, reemplazando (4) y (5) en (3) y teniendo en cuenta (6), la ecuación (3) queda:

$$\ln a_1^l(T,P,x_1^l) = \frac{1}{R}\int_{T_1^o}^{T} \frac{\left[h_1^{o\,l}(T,P) - h_1^{o\,s}(T,P)\right]}{T^2}\,dT \tag{7}$$

Sabiendo que la dependencia de h_1^o con P a T constante es:

$$h_1^{o\,\alpha}(T,P) = h_1^{o\,\alpha}(T,p_1^o(T)) + \int_{p_1^o}^{P} \left(\frac{\partial h_1^{o\,\alpha}}{\partial P}\right)_T dP \tag{8}$$

siendo $p_1^o(T)$ la presión de fusión del compuesto puro 1 a T. Reemplazando la ecuación (8) en (7) resulta:

$$\ln a_1^l(T,P,x_1^l) = \frac{1}{R}\int_{T_1^o}^{T} \frac{\left[h_1^{o\,l}(T,p_1^o(T)) - h_1^{o\,s}(T,p_1^o(T))\right] + \int_{p_1^o}^{P} \left(\frac{\partial\left(h_1^{o\,l} - h_1^{o\,s}\right)}{\partial P}\right)_T dP}{T^2}\,dT \tag{9}$$

La ecuación (9) puede escribirse en términos de $\lambda_1^f(T) = h_1^{o\,l}(T,p_1^o(T)) - h_1^{o\,s}(T,p_1^o(T))$ como:

$$\ln a_1^l(T,P,x_1^l) = \frac{1}{R}\int_{T_1^o}^{T} \frac{\lambda_1^f(T) + \int_{p_1^o}^{P} \left(\frac{\partial\left(h_1^{o\,l} - h_1^{o\,s}\right)}{\partial P}\right)_T dP}{T^2}\,dT \tag{10}$$

Asumiendo que el segundo miembro dentro de la integral es despreciable por tratarse de fases condensadas incompresibles, la expresión anterior resulta:

$$\ln a_1^l(T,P,x_1^l) = \frac{1}{R}\int_{T_1^o}^{T} \frac{\lambda_1^f(T)}{T^2} dT \qquad (11)$$

Para resolver la integral en la ecuación (11) debe adoptarse una dependencia de λ_1^f con la temperatura. La situación más simple, que resulta ser una aproximación adecuada, es asumir $\lambda_1^f \neq f(T)$ independiente de *T*, con lo cual:

$$\ln a_1^l(T,P,x_1^l) \cong \frac{\lambda_1^f}{R}\left(\frac{1}{T_1^o} - \frac{1}{T}\right) \quad , \quad x_1^l(T^e,P) \leq x_1^l(T,P) \leq 1 \qquad (12)$$

Esta ecuación establece la dependencia de la temperatura de equilibrio con x_1^l, en tanto se pueda evaluar la dependencia del coeficiente de actividad del componente 1 en la fase líquida con x_1^l, por ejemplo a través de una ecuación semiempírica.

En el intervalo de composición $0 \leq x_1^l(T,P) \leq x_1^l(T^e,P)$ se puede verificar el equilibrio del compuesto 2 en solución líquida con su fase sólida pura, no ocurriendo lo mismo con el compuesto 1. Se puede entonces escribir la única condición de equilibrio:

$$\mu_2^l(T,P,x_2^l) = g_2^{o\,l}(T,P) \qquad (13)$$

Siguiendo un procedimiento idéntico al anteriormente expuesto, tomando ERSP también para el componente 2 en fase líquida, y haciendo las mismas consideraciones respecto a λ_2^f, se arriba a la ecuación que establece la dependencia de la temperatura de equilibrio con x_1^l en este intervalo de composición:

$$\ln a_2^l(T,P,x_1^l) \cong \frac{\lambda_2^f}{R}\left(\frac{1}{T_2^o} - \frac{1}{T}\right) \;,\; 0 \leq x_1^l(T,P) \leq x_1^l(T^e,P) \qquad (14)$$

En este caso se debe conocer la dependencia del coeficiente de actividad de 2 con x_1^l en la fase líquida.

Notar que las ecuaciones de ambas curvas *están definidas para intervalos diferentes de composición*, aunque ambas se interceptan en un único punto correspondiente al punto eutéctico, ya que es aquí donde se da el equilibrio de una solución líquida con ambas fases sólidas puras. Así, tal como se ejemplifica en la Figura 2 para el caso del sistema Cd(1)-Bi(2) a 1 atm, las condiciones de este punto a una dada *P* ($T^e, x_1^{e\,l} = x_1^l(T^e,P)$) pueden ser evaluadas con estas dos ecuaciones.

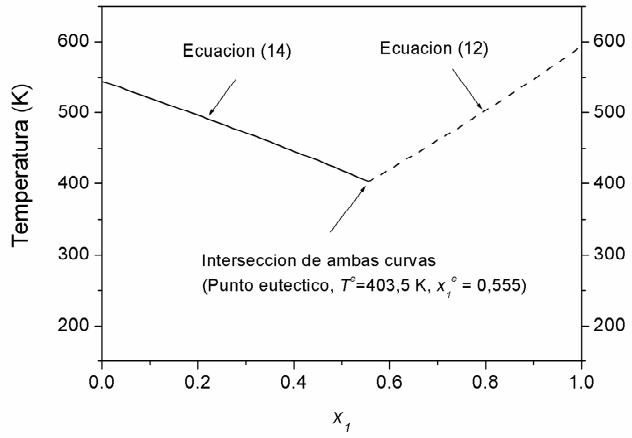


Figura 2. Simulación del diagrama de equilibrio sólido-líquido para Cd(1)-Bi(2) mediante ecuaciones (12) y (14).

2.2.2. *Sistema con solubilidad total en fase líquida y solubilidad parcial en fase sólida*

El procedimiento para obtener la curva de equilibrio sólido-líquido T-x de un sistema de dos componentes que presentan solubilidad total en fase líquida y solubilidad parcial en fase sólida (Figura 1-A) transita un camino similar al desarrollado anteriormente. La principal diferencia radica en el tratamiento de los potenciales químicos de los componentes en las fases sólidas, que por estar en solución deben ser modelados a través de estados de referencia. Esto hace que las respectivas ecuaciones involucren las actividades de los compuestos en las soluciones sólidas identificadas como $s\alpha$ y $s\beta$.

$$\ln\left[\frac{a_1^l(T,P,x_1^l)}{a_1^{s_\beta}(T,P,x_1^{s_\beta})}\right] \cong \frac{\lambda_1^f}{R}\left(\frac{1}{T_1^o}-\frac{1}{T}\right),\ \ln\left[\frac{a_2^l(T,P,x_2^l)}{a_2^{s_\beta}(T,P,x_2^{s_\beta})}\right] \cong \frac{\lambda_2^f}{R}\left(\frac{1}{T_2^o}-\frac{1}{T}\right),\ \ x_1^l(T^e,P) \le x_1^l(T,P) \le 1 \qquad (15)$$

$$\ln\left[\frac{a_1^l(T,P,x_1^l)}{a_1^{s_\alpha}(T,P,x_1^{s_\alpha})}\right] \cong \frac{\lambda_1^f}{R}\left(\frac{1}{T_1^o}-\frac{1}{T}\right),\ \ln\left[\frac{a_2^l(T,P,x_1^l)}{a_2^{s_\alpha}(T,P,x_1^{s_\alpha})}\right] \cong \frac{\lambda_2^f}{R}\left(\frac{1}{T_2^o}-\frac{1}{T}\right),\ 0 \le x_1^l(T,P) \le x_1^l(T^e,P) \qquad (16)$$

De esta manera, para lograr una completa descripción de estos diagramas también es necesario conocer la composición de equilibrio y los coeficientes de actividad de ambos compuestos en fase sólida. Es conveniente remarcar que, así como en el caso anterior, ambas ecuaciones pueden utilizarse para evaluar T^e y $x_1^{e\,l}$, donde una solución líquida está en equilibrio con dos soluciones sólidas de diferentes composiciones. Resulta evidente que en este caso deben evaluarse también las composiciones de ambas fases sólidas, para lo cual se debe recordar que, al estar estas fases en equilibrio, existe el siguiente vínculo entre las actividades:

$$a_1^{s_\alpha}(T,P,x_1^{s\alpha}) = a_1^{s_\beta}(T,P,x_1^{s\beta}),\ T \le T^e \qquad (17)$$

$$a_2^{s_\alpha}(T,P,x_1^{s\alpha}) = a_2^{s_\beta}(T,P,x_1^{s\beta}),\ T \le T^e \tag{18}$$

2.3. Construcción del diagrama T-x a presión constante

La construcción experimental del diagrama de equilibrio sólido-líquido es importante no sólo para predecir qué tipo de aleación es posible obtener en un dado sistema, sino también para calcular parámetros termodinámicos de las soluciones sólidas y líquidas en estas condiciones. El más común de estos diagramas es el T-x a presión constante. Estos diagramas de fase en general son construidos experimentalmente mediante un método de análisis térmico en el cual una muestra de dicho sistema binario en fase líquida se enfría lentamente a medida que se registra la temperatura en el tiempo a través de un sensor de temperatura, por ejemplo una termocupla. La curva temperatura (*T*) vs. tiempo (*t*) medida durante el proceso de enfriamiento, llamada termograma o curva de enfriamiento, permite detectar la aparición y desaparición de fases, ya que la ocurrencia de estos fenómenos modifican el balance de energía.

Para entender de qué manera se modifica la curva de enfriamiento ante la aparición o desaparición de nuevas fases es necesario establecer la dependencia de la temperatura de la muestra binaria con el calor intercambiado con el medio ($T = T(q)$) correspondiente al enfriamiento de una solución líquida, donde *q* es el calor intercambiado por mol de mezcla. Debe remarcarse que si el flujo de calor (o velocidad de pérdida de calor) es constante se da una relación lineal entre el calor y el tiempo, con lo cual se puede establecer las siguientes igualdades: $T = T(q) = T(kt)$. Para ejemplificar este tratamiento se analizará un sistema binario que se caracteriza por presentar miscibilidad total en fase líquida, inmiscibilidad total en estado sólido y un punto eutéctico a una temperatura T^e (tal como se muestra en las Figura 4).

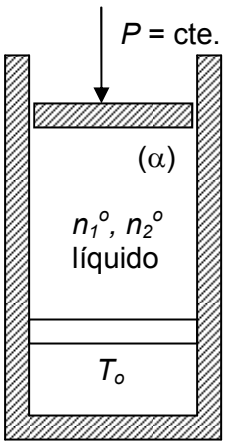


Figura 3.

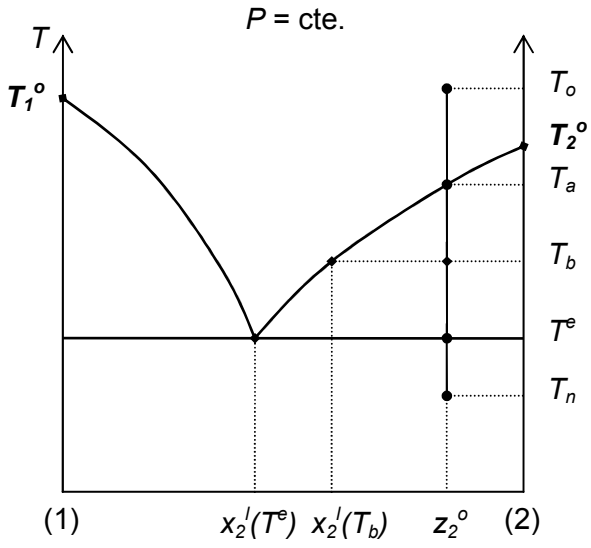


Figura 4.

Considérese el sistema en equilibrio que se muestra en la Figura 3 de composición $z_2^0 = \frac{n_2^0}{n_1^0 + n_2^0}$, el cual está a una cierta temperatura $T = T_o$. Si se reemplaza la fuente a temperatura T_o por otra fuente a temperatura $T_1 = T_o - \Delta T$ el sistema alcanzará un nuevo estado de equilibrio luego de intercambiar (entregar) calor $q_1(T_1) < 0$ con la fuente. Este proceso puede repetirse n veces hasta alcanzar una temperatura menor a la temperatura del punto eutéctico (Figura 4), es decir $T_n < T_e$. De este modo, se observa que para obtener la dependencia $T = T(q)$ es necesario plantear el balance de energía a través de diferentes tramos reversibles de la evolución, teniendo en cuenta que en todos los casos $q = \Delta h$ dado que P = cte. Analizando cada tramo del diagrama de manera independiente, se pueden establecer los siguientes desarrollos:

1. Tramo T_o-T_a: enfriamiento de la solución líquida.

Se puede considerar válido que la solución líquida es una solución perfecta ($\bar{h}_i^l(T) = h_i^{ol}(T)$), con lo cual asumiendo que las capacidades caloríficas son independientes de T:

$$\Delta h = \frac{\Delta H}{n} = \left(\frac{n_1^o}{n} cp_1^{o(l)} + \frac{n_2^o}{n} cp_2^{o(l)} \right) \left(T - T_o \right) \tag{19}$$

Así, el calor intercambiado es:

$$q(T) = \left(z_1^o cp_1^{o(l)} + z_2^o cp_2^{o(l)} \right) \left(T - T_o \right) \;\; ; \;\; T_o \geq T > T_a \tag{20}$$

2. Tramo T_a-T^e: equilibrio solución líquida – compuesto 2 sólido puro.

A una dada temperatura T_b donde $T_a > T_b > T^e$, la entalpía del sistema es:

$$H(T_b) = H^l(T_b) + H^s(T_b) = n_1^o \bar{h}_1^l(T_b) + n_2^{o,l} \bar{h}_2^l(T_b) + n_2^{o,s} h_2^{os}(T_b) \tag{21}$$

Considerando que la fase líquida es una solución perfecta y teniendo en cuenta que la fase sólida es pura:

$$H(T_b) = H^l(T_b) + H^s(T_b) = n_1^o h_1^{o,l}(T_b) + n_2^{o,l} h_2^{o,l}(T_b) + n_2^{o,s} h_2^{os}(T_b) \tag{22}$$

Para este tramo el compuesto 1 siempre estará sólo en fase líquida, mientras que el compuesto 2 irá solidificándose conforme la temperatura vaya disminuyendo. En la ecuación anterior puede expresarse los números de moles de dicho compuesto como:

$$n_2^{0,l} = n_2^0 - n_2^{0,s} \tag{23}$$

Con lo cual la ecuación (22) queda:

$$H(T_b) = n_1^0 h_1^{0,l}(T_b) + (n_2^0 - n_2^{0,s}) h_2^{0,l}(T_b) + n_2^{0,s} h_2^{0,s}(T_b) \tag{24}$$

$$H(T_b) = n_1^0 h_1^{0,l}(T_b) + n_2^0 h_2^{0,l}(T_b) + n_2^{0,s} h_2^{0,s}(T_b) - n_2^{0,s} h_2^{0,l}(T_b) \tag{25}$$

$$H(T_b) = n_1^0 h_1^{0,l}(T_b) + n_2^0 h_2^{0,l}(T_b) - n_2^{0,s} \lambda_2^f(T_b) \tag{26}$$

Por lo tanto, la cantidad de calor intercambiado reversiblemente desde T_a hasta cualquier T en el rango $T_a > T > T^e$ es:

$$q(T) = \frac{\Delta H}{n} = \frac{n_1^0}{n} h_1^{0,l}(T) + \frac{n_2^0}{n} h_2^{0,l}(T) - \frac{n_2^{0,s}}{n} \lambda_2^f(T) - \frac{n_1^0}{n} h_1^{0,l}(T_a) - \frac{n_2^0}{n} h_2^{0,l}(T_a) \tag{27}$$

$$q(T) = \frac{\Delta H}{n} = \frac{n_1^0}{n} \left[h_1^{0,l}(T) - h_1^{0,l}(T_a) \right] + \frac{n_2^0}{n} \left[h_2^{0,l}(T) - h_2^{0,l}(T_a) \right] - \frac{n_2^{0,s}}{n} \lambda_2^f(T) \tag{28}$$

$$q(T) = \frac{\Delta H}{n} = z_1^0 cp_1^{0,l}(T - T_a) + z_2^0 cp_2^{0,l}(T - T_a) - \frac{n_2^{0,s}}{n} \lambda_2^f(T) \tag{29}$$

$$\boxed{q(T) = \frac{\Delta H}{n} = \left[z_1^0 cp_1^{0,l} + z_2^0 cp_2^{0,l} \right](T - T_a) - \frac{n_2^{0,s}}{n} \lambda_2^f(T)} \tag{30}$$

Notar que la relación entre los moles de sólido y los moles totales de la ec. (29) puede ser expresada en términos de las composiciones usando la Regla de la Palanca. Asimismo, la dependencia de la composición de la fase líquida con la temperatura puede encontrarse suponiendo que el calor de fusión del componente 2 no es función de la temperatura y tomando la fase líquida como perfecta, quedando así definida por la ec. (29) (como se demostró en la sección 2.2.1)

$$ln\left(x_2^l(T) \right) = \frac{\lambda_2^f}{R} \left(\frac{1}{T_2^o} - \frac{1}{T} \right) \tag{31}$$

De esta manera, reemplazando la ecuación (31) en (30) se encuentra la relación entre la temperatura y el calor intercambiado.

3. $\underline{T = T^e}$: punto eutéctico.

A esta temperatura solidifica todo el componente 1 de la solución líquida sin que exista un cambio de temperatura, y lo mismo ocurre con el componente 2.

Las entalpías del sistema en los estados inicial y final son, asumiendo la fase líquida como perfecta:

$$H_i(T^e) = n_1^o h_1^{o,l}(T^e) + n_2^l h_2^{o,l}(T^e) + n_2^s h_2^{o,s}(T^e) \tag{32}$$

$$H_f(T^e) = n_1^o h_1^{o,s}(T^e) + n_2^o h_2^{o,s}(T^e) \tag{33}$$

Considerando la composición de la fase líquida a la temperatura eutéctica, la diferencia de entalpía entre el estado inicial y final será:

$$H_f(T^e) - H_i(T^e) = -n_1^o \left(\lambda_1^f + \frac{x_2^l(T^e)}{\left(1 - x_2^l(T^e)\right)} \lambda_2^f \right) \tag{34}$$

Con lo cual el calor intercambiado para solidificar completamente la fase líquida del eutéctico es:

$$q(T) = \frac{\Delta H(T)}{n} = -z_1^o \left(\lambda_1^f + \frac{x_2^l(T)}{\left(1 - x_2^l(T)\right)} \lambda_2^f \right) \quad ; \quad T = T^e \tag{35}$$

4. Tramo T^e-T_n: enfriamiento de las fases sólidas.

En este tramo ocurre el enfriamiento de los sólidos puros, y el calor intercambiado es:

$$q(T) = \left(z_1^o cp_1^{o(s)} + z_2^o cp_2^{o(s)} \right) \left(T - T^e \right) ; \quad T < T^e \tag{36}$$

Al graficar la temperatura del sistema en función del tiempo (o calor intercambiado), de acuerdo a las dependencias previamente deducidas (ecuaciones 20, 30, 35 y 36) se deberían obtener curvas como las observadas en la Figura 5, donde se muestra dentro de los círculos la región del diagrama T-x que el sistema estaría transitando en cada tramo de la curva de enfriamiento. Si se tratara de uno de los componentes puros (en este caso el 2) se daría un caso como el mostrado en la curva 5-a. Puede demostrarse con la ecuación (20) para $z_2^o = 1$ ($z_1^o = 0$) que cuando la mezcla es totalmente líquida la temperatura descenderá con una dada pendiente fijada por la capacidad calorífica del compuesto 2 líquido, hasta alcanzar la temperatura de fusión del componente (T_2^o). Luego T permanecerá constante en este valor hasta que solidifique totalmente la fase líquida, y nuevamente T descenderá al enfriarse el sólido según la ecuación (36) con $z_2^o = 1$, con una pendiente regida por la capacidad calorífica del compuesto 2 sólido.

Para una mezcla de dos componentes cuya composición es diferente a la del punto eutéctico, la curva de enfriamiento es similar a la mostrada en la curva 5-b. El tramo de la curva desde T_o hasta T_a está determinado por la ecuación (20). A T_a comienza a separarse sólido 2 puro, de manera que en el tramo desde T_a hasta T^e la curva sigue una conducta dadas por la ecuación (30). Como la pendiente de esta curva es diferente a la del tramo T_o-T_a, se observa a T_a una inflexión en la curva que permite su identificación experimental. Luego de alcanzar T^e, la temperatura se mantiene constante hasta que se intercambia el calor necesario para solidificar completamente ambos componentes, el cual está establecido por la ecuación (35). Así, el plateau (o isoterma) observada en la dependencia T vs. t (o q) permite la determinación de T^e. Luego de solidificarse completamente la muestra, la temperatura de los sólidos disminuye siguiendo la ecuación (36), entre T^e y T_n. Así por ejemplo, la Figura 6 muestra una simulación realizada mediante las ecuaciones (20), (30), (35) y (36) (utilizando datos termodinámicos obtenidos de la literatura), que representa el termograma que se obtendría sobre una muestra de Cd(1)-Bi(2) de composición global $z_2^o = 0{,}7 > x_2^e$, al enfriar la mezcla desde 650 K hasta 350 K.

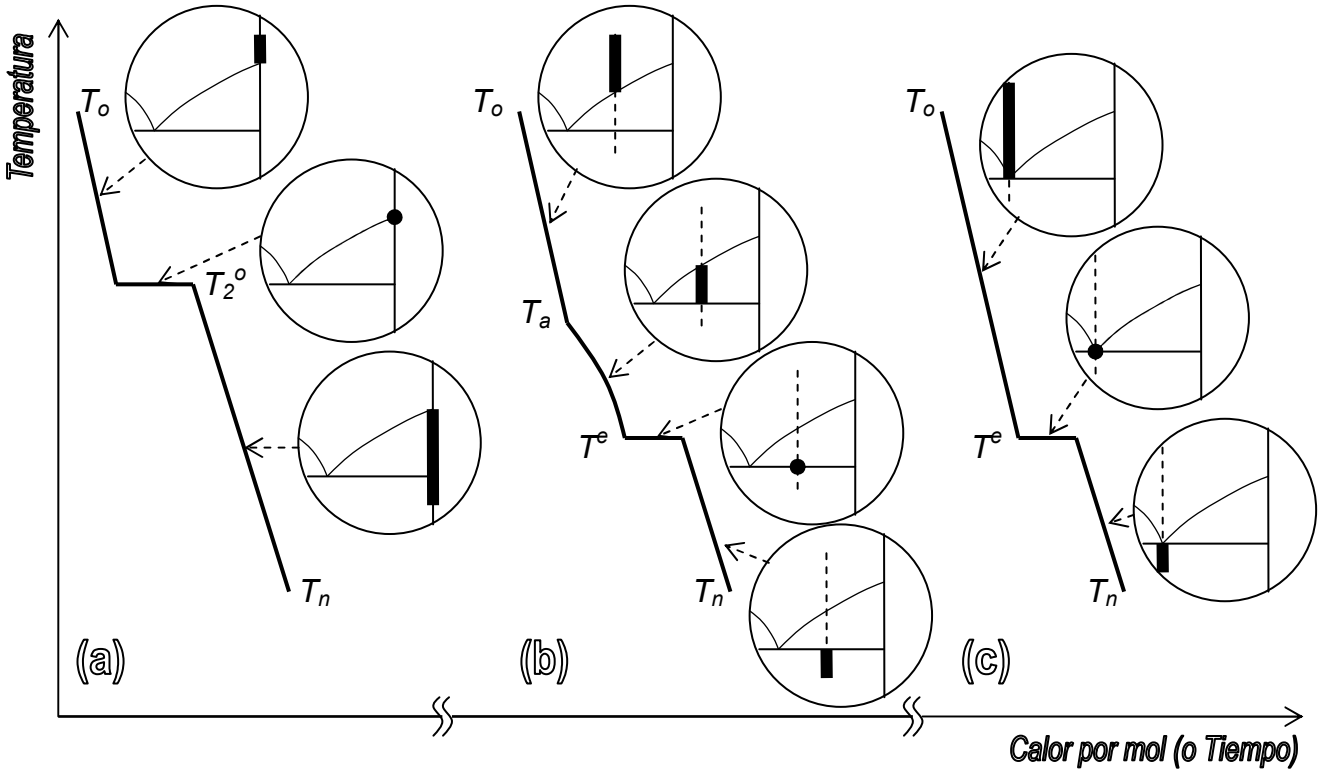


Figura 5. Representación cualitativa de los termogramas esperables al enfriar un compuesto puro (a), una solución de composición mayor a la del eutéctico (b), y una solución de composición correspondiente al punto eutéctico (c).

Si la composición de la mezcla es exactamente la del punto eutéctico, la situación corresponde a la curva 5-c. La solución líquida se enfría desde T_o hasta T^e, con lo cual su temperatura varía según la ecuación (20). Se da también el plateau a $T = T^e$ y el posterior enfriamiento de los sólidos según la ecuación (36).

De este modo, conociendo las composiciones de las mezclas analizadas es posible graficar el diagrama de equilibrio sólido-líquido T-x, donde las temperaturas de equilibrio son detectadas de la inflexión y/o del plateau en las curvas de enfriamiento.

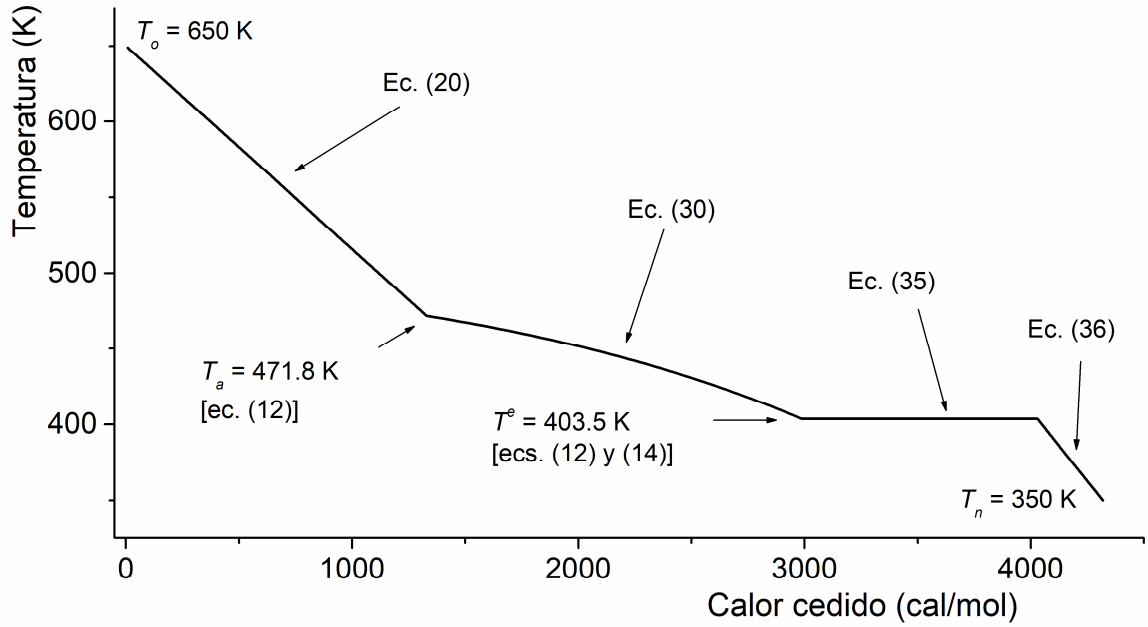


Figura 6. Termograma simulado utilizando las ecuaciones (20) a (36) para el sistema Cd(1)-Bi(2) de composición $z_2^o = 0{,}7 > x_2^e$.

3. TÉCNICA OPERATORIA

Se estudiará el sistema Plomo-Estaño, el cual presenta solubilidad total en fase líquida y solubilidad parcial en fase sólida. Se analizarán varias muestras de Pb-Sn de diferentes composiciones conocidas, las cuales estarán contenidas en tubos de cuarzo sellados al vacío para evitar la oxidación de los metales al calentarlos.

Como se ve en el esquema de la Figura 7, estos tubos están provistos de una penetración concéntrica que permite introducir una termocupla tipo K (cromel/alumel) para ubicarla en una posición muy cercana a la muestra. De esta manera se garantiza que la temperatura medida es prácticamente idéntica a la de la muestra. El tubo que contiene una determinada muestra y su termocupla son ubicados en el interior de un horno tubular de cuarzo como el esquematizado en la Figura 7, que es calefaccionado mediante una resistencia eléctrica y aislado del ambiente mediante una camisa de lana de vidrio. Se eleva la temperatura del horno hasta una temperatura de 50 ºC por encima de la temperatura máxima de fusión (plomo o estaño), y luego se lo deja enfriar. A partir de este momento se registra la temperatura de la muestra en función del tiempo a intervalos de 15 segundos, hasta que la temperatura sea menor en 20 ºC a la temperatura eutéctica que presente dicha solución. Este procedimiento se repite para cada una de las muestras.

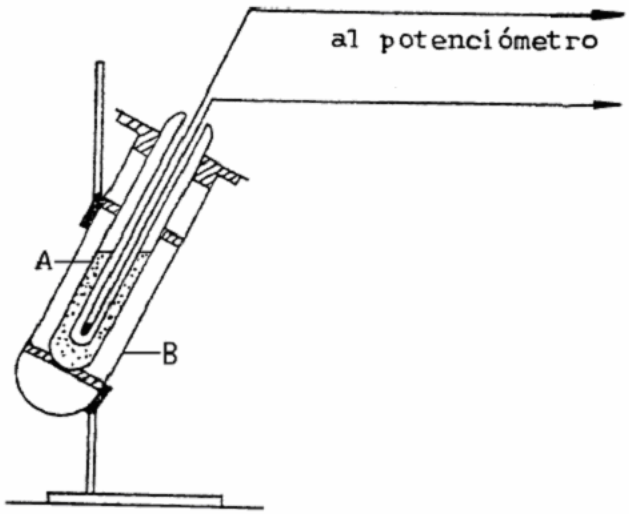


Figura 7. Esquema del dispositivo experimental. (A) Tubo de muestra, (B) Horno calefactor.

4. TRATAMIENTO, INTERPRETACIÓN E INFORME DE RESULTADOS

La elaboración del informe comprenderá:

a) Graficar, para cada muestra, la temperatura registrada en función del tiempo.

b) Identificar en cada una de las gráficas del punto anterior los valores e temperaturas donde se producen inflexiones e isotermas.

c) Construir el diagrama de equilibrio T-x mediante la representación de los valores de temperatura medidos en función de la composición de cada muestra. Se debe identificar en este diagrama las temperaturas de fusión de los compuestos puros y la temperatura del punto eutéctico.

5. CUESTIONARIO

Preguntas a resolver antes del Trabajo Práctico:

1. Buscar en bibliografía las temperaturas de fusión del plomo y el estaño, y la temperatura y composición del eutéctico del sistema plomo-estaño.
2. Las mezclas eutécticas tienen algunas aplicaciones prácticas importantes. Buscar en la bibliografía ejemplos de mezclas eutécticas y sus aplicaciones.

Preguntas prácticas

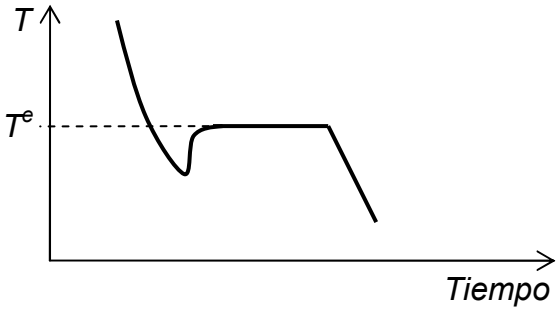
a) Enumere las posibles causas de error involucradas en el trabajo práctico y cómo podría eliminarlas o reducirlas.

b) Qué diferencia hay en la curva temperatura vs. tiempo entre un compuesto puro y una mezcla binaria de composición eutéctica? ¿Cómo identifica cuál es cada una?.

c) ¿Se puede evaluar la composición de una mezcla binaria sólida de plomo y estaño mediante el análisis de su curva de enfriamiento? Argumente su respuesta.

d) Los tramos de las curvas de enfriamiento experimentales de las soluciones líquidas ($T_o > T > T_a$) y de las mezclas en estado sólido ($T^e > T > T_n$) no son estrictamente lineales. Comente cuáles podrían ser las razones de este hecho.

e) Frecuentemente se observa en las curvas de enfriamiento experimentales un efecto como el mostrado en la figura alrededor de T^e (mezclas) y de T_i^o (compuestos puros). Indique cuáles son las causas de esta observación.



Preguntas teóricas

a) Deducir las ecuaciones (15) y (16), válidas para sistemas binarios con líquidos totalmente miscibles y sólidos parcialmente miscibles.

b) Indique cómo determinar analíticamente la temperatura del punto eutéctico y la composición de la fase líquida en este punto, para un sistema de dos metales totalmente miscibles en el estado líquido y parcialmente miscibles en el estado sólido.

c) Para el Tramo T_a-T^e se dedujo que la ecuación (30) relaciona el calor con la temperatura ($q(T)$), pero sin embargo esta expresión también involucra la relación de moles de sólido respecto a los moles totales. Deduzca la expresión final $q(T)$ para este tramo, que resulta de reemplazar la regla de la palanca y la ec. (31) en la ec. (30).

d) ¿Cómo interpretaría los datos de temperatura en función del tiempo para construir un diagrama de fases T-x de un sistema binario donde los componentes son totalmente miscibles en ambas fases?.

e) Construya un diagrama de fases en el cual los líquidos sean parcialmente miscibles y el sólido A sea parcialmente miscible con el sólido B para altas concentraciones de éste. Ubique aquellos parámetros que considere importantes para caracterizar el sistema.

f) Analizar qué ocurre con la composición del eutéctico de un sistema de dos metales A y B cuyos calores de fusión son similares y forman una solución perfecta totalmente miscible al estado líquido, separándose al solidificarse los compuestos puros, si:

f.1) Sus temperaturas de fusión son similares.

f.2) La temperatura de fusión del sólido puro A es mayor que la del sólido puro B.

g) Indique cómo utilizaría datos de equilibrio sólido-líquido T-x similares a los medidos en el trabajo práctico para establecer la dependencia en fase líquida de $g^e(T,P,x)$ con la composición.

6. BIBLIOGRAFÍA

a) DAVISON Y VAN KLOOSTER, Laboratory manual of Physical Chemistry.
b) FINDLAY, A., Prácticas de Fisicoquímica.
c) GLASSTONE, S., Tratado de Fisicoquímica.
d) MOELLER, T., Química Inorgánica.
e) H. Okamoto, D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin y T.B. Massalski, Bulletin of Alloy Phase Diagram 8(5) (1987) 454-473.
f) I. Karakaya y W.T. Thompson, Bulletin of Alloy Phase Diagram 9(3) (1988) 237-238.

Ana Tarditi
José Luis Fernandez
Francisco J. Passamonti
Abel C. Chialvo

Mayo / 2023

Anexo. Diagramas de fase

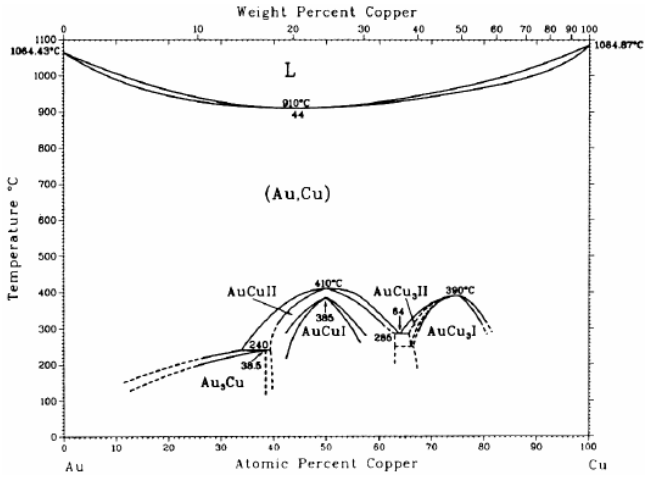


Diagrama de equilibrio sólido líquido oro-cobre

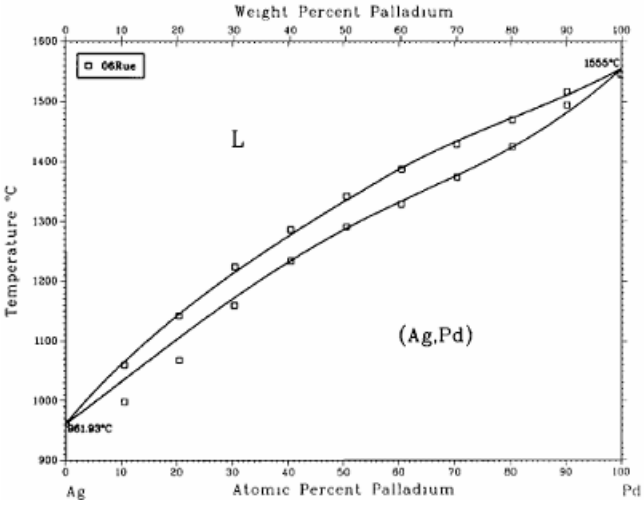


Diagrama de equilibrio sólido líquido plata-paladio

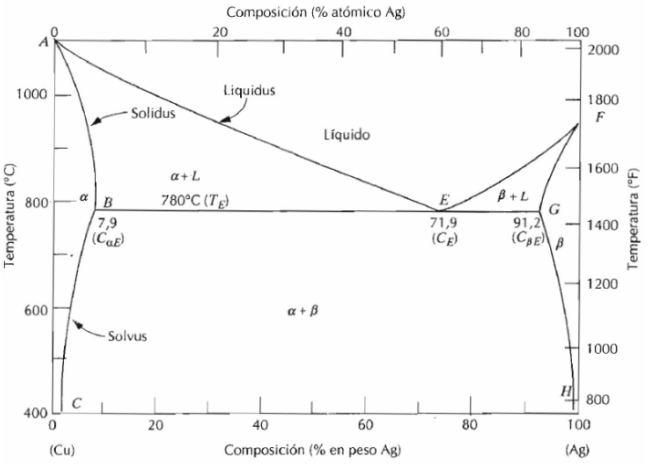


Diagrama de equilibrio sólido líquido cobre-plata

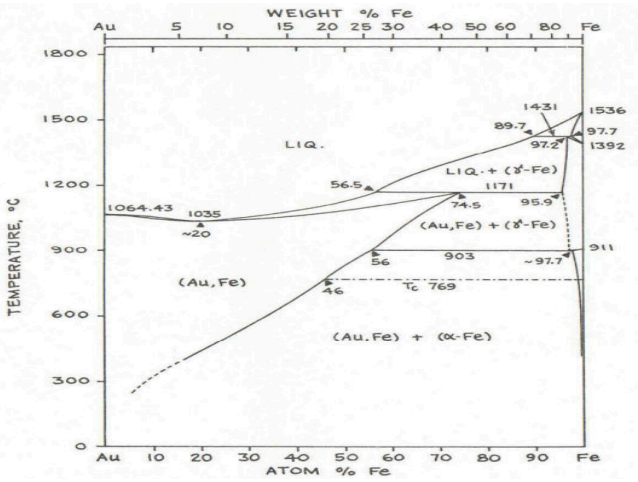


Diagrama de equilibrio sólido líquido oro-hierro

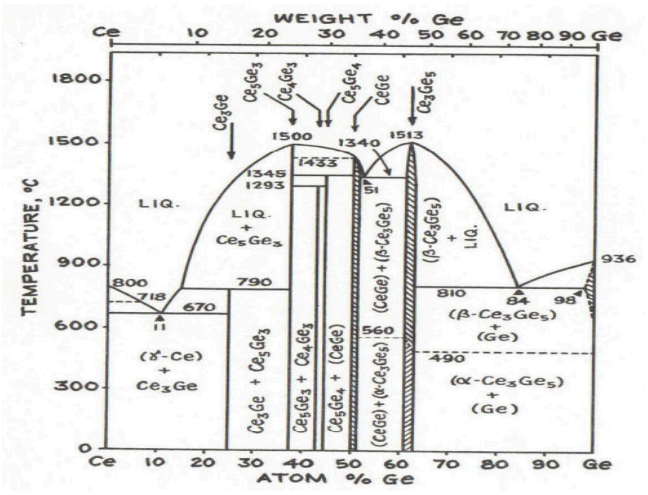


Diagrama de equilibrio sólido líquido cério-germanio

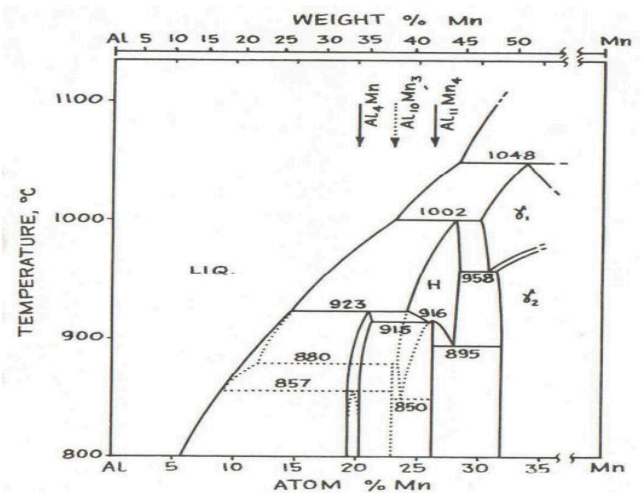


Diagrama de equilibrio sólido líquido alumínio-manganeso