

ORIGEN SISTEMAS TERNARIOS

16-17 Marzo 2017

Dr. Juan Carlos Vázquez Lira

SISTEMAS CONDENSADOS

- Sólo se consideran la fase líquida y sólida.
- Presión constante suficientemente alta para que no exista fase vapor.
- La representación gráfica de las condiciones de equilibrio de dos componentes se simplifica porque hay sólo dos variables: ***temperatura y composición.***

Equilibrio sólido – líquido.

1.El diagrama eutéctico simple. Sólidos inmiscibles

- Punto de congelamiento de una solución depende de la composición.
- ***La temperatura de congelamiento de una solución disminuye respecto a la del solvente puro.***
- Suponemos que el sólido puro está en equilibrio con la solución líquida.

Disminución de la temperatura de congelamiento

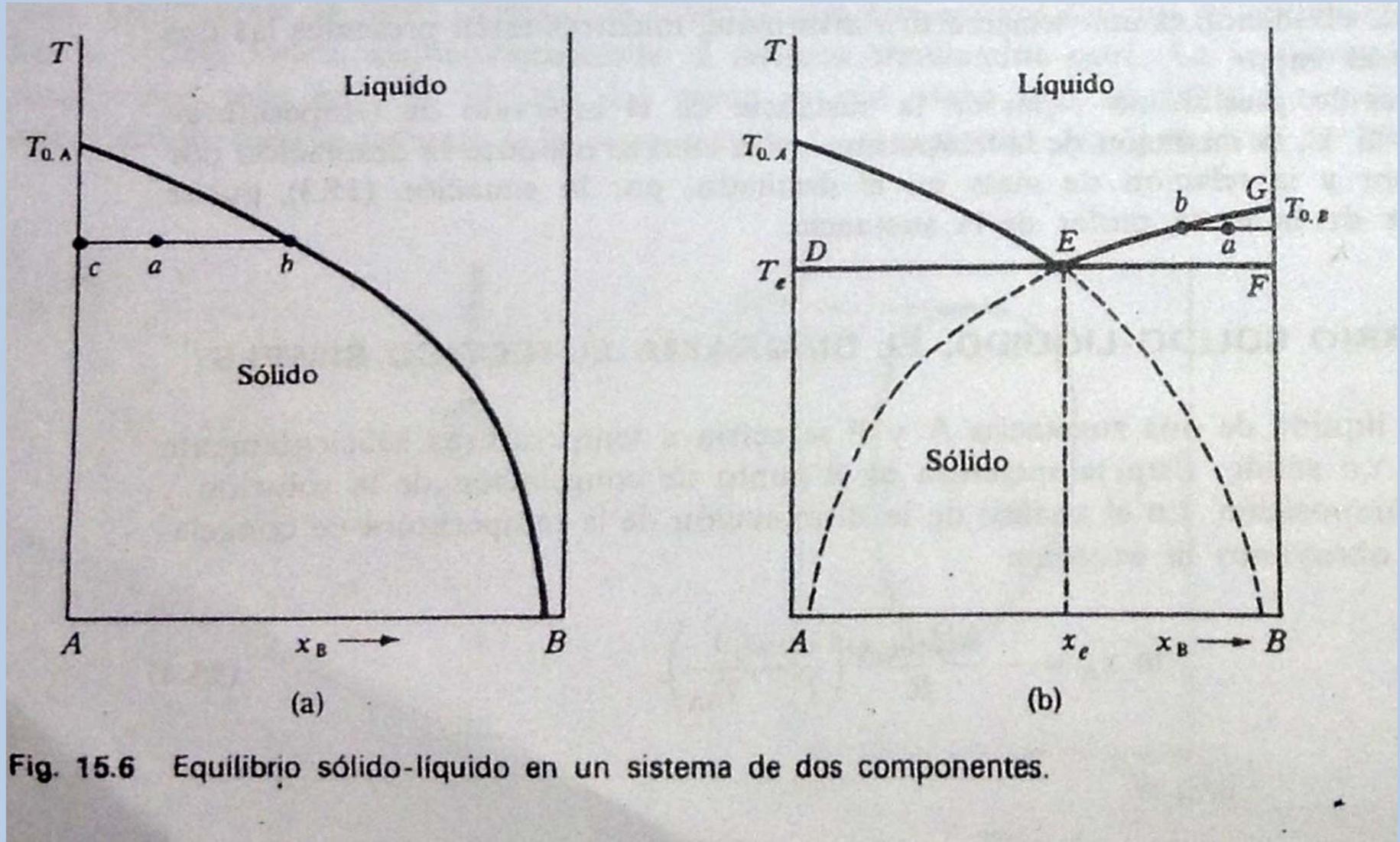
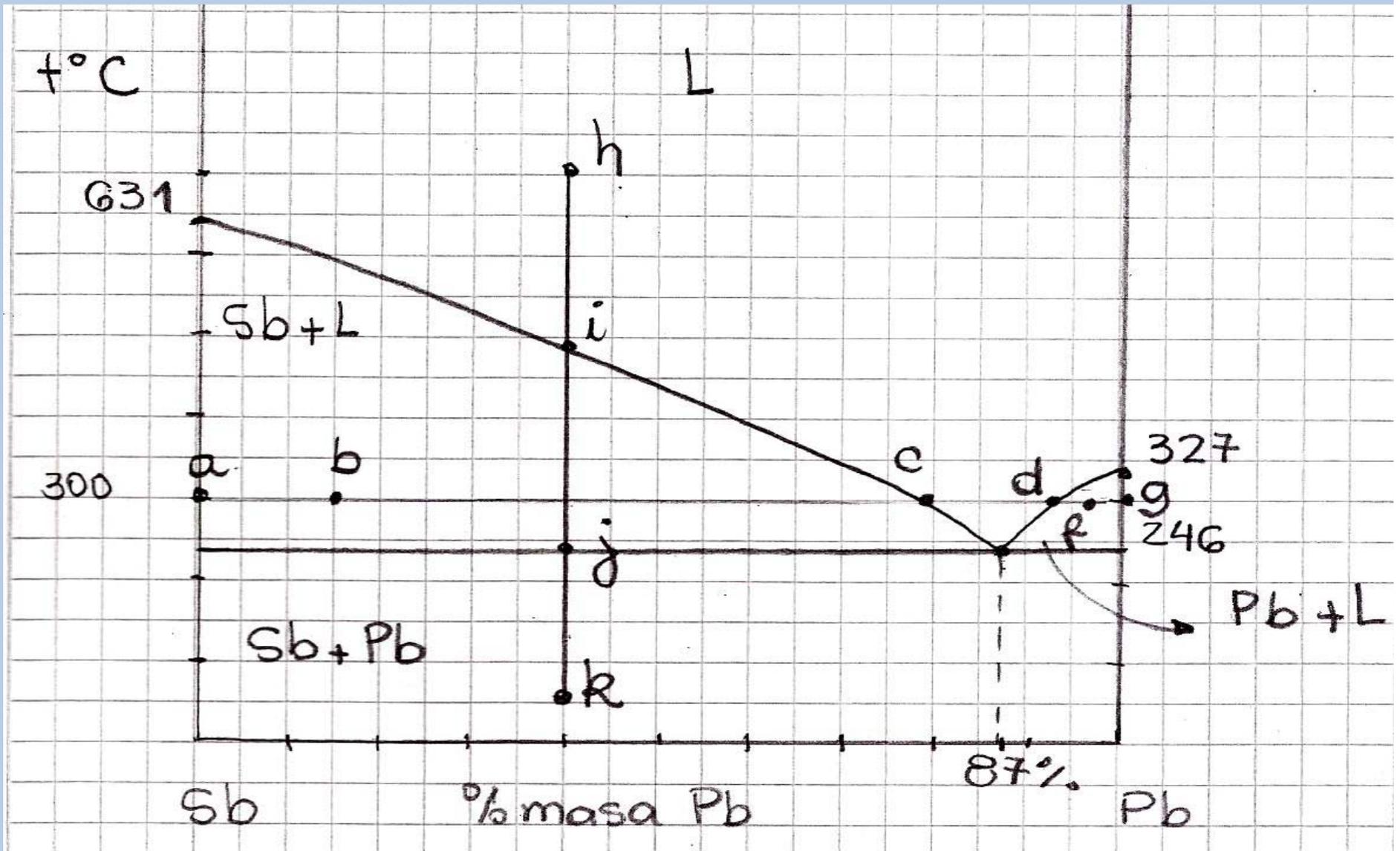


Fig. 15.6 Equilibrio sólido-líquido en un sistema de dos componentes.

Diagrama eutéctico simple



Punto eutéctico (*“fácil de fundir”*)

- - **Punto eutéctico: Composición a la cual la mezcla tiene una temperatura mínima de fusión.**
- - Líquido de composición eutéctica: se solidifica sin cambiar de composición a una temperatura definida: la menor temperatura de cualquier mezcla.
- Punto eutéctico C: Punto invariante, coexisten tres fases en equilibrio: solución saturada, sólido A y sólido B:
- $L = 2 - F + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$

Sólido eutéctico

- Sistema de dos fases que cristaliza en una mezcla casi homogénea de microcristales.
- Las dos fases se pueden distinguir por:
 - Microscopía.
 - Difracción de rayos X.

ANÁLISIS TÉRMICO

- Sirve para determinar curvas de puntos de congelación y puntos eutécticos.
- Si se enfría lentamente una solución y se grafica la temperatura de la misma en función del tiempo, se puede observar:
- Disminuye la temperatura en función del tiempo a una velocidad constante.
- cuando se comienza a formar sólido (proceso exotérmico) disminuye la velocidad de enfriamiento.
- Cuando se alcanza la temperatura eutéctica, la temperatura se mantiene constante.
- Cuando se formó todo el sólido, vuelve a aumentar la velocidad de enfriamiento.

Curvas de enfriamiento

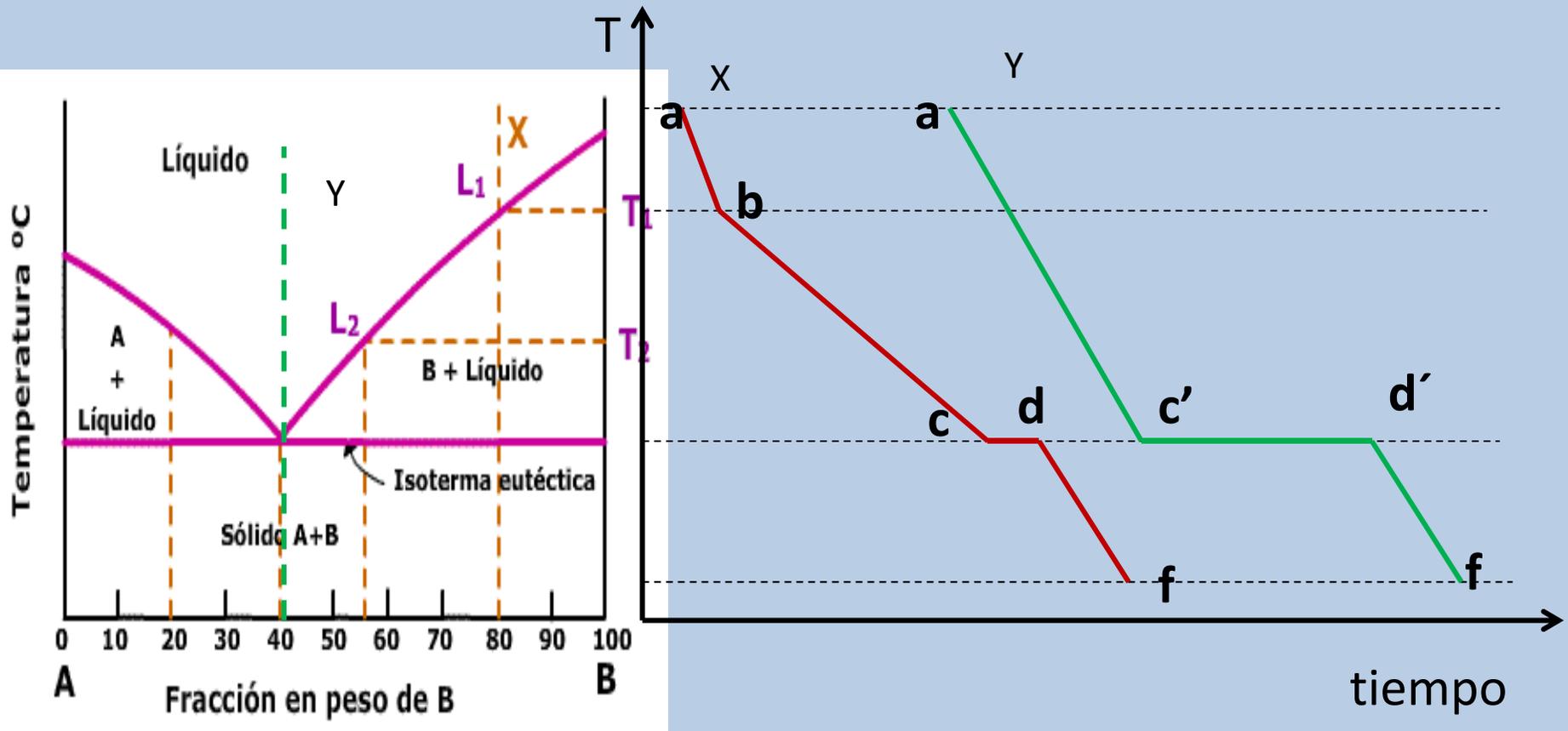
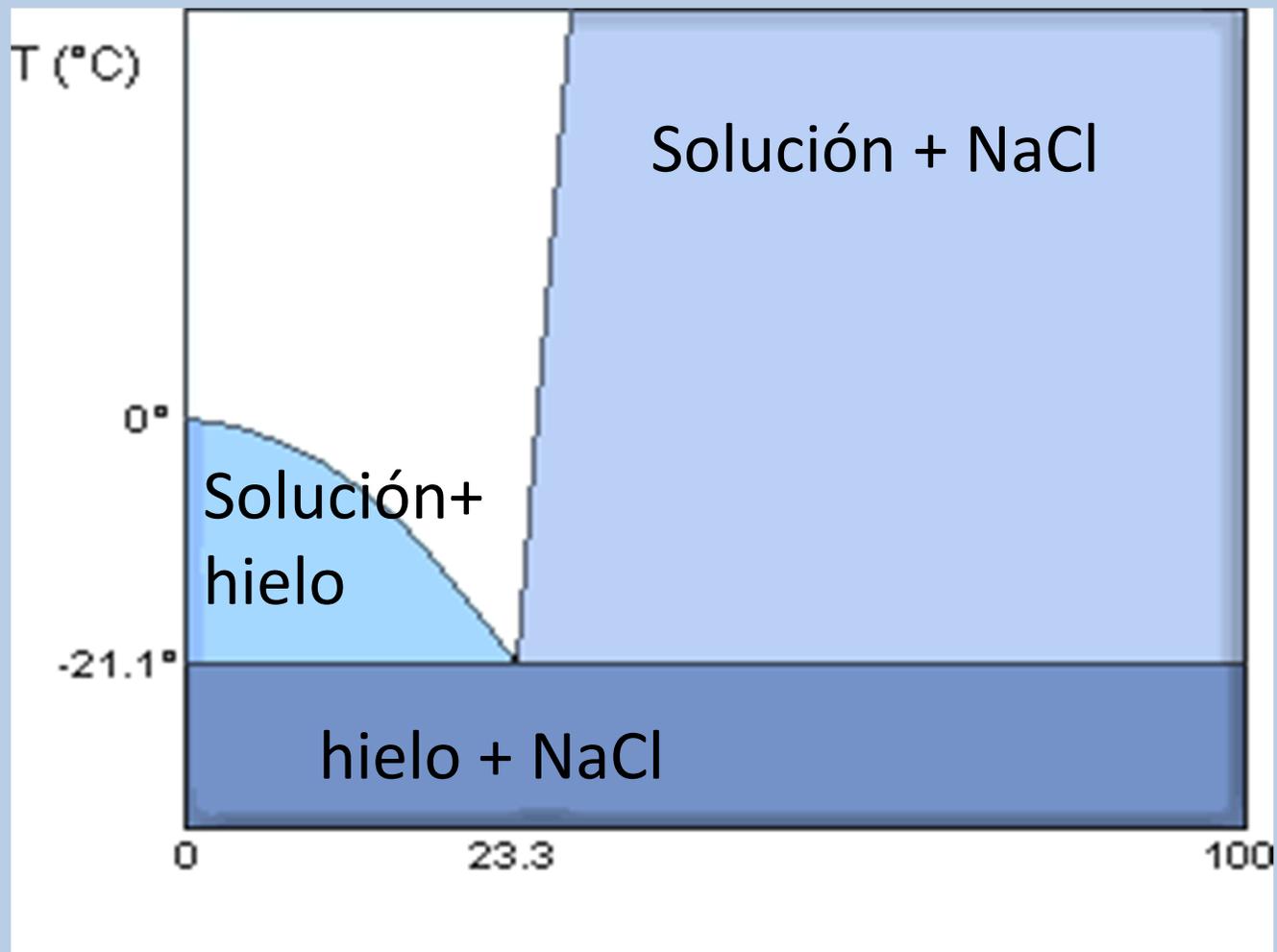


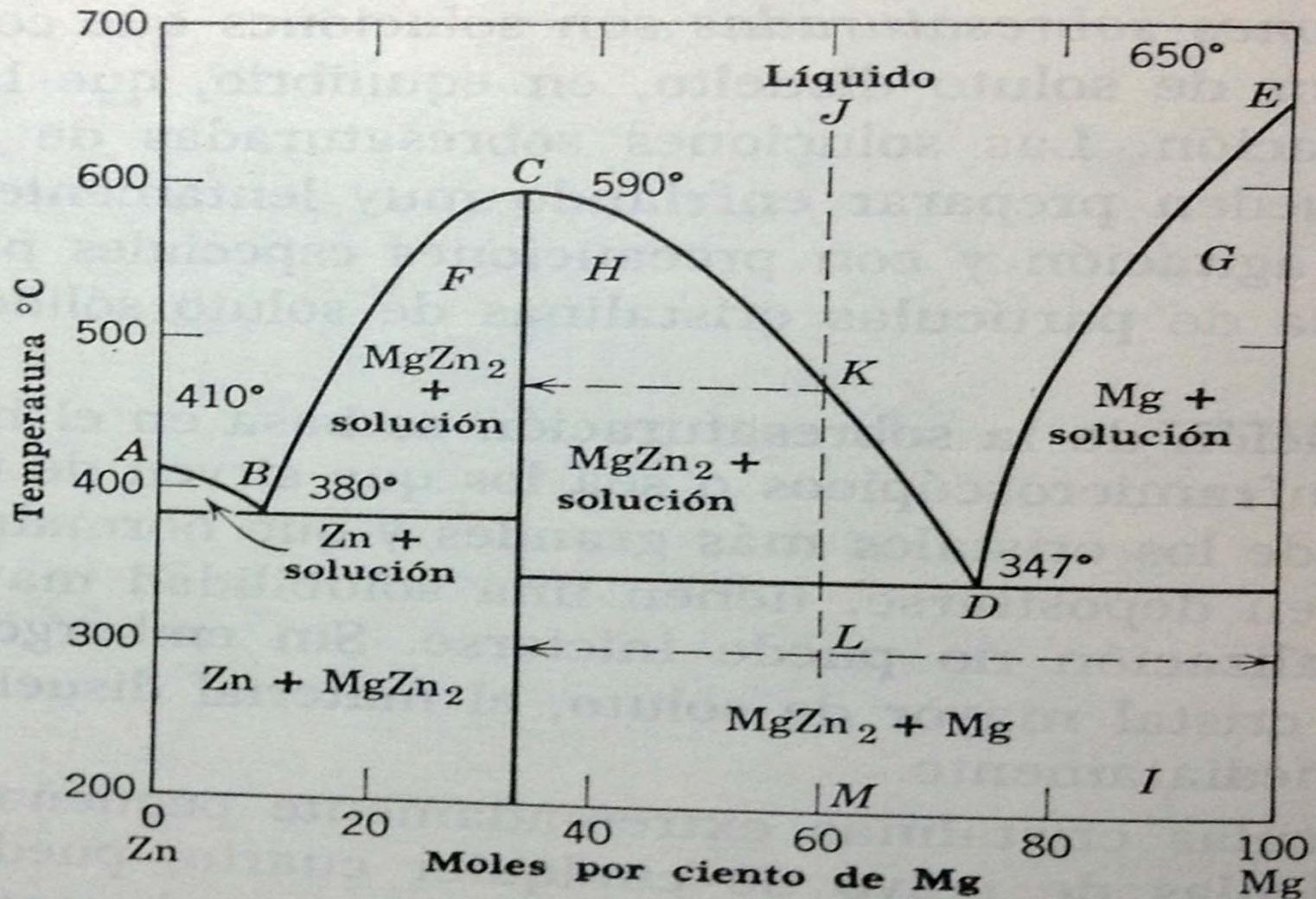
Diagrama de fases sal - agua



EJEMPLOS

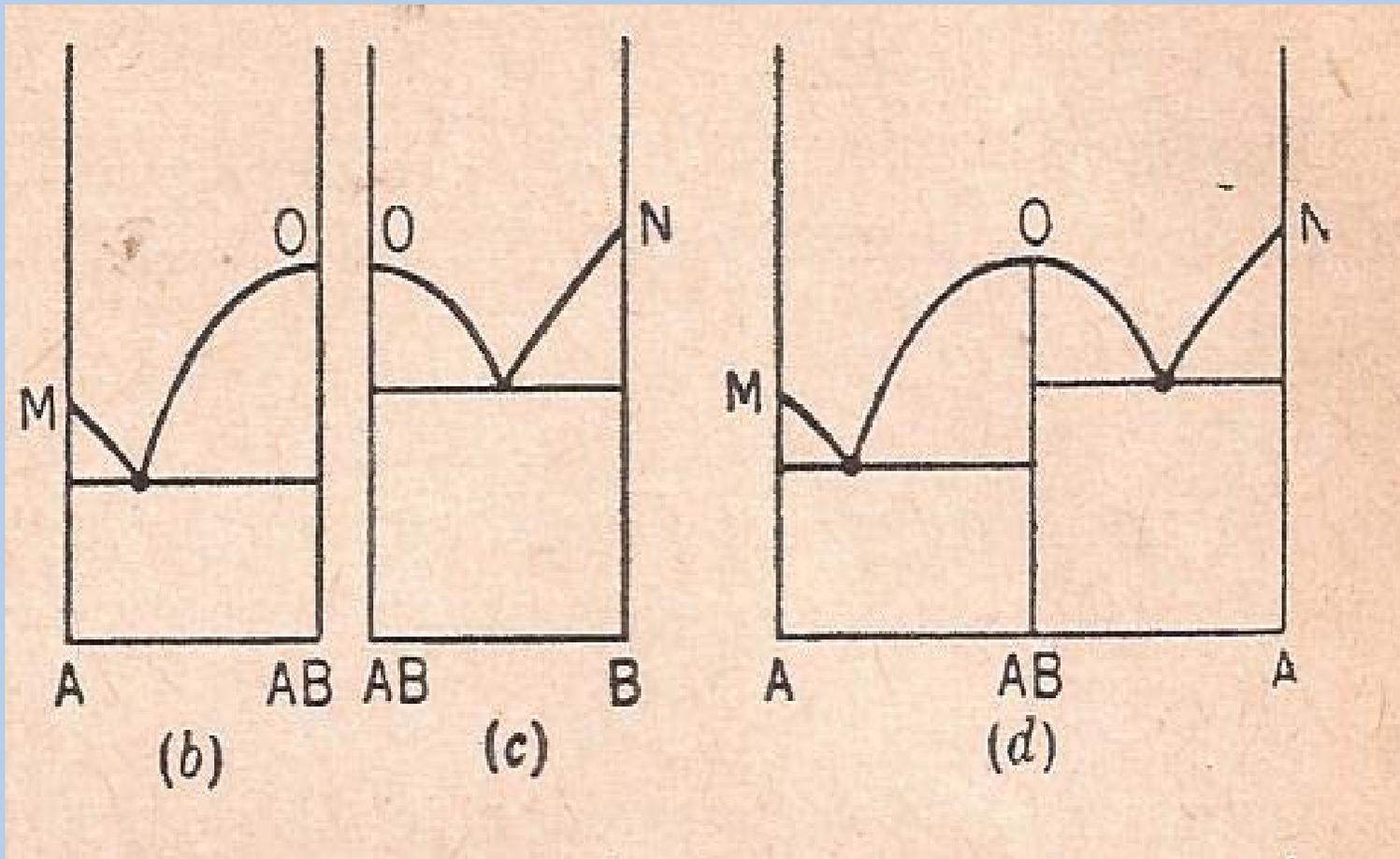
- Barra de estaño para soldaduras:
67% Sn, 33% Pb, punto eutéctico: 183°C.
- Sal en hielo para caminos: 23% NaCl,
77% agua, punto eutéctico: -21,1°C.
- Sistema Plomo- Antimonio, temperatura eutéctica 246°C.

2. Los dos componentes forman un compuesto con un punto de fusión congruente



- La formación de un máximo en la curva indica formación de un compuesto.
- **En C las fases sólida y líquida tienen la misma composición.**
- El compuesto MgZn_2 tiene **un PUNTO DE FUSIÓN CONGRUENTE** y la temperatura de fusión D es tan definida como los puntos de fusión de Mg o Zn.

- Se podría interpretar:



3. Sistemas que forman soluciones sólidas

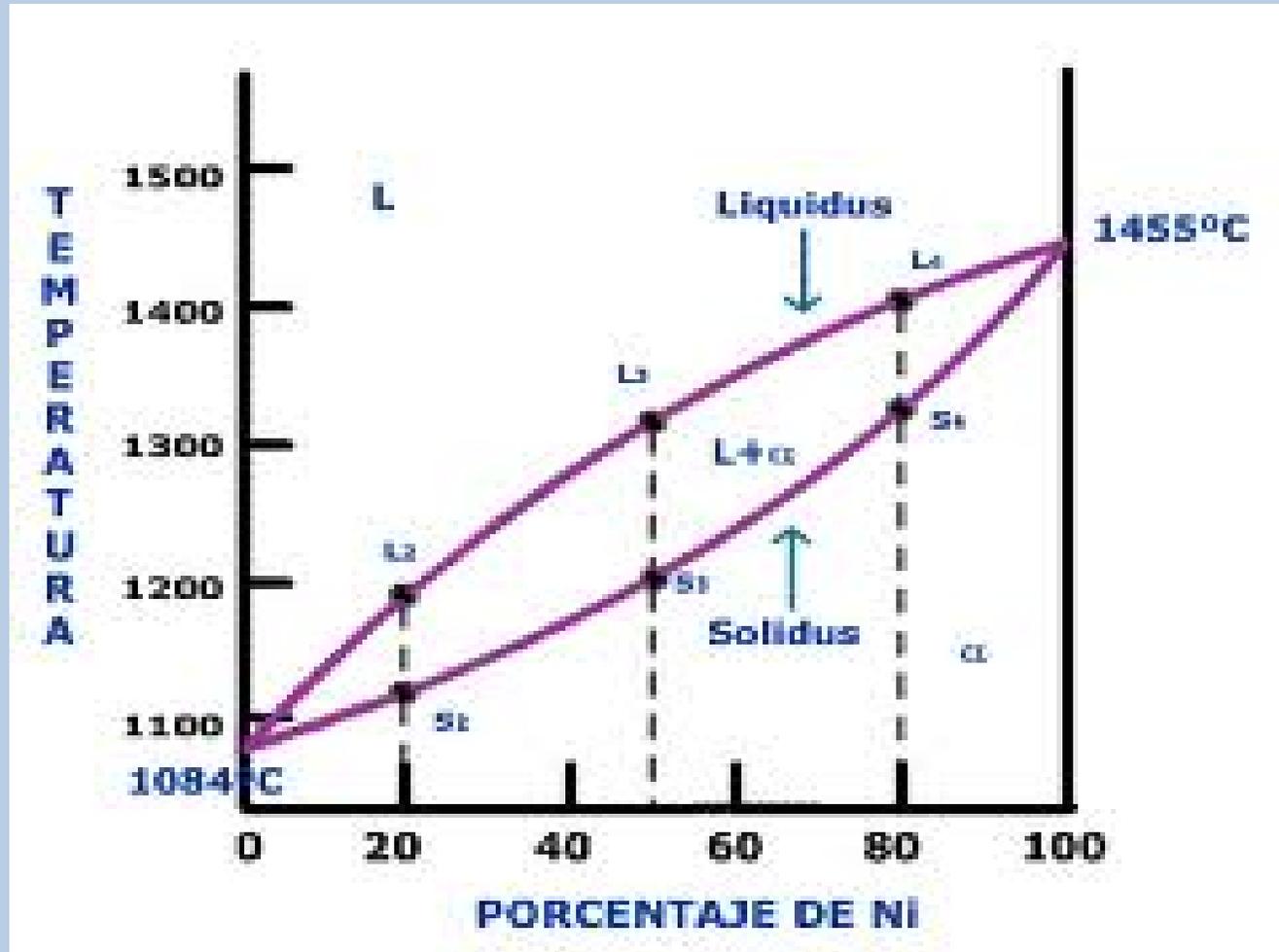


Diagrama cobre níquel:
La fase líquida es más rica en el componente de menor punto de fusión.

¿porqué aumenta la temperatura de solidificación?

- El sólido en equilibrio con el líquido no es puro sino una solución sólida.
- Consideramos solución sólida ideal para cada componente:

$$\mu_1 = \mu_1^* + RT \ln x_1$$

$$\mu_1(s) = \mu_1(l)$$

$$\mu_1^*(s) + RT \ln x_1(s) = \mu_1^*(l) + RT \ln x_1(l)$$

$$\Delta G_1^\circ = \mu_1^*(l) - \mu_1^*(s)$$

queda :

Energía libre de Gibbs de fusión del componente puro a la temperatura T.

$$\ln \left(\frac{x_1(l)}{x_1(s)} \right) = - \frac{\Delta G_1^\circ}{RT}$$

$$\Delta G_1^\circ = \Delta H_1^\circ - T \Delta S_1^\circ$$

$$\Delta S_1^\circ = \frac{\Delta H_1^\circ}{T_1^*}$$

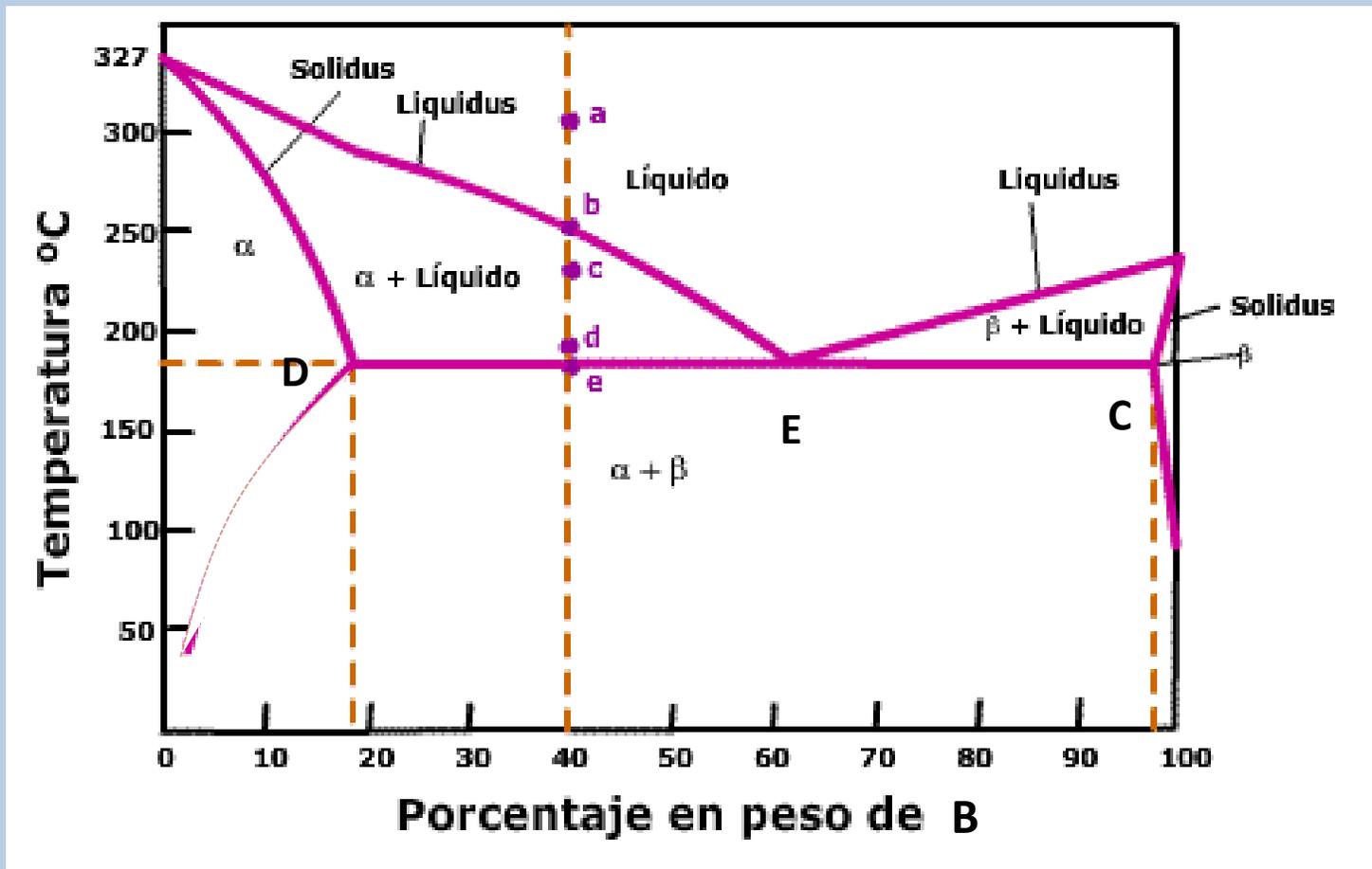
queda :

$$\ln \left(\frac{x_1(l)}{x_1(s)} \right) = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1^*} \right)$$

$$T = T_1^* \left\{ \frac{\Delta H^\circ}{\Delta H^\circ + RT_1^* \ln [x_1(s) / x_1(l)]} \right\}$$

La variación del punto de fusión depende de la relación $x_1(s)/x_1(l)$

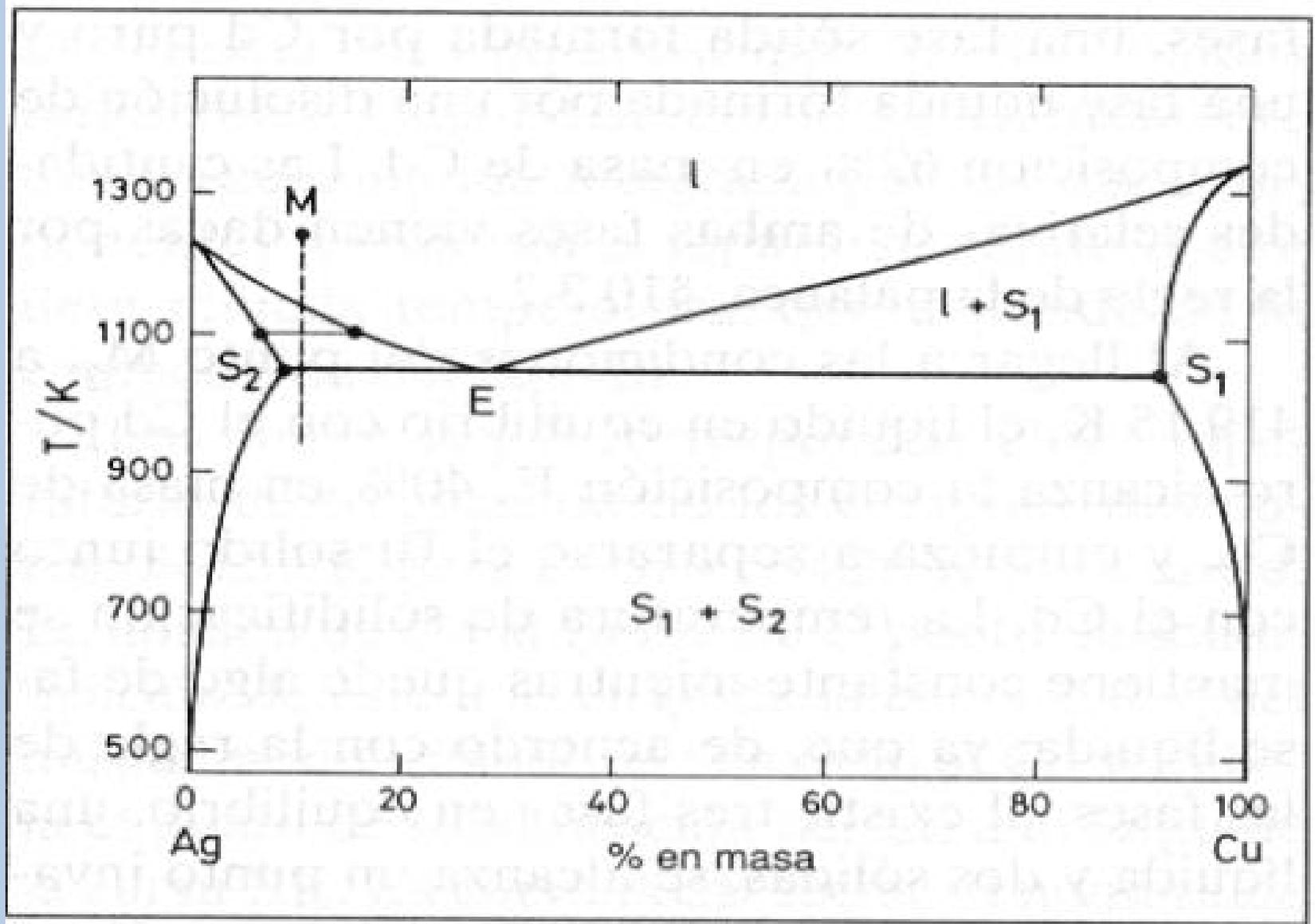
4. Los componentes son sólo parcialmente miscibles en estado sólido



Los componentes son sólo parcialmente miscibles en estado sólido

- Dos sustancias pueden formar disoluciones sólidas entre sí hasta cierto límite, dependiendo de la temperatura.
- El sólido A puede disolver a B (solución α).
- El sólido B puede disolver a A (solución β). Si se exceden esas concentraciones se forman dos fases sólidas conjugadas.
- Punto E: punto eutéctico, están en equilibrio el líquido, la fase sólida α , cuya composición se lee en D y la fase sólida β cuya composición se lee en C.

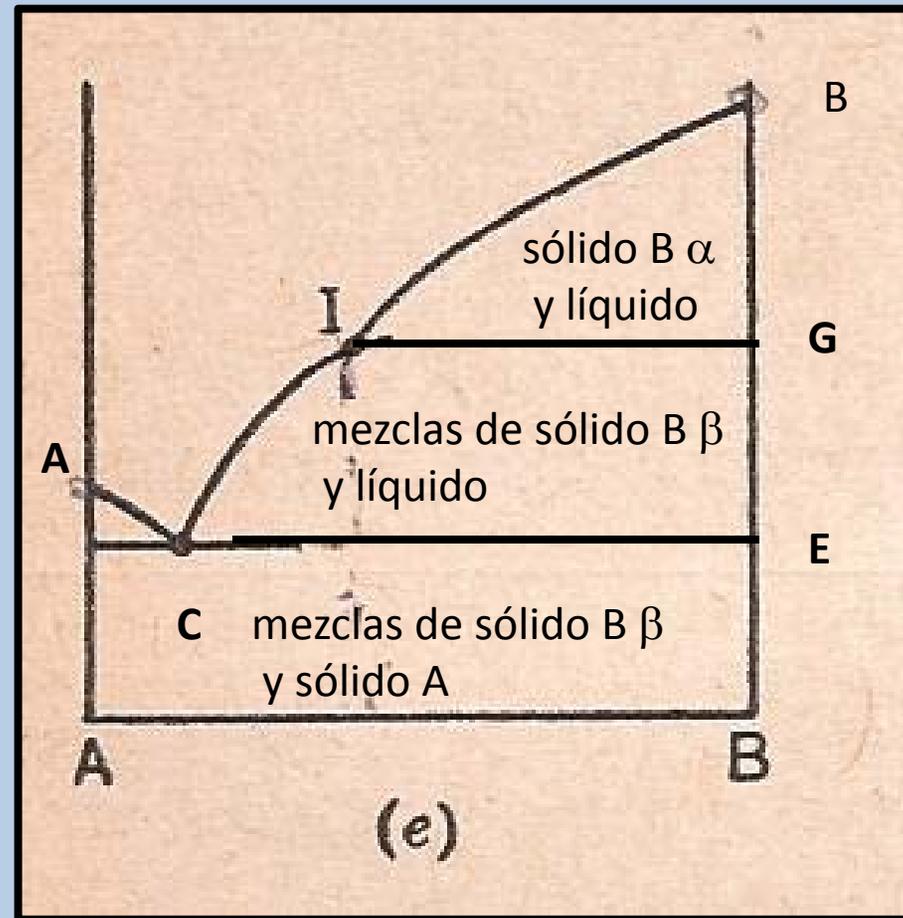
Ejemplo: diagrama cobre- plata



Enantiotropía

- Es cuando dos formas alotrópicas tienen un rango de estabilidad perfectamente definido y la transformación de una forma a otra ocurre a temperatura definida. Dicha temperatura se llama TEMPERATURA DE TRANSICIÓN.
- Por ejemplo, el estaño tiene dos alótropos: blanco, estable por encima de $13.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ y gris, estaño estable por debajo de $13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Puntos de transición



I: punto de transición

Puntos de transición

- Uno de los componentes tiene dos formas cristalinas enantiótropas.
- Curva BC se divide en curvas BI y CI.
- I: punto de transición, punto invariante (regla de las fases: $L = 2 - 3 + 1 = 0$).
- Zona BIG: mezclas de sólido B α y líquido.
- Zona CIGE: mezclas de sólido B β y líquido.

5. Formación de un compuesto con punto de fusión incongruente.

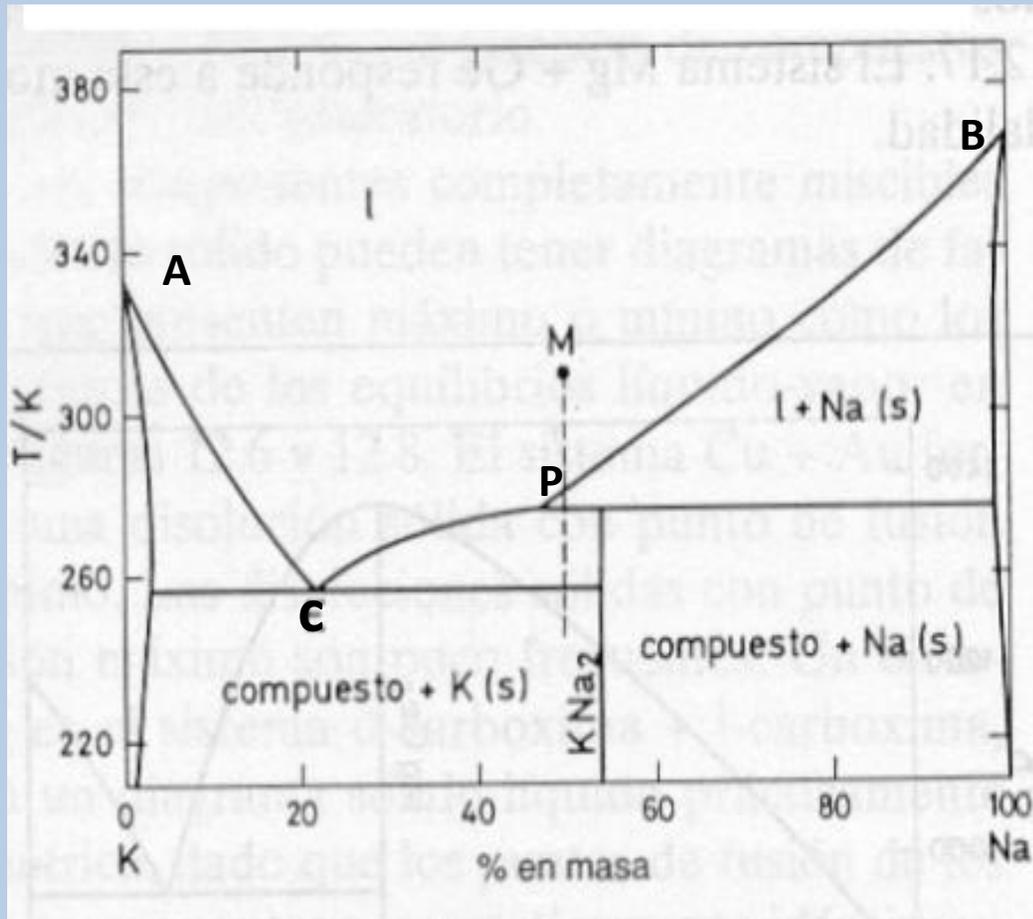
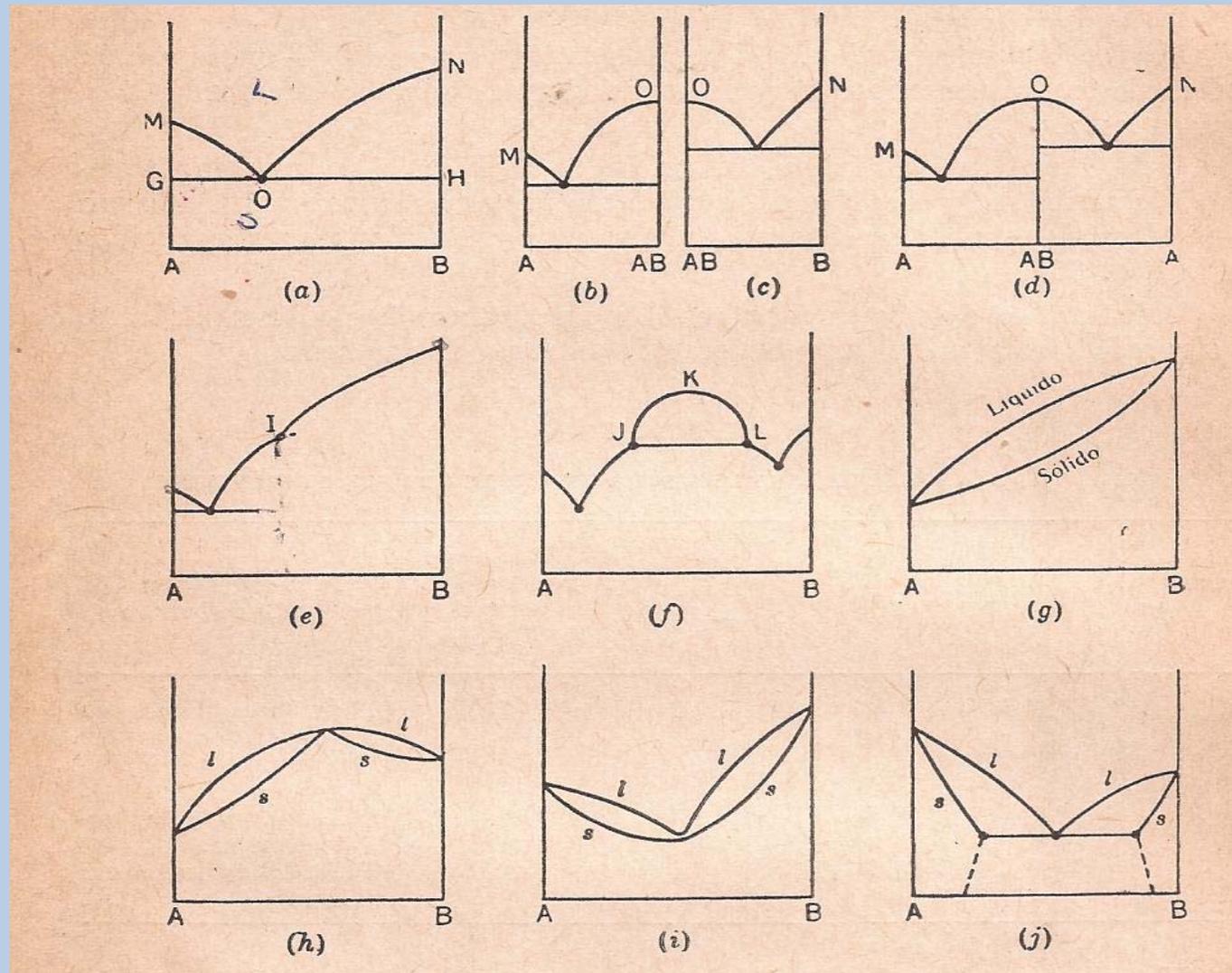


Diagrama de fases del sistema Potasio/Sodio

- El compuesto formado es inestable y se descompone por debajo de su punto de fusión.
- No tiene punto de fusión verdadero.
- A una temperatura P , el compuesto se disocia en sus constituyentes.
- P : PUNTO DE FUSIÓN NO CONGRUENTE.

Tipos comunes de diagramas binarios



DIAGRAMAS TERNARIOS

➤ LA REGLA DE LAS FASES DE GIBBS

- ✓ J. Willard Gibbs, 1876, establece una relación fija existente entre el número de grados de libertad (F), de componentes (C) y de fases presentes (P).

$$F = \text{Número de variables} - \text{Número de ecuaciones}$$

$$F = [P(C - 1) + 2] - [C(P - 1)]$$

$$F = C - P + 2$$

➤ SISTEMAS DE TRES COMPONENTES

- ✓ En este caso una sola fase posee cuatro grados de libertad, que son, la temperatura, la presión y las composiciones de dos de los tres componentes.
- ✓ Para tres componentes, $F = 5 - P$. A una presión y temperatura fijas el número de grados de libertad es, $F = 3 - P$, y el número máximo de fases que pueden presentarse simultáneamente es tres

¿Qué son los diagramas Ternarios?

- Diagramas que representan el equilibrio entre las distintas fases que se forman mediante tres componentes, como una función de la temperatura.
- Normalmente, la presión no es una variable indispensable en la construcción de diagramas de fases ternarios, y por lo tanto se mantiene constante a 1 atm.

EQUILIBRIO TERNARIO

Regla de las fases de Gibbs para diagramas Ternarios

$$F = C + 2 - P$$

Para sistemas isobáricos:

$$F = C + 1 - P$$

Para $C = 3$, el máximo número de fases que coexistirán cuando $F = 0$

$$P = 4 \text{ cuando } C = 3 \text{ y } F = 0$$

Los componentes son “componentes independientes”

Diagramas de equilibrio ternarios

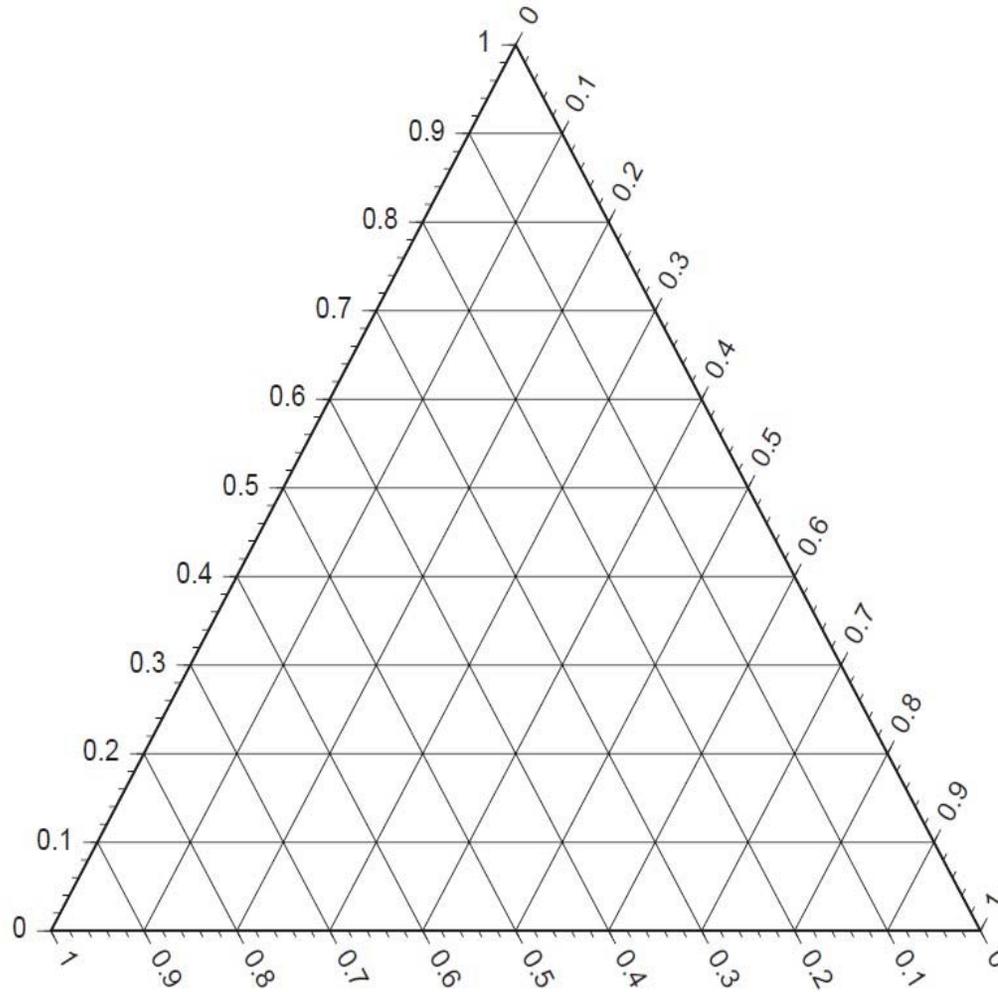
Sistemas de tres componentes

$$L = C - P + 2 = 3 - P + 2$$

No hay fase vapor. ***Presión y T constantes***

Una de las formas más habituales de recoger los datos de equilibrio en sistemas ternarios a presión y temperatura constante son los ***diagramas triangulares equiláteros***.

EQUILIBRIO TERNARIO



- Los vértices del triángulo representan compuestos puros.
- Un punto sobre un lado corresponde a una mezcla binaria.
- Un punto en el interior del triángulo representa una mezcla ternaria.
- La composición de una mezcla puede determinarse por lectura directa en el diagrama.
- La concentración de los componentes en el diagrama se muestra como fracción molar o fracción másica.

Composición General 1



La concentración de cada uno de los tres componentes puede ser expresada ya sea mediante “wt. %” o “molar %”.

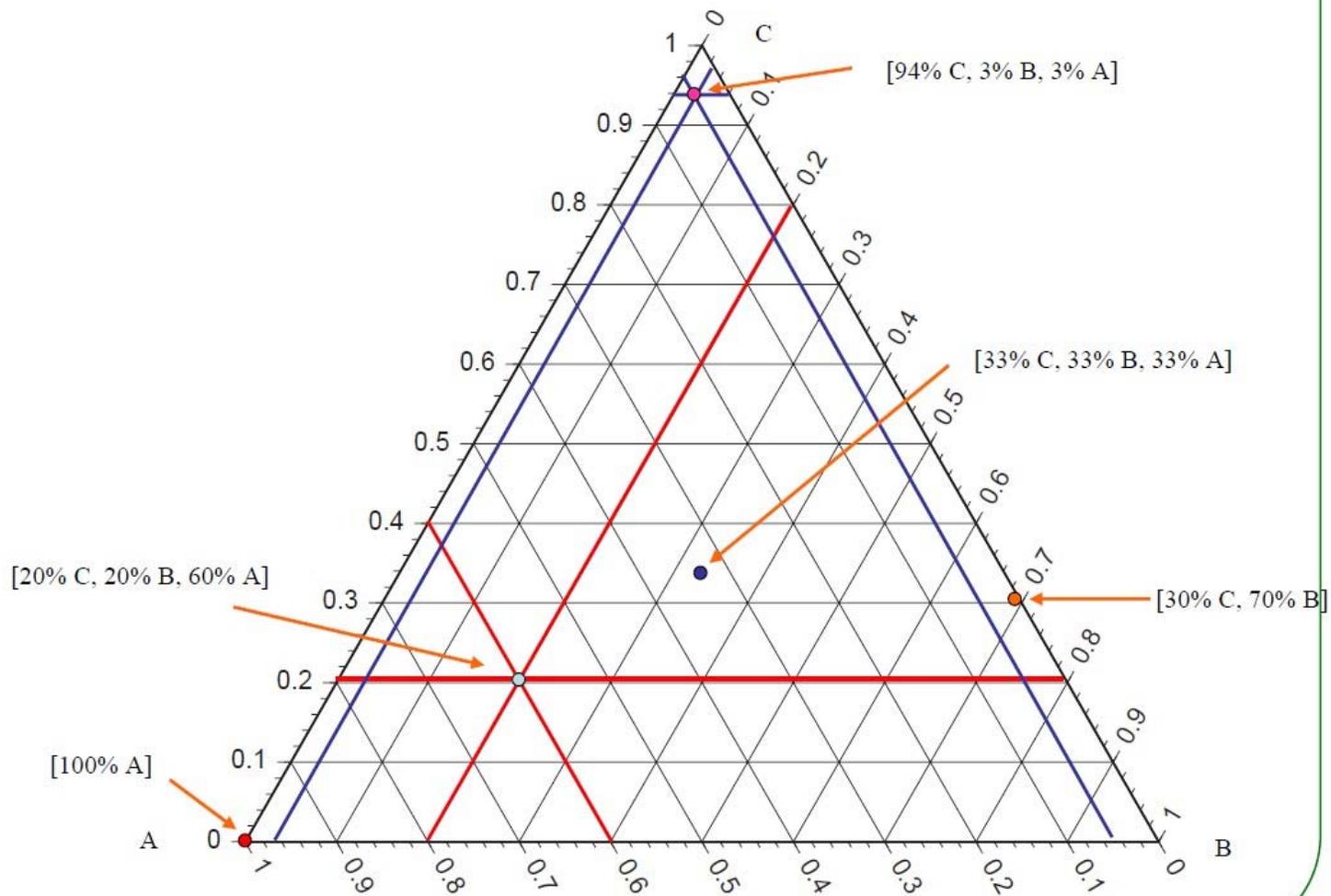
La suma de la concentración de los tres componentes debe llegar hasta 100%.

El triángulo de Gibbs es usado para determinar la composición general.

***Triángulo de Gibbs:* un triángulo equilátero sobre el cual los componentes puros están representados en cada esquina**

EQUILIBRIO TERNARIO

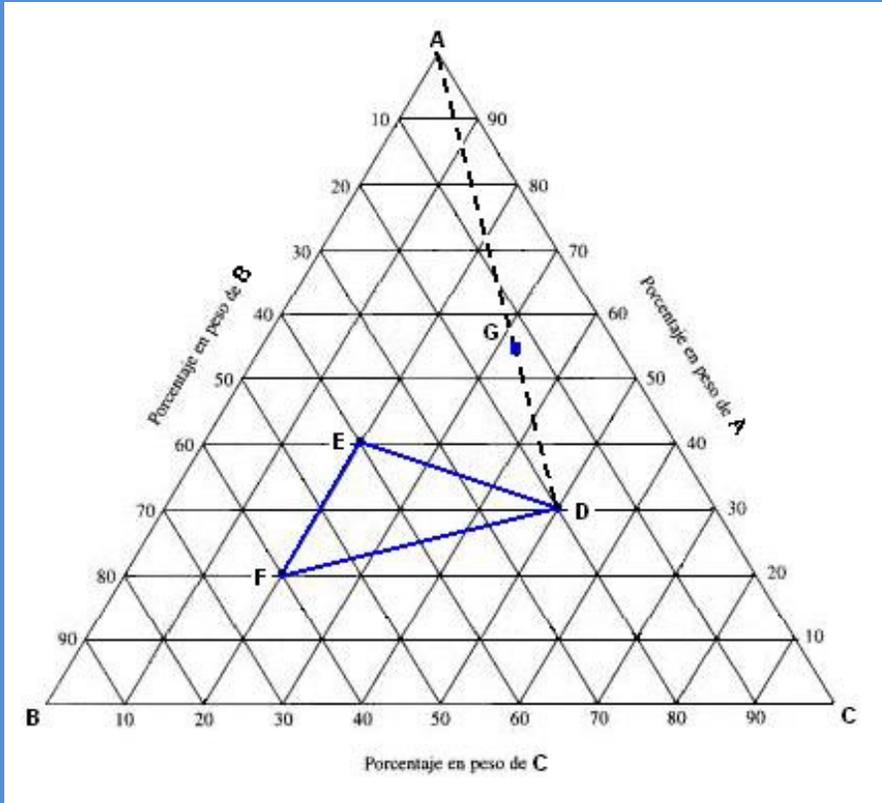
Triángulo de Gibbs



EQUILIBRIO TERNARIO

✓ Métodos de Representación Gráfica

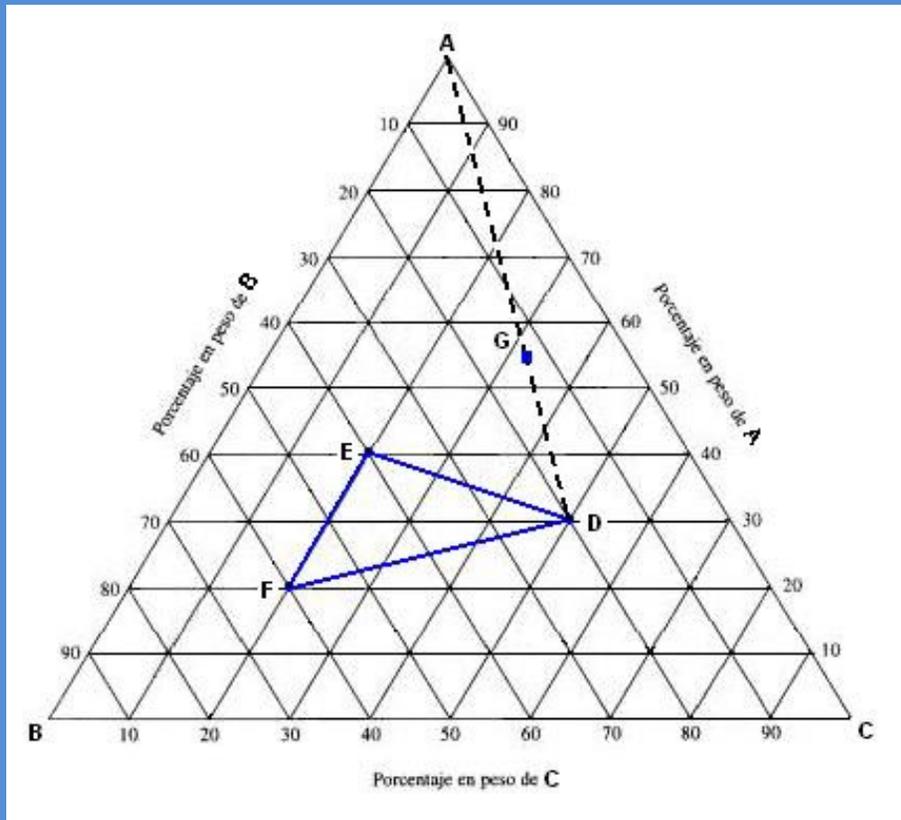
Para representación bidimensional, *Stokes Roozeboom* es el más general. las concentraciones de los tres componentes a P y T dadas, se grafican sobre un triángulo equilátero:



- cada vértice del triángulo representa el 100% del componente con que se designa.
- las divisiones o líneas paralelas al lado BC , dan los porcentajes de A , que van desde $0\%A$ (sobre BC) hasta $100\%A$ (vértice).
- Análogamente, las líneas que dividen los lados BA y BC y son paralelas a AC nos dan los porcentajes de B , y las que dividen a CA y CB y paralelas a AB representan los porcentajes de C .
- Para graficar un punto sobre el diagrama tal como D , localizamos su composiciones en 30% de A , 20% de B y por ende 50% de C , el cual queda definido.

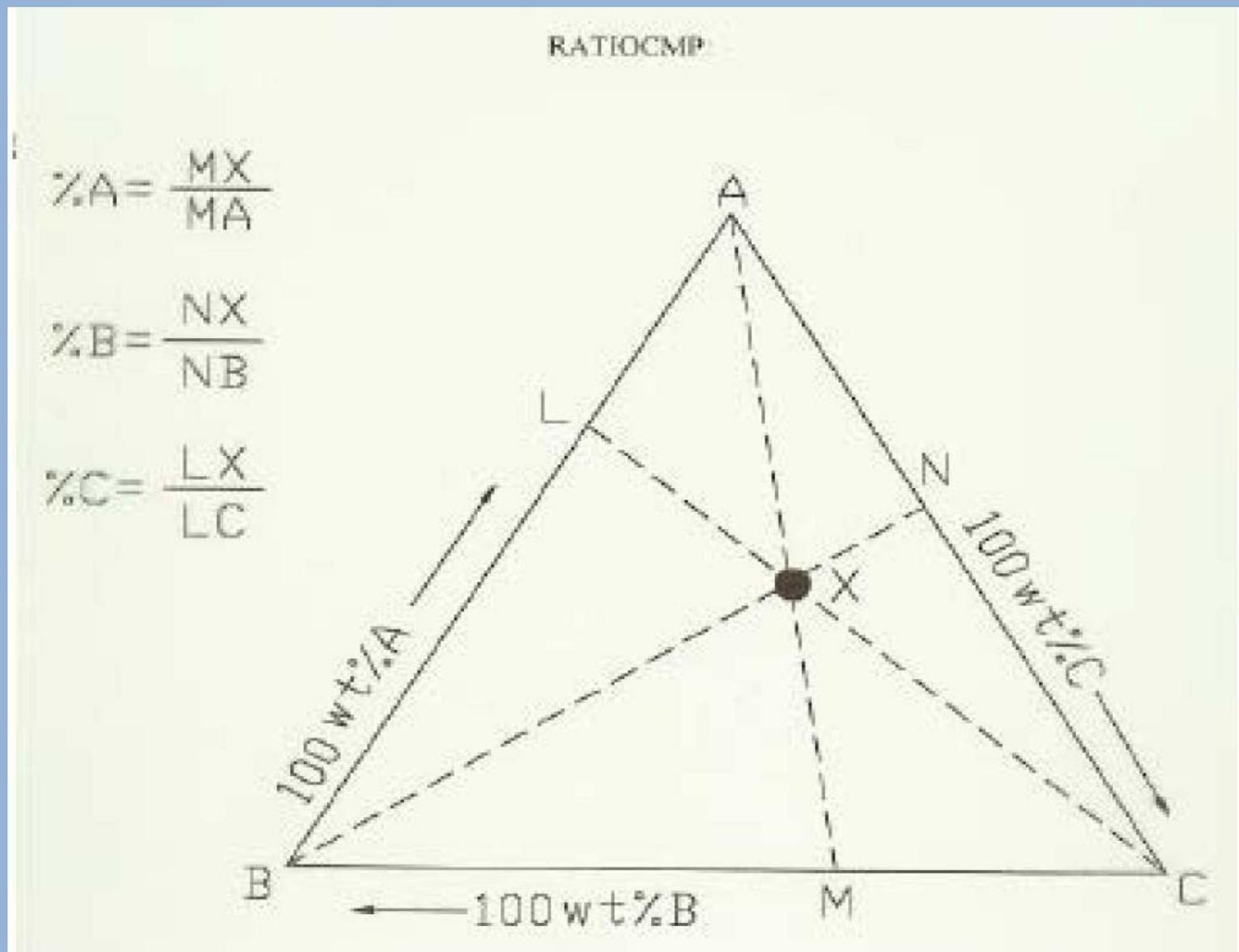
EQUILIBRIO TERNARIO

✓ Métodos de Representación Gráfica



- e) Las rectas AB , BC y AC , respectivamente dan las relaciones de concentración en los sistemas binarios $A-B$, $B-C$ y $A-C$.
- f) Cualquier mezcla compuesta de A , B y C debe quedar dentro del diagrama. Esta analogía se puede ampliar tal que, todas las mezclas preparadas desde D y E quedarán sobre DE , las preparadas desde E y F sobre EF y las de F y D sobre FD ; y todas las composiciones posibles desde de D , E y F quedarán dentro del triángulo menor DEF .
- g) Por similar consideración se deduce que si un punto de mezcla cualquiera tal como G queda sobre la recta que une a D y A , y compuesto por A y D , entonces, contendrá a éstos en la proporción $DG:AG$.

EQUILIBRIO TERNARIO

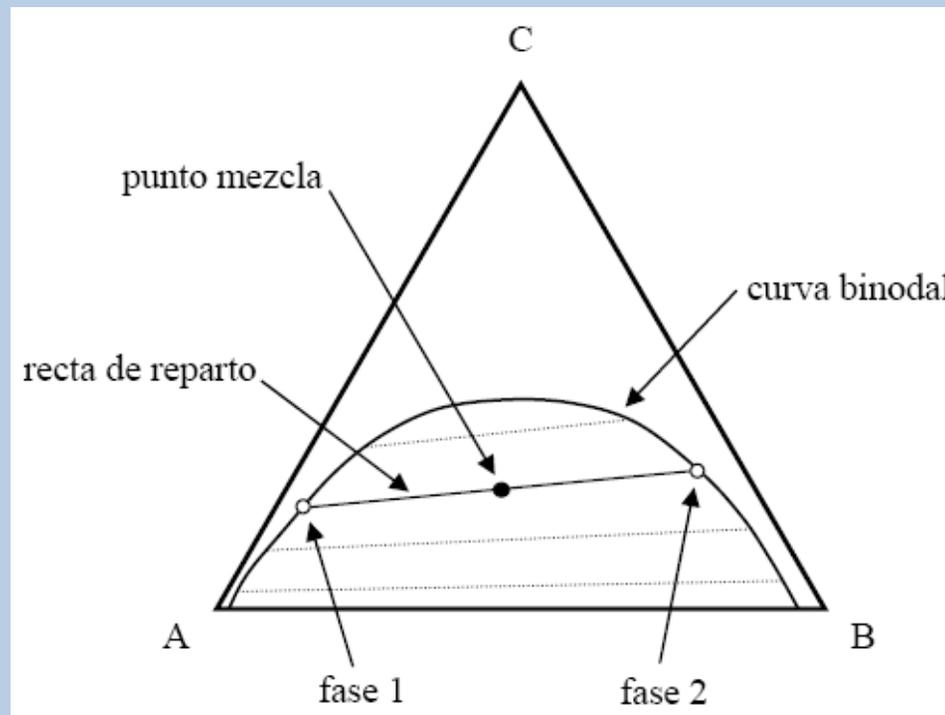


EQUILIBRIO TERNARIO

✓ Sistemas de Tres Líquidos con miscibilidad Parcial

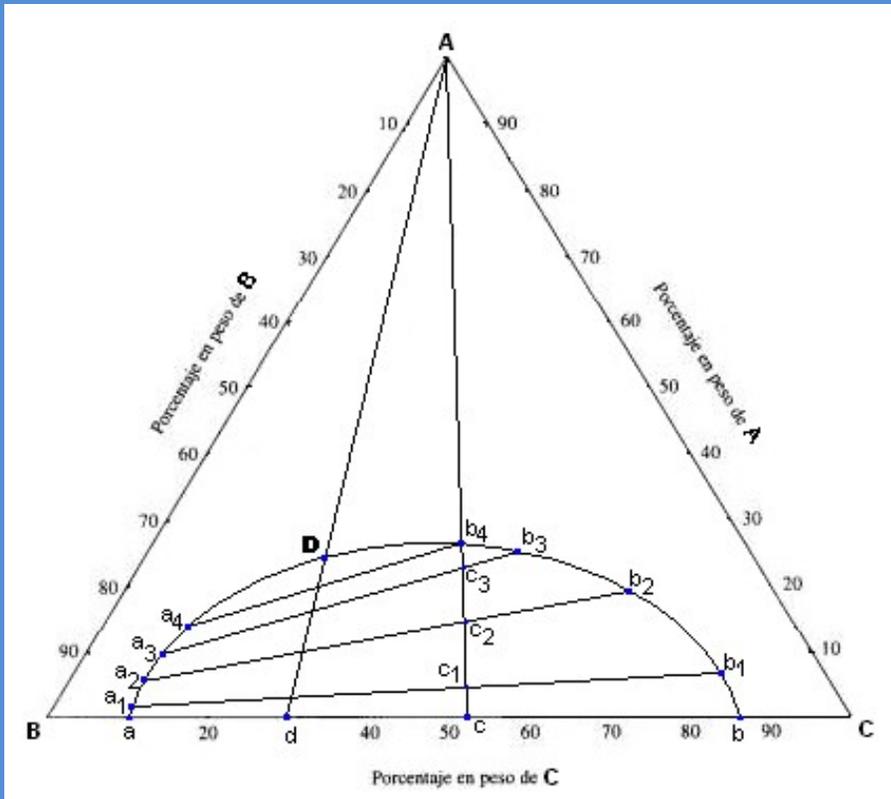
Nuestro caso de interés particular; el estudio de tres líquidos que presentan miscibilidad parcial, se clasifican así:

- 1).- **Tipo I.** Formación de un par de líquidos parcialmente miscibles.
- 2).- **Tipo II.** Formación de dos pares de líquidos parcialmente miscibles.
- 3).- **Tipo III.** Formación de tres pares de líquidos parcialmente miscibles.



EQUILIBRIO TERNARIO

- **Tipo I. Formación de un par de líquidos parcialmente miscibles**



- Los puntos a y b designan las composiciones de las dos capas líquidas que resultan de la mezcla de B y C en alguna proporción arbitraria tal como c , mientras que la línea Ac muestra la manera en que dicha composición cambia por adición de A .

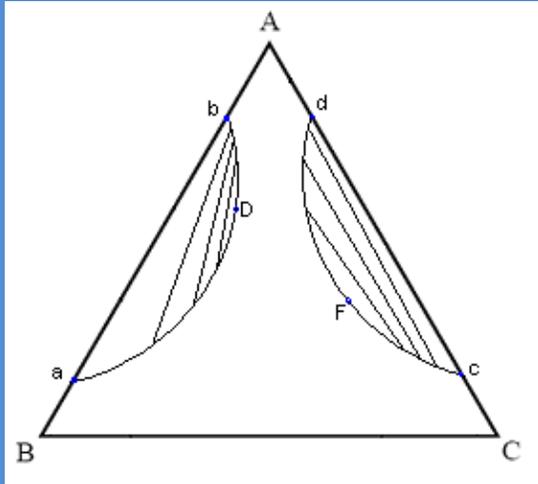
- La línea a_1b_1 a través de c_1 conecta las composiciones de las dos capas en equilibrio, y se denomina *línea de unión* ó *línea de reparto*.

- La miscibilidad completa por coalescencia de las dos capas en una sola tiene lugar únicamente en el punto D , al cual se le denomina *Punto crítico isotérmico* del sistema o *Punto de doblez*.

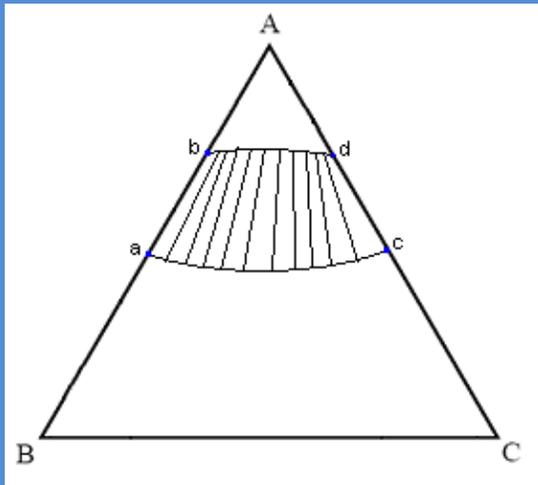
Finalmente a la curva aDb se conoce como *curva binodal*.

EQUILIBRIO TERNARIO

• Tipo II. Formación de dos pares de líquidos parcialmente miscibles



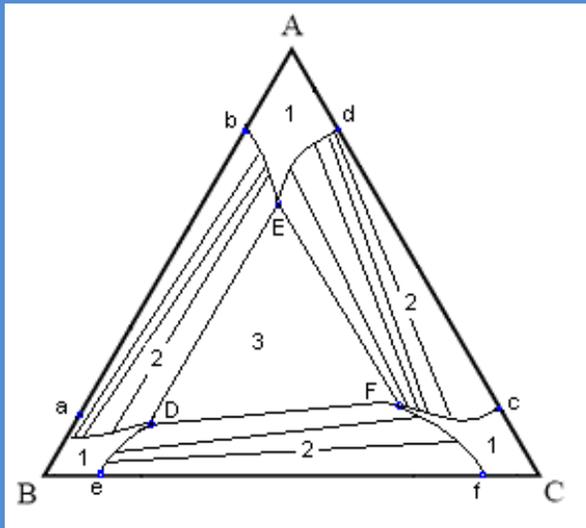
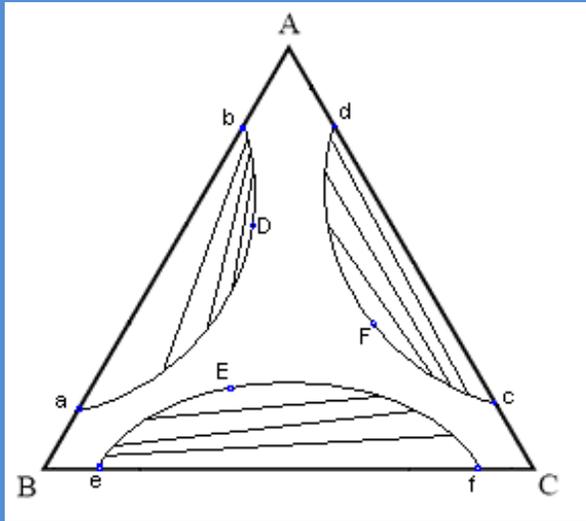
- Un sistema de tres líquidos tales que A y B , y A y C son parcialmente miscibles, mientras que B y C lo son totalmente.
- Diagrama de fases con dos (02) curvas binodales. Los puntos D y F son los puntos de doblez respectivos de las dos regiones heterogéneas.



- Existen sistemas cuyo diagrama a temperaturas inferiores cuando la miscibilidad decrece, las dos curvas binodales se pueden intersecar, formando una banda típica, donde el área de miscibilidad parcial es $abdc$.

EQUILIBRIO TERNARIO

• Tipo III. Formación de tres pares de líquidos parcialmente miscibles

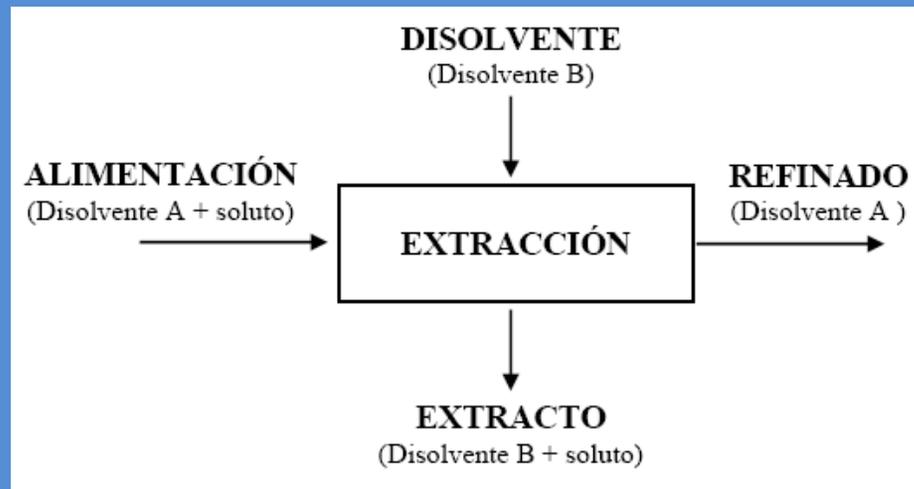


- Cuando los tres líquidos son parcialmente miscibles entre sí, se producen tres (03) curvas binodales.
- Si se intersecan las curvas binodales, como puede suceder a temperaturas más bajas el diagrama contiene tres puntos de intersección D, E y F.
- En las áreas designadas por 1 solo existe una fase, mientras que las señaladas con 2, coexisten dos fases líquidas con las concentraciones de equilibrio dadas por las líneas de enlace que las unen. El área señalada con 3, posee ahora tres fases líquidas en equilibrio, entonces el sistema debe ser **invariante** a temperatura y presión constante.

EQUILIBRIO TERNARIO

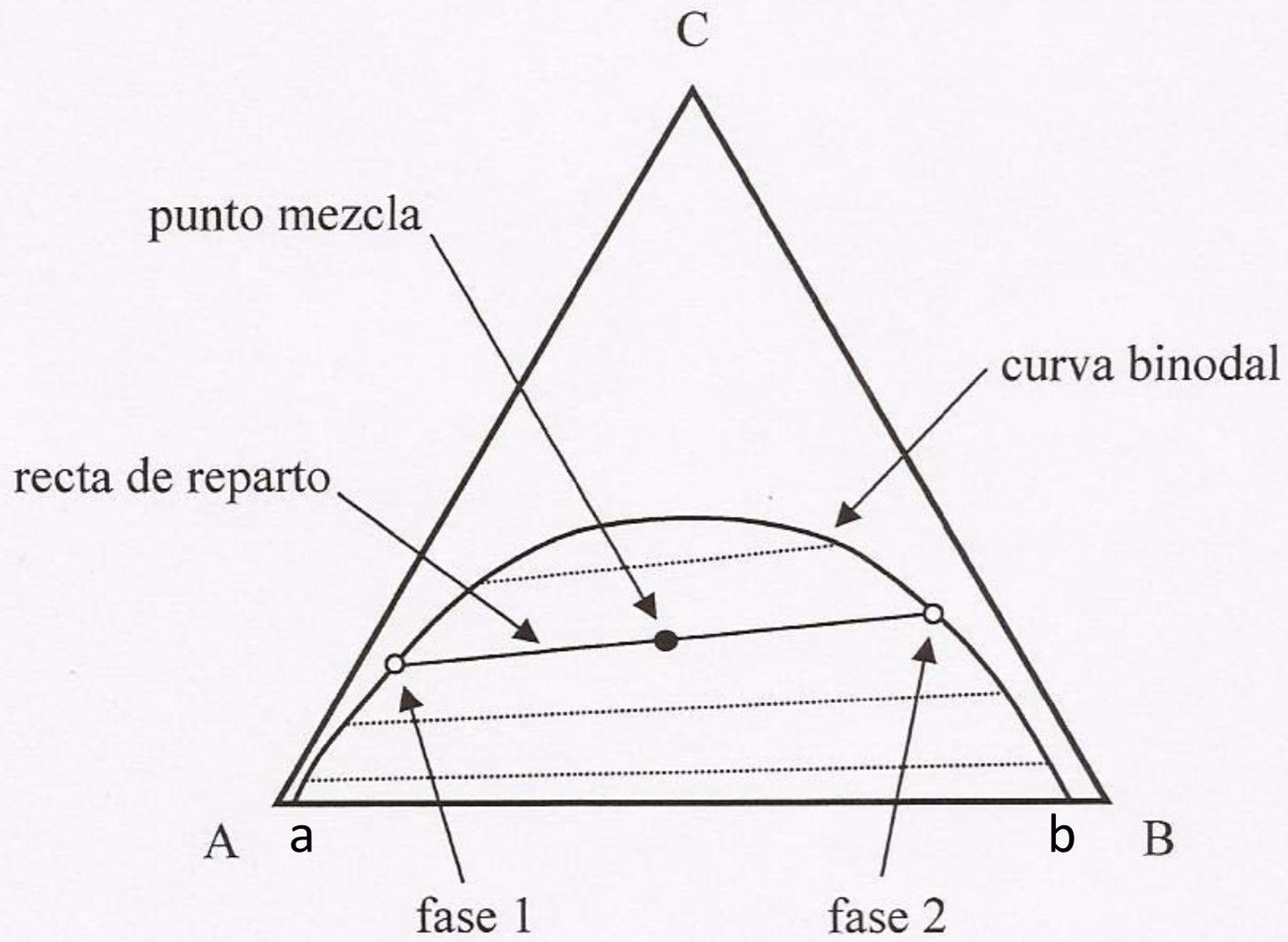
➤ EXTRACCIÓN LÍQUIDO - LÍQUIDO

En una operación de extracción líquido-líquido se denomina *alimentación (F)* a la disolución cuyos componentes se pretende separar, *Disolvente de Extracción ó solvente Extractor* (denotado *B* puro) al líquido que se va a utilizar para separar el componente deseado, *Refinado (R)* a la alimentación ya tratada pobre en soluto y *Extracto (E)* a la disolución con el soluto recuperado



Esquema idealizado de una operación de extracción líquido-líquido

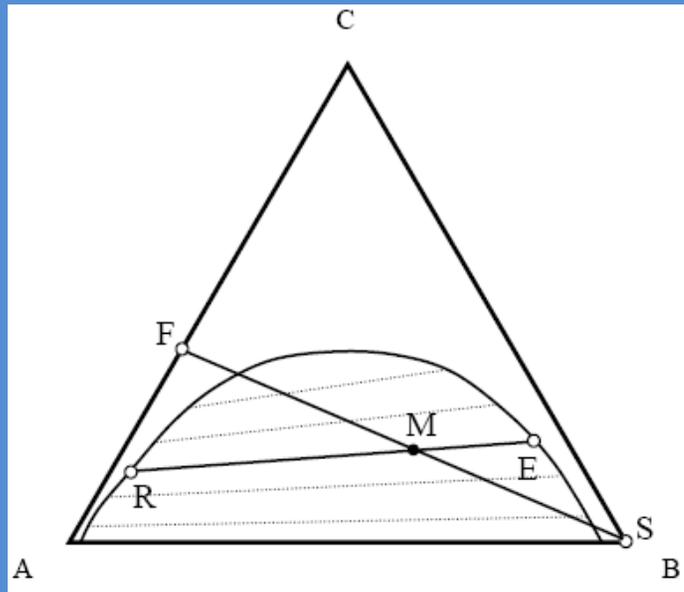
- Una mezcla representada por un punto situado por encima de la curva binodal estará constituida por una sola fase.
- A una mezcla situada por debajo de la curva binodal le corresponden dos fases.



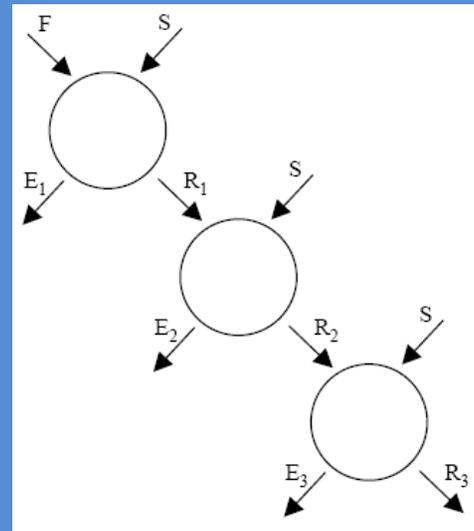
EQUILIBRIO TERNARIO

✓ Cálculo de Operaciones de Extracción

El punto mezcla, M , es la suma de F y S , es decir, es combinación lineal de ellas, por lo que se encontrará situado sobre la recta FS ó FB .



- Es habitual que en una sola etapa de extracción no se logre la separación deseada, por lo que es refinado puede someterse a sucesivas etapas de extracción. Cuando las etapas de extracción se realizan con disolvente puro el procedimiento de cálculo sobre el diagrama ternario es idéntico al descrito. Así, por ejemplo, en la segunda etapa el punto mezcla sería combinación lineal de R y S .



EQUILIBRIO TERNARIO

✓ Cálculo de Operaciones de Extracción (Ejemplo)

- **PLANTEAMIENTO:**

- En un laboratorio se construyó el diagrama de equilibrio líquido – líquido, del sistema ternario Agua-Acetona-metilisobutilcetona a la temperatura ambiente del sitio (27°C).

- Posteriormente, se preparará en un frasco 25g de una mezcla acetona-agua con un 50% en peso de acetona. La mezcla se extraerá con 25g de metilisobutilcetona (MIC). Se desea conocer de cada una de las fases resultantes de la extracción, su concentración y determinar sus cantidades resultantes (en masa).

EQUILIBRIO TERNARIO

✓ Cálculo de Operaciones de Extracción (Ejemplo)

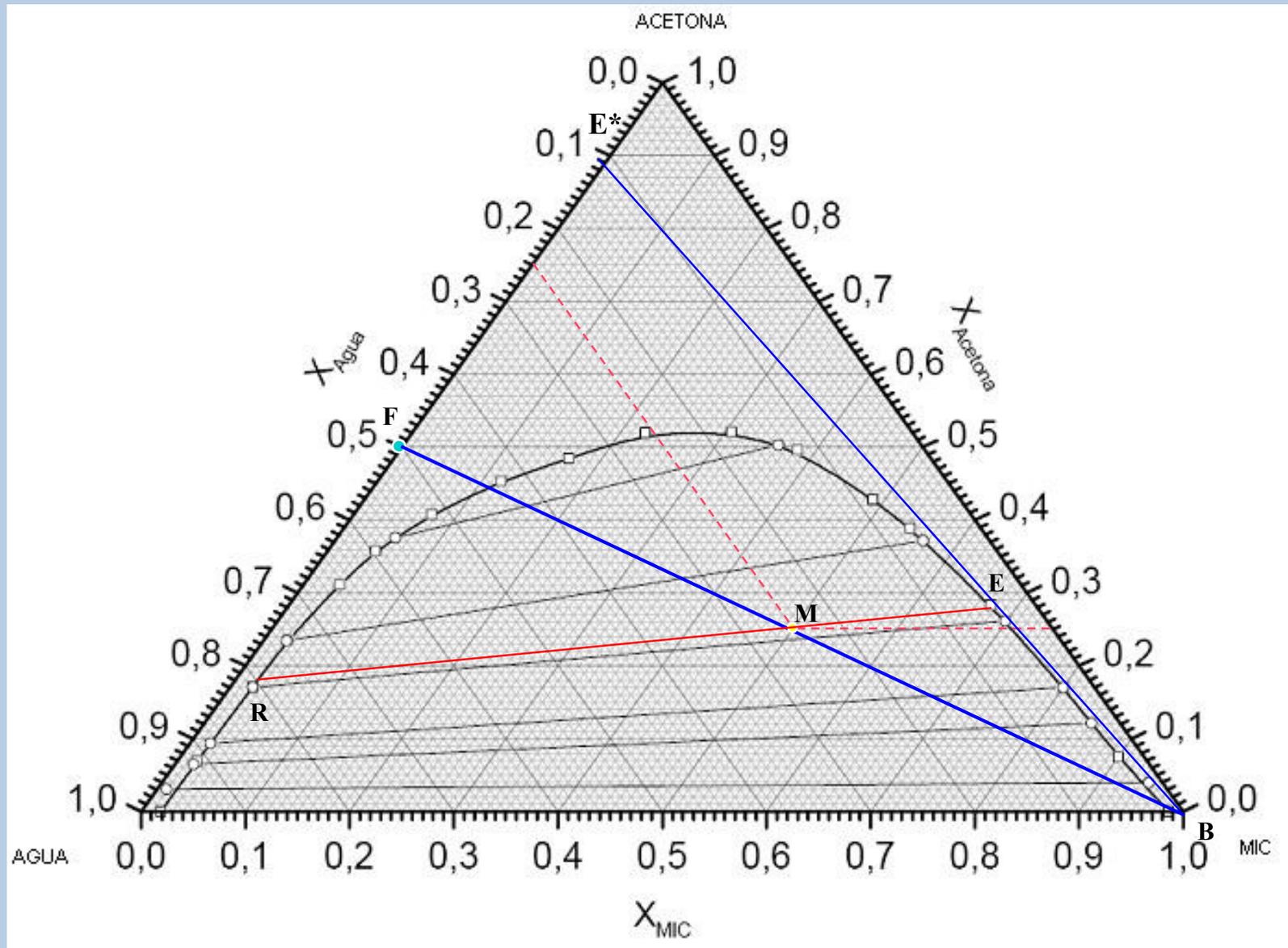


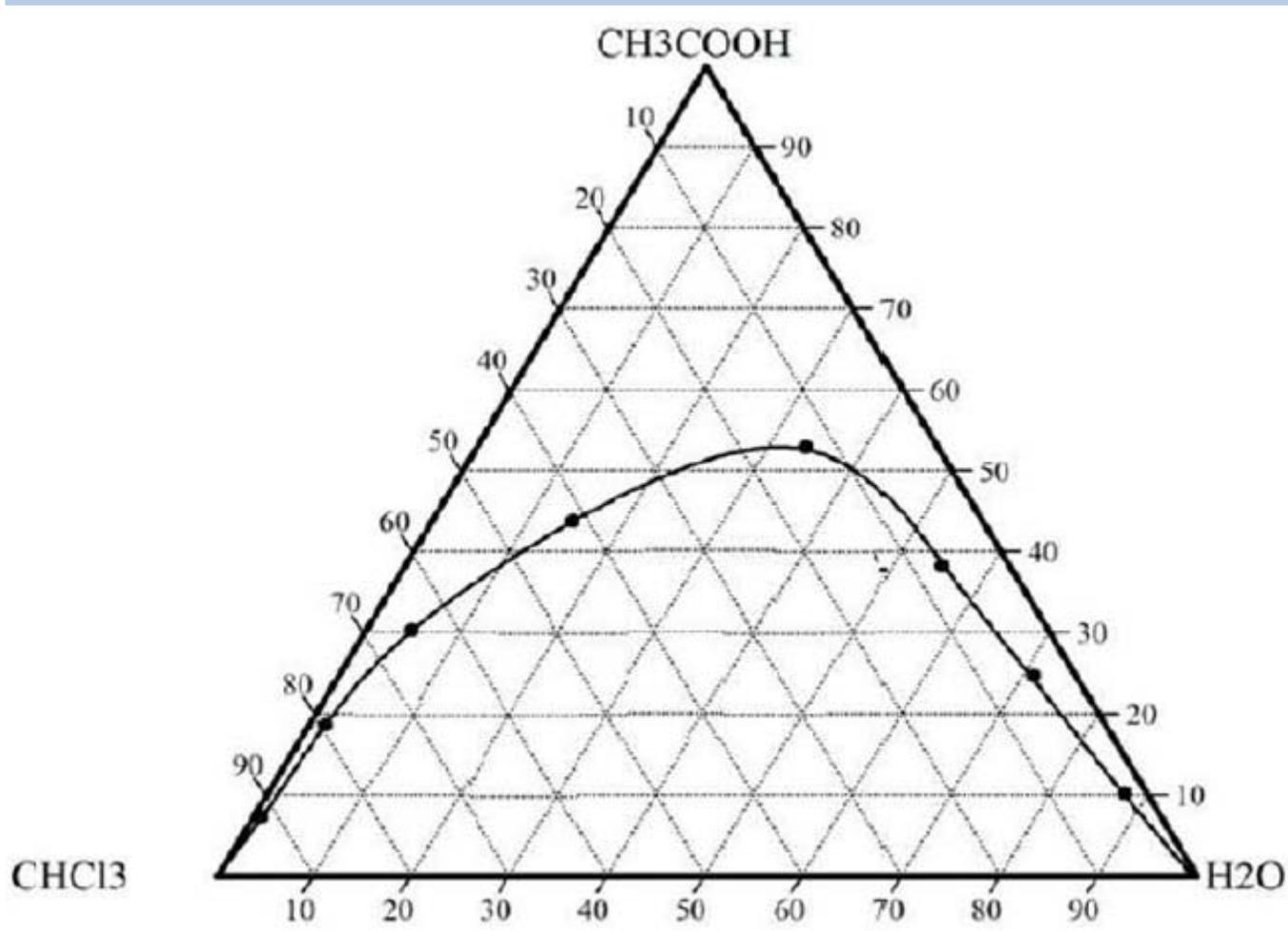
Diagrama con un par de líquidos parcialmente miscibles

- A y C son totalmente miscibles. Lo mismo ocurre con B y C.
- A y B: parcialmente miscibles.
- Ej: ácido acético, cloroformo y agua. Alcohol, benceno y agua.

- Si se mezclan A y B, en el equilibrio hay dos capas conjugadas a y b.
- Si se agrega C, se distribuirá en las dos capas que formarán soluciones ternarias conjugadas.
- Las dos fases en equilibrio se encuentran ligadas por una recta de reparto. La recta de reparto pasa por el punto mezcla y sus extremos sobre la curva binodal indican la concentración de las dos fases en equilibrio.
- Punto de pliegue: las soluciones conjugadas tienen la misma composición.

Extracción líquido - líquido

- La extracción líquido-líquido es una operación básica, de naturaleza física, cuyo fin es la separación de dos o más componentes de una mezcla líquida mediante la adición de un disolvente en el cual uno o más componentes son preferentemente solubles.



Ej: separación del ácido acético del cloroformo con agua.

APLICACIONES

- **La implantación de la operación de extracción líquido-líquido a gran escala en procesos industriales fue más tardía que el resto de operaciones, destilación y absorción. Sin embargo la importancia del proceso de extracción líquido-líquido ha ido en aumento debido a la creciente demanda de productos sensibles a la temperatura, mayores requerimientos de pureza, equipos más eficientes y la disponibilidad de disolventes más selectivos. Por otro lado, se suele preferir la aplicación del proceso de extracción a la destilación en los siguientes casos:**
 - **- si existen sustancias inorgánicas complejas disueltas en soluciones orgánicas o acuosas**
 - **- si es preciso retener un componente que se encuentra en una concentración muy pequeña**
 - **- en la recuperación de sustancias sensibles a la temperatura**
 - **- si la separación se basa más en la naturaleza de las sustancias que en su distinta volatilidad**
 - **- si la mezcla posee puntos de ebullición o de fusión muy próximos**
 - **- si la mezcla presenta azeótropos.**