

CONSTRUCCION DE DIAGRAMAS DE FASES DE EQUILIBRIO LIQUIDO-SOLIDO EN SISTEMAS TERNARIOS¹

Nicolás G. Moreno²
Jorge E. Flores³
Marilena Lefter⁴

Resumen

Es cada vez mayor la necesidad de determinar las concentraciones límites a las cuales se puede separar un componente sólido de otro de una solución que los contiene. Para ello es conveniente estudiar estos sistemas, a presión y temperaturas constantes y construir un diagrama con la curva que representa las condiciones de equilibrio de fases entre el líquido ternario y los componentes sólidos, para deducir las condiciones más apropiadas para su separación. El objetivo de este trabajo es presentar en forma ordenada los pasos a seguir para la construcción de diagramas triangulares de equilibrio de fases para sistemas complejos.

Palabras clave: Solubilidad; Sistemas ternarios; Equilibrio líquido-sólido; Diagramas triangulares

CONSTRUCTION OF PHASE DIAGRAMS OF LIQUID-SOLID EQUILIBRIA IN TERNARY SYSTEMS

Abstract

There is every time major the need to determine the concentrations limits to which it is possible to separate a solid component of other of a solution that contains them. For it's suitable to study these systems, to constant pressure and temperature, and to construct a diagram with the curve that represent the conditions of phase equilibrium between the ternary liquid and the solid components, to deduce the conditions most adapted for his separation.

The purpose of this paper is to present in an orderly manner the steps to follow for building diagrams triangular equilibrium phases for complex systems.

Key words: Solubility; Ternary systems; Liquid-solid equilibrium; Triangular diagrams.

¹ *Contribución técnica al 63° Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1° de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Ingeniero Químico. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Salta (UNSa). Salta, Argentina.*

³ *Ingeniero Industrial – Facultad de Ingeniería – (UNSa) – Argentina.*

⁴ *Licenciada en Química - Facultad de Ingeniería – (UNSa) – Argentina.*

1 INTRODUCCION

El estudio de sistemas de este tipo tiene mucha importancia en procesos de obtención de productos sólidos a partir de soluciones ternarias. Para lograrlo resulta conveniente un estudio isotérmico de tales sistemas, de forma tal de poder obtener las curvas que representan las condiciones de equilibrio de la sustancia sólida en el líquido correspondiente.

Si bien trabajos conocidos sobre diagramas de equilibrios de numerosos sistemas ternarios se encuentran en la literatura, desgraciadamente la gran mayoría de los sistemas de este tipo no se encuentran informados, por lo que debemos realizar los estudios necesarios para la obtención de tales diagramas de equilibrios de fases. Se pretende que este trabajo sea una guía para aquellos que necesiten disponer de este tipo de diagrama, teniendo en cuenta que los datos experimentales pueden ser representados de distintas formas, pero cuando se utilizan los diagramas triangulares se pueden sacar mejores conclusiones.

2 METODOLOGIA

Para lograr el objetivo propuesto es conveniente estudiar estos sistemas en condiciones isotérmicas y construir un diagrama con las curvas que representan las condiciones de equilibrio de fases entre el líquido ternario y los componentes sólidos. Esto implica determinar la solubilidad de cada componente sólido en la disolución con cantidades variables de ambos sólidos, a temperatura y presión constantes.

La metodología consiste en preparar duplicados de distintas mezclas de las sustancias que forman parte del sistema ternario que se estudia, que pueden formar una o más fases sólidas, a una temperatura ligeramente superior a aquella elegida para obtener la curva de equilibrio. El recipiente que contiene esta disolución se coloca en un baño termostatzado a la temperatura deseada y se agita intensamente durante varias horas, generalmente de 3 a 4 horas, hasta alcanzar el equilibrio (a veces son necesarios varios días, según la naturaleza del sistema en estudio). Luego de dejar reposar un tiempo similar, se repite ésta operación un par de veces más. Entre cada etapa de agitación conviene tomar una porción del líquido claro y analizar, para verificar si se produce variación en la composición del mismo. Luego, se toman muestras de ambas fases y se analizan. Los métodos de análisis dependerán del tipo de muestra que se esté analizando. La naturaleza de la fase sólida se puede determinar empleando el método del residuo, que consiste en analizar una porción del sólido húmedo, determinando luego, por extrapolación, la composición que tendría el sólido seco [Glasstone⁽¹⁾]. A veces conviene verificar los resultados obtenidos con otro método de análisis.

3 RESULTADOS

Para graficar los resultados obtenidos se tomará como base aquellos provenientes del estudio realizado por Moreno et al.⁽²⁾, para el sistema ternario formado por ácido bórico – cloruro de sodio y agua, a presión atmosférica y 25°C.

Los resultados para el sistema investigado se presentan ordenados en una tabla, indicando el tipo de sólido en equilibrio con la solución en cada punto, como se puede observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Solubilidad de ácido bórico en soluciones saturadas de cloruro de sodio, a 25° C, a presión atmosférica.

H ₃ BO ₃	5,60	5,20	4,95	4,70	4,60	4,30	3,30	1,95	0,0
NaCl	0,0	4,97	9,93	15,04	19,93	25,26	25,40	25,50	25,77
H ₂ O	94,40	89,83	85,12	80,24	75,47	70,44	71,30	72,55	74,23
Fase sólida*	B	B	B	B	B	B+Cl	Cl	Cl	Cl

*B: H₃BO₃, Cl: NaCl

La representación de estos datos en un diagrama de coordenadas ortogonales presenta una forma que permite observar la variación de la solubilidad de uno de los componentes sólidos, conforme aumenta la concentración del otro componente sólido, como se puede ver en la Figura 1. En este caso, se puede notar que al aumentar la concentración de cloruro de sodio, va disminuyendo la de ácido bórico. Sin embargo no se puede deducir con facilidad el predominio de uno de los sólidos respecto del otro en la solución.

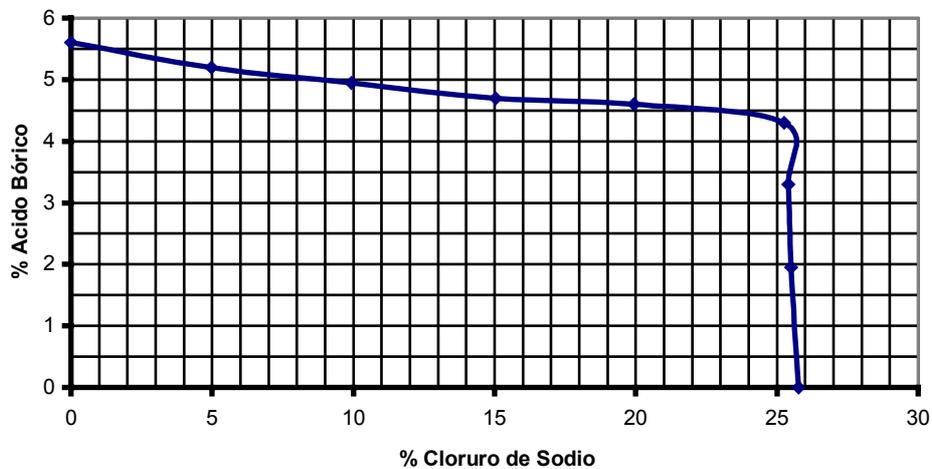


Figura 1.- Curva de solubilidad de ácido bórico en solución saturada de cloruro de sodio, a 25° C.

Por esta razón preferimos representar los mismos datos en forma de un diagrama triangular, propuesto por Gibbs, Stokes y Rooseboom [Glasstone⁽¹⁾] que permite visualizar claramente qué sólido predomina en cada zona del diagrama.

Un diagrama triangular es básicamente un triángulo equilátero, el que puede ser utilizado para representar las composiciones de los tres componentes de una solución ternaria.

4 DISCUSION

Como se observa en la Fig. 2, ABC es un triángulo equilátero, y X es un punto cualquiera dentro del mismo. Las sumas de las distancias trazadas desde X a cada uno de los lados, paralelamente a los tres lados, es siempre igual a un lado del triángulo.

La composición de cualquier sistema ternario se puede representar por un punto dentro del diagrama si se toma un lado como unidad y se expresa las cantidades de los tres componentes como fracciones de la masa total. En este caso, si se representan los componentes puros, A, B y C, por los vértices del triángulo, la distancia desde X a cualquier lado, medida paralelamente a uno de los otros, representará la proporción del componente que ocupa el vértice opuesto. Por lo tanto, las distancias Xa, Xb y Xc indican las proporciones de A, B y C,

respectivamente, en el sistema indicado por el punto X. Por otra parte, un punto sobre uno de los lados, indica sólo dos componentes. Es decir, si este punto está sobre la recta AC, por ejemplo, nos dice que el componente B está ausente (Glasstone⁽¹⁾). Para facilitar la ubicación de las composiciones en el diagrama triangular, generalmente conviene dividir cada lado en 10 partes iguales y trazar por ellos una serie de rectas paralelas a los tres lados.

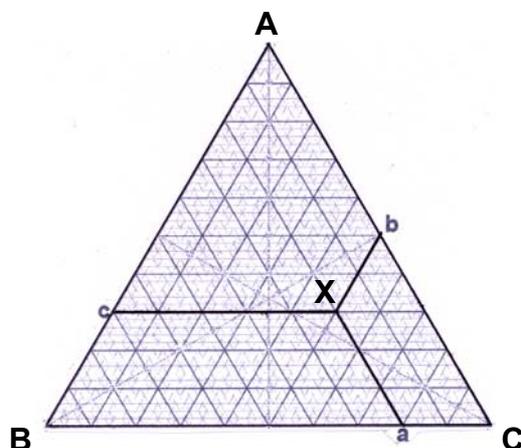


Figura 2.- Diagrama triangular

Con el objeto de simplificar la representación gráfica de las condiciones de equilibrio para tres componentes, se adopta generalmente el procedimiento de considerar sistemas condensados, es decir, se prescinde de la fase vapor, a temperatura constante. Teniendo en cuenta la regla de las fases: $F = C - P + 2$, (donde: F: número de grados de libertad; C: número de componentes, y P: número de fases, y fijando de esta manera las dos variables, sólo podrán variar independientemente los dos términos de la concentración, lo que permite utilizar un diagrama plano para indicar las condiciones de equilibrio. [Glasstone⁽¹⁾].

Cuando dos sustancias, como en este caso, H_3BO_3 y NaCl, no forman un compuesto entre ellas, la curva de solubilidad que da la composición de la disolución que contiene a ambas, en proporciones diferentes, en equilibrio con el sólido, H_3BO_3 ó con NaCl, es como la que se presenta en el diagrama de la Fig. 3.

En este caso la curva de solubilidad consta de dos partes: a lo largo de AB indica que la fase sólida que está en equilibrio con la mezcla líquida es H_3BO_3 , mientras que en la porción BC de la curva, el sólido en equilibrio con la disolución es NaCl. La curva de solubilidad es una isoterma que representa las condiciones de equilibrio entre el líquido ternario y las fases sólidas [Glasstone⁽¹⁾]. Siempre que haya más de una fase sólida, la isoterma presentará discontinuidad. En este caso, la discontinuidad está dada por el punto B, que es un punto invariante isotérmico. Este punto representa la composición del líquido saturado que está en equilibrio con los dos sólidos. En consecuencia, hay tres fases, una líquida y dos sólidas.

En B, hay una fase vapor, que normalmente se desprecia, y tres fases más, una líquida y dos sólidas. Si se aplica la regla de las fases: $F = C - P + 2$, resulta que el sistema de tres componentes, tiene dos grados de libertad, que son presión y temperatura, que se han establecido de antemano. En consecuencia, se trata de un sistema condensado invariante en el punto B, que se conoce como punto invariante isotérmico.

Se suele indicar la naturaleza de las fases sólidas mediante líneas de conexión entre

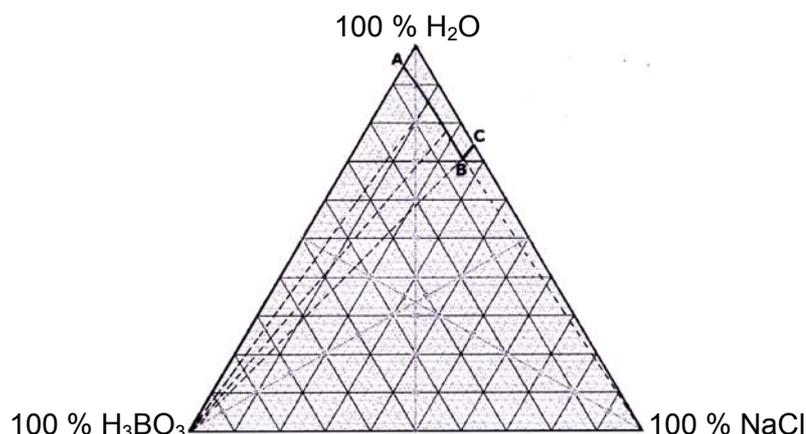


Figura 3.- Diagrama triangular de equilibrio de fases para el sistema $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$, A 25°C .

los puntos correspondientes de la curva de solubilidad, que indican las composiciones de las soluciones saturadas con puntos que definen las composiciones de las fases sólidas [Glasstone⁽¹⁾]. Estas líneas se determinan siguiendo el método del residuo, y se encuentran graficadas en la Fig. 3 (líneas entrecortadas).

5 CONCLUSION

- En general, la construcción de estos diagramas de equilibrios de fases puede hacerse con relativa facilidad utilizando métodos sencillos.
- Comparando los dos tipos de diagramas, Fig. 1 y Fig. 3, se observa que resulta más práctico el último, ya que permite diferenciar claramente la naturaleza del sólido que está en equilibrio con la solución saturada, en las distintas zonas del diagrama.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al Consejo de Investigación de la Universidad Nacional de Salta, por el apoyo económico que hizo posible la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- 1 GLASSTONE, S., Tratado de Química Física, 6ª ed. Editorial Aguilar. Madrid. 1966.
- 2 MORENO, N. G., FLORES, J. E. y LEFTER DE GAMARRA, M., Estudio del Equilibrio de Fases del Sistema Acido Bórico-Cloruro de Sodio-Agua a 25°C . En VIII JORNADAS ARGENTINAS DE TRATAMIENTO DE MINERALES. San Juan, Argentina, 2006. Actas, pp 249-253.