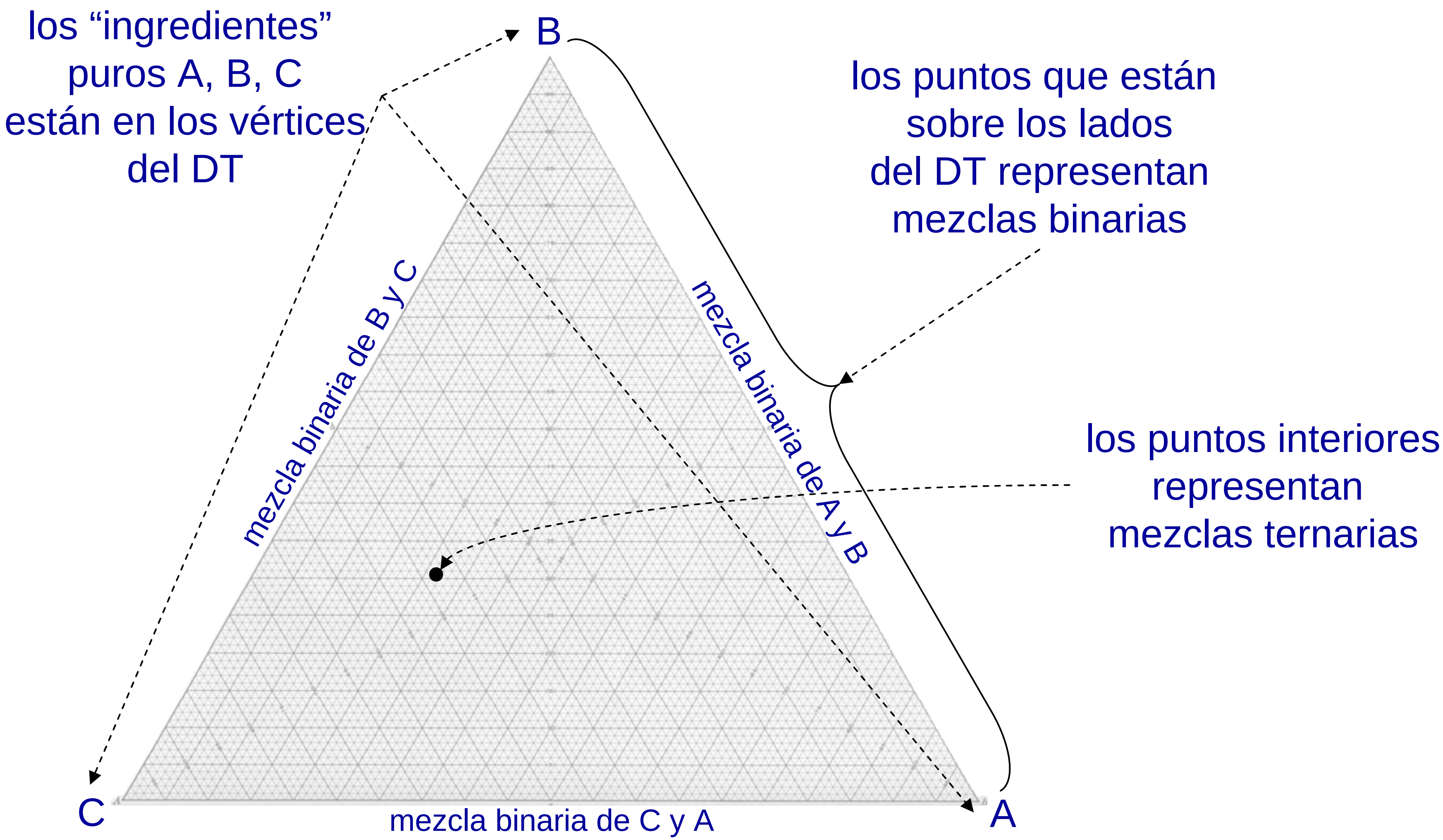
Diagrama triangular

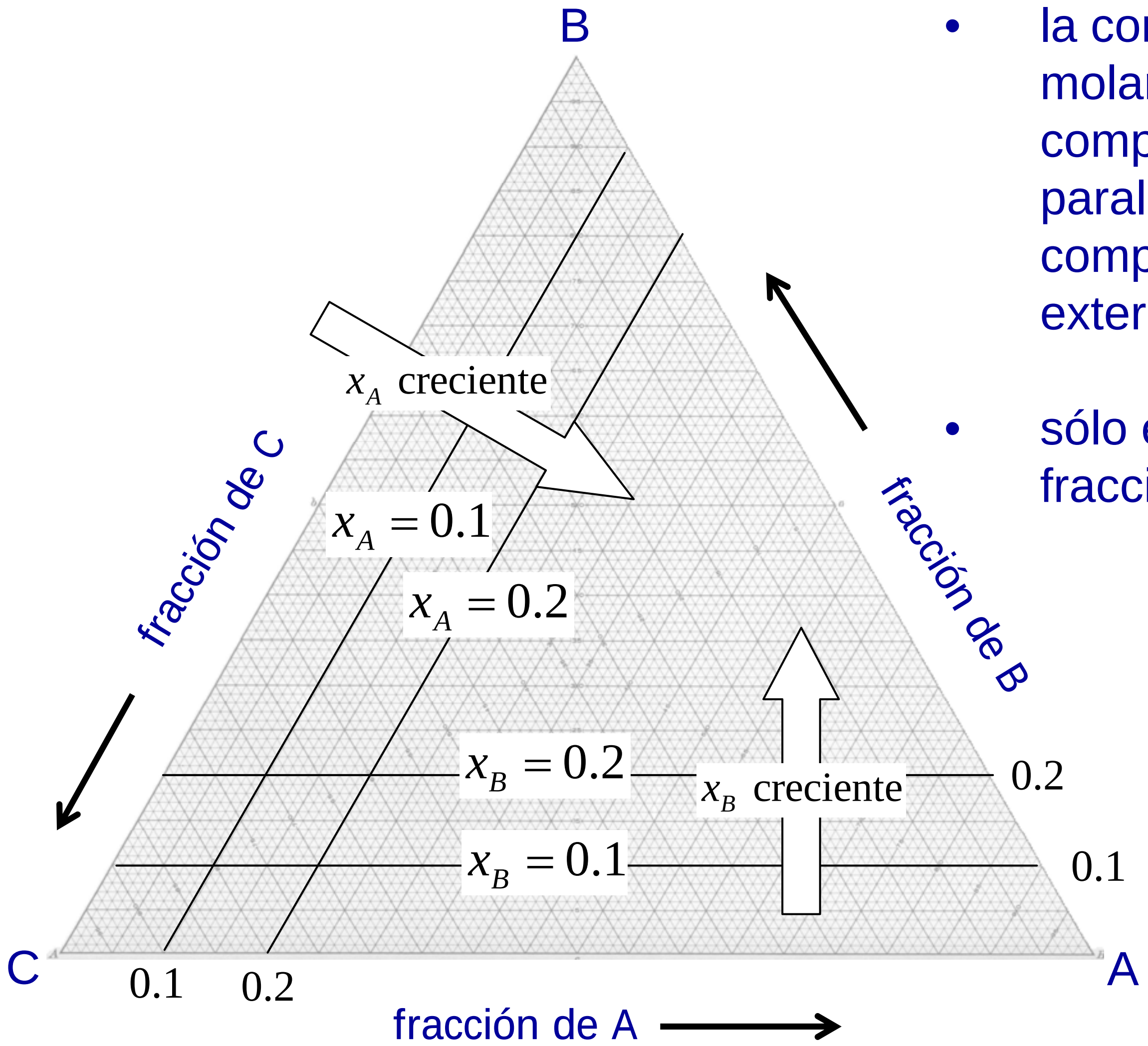
- El diagrama triangular (DT) es una herramienta que permite realizar gráficamente “balances”, representar condiciones o especificaciones, etc.
- entre otras cosas, el DT sirve para resolver gráficamente problemas en los que se lleva a cabo una mezcla o una separación de dos o más sistemas.
- permite también encontrar soluciones a problemas en los que se impone una o varias especificaciones simultáneas.
- o localizar el extremo (máximo o mínimo) de una función objetivo que depende la composición de una mezcla
- sobre un DT pueden además representarse diagramas termodinámicos de coexistencia de fases y determinar cómo varía la microestructura y la composición de una mezcla o un material al fundirse o solidificarse. Esta última aplicación del DT es la más frecuente, sobre todo en materiales cerámicos, pero dado el carácter general de MatII y la limitación de tiempo, **no** se trata en esta asignatura.

- el DT es la extensión a mezclas ternarias de los diagramas binarios introducidos en termodinámica (p.ej. las curvas de punto de rocío y de burbuja de mezclas binarias de líquidos se representan sobre un "diagrama binario", es decir un segmento; el DT es la extensión de este segmento).
- es válido para sistemas compuestos de tres componentes independientes (p.ej. SiO_2, Al_2O_3 y MgO en una cerámica) y un número arbitrario de otros componentes no independientes (p.ej. H_2O estructural, ver más adelante)
- el DT, y por tanto los cálculos que con él se realizan, puede estar en una base másica, volumétrica o molar. En lo que sigue usaremos el símbolo x_i^P para referirnos en general a la fracción (sea másica, volumétrica o molar) del componente i en el compuesto P .

- suele usarse un DT equilátero, pero no es esencial.
- los vértices representan los “ingredientes” de los que está compuesto el sistema. Estos “ingredientes” pueden ser elementos, compuestos químicos, o cualquier otra sustancia o mezcla física.
- cada punto en el DT representa una única composición del sistema de tres componentes.
- en el DT hay sólo 2 grados de libertad: basta dar las fracciones (másicas, molares, volumétricas) de dos componentes, p.ej. A y B, para que la composición del sistema quede definida.
- la fracción del tercer componente C es la diferencia a 1:

$$x_C = 1 - x_A - x_B$$

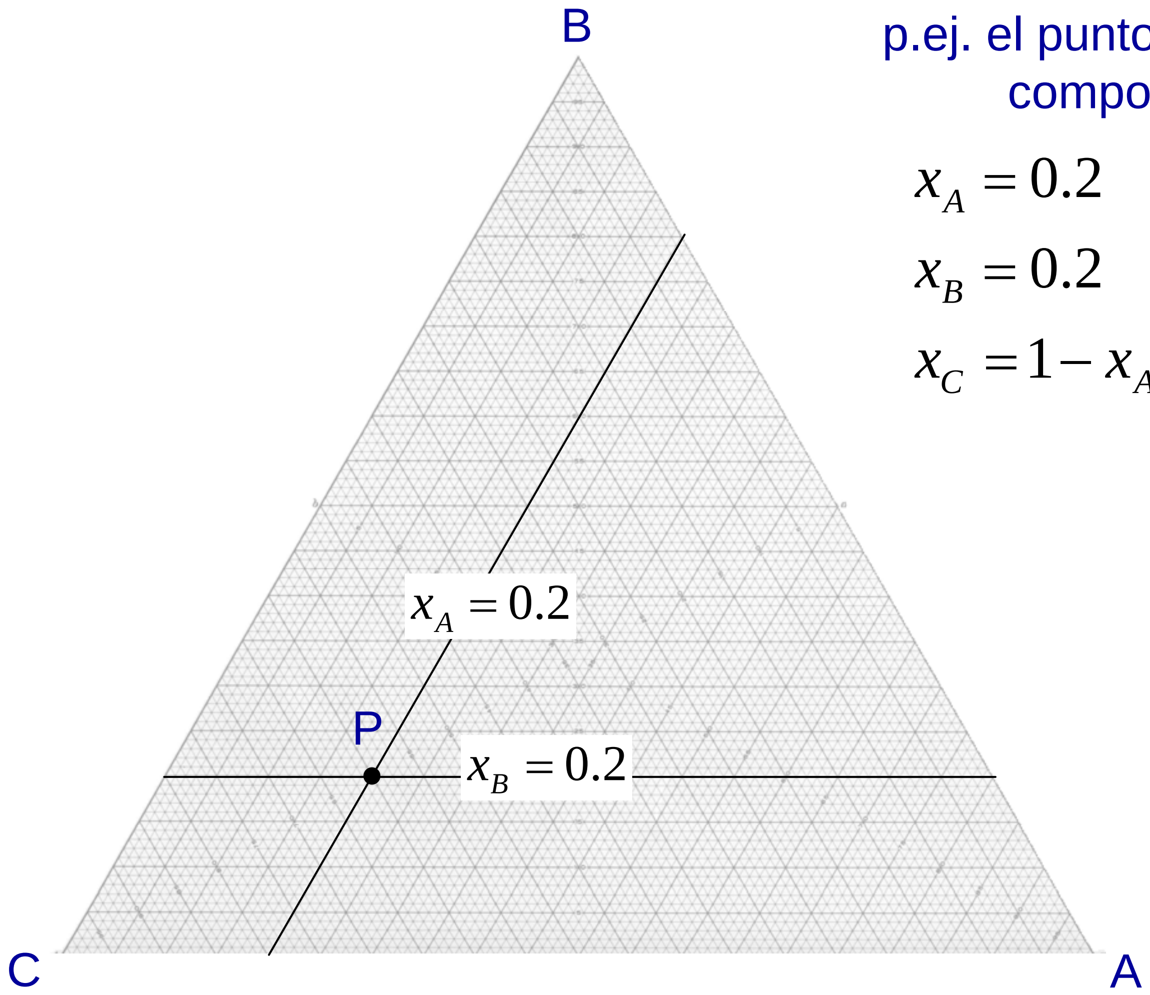

los “ingredientes”
puros A, B, C
están en los vértices
del DT
B
los puntos que están
sobre los lados
del DT representan
mezclas binarias
mezcla binaria de B y C
mezcla binaria de A y B
los puntos interiores
representan
mezclas ternarias
C
mezcla binaria de C y A
A



- la composición (fracción másica, molar, volumétrica) de cada componente se lee en líneas paralelas al lado opuesto al componente, o bien en los lados externos, en sentido antihorario.
- sólo es necesario leer las fracciones de dos componentes:

$$x_A, x_B$$

$$(x_C = 1 - x_A - x_B)$$



DT equilátero

p.ej. el punto P tiene una composición:

$$x_A = 0.2$$

$$x_B = 0.2$$

$$x_C = 1 - x_A - x_B = 0.6$$

- en la mezcla M de dos sistemas P y Q, que están disponibles en cantidades Z^P y Z^Q, (masa, mol, o volumen), y cuyas composiciones son:

$$x_A^P, x_B^P, x_C^P = 1 - x_A^P - x_B^P$$

$$x_A^Q, x_B^Q, x_C^Q = 1 - x_A^Q - x_B^Q$$

se cumple conservación de masa, mol, o volumen (según el tipo de diagrama) de los tres componentes:

conservación (balance) de A: $Z^P x_A^P + Z^Q x_A^Q = Z^M x_A^M$

conservación (balance) de B: $Z^P x_B^P + Z^Q x_B^Q = Z^M x_B^M$

conservación (balance total) de A, B y C juntos: $Z^M = Z^P + Z^Q$

dividiendo entre Z^M y definiendo $a \equiv \dfrac{Z^P}{Z^M}$ (cantidad de P / cantidad de P + Q) :

$$\left.\begin{aligned} \frac{Z^P}{Z^M} x_A^P + \frac{Z^Q}{Z^M} x_A^Q = x_A^M \\ \frac{Z^P}{Z^M} x_B^P + \frac{Z^Q}{Z^M} x_B^Q = x_B^M \end{aligned}\right\} \qquad \left.\begin{aligned} a x_A^P + (1-a) x_A^Q = x_A^M \\ a x_B^P + (1-a) x_B^Q = x_B^M \end{aligned}\right\}$$

si consideramos $\begin{cases} (x_A^P, x_A^P) \\ (x_A^Q, x_A^Q) \\ (x_A^M, x_A^M) \end{cases}$ como las componentes de tres vectores $\vec{P}, \vec{Q}, \vec{M}$ en un plano cuyos ejes son x_A, x_B, los sistemas P, Q y M pueden representarse por medio de estos vectores:

- las ecuaciones de conservación pueden entonces escribirse como:

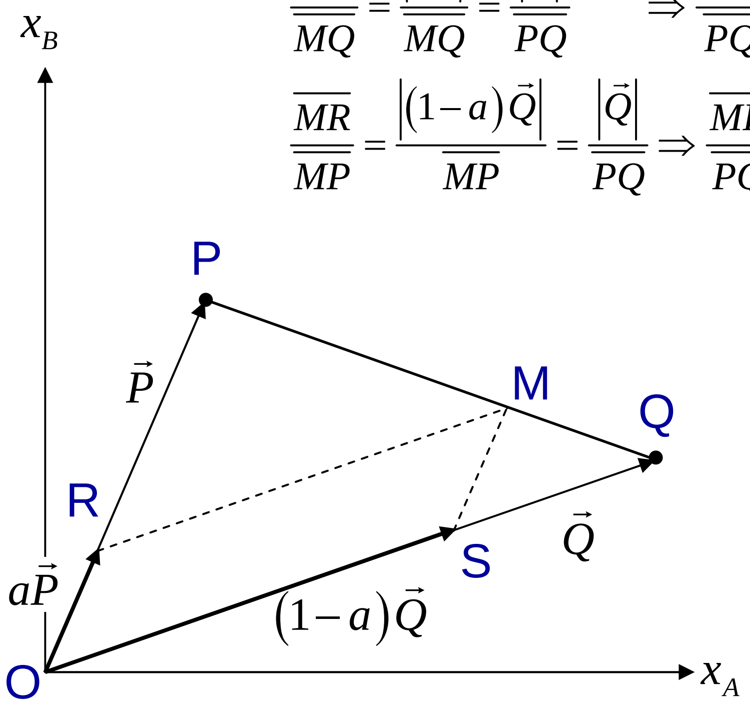
$$\left.\begin{array}{l} a x_A^P + (1-a) x_A^Q = x_A^M \\ a x_B^P + (1-a) x_B^Q = x_B^M \end{array}\right\} \Rightarrow a\vec{P} + (1-a)\vec{Q} = \vec{M}$$

- es decir, el punto M representativo de la mezcla de P y Q se puede obtener sumando vectorialmente $a\vec{P}$ y $(1-a)\vec{Q}$.

- por la semejanza de los triángulos $\overset{\Delta}{OPQ}, \overset{\Delta}{RPM}, \overset{\Delta}{SMQ}$ se cumple:

$$\frac{\overline{MS}}{\overline{MQ}} = \frac{|a\vec{P}|}{\overline{MQ}} = \frac{|\vec{P}|}{\overline{PQ}} \Rightarrow \frac{\overline{MQ}}{\overline{PQ}} = a = \frac{Z^P}{Z^M} = \frac{Z^P}{Z^P + Z^Q} = \frac{cantidad\ de\ P}{cantidad\ total\ (P+Q)}$$

$$\frac{\overline{MR}}{\overline{MP}} = \frac{|(1-a)\vec{Q}|}{\overline{MP}} = \frac{|\vec{Q}|}{\overline{PQ}} \Rightarrow \frac{\overline{MP}}{\overline{PQ}} = 1-a = \frac{Z^Q}{Z^M} = \frac{Z^Q}{Z^P + Z^Q} = \frac{cantidad\ de\ Q}{cantidad\ total\ (P+Q)}$$

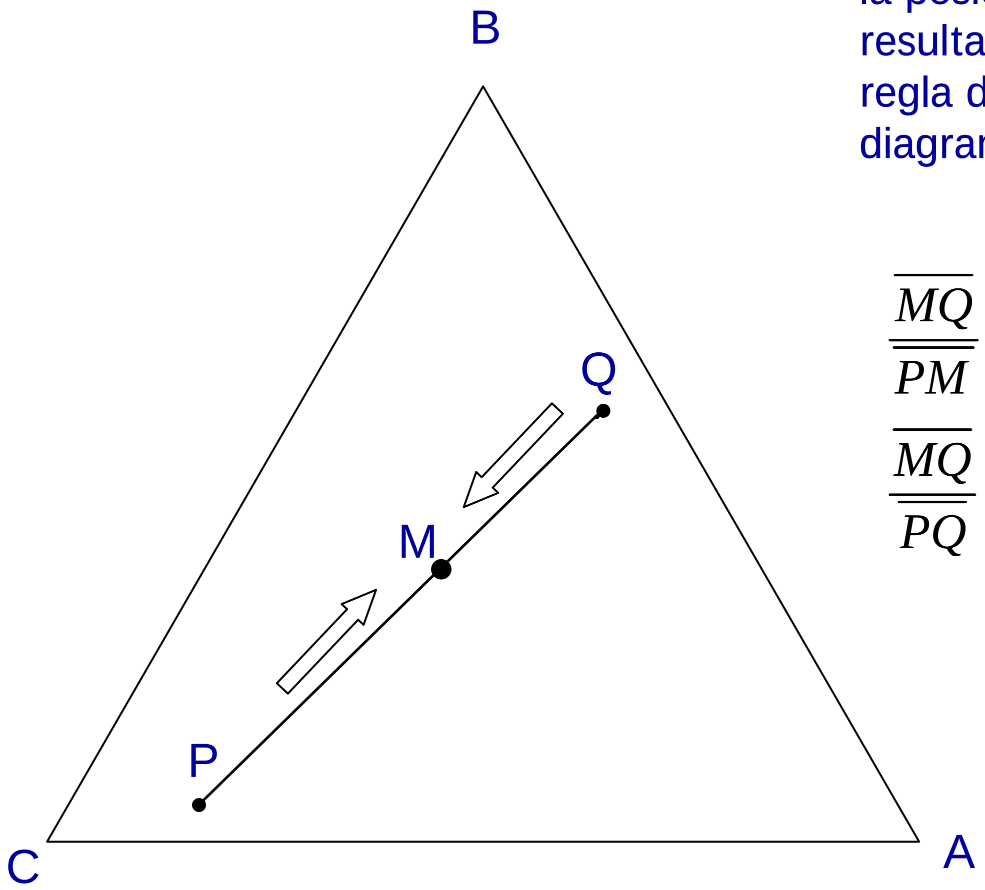


Por tanto, el punto M representativo de la mezcla de P y Q se encuentra en la recta que une los puntos P y Q, y a distancias de P y Q que cumplen las relaciones anteriores (regla de la palanca).

Esta construcción, que depende sólo de paralelismo y de proporcionalidad, es válida tanto en ejes ortogonales, como en ejes oblicuos (los del diagrama triangular estándar). Y también es válida para cualquier valor de a, incluso negativos o mayores que 1.

- el punto que representa la mezcla M de dos sistemas P y Q, que están disponibles en cantidades Z^P y Z^Q, (masa, mol, o volumen), representados por los puntos P y Q, está sobre la recta definida por P y Q.

- el punto M está entre P y Q.



- la posición del punto M (el producto resultante) se obtiene gráficamente por la regla de la palanca, igual que en un diagrama binario:

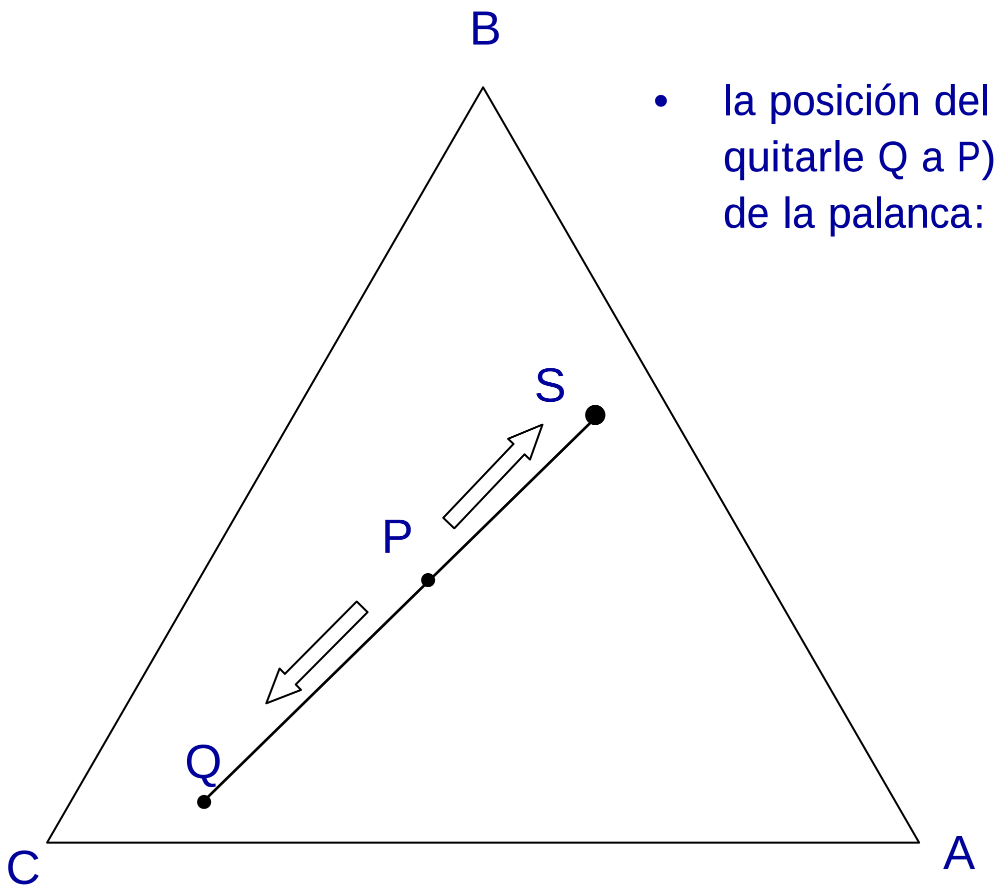
$$\frac{\overline{MQ}}{\overline{PM}} = \frac{cantidad\ de\ P}{cantidad\ de\ Q} = \frac{Z^P}{Z^Q}$$

$$\frac{\overline{MQ}}{\overline{PQ}} = \frac{cantidad\ de\ P}{cantidad\ total\ (P+Q)} = \frac{Z^P}{Z^P + Z^Q}$$

(el punto de mezcla M está más cerca del punto que representa el sistema que está en mayor cantidad)

• el punto S que representa la “resta” o separación de dos sistemas P y Q (es decir, qué queda de P cuando le quitamos Q) está igualmente sobre la recta definida por P y Q.

• pero ahora S está fuera del segmento PQ.



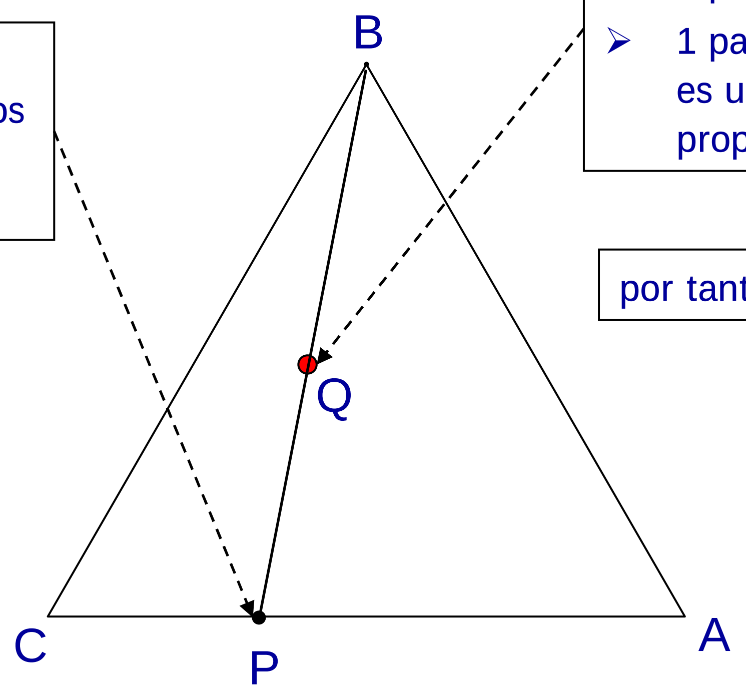
• la posición del punto S (el producto resultante de quitarle Q a P) se obtiene igualmente por la regla de la palanca:

$$\frac{\overline{PQ}}{\overline{PS}} = \frac{cantidad\ de\ S}{cantidad\ de\ Q}$$

$$\frac{\overline{PQ}}{\overline{QS}} = \frac{cantidad\ de\ S}{cantidad\ inicial\ de\ P}$$

- todos los puntos que se encuentran sobre una recta que pasa por uno de los vértices (p.ej. B) representan mezclas que pueden obtenerse añadiendo B puro a una mezcla dada de A y C (representada por el punto P).
- por tanto, la relación de las composiciones de los otros dos componentes (p.ej. A y C) es constante a lo largo de toda la línea que une P con B:

P es una mezcla de C y A en proporción 2:1 (dos partes de C y una de A)



Q es mezcla de:
- 1 parte de B y
- 1 parte de P (que a su vez es una mezcla de C y A en proporción 2:1)

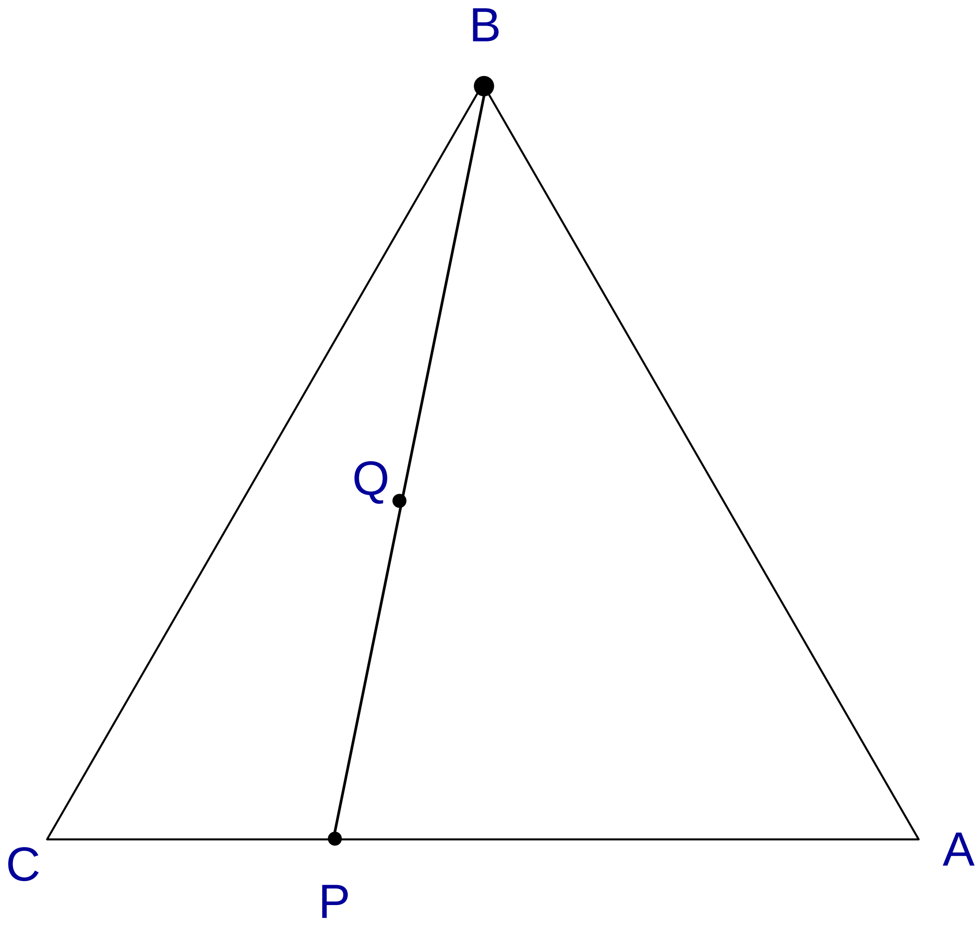
por tanto la composición de Q es:

$$x_A^Q = 0.167$$

$$x_B^Q = 0.500$$

$$x_C^Q = 0.333$$

- todos los puntos que se encuentran sobre una recta que pasa por uno de los vértices (p.ej. B) representan sistemas en las que la relación de las composiciones de los otros dos “ingredientes” (p.ej. A y C) es constante:



en P, se cumple:

$$x_A^P = \frac{\overline{CP}}{\overline{CA}}; \quad x_C^P = 1 - x_A^P; \quad x_B^P = 0$$

$$\frac{x_A^P}{x_C^P} = \frac{\overline{CP}}{\overline{PA}}$$

en B, se cumple:

$$x_A^B = 0; \quad x_C^B = 0; \quad x_B^B = 1$$

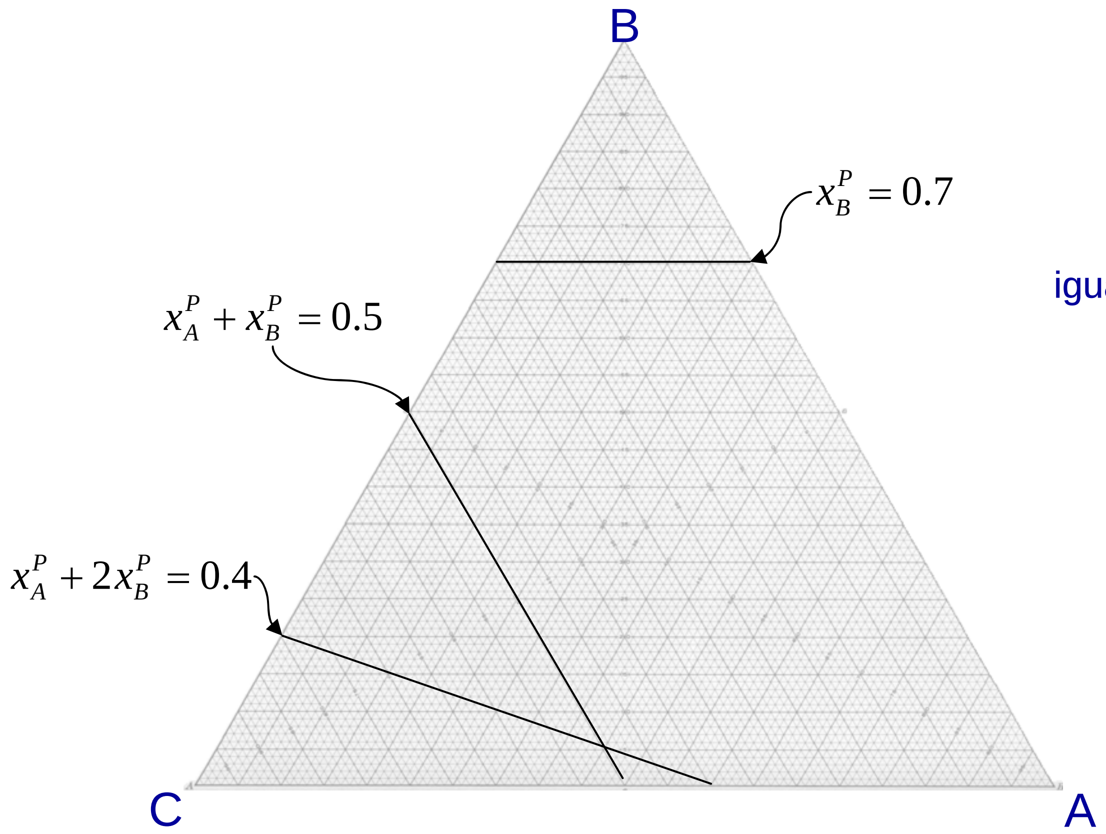
en los demás puntos del segmento BP (p.ej. Q) se cumple:

$$\frac{x_A^Q}{x_C^Q} = \frac{\overline{CP}}{\overline{PA}}; \quad x_B^Q \neq 0$$

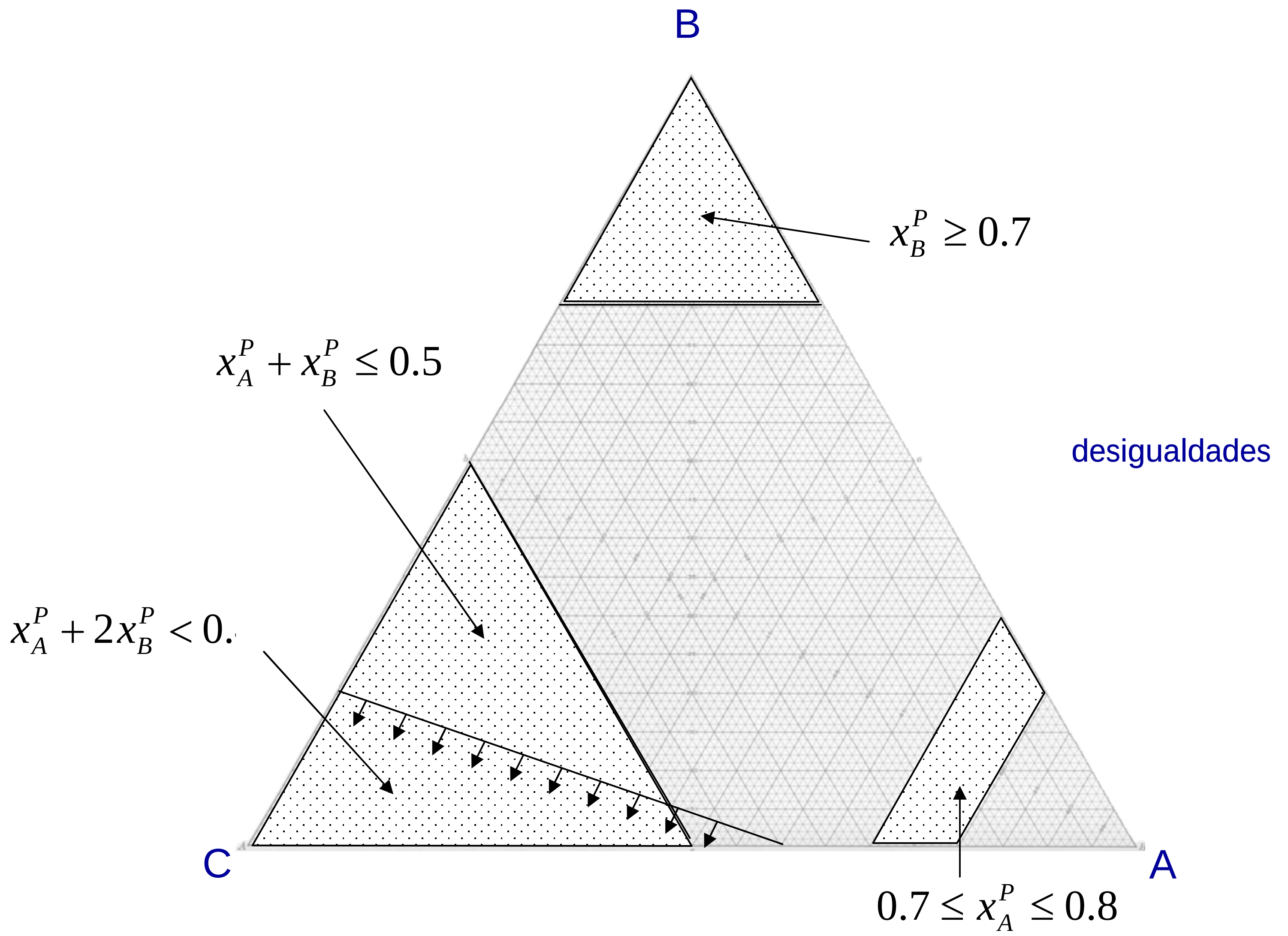
• en muchas aplicaciones se exigen especificaciones o relaciones entre las composiciones de los componentes.

• estas especificaciones (igualdades o desigualdades) son con frecuencia relaciones lineales entre las concentraciones de los componentes

• por tanto se pueden representar con ayuda de líneas rectas en el DT:



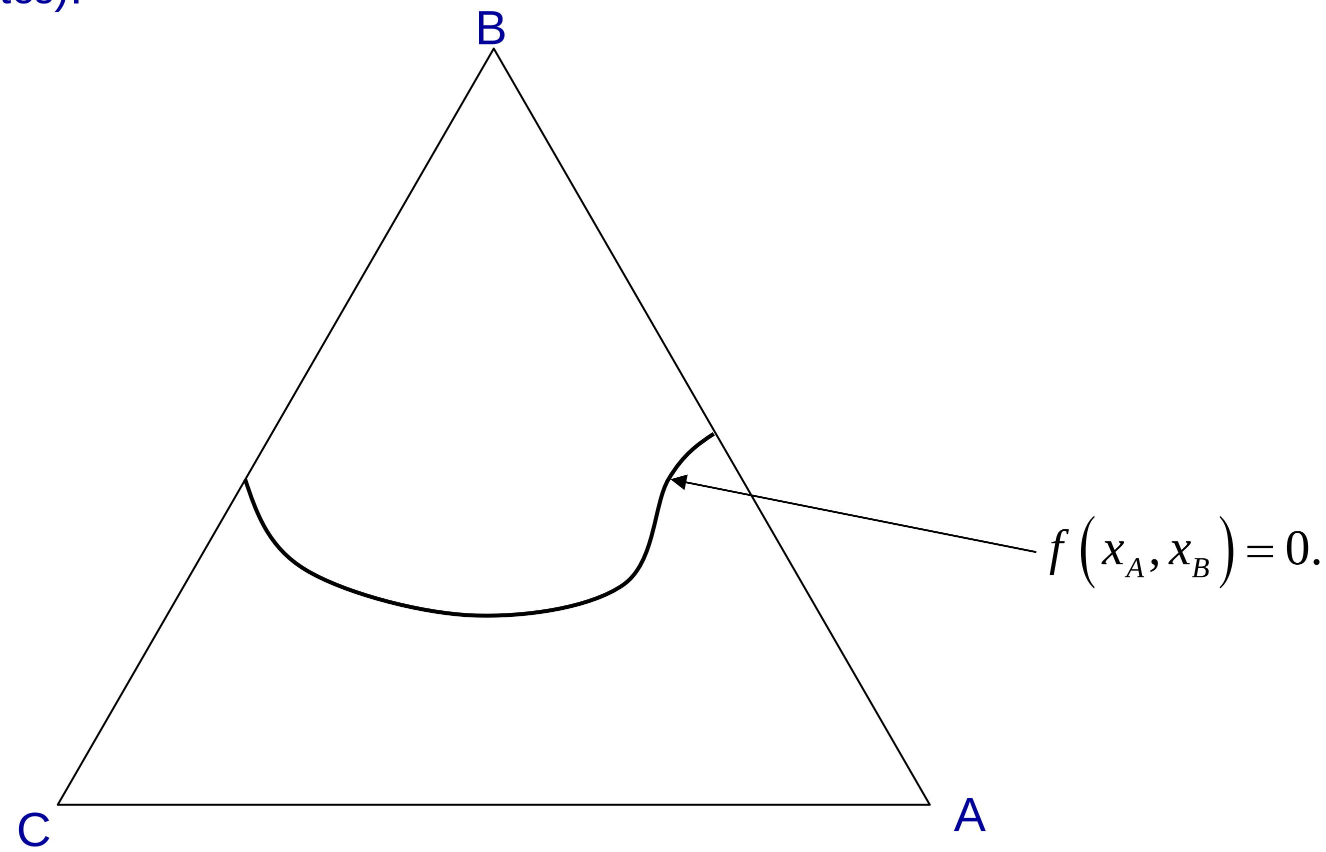
igualdades


B
$x_B^P \geq 0.7$
$x_A^P + x_B^P \leq 0.5$
desigualdades
$x_A^P + 2x_B^P < 0.$
C
A
$0.7 \leq x_A^P \leq 0.8$

• también es posible representar especificaciones o relaciones entre las composiciones de los componentes que no sean lineales entre las concentraciones de los componentes

• pero en este caso su representación no será una recta en el DT

• y será preciso representarla de forma aproximada uniendo varios puntos individuales que cumplan la especificación (recordando que sólo hay dos variables independientes).



• un modo rápido de representar especificaciones lineales entre las concentraciones de los componentes es determinar dos puntos cualesquiera que cumplan la especificación y unirlos por una recta. Por ejemplo para la especificación: $2x_A + 3x_B = 1.5$

Hacemos: $x_A^P = 0.$

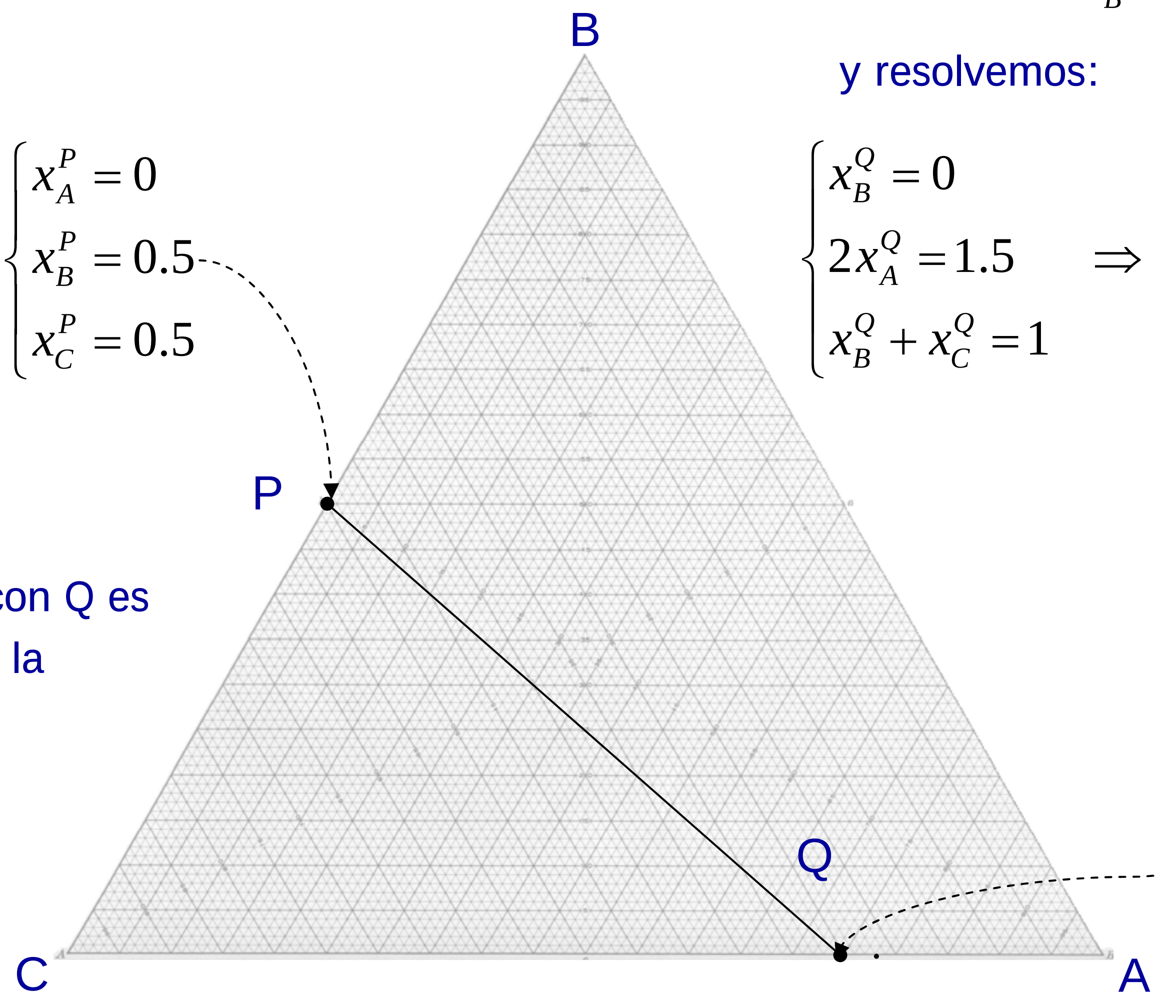
y resolvemos:

$$\begin{cases} x_A^P = 0 \\ 3x_B^P = 1.5 \\ x_B^P + x_C^P = 1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_A^P = 0 \\ x_B^P = 0.5 \\ x_C^P = 0.5 \end{cases}$$

Hacemos: $x_B^P = 0.$

y resolvemos:

$$\begin{cases} x_B^Q = 0 \\ 2x_A^Q = 1.5 \\ x_B^Q + x_C^Q = 1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_A^Q = 0.75 \\ x_B^Q = 0 \\ x_C^Q = 0.25 \end{cases}$$

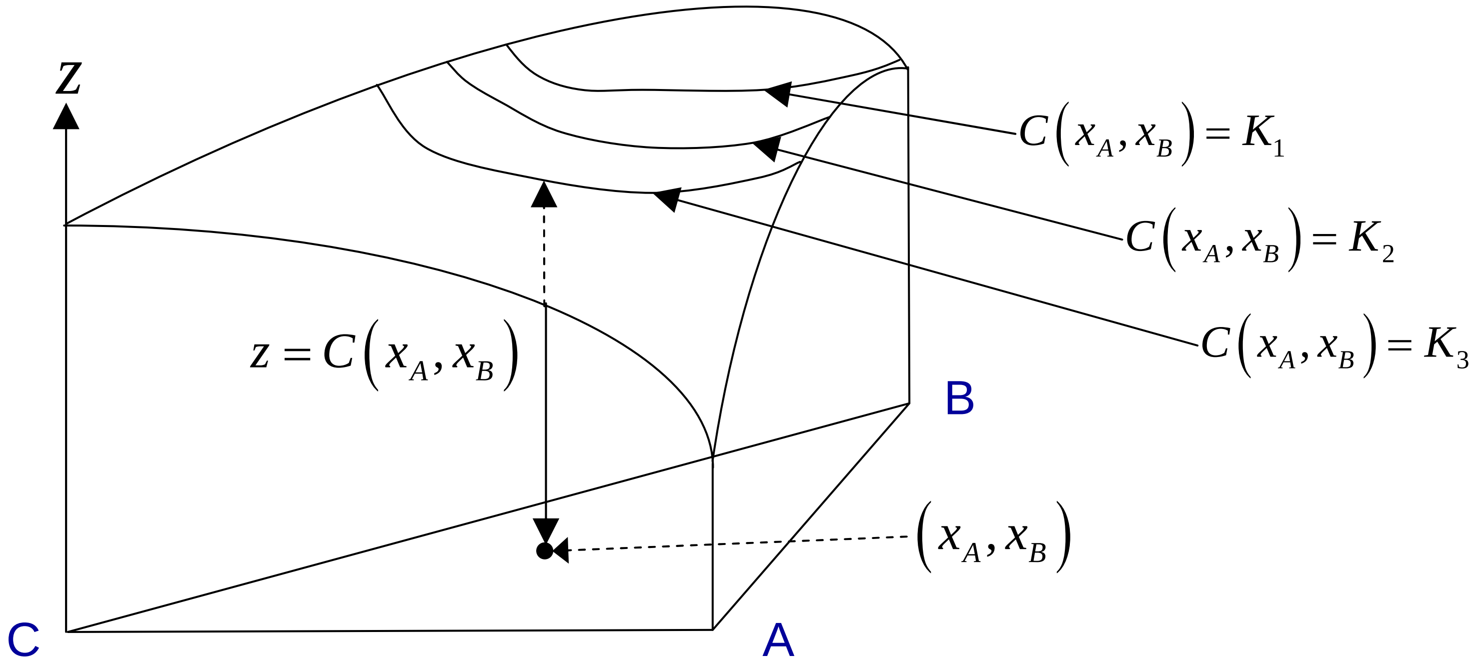


La recta que une P con Q es la representación de la especificación dada

• el DT tiene también aplicación cuando se busca maximizar o minimizar una función objetivo (p.ej. el precio o el coste de producción) que depende de la composición del sistema $C(x_A, x_B)$ y sujeta a especificaciones (ligaduras).

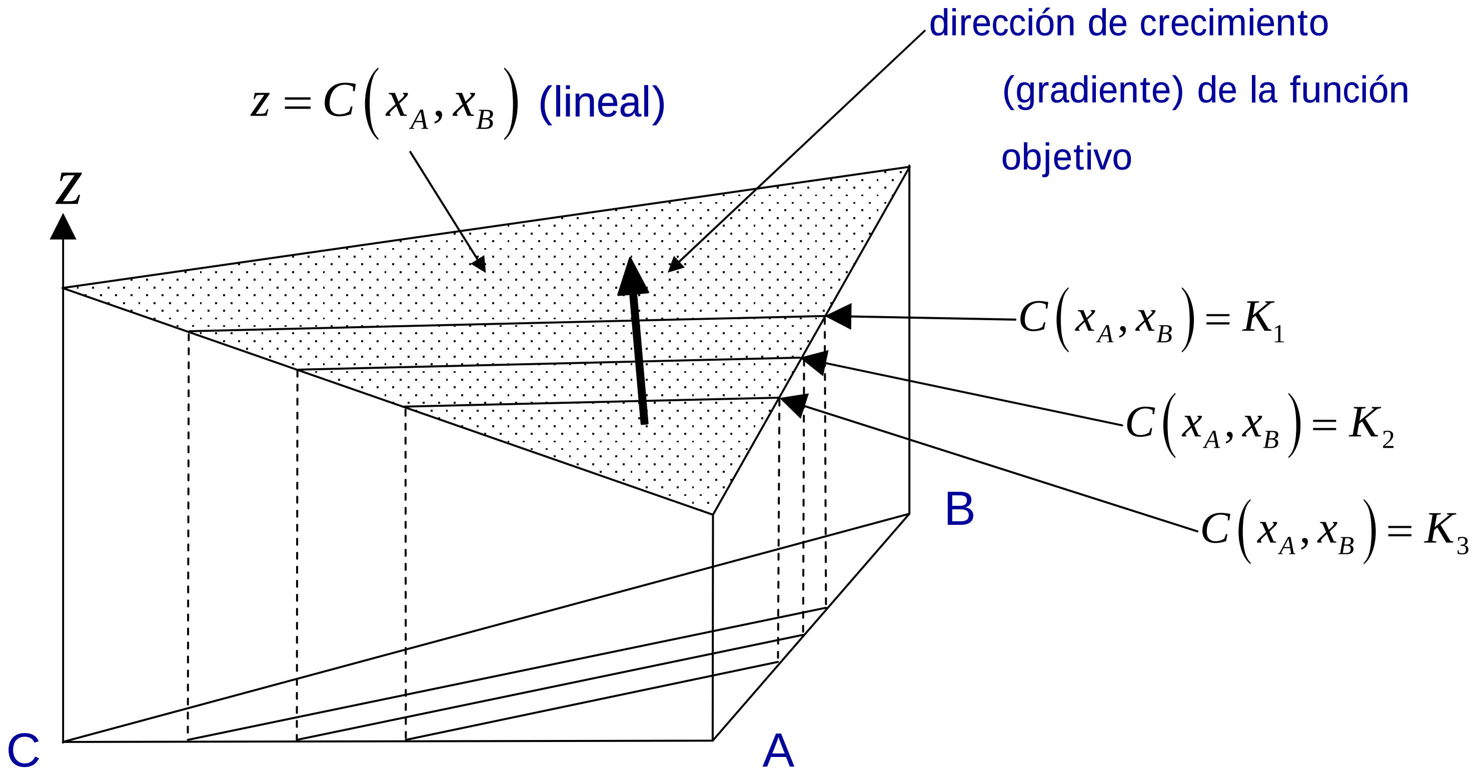
• esta función objetivo (que sólo depende de dos variables) puede visualizarse como una superficie cuya "altura" z sobre el DT está dada por $C(x_A, x_B)$

• las líneas de nivel de esta superficie unen puntos en los que la función objetivo tiene el mismo valor.

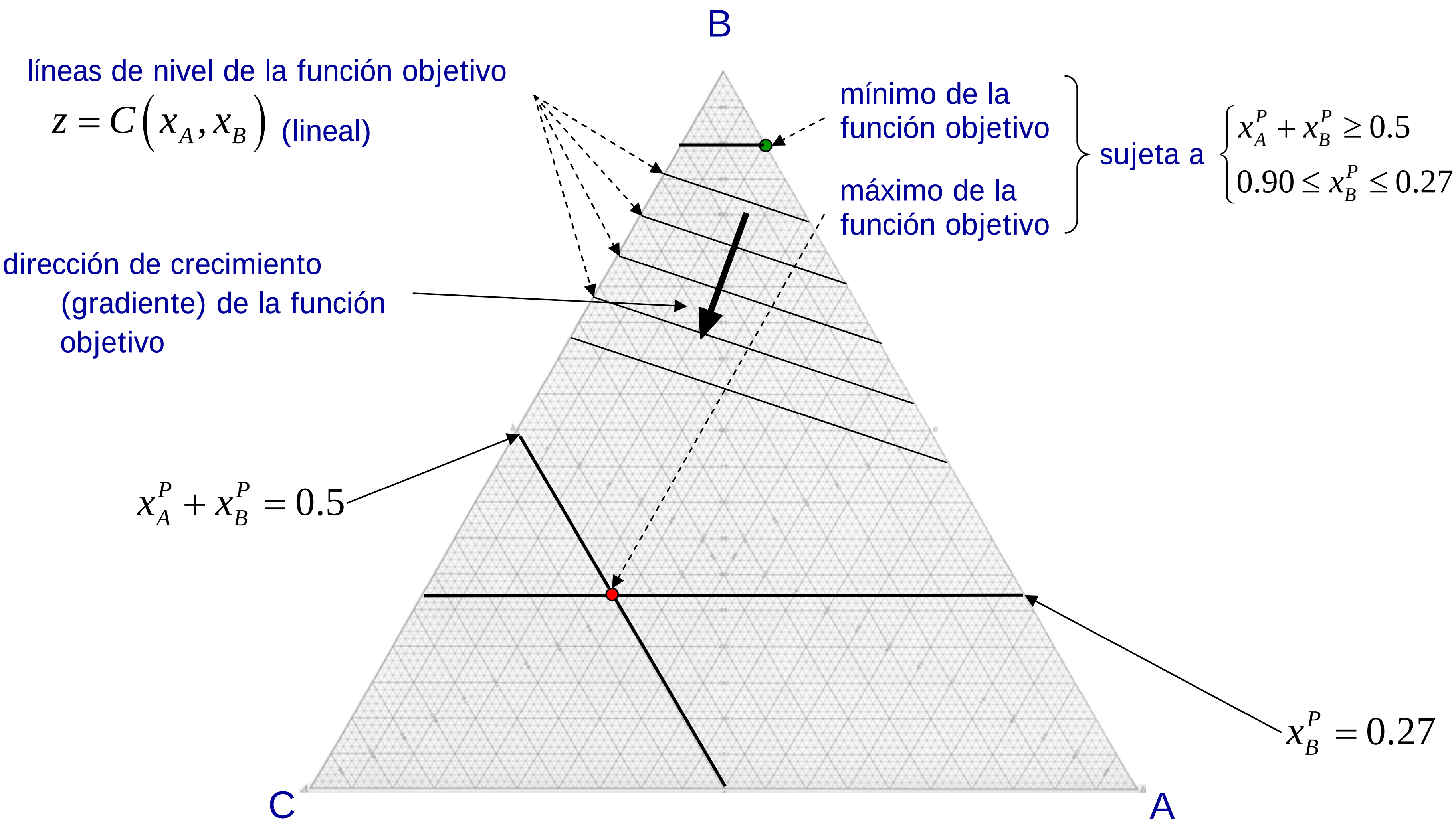


• si la función objetivo (p.ej. el precio o el coste de producción) es una función lineal de la composición del sistema, la superficie que representa la función objetivo es un plano.

• sus líneas de nivel son rectas, y las proyecciones de las líneas de nivel sobre el DT son igualmente rectas:



• en este caso el DT permite hallar de forma gráfica el extremo (máximo o mínimo) de la función objetivo sujeta a restricciones, y de modo especialmente fácil si éstas son lineales:



• en el DT es posible trabajar también con sistemas en los que además de los tres componentes principales (o independientes) existan además otros componentes,

• SI Y SÓLO SI estos otros componentes están relacionados con los componentes principales a través de proporciones fijas.

• en este caso, los otros componentes no son variables independientes, sino que se eliminan del sistema a la hora de realizar los cálculos, y se vuelven a añadir una vez realizados los cálculos a los componentes principales en las proporciones fijas conocidas.

• este procedimiento es exactamente el mismo que se usa cuando se trabaja en "base seca" a la hora de hacer balances de masa en reacciones.

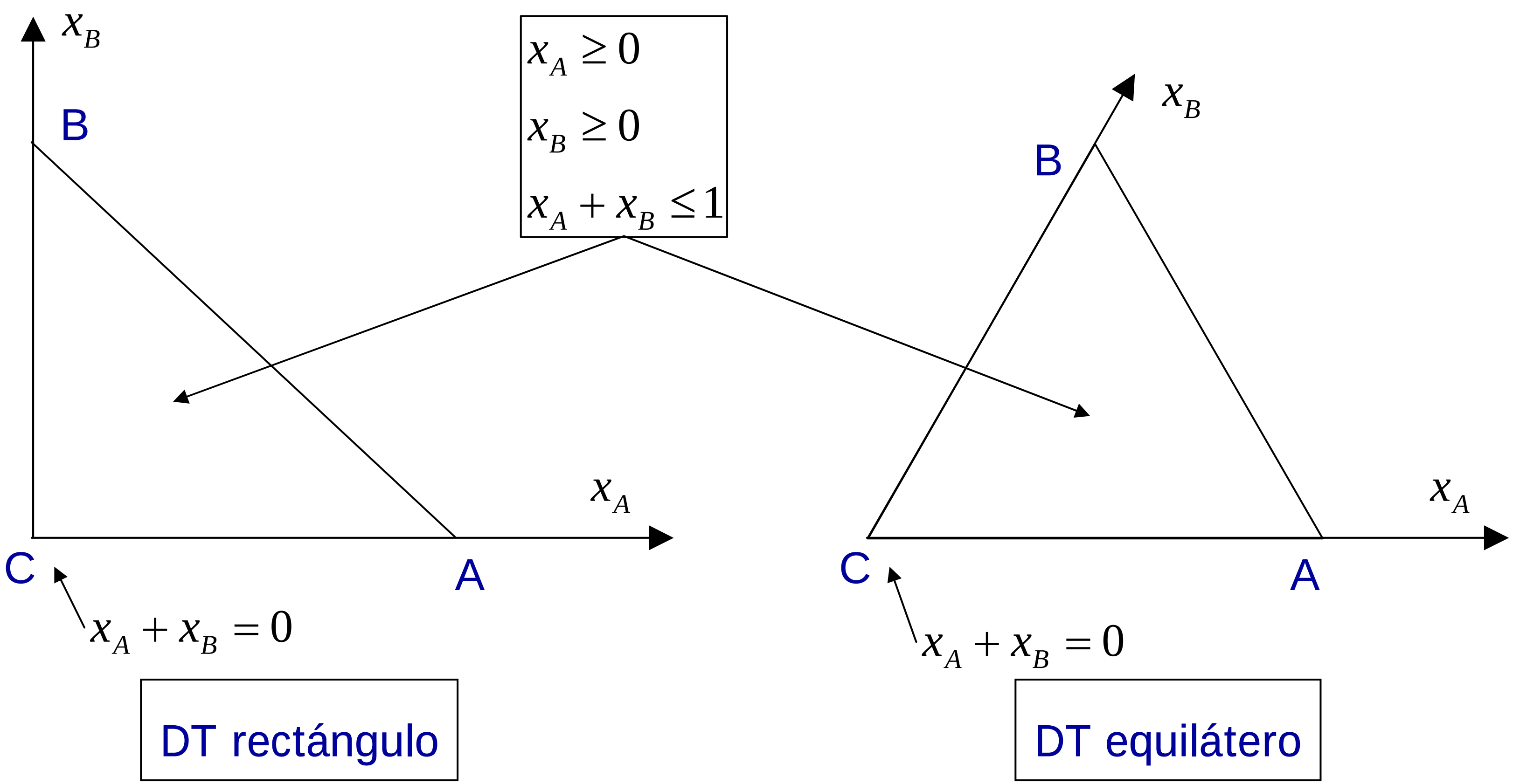
• ejemplos típicos son los diagramas de arcillas cuya estructura puede describirse por medio de tres componentes principales y H_2O:

  • si p.ej.: A=Al_2O_3, B=SiO_2 y C=CaO, entonces $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O = AB \cdot 2H_2O$, o en base seca AB.

  • como para esta arcilla el agua estructural aparece siempre en una proporción fija respecto a los componentes principales, los cálculos se pueden realizar en un DT cuyos vértices representan A, B y C, y en el que el agua no aparece.

  • una vez resuelto el problema "en base seca", se añade a la arcilla el agua correspondiente a la fórmula estructural, p.ej. $AB \cdot 2H_2O$, es decir, 2 moles de H_2O por cada mol de AB.

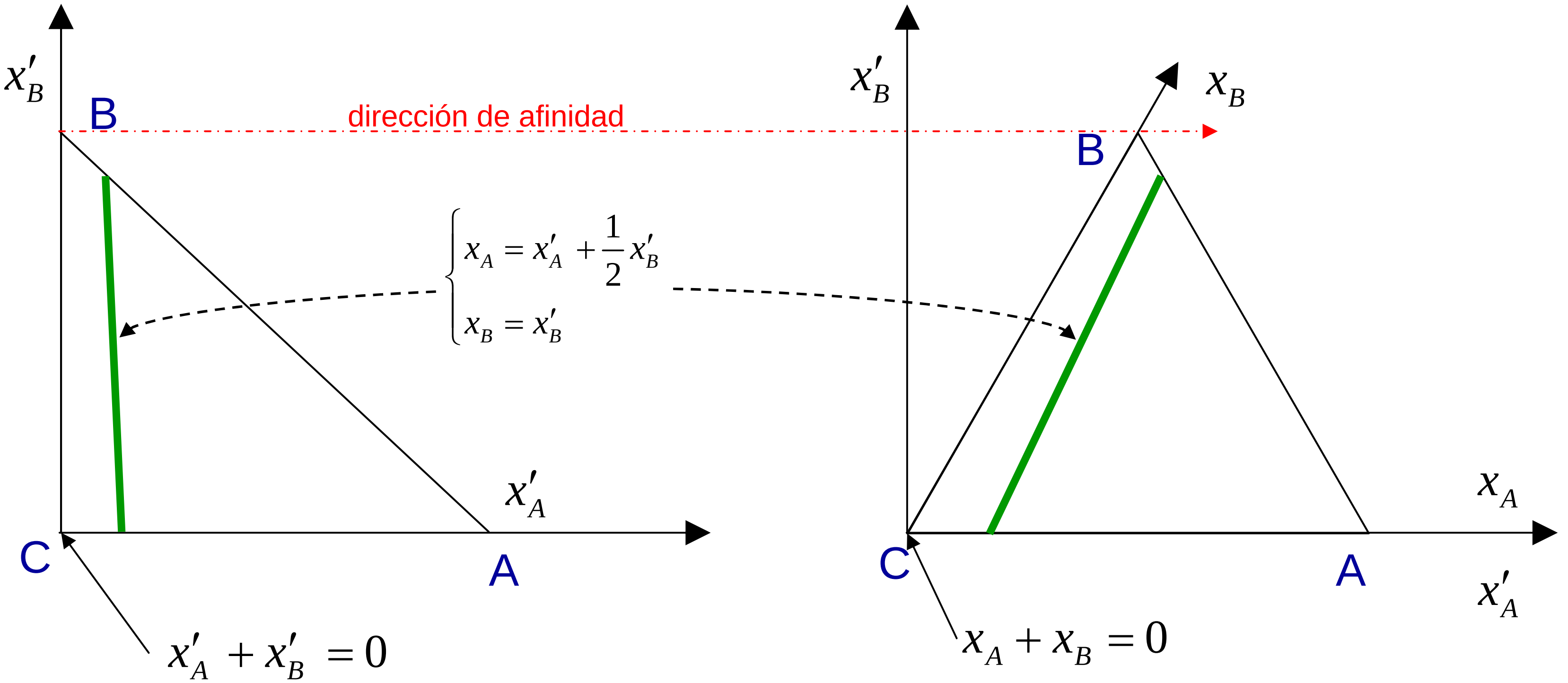
• en general, es útil tener en cuenta que el DT es análogo a un diagrama cartesiano normal, pero en el que los ejes no son perpendiculares sino oblicuos, y en el que sólo se usa la región definida por $x_A \geq 0, \quad x_B \geq 0, \quad x_A + x_B \leq 1$



• las coordenadas en ejes cartesianos y en los ejes del DT equilátero están relacionados por la transformación afín (ver p.ej. el cap. 4 del libro de Ingeniería Gráfica y diseño):

$$\begin{cases} x_A = x'_A + \dfrac{1}{2} x'_B \\ x_B = x'_B \end{cases}$$

• esta transformación no conserva los ángulos entre líneas, ni las distancias entre puntos, pero transforma líneas rectas en otras líneas rectas y mantiene las proporcionalidades entre segmentos (base de la regla de la palanca).

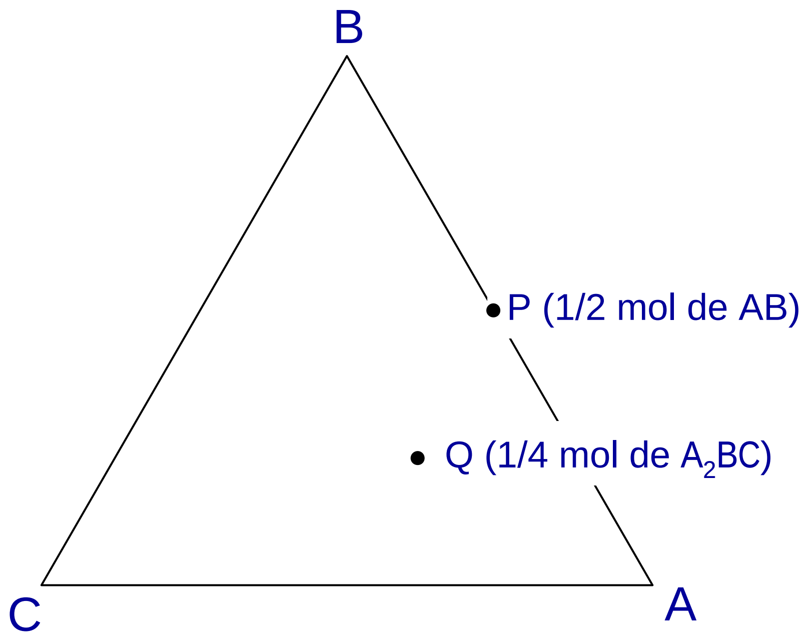


IMPORTANTE: en todos los puntos del DT existe en total 1 unidad de la base de cálculo que se haya tomado (másica, molar o volumétrica). Cuando se trabaja en base molar es frecuente no tener esto en cuenta y obtener resultados erróneos. La razón es que en el DT se conserva la masa y el volumen (se presupone mezcla aditiva de volúmenes), pero en general el número de moles no se conserva:

$$A + B \leftrightarrow AB$$

2 moles
(1 mol de A y 1 mol de B)

1 mol de AB
(contiene 1 mol de A y 1 mol de B)



P.ej. si en el DT existe un compuesto (p.ej. AB), el punto representativo de este compuesto (P en el diagrama molar) contiene 1/2 mol de AB, es decir, 1/2 mol de A y 1/2 de B, y por tanto 1 mol en total. Igualmente, el punto Q representativo de un compuesto A_2BC contiene 1/4 de mol de A_2BC (2/4 de mol de A, 1/4 de mol de B y 1/4 de mol de C, en total 1 mol entre A, B y C).