

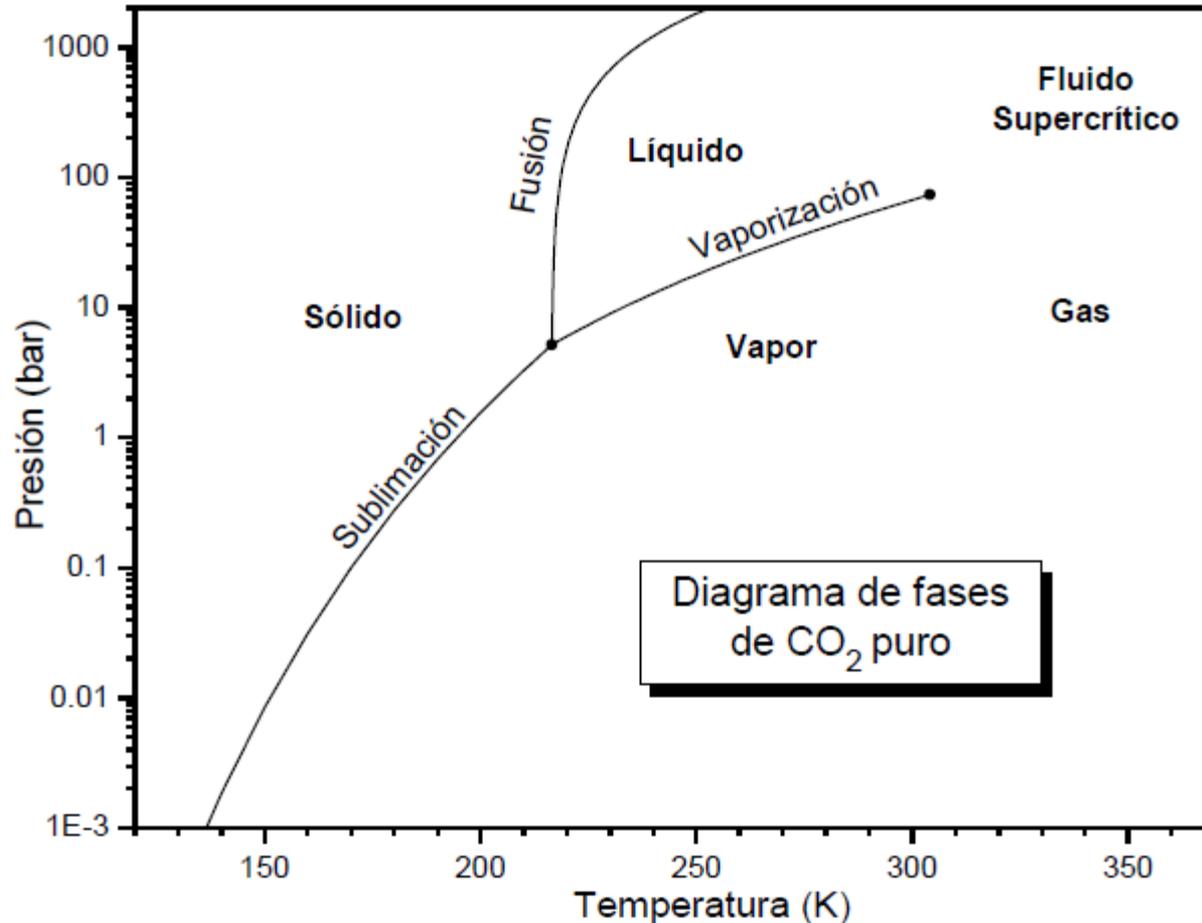
Unidad 5

Equilibrio entre fases:

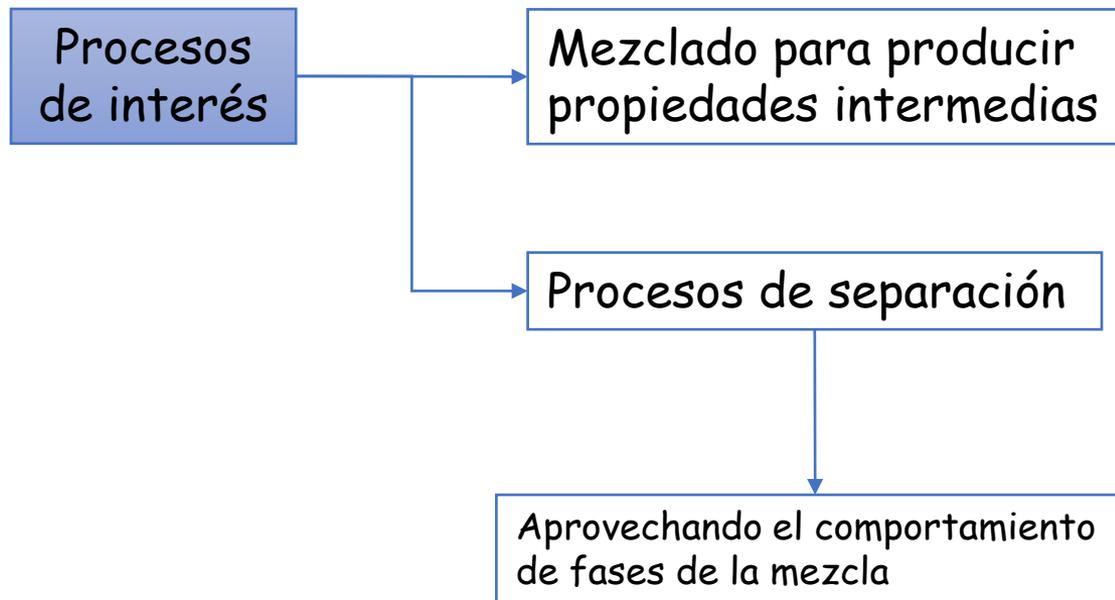
Líquido-Vapor

Líquido-Líquido

Compuestos puros: diagramas de fases



Mezclas: procesos de separación



Mezclas: procesos de separación

Procesos de separación

Separación de una mezcla en dos o más productos de distinta composición

Procesos de separación

Evaporación: se extrae un compuesto volátil de un líquido o de un sólido

Secado: líquidos volátiles se extraen de materiales sólidos

Destilación: dos sustancias líquidas se separan por su diferencia de presiones de vapor

Absorción: un líquido atrapa una sustancia de una mezcla gaseosa

Filtrado: separación de sólidos, líquidos o gases por medios mecánicos

Separación por membrana: separación de un soluto de una corriente gaseosa o líquida por medio de una barrera semipermeable

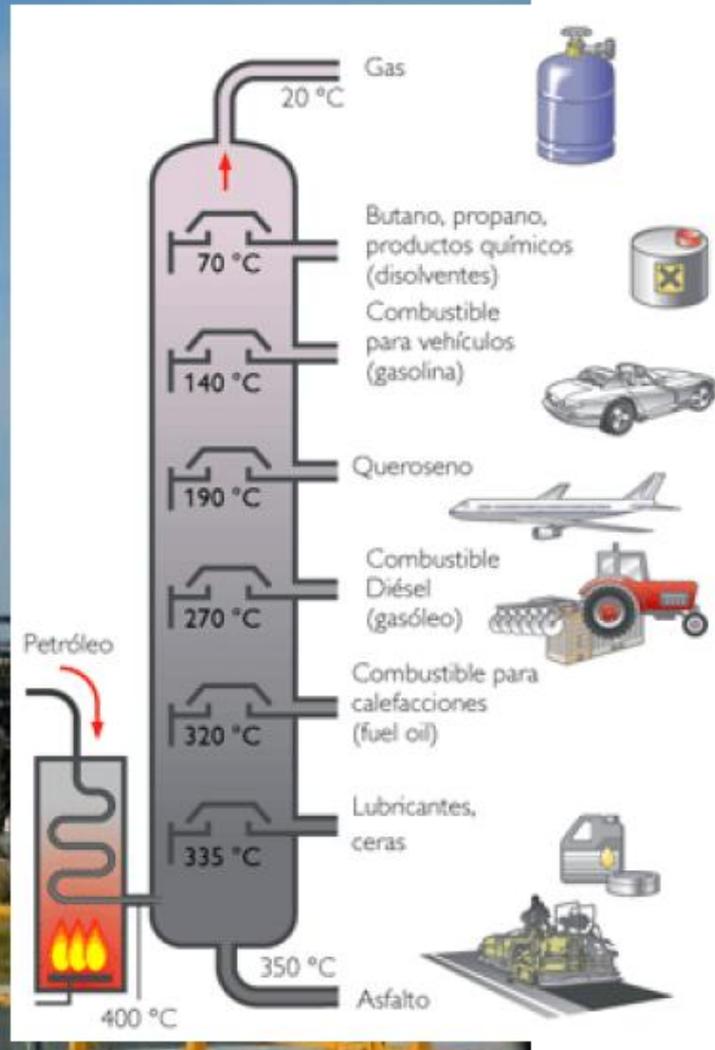
Extracción líquido-líquido: se extrae un soluto de una corriente líquida por contacto con otra corriente líquida inmiscible

Intercambio iónico: se extraen ciertos iones de una solución líquida por contacto con una resina sólida con afinidad por los mismos

Lixiviación: se extrae un soluto de un sólido finamente dividido por contacto con una corriente líquida

Cristalización: separación de un soluto de una solución por precipitación como fase sólida

Procesos de separación: Destilación



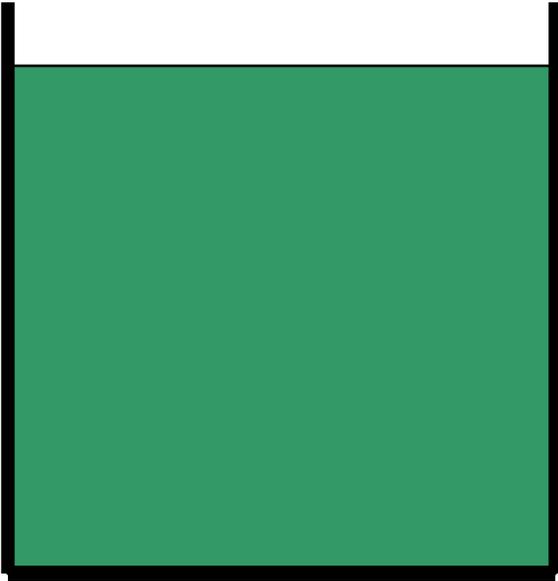
Procesos de separación

Para el diseño y optimización de procesos de separación ¿qué nos puede decir la Termodinámica?

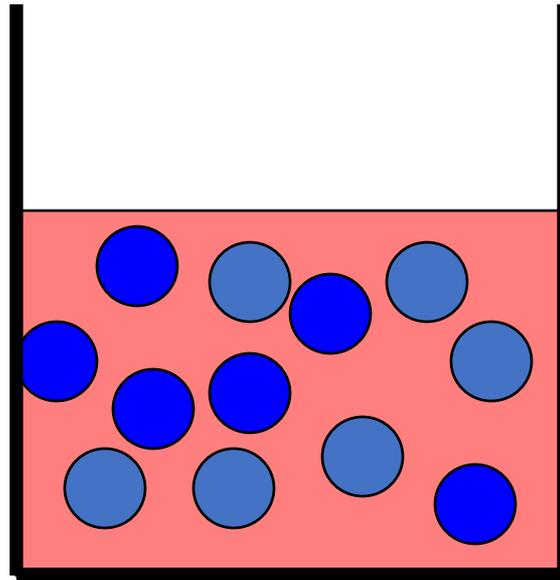
Condiciones de presión y temperatura en las que podemos encontrar una fase o dos o más fases separadas

Límites de estabilidad para una mezcla homogénea

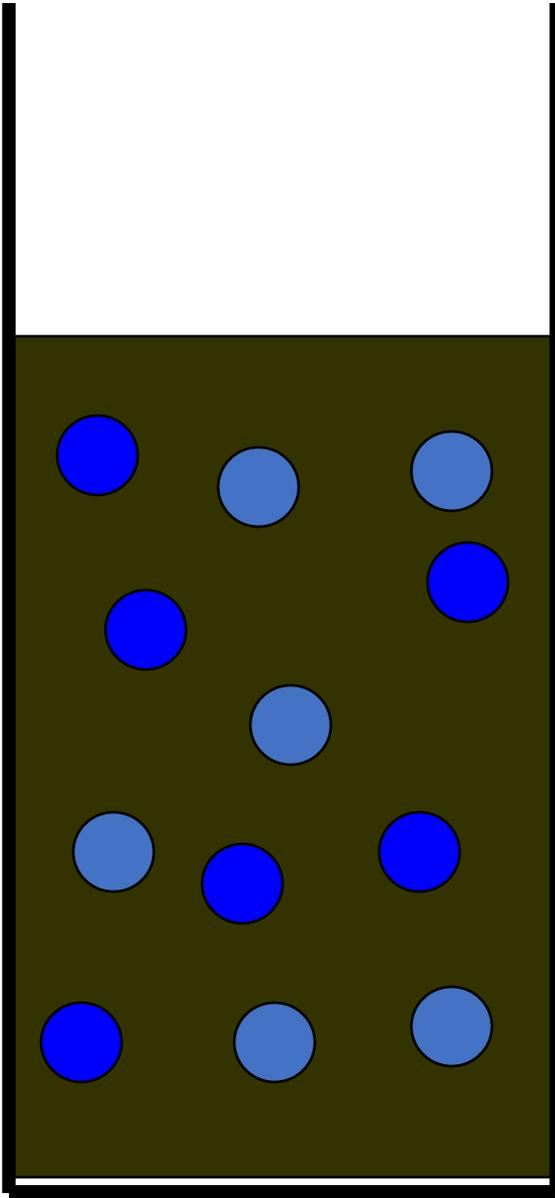
Si hay separación de fases, la composición de las fases en equilibrio



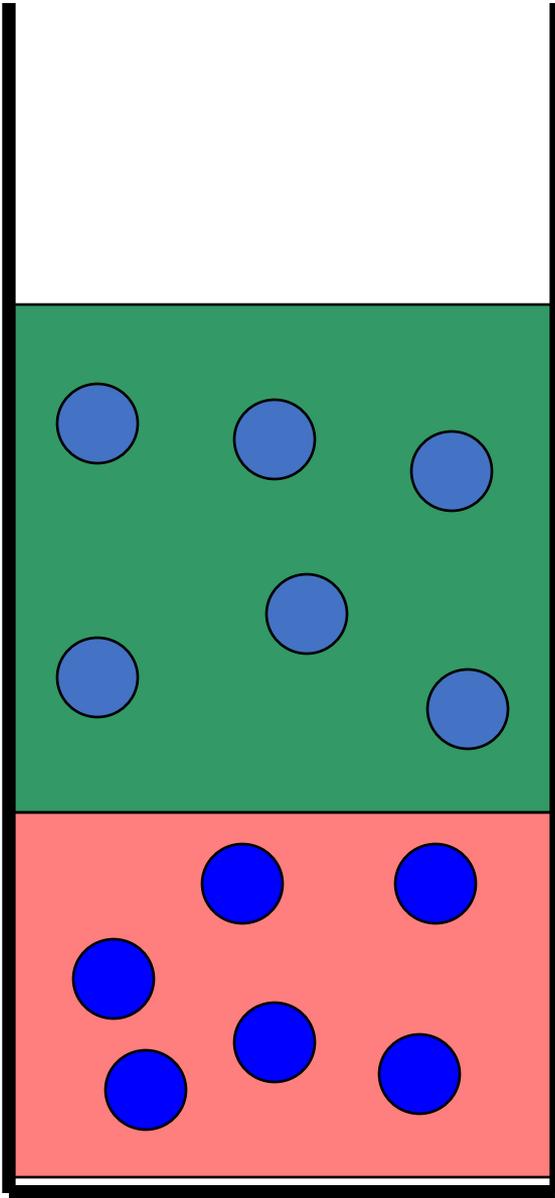
Solvente orgánico



**Solución acuosa
(dos solutos)**

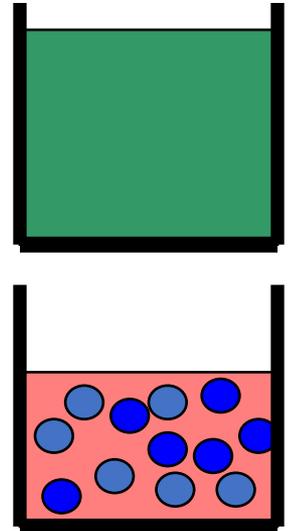


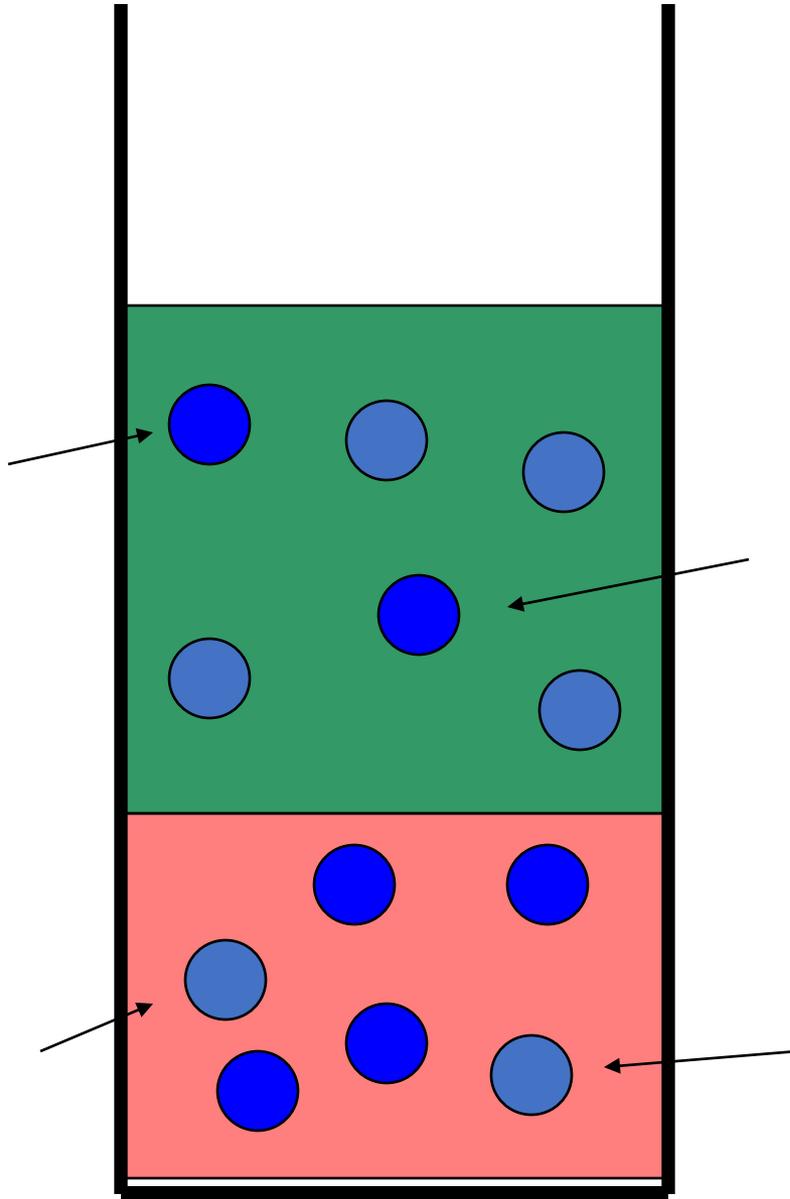
Mezclado



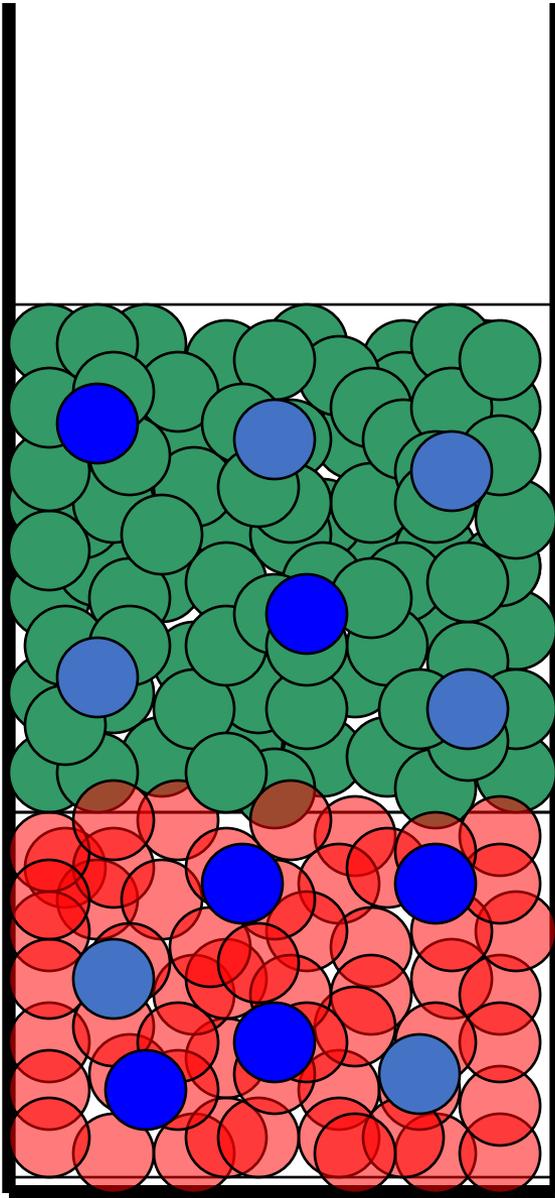
Equilibrio

Antes

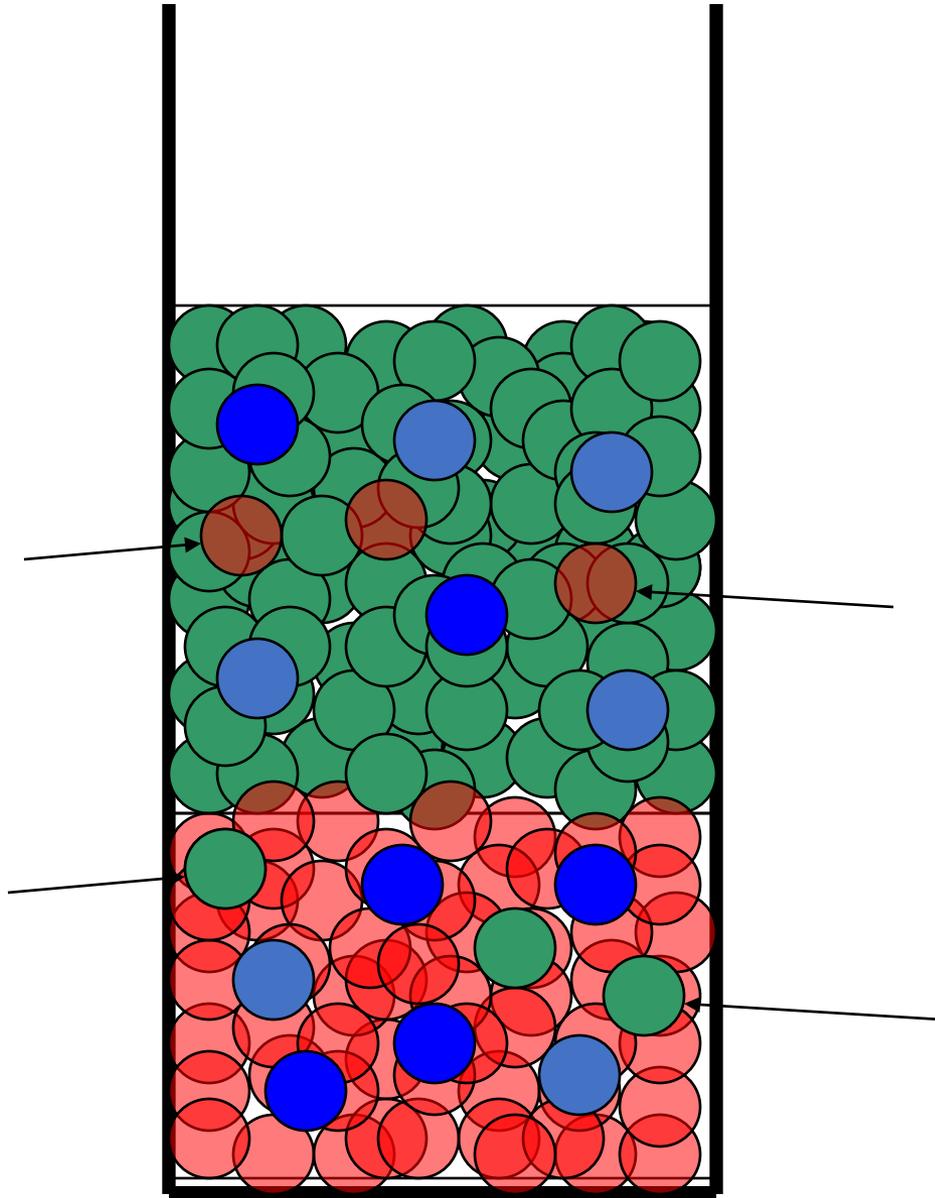




La separación no es estricta



En forma más
realista...

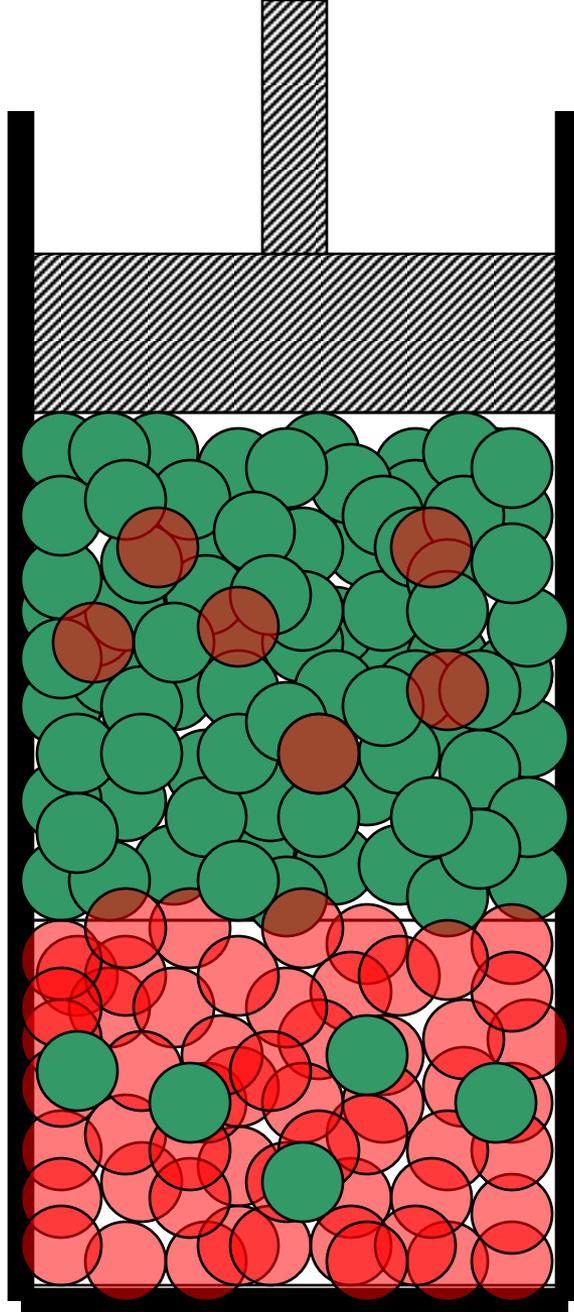


La separación
entre solventes
tampoco es
estricta

(4 compuestos
químicos

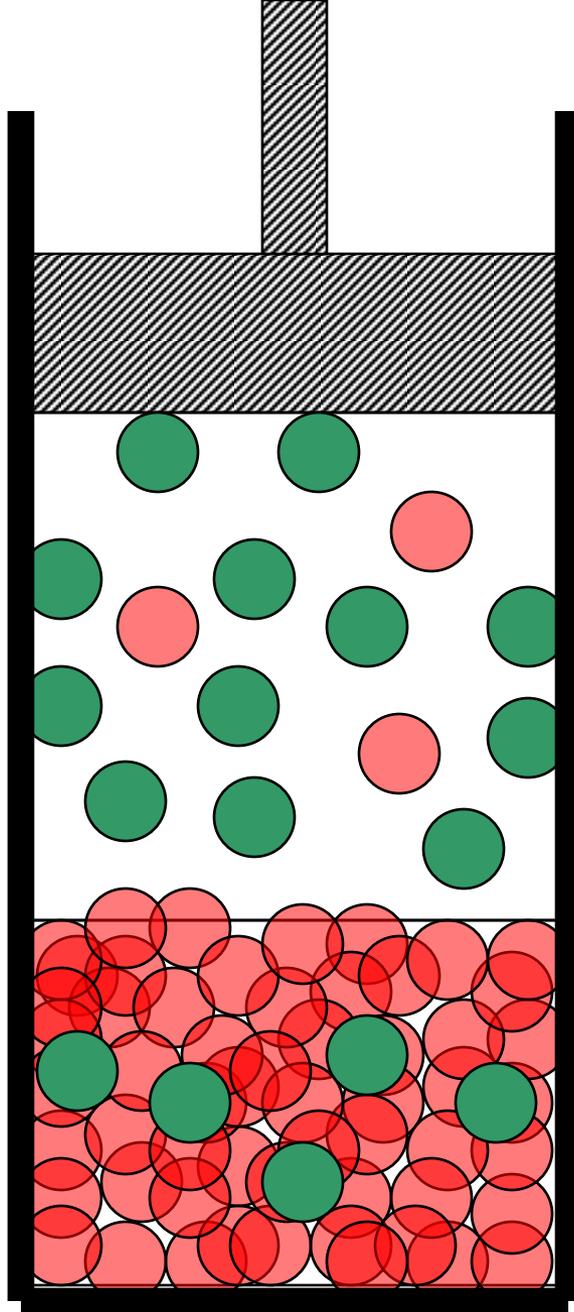


Sistema
Cuaternario)



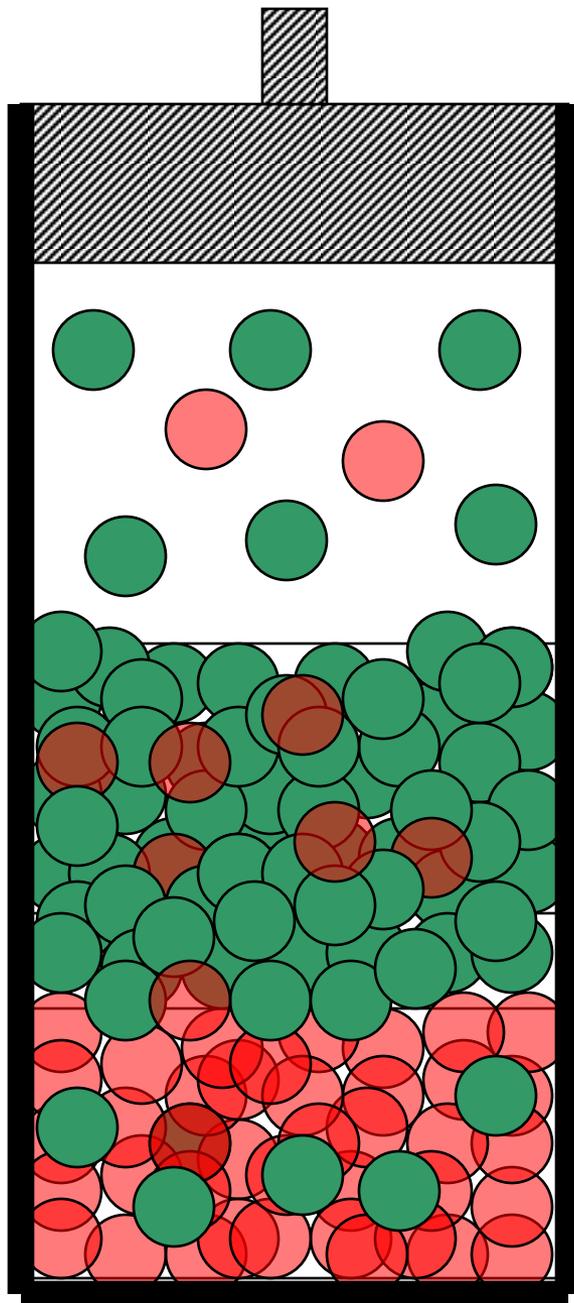
**Sistema Binario
(2 compuestos
químicos)**

**Equilibrio Líquido-
Líquido**



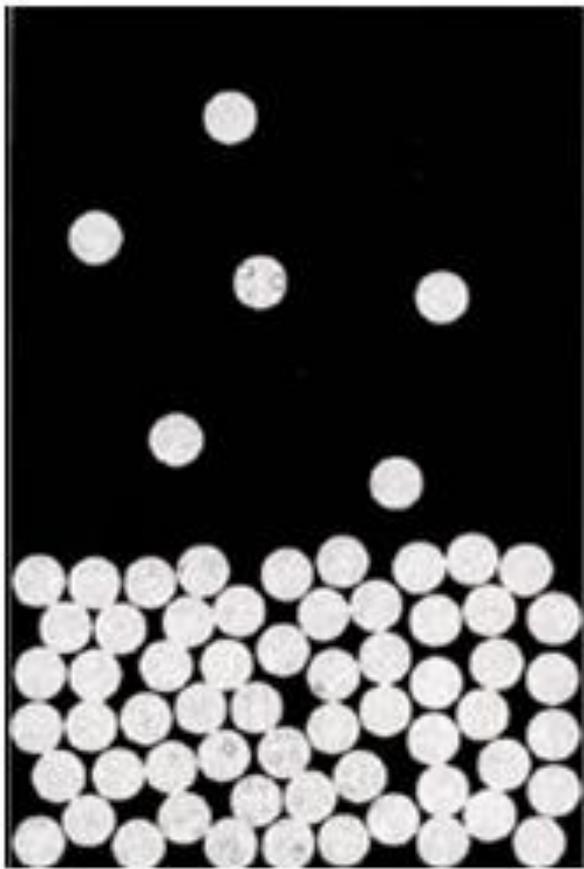
**Sistema Binario
(2 compuestos
químicos)**

**Equilibrio Líquido-
Vapor**

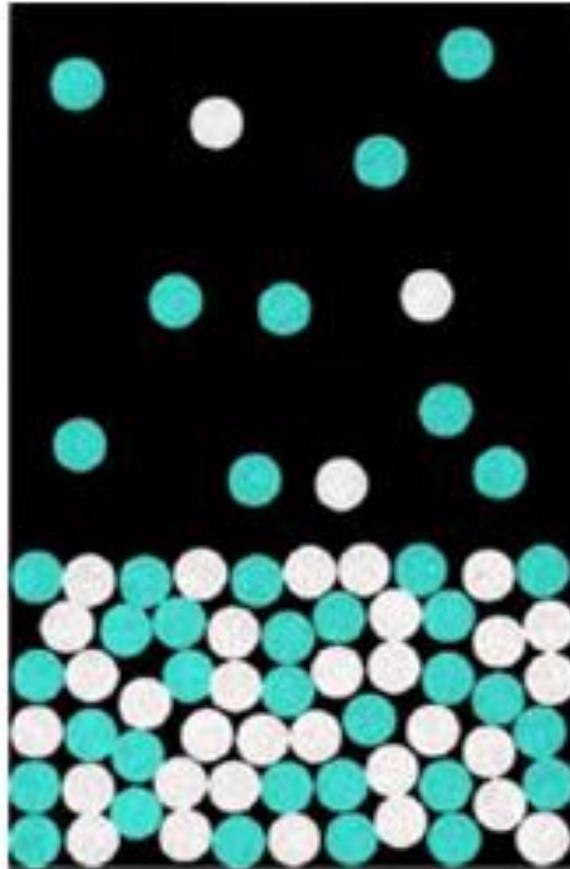


**Sistema Binario
(2 compuestos
químicos)**

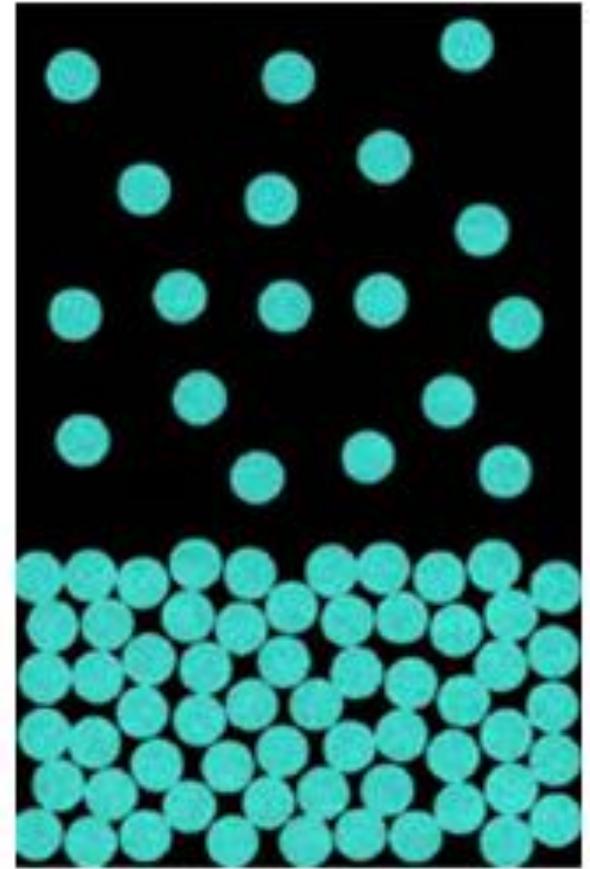
**Equilibrio Líquido-
Líquido-vapor**



Vapor-liquid equilibria for pure toluene



Vapor-liquid equilibria for equal amounts of pure toluene + benzene



Vapor-liquid equilibria for pure benzene

$$n_{A,V} = 3$$

$$n_{B,V} = 5$$

$$n_{T,V} = 3 + 5 = 8$$

$$n_{A,L} = 6$$

$$n_{B,L} = 4$$

$$n_{T,L} = 6 + 4 = 10$$

$$n_{A,T} = n_{A,V} + n_{A,L} = 3 + 6 = 9$$

$$n_{B,T} = n_{B,V} + n_{B,L} = 5 + 4 = 9$$

$$n_T = n_{T,V} + n_{T,L} = 8 + 10 = 18$$

$$y_{A,V} = n_{A,V} / n_{T,V} = 3/8 = 0.375 = y_{A,V}$$

$$y_{B,V} = n_{B,V} / n_{T,V} = 5/8 = 0.625 = y_{B,V}$$

$$z_A = n_{A,T} / n_T = 9/18 = 0.5 = z_A$$

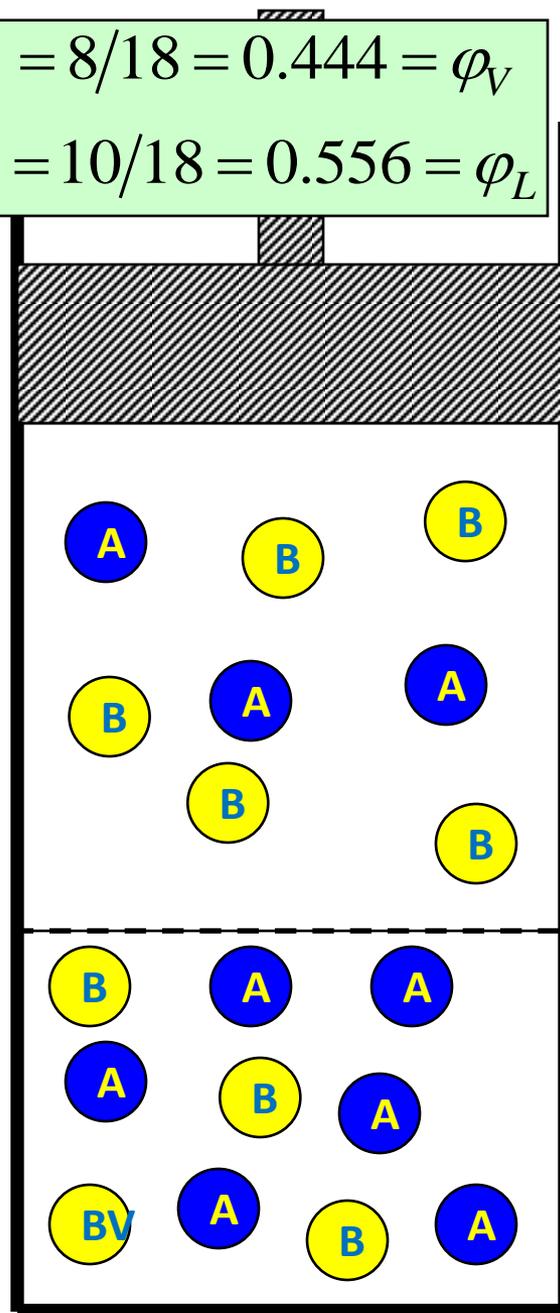
$$z_B = n_{B,T} / n_T = 9/18 = 0.5 = z_B$$

$$x_{A,L} = n_{A,L} / n_{T,L} = 6/10 = 0.6 = x_{A,L}$$

$$x_{B,L} = n_{B,L} / n_{T,L} = 4/10 = 0.4 = x_{B,L}$$

$$\varphi_V = n_{T,V} / n_T = 8/18 = 0.444 = \varphi_V$$

$$\varphi_L = n_{T,L} / n_T = 10/18 = 0.556 = \varphi_L$$



$y_{A,V} = 0.375 =$ fracción molar de A
en la fase VAPOR

$y_{B,V} = 0.625 =$ fracción molar de B
en la fase VAPOR

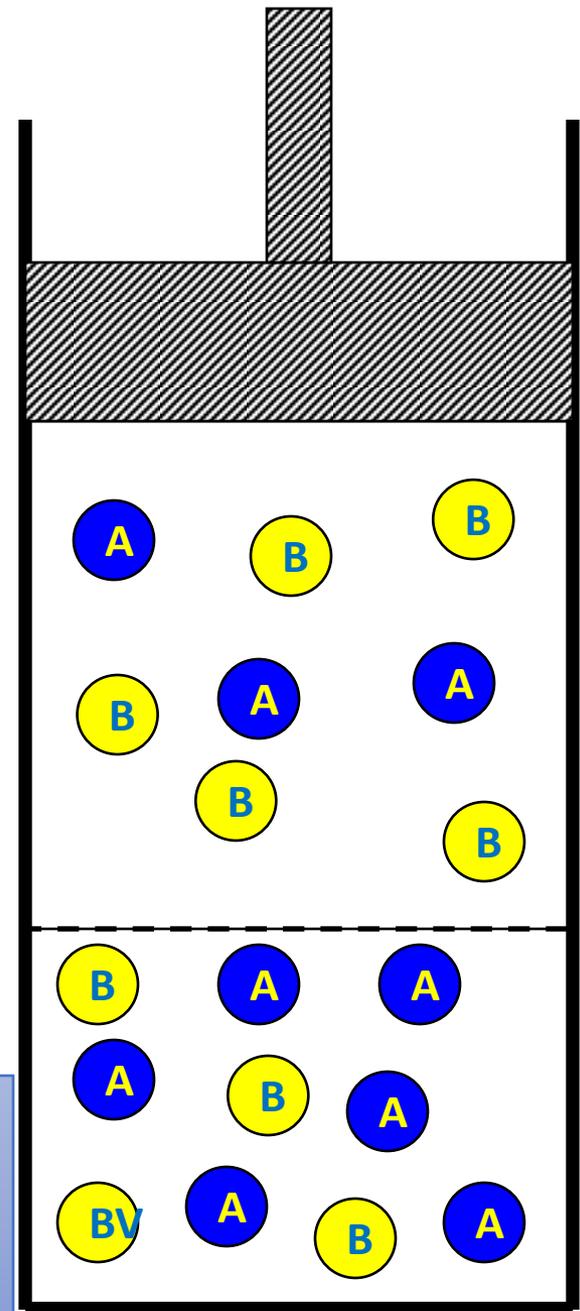
$z_A = 0.5 =$ fracción molar GLOBAL de A

$z_B = 0.5 =$ fracción molar GLOBAL de B

$x_{A,L} = 0.6 =$ fracción molar de A
en la fase LIQUIDA

$x_{B,L} = 0.4 =$ fracción molar de B
en la fase LIQUIDA

El valor de la **fracción molar GLOBAL** de un componente siempre se encuentra entre los valores de las **fracciones molares** de tal componente en la fase **LIQUIDA** y la fase **VAPOR**.



$\varphi_V = 0.444 =$ fracción molar DE la
FASE VAPOR =
= CANTIDAD relativa
de FASE VAPOR =
= Porción de la masa del
sistema contenida en
la FASE VAPOR

$\varphi_L = 0.556 =$ fracción molar DE la
FASE LÍQUIDA =
= CANTIDAD relativa
de FASE LÍQUIDA =
= Porción de la masa del
sistema contenida en
la FASE LÍQUIDA

$$n_T = F$$

$$n_{T,V} = V$$

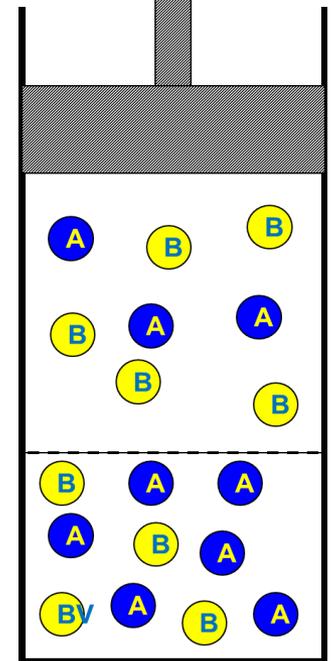
$$\varphi_V = n_{T,V} / n_T =$$
$$= V / F = \varphi_V$$

$$n_{T,L} = L$$

$$\varphi_L = n_{T,L} / n_T =$$
$$= L / F = \varphi_L$$

$\varphi_V = V / F =$
= Fracción
vaporizada

$\varphi_L = L / F =$
= Fracción
licuada

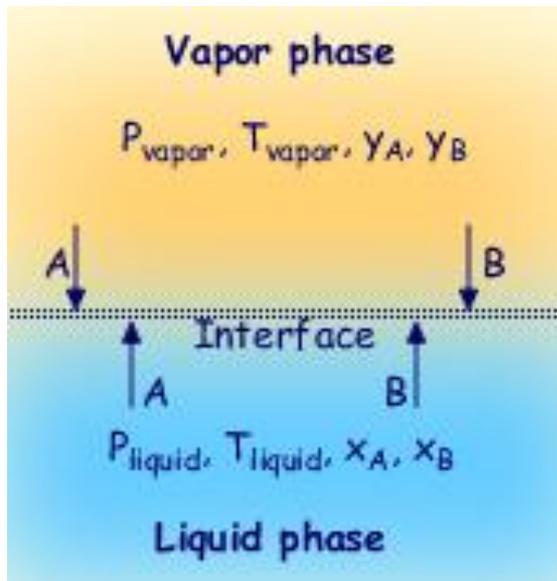


Equilibrio Líquido-Vapor

¿Cuáles son las variables importantes en el ELV?

- Temperatura
- Presión
- Proporciones de solutos y solventes en cada fase (composición)
- Densidades de las fases

Equilibrio Líquido-Vapor



En el equilibrio termodinámico se cumplen:

1. Equilibrio Térmico

$$T_A = T_B$$

2. Equilibrio Mecánico

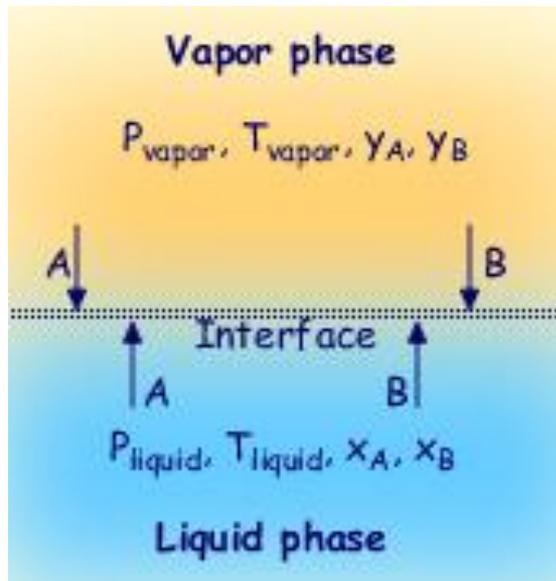
$$P_A = P_B$$

3. Equilibrio Químico

Composiciones características

$$x_A, y_A, x_B, y_B$$

Equilibrio Líquido-Vapor



¿Cuáles son las fuerzas impulsoras para que se alcance el equilibrio?

1. Equilibrio Térmico

$$\Delta T_{AB}$$

2. Equilibrio Mecánico

$$\Delta P_{AB}$$

3. Equilibrio Químico

Potenciales químicos μ_i

Fugacidades f_i

Las composiciones de las fases están relacionadas entre si por alguna ley física

Regla de las fases de Gibbs

En un sistema en equilibrio, el número de variables independientes es la diferencia entre el número total de variables intensivas y el número de ecuaciones que las relacionan.

Un sistema cerrado con N especies químicas y P fases en equilibrio, está caracterizado por las variables intensivas: Temperatura (T), Presión (P) y $(N-1)$ fracciones molares de cada especie en cada fase.

Número de variables = $2 + (N-1)*P$

Número de ecuaciones independientes = $(P-1)*N$

Número de variables que pueden fijarse independientemente =

$$2 + (N-1)*P - (P-1)*N = 2 + N*P - P - P*N + N$$

$$\mathbf{F = 2 - P + N}$$

Teorema de Duhem

Un sistema cerrado en equilibrio está caracterizado no solo por las $2 + (N-1)*P$ variables intensivas, sino por las P variables extensivas que son las masas totales (o número de moles totales) de cada fase.

Un sistema cerrado con N especies químicas y P fases en equilibrio con masas conocidas (variables extensivas) de cada especie, está en equilibrio si se fijan dos variables independientes (sean intensivas o extensivas)

$$\text{Número total de variables} = 2 + (N-1)*P + P = 2 + N*P$$

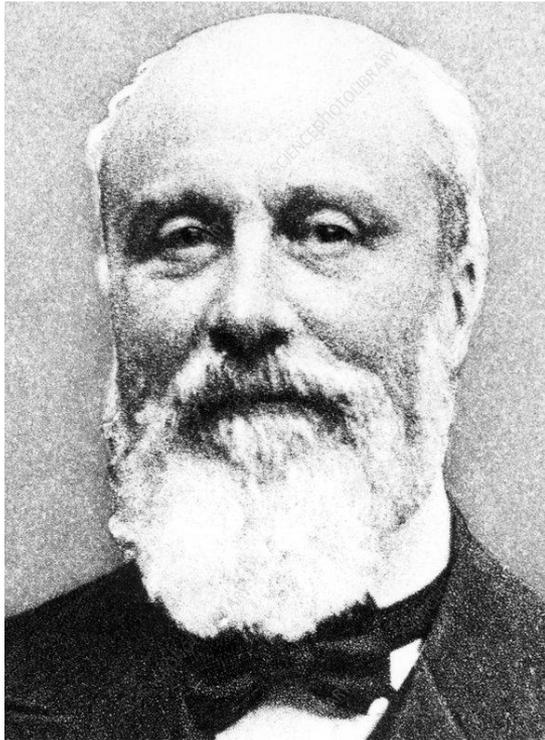
$$\text{Número total de ecuaciones} = (P-1)*N + N$$

$$\text{Número de variables independientes que se pueden fijar} = 2$$

Como el número de variables intensivas queda definido por la regla de las fases de Gibbs, el número de variables extensivas deben ser las restantes

Teorema de Duhem

Pierre Duhem (Francia, 1861 - 1916)

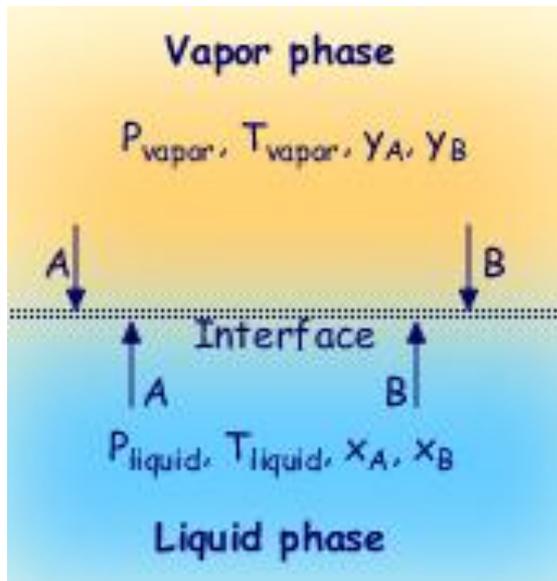


Continuador de los trabajos de J. W. Gibbs, se transformó en un filósofo de la ciencia.

"Una teoría de la física no es una explicación de un fenómeno, es un sistema de proposiciones matemáticas, deducidas a partir de un número pequeño de principios, que son capaces de representar lo más simple, completa y exactamente posible un conjunto de observaciones experimentales"

La Théorie Physique. Son Objet, sa Structure, 1906

Equilibrio Líquido-Vapor y la regla de las fases



1. Regiones de **una sola fase:**

$$F = 2 + N - P$$

$$F = 2 + 2 - 1$$

$$F = 3$$

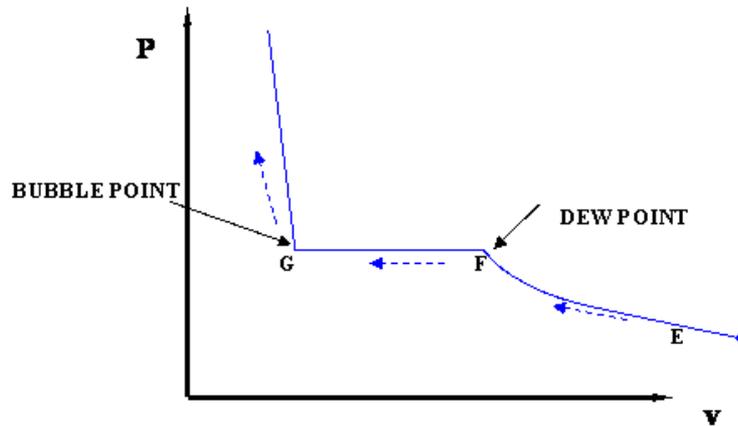
2. Regiones de **dos fases:**

$$F = 2 + N - P$$

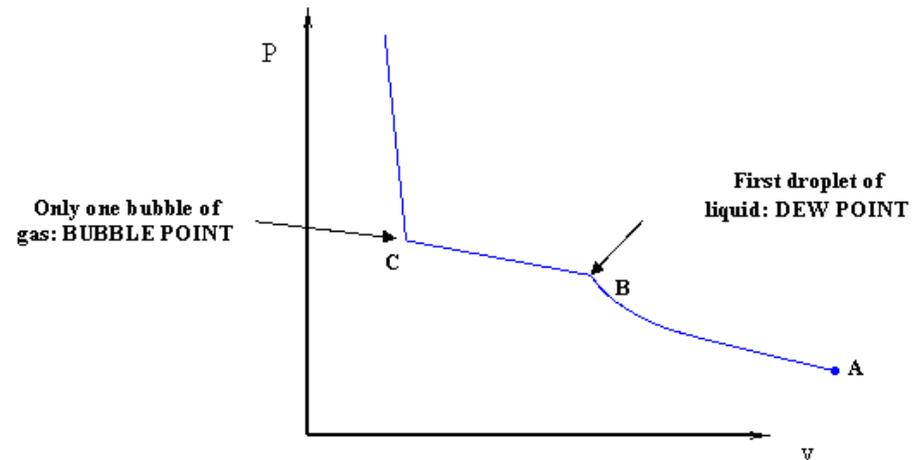
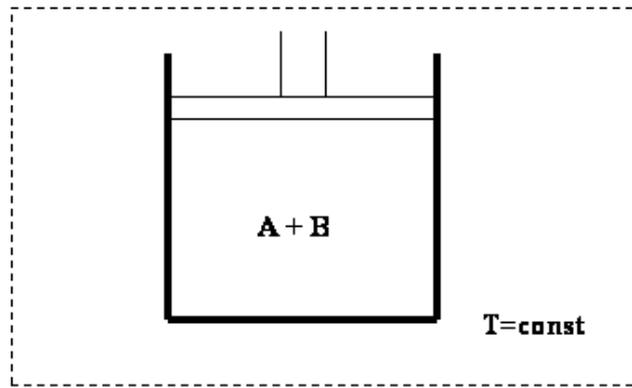
$$F = 2 + 2 - 2$$

$$F = 2$$

¿Qué pasa si comprimo isotérmicamente una mezcla binaria?



A diferencia de lo que sucede en compuestos puros, a temperatura fija, la presión de burbuja es distinta a la presión de rocío



¿Cómo se pueden ver los puntos de burbuja y de rocío para un sistema cerrado experimentalmente?



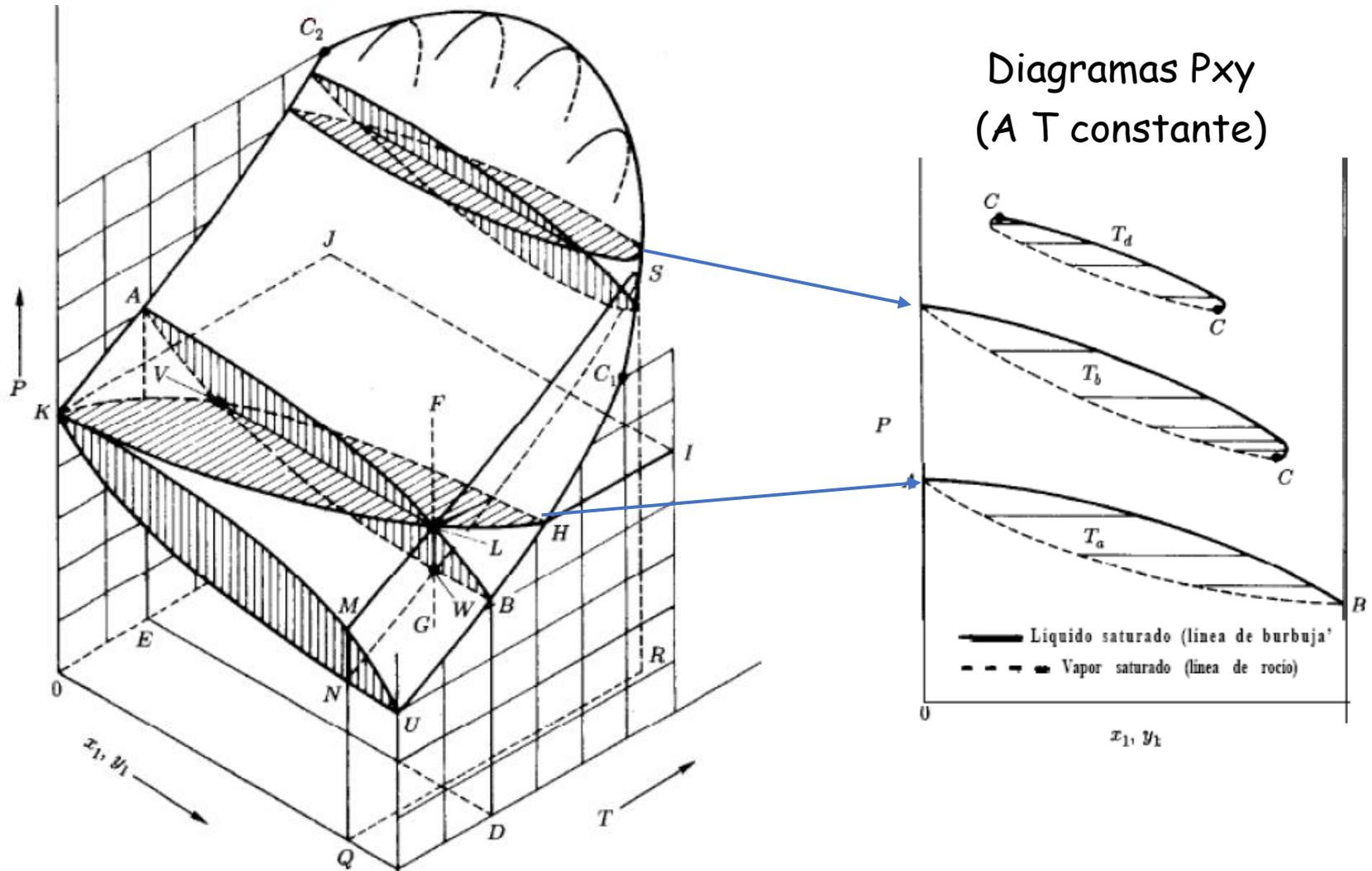
Canal de YouTube
YouThermo
del Profesor
Marcelo Castier
(Brasil)

<https://www.youtube.com/watch?v=C178ZWrCU2A&t=2s>



<https://www.youtube.com/watch?v=g7KdH4E5yfU>

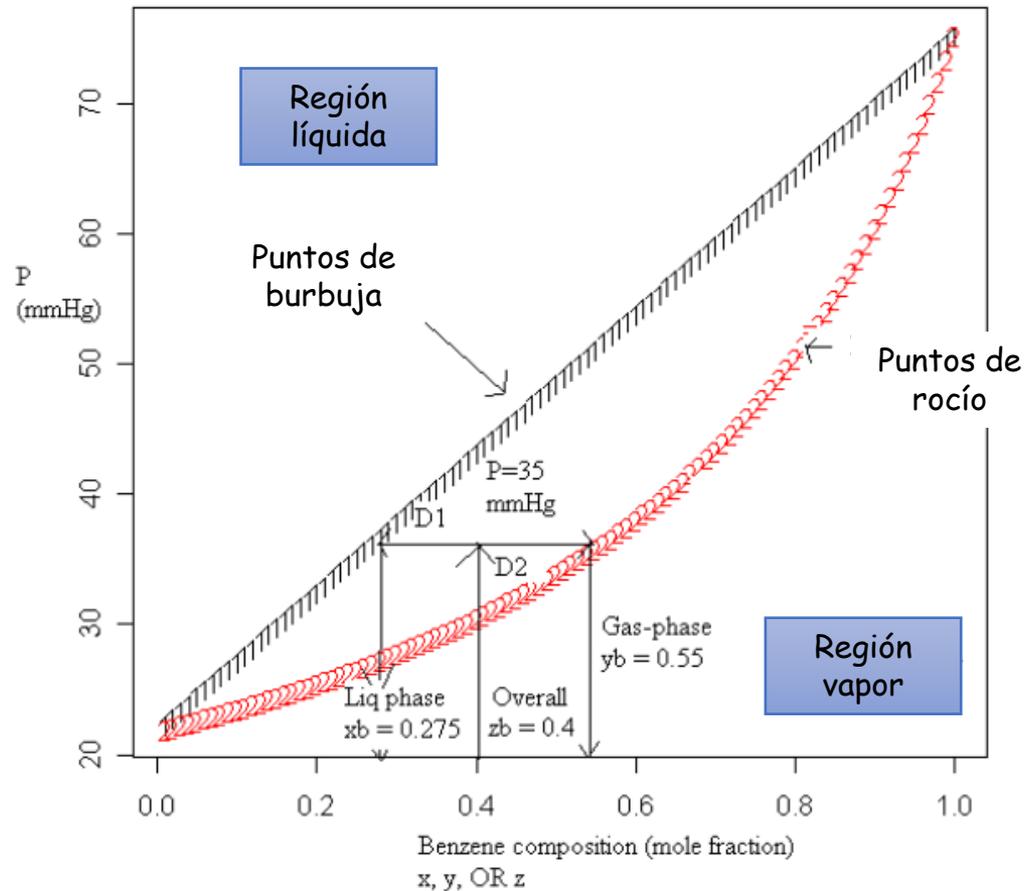
Equilibrio Líquido-Vapor



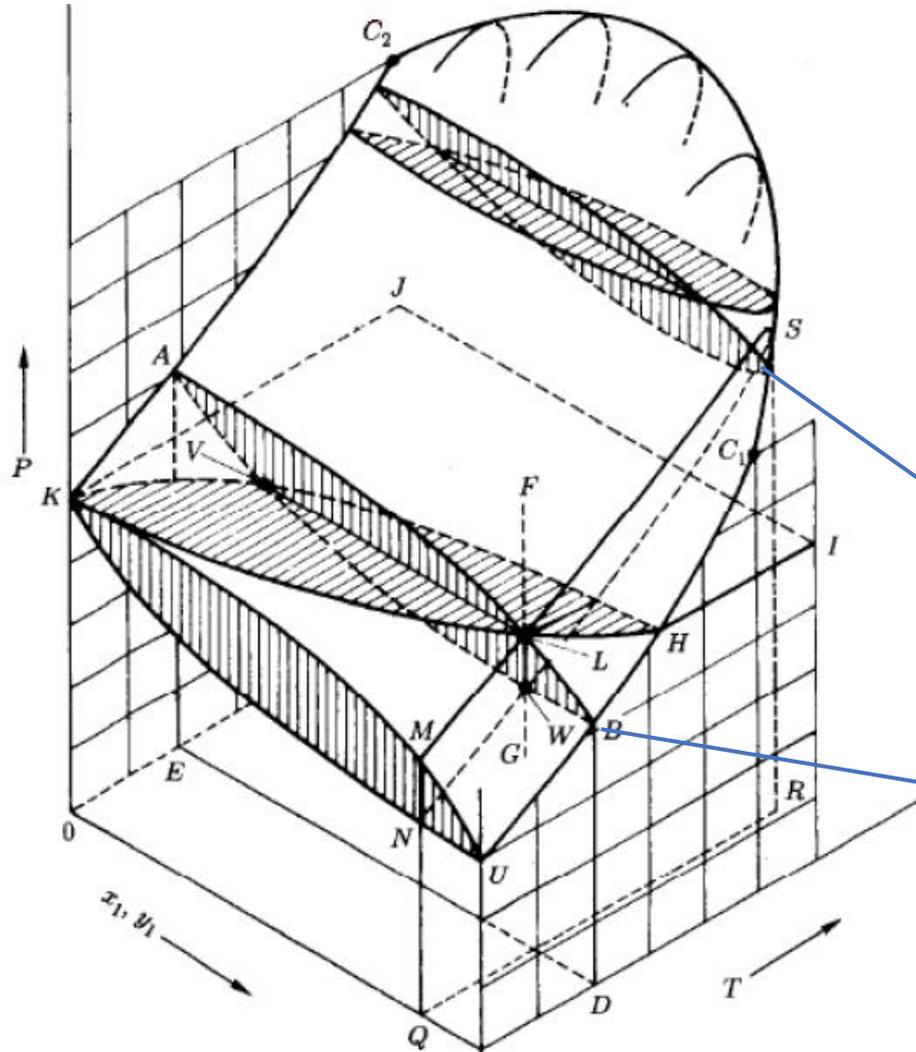
Equilibrio Líquido-Vapor Diagrama Pxy (a T cte)

Sistema: Benceno + Tolueno

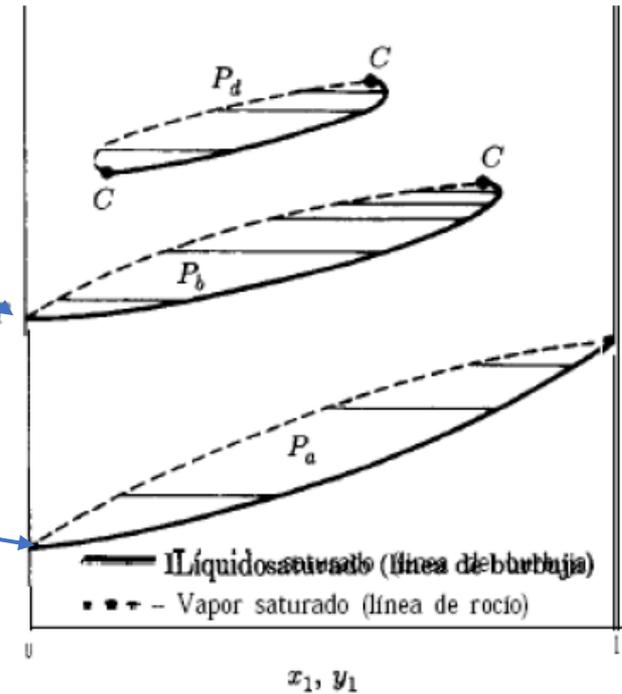
Temperatura = 20 °C



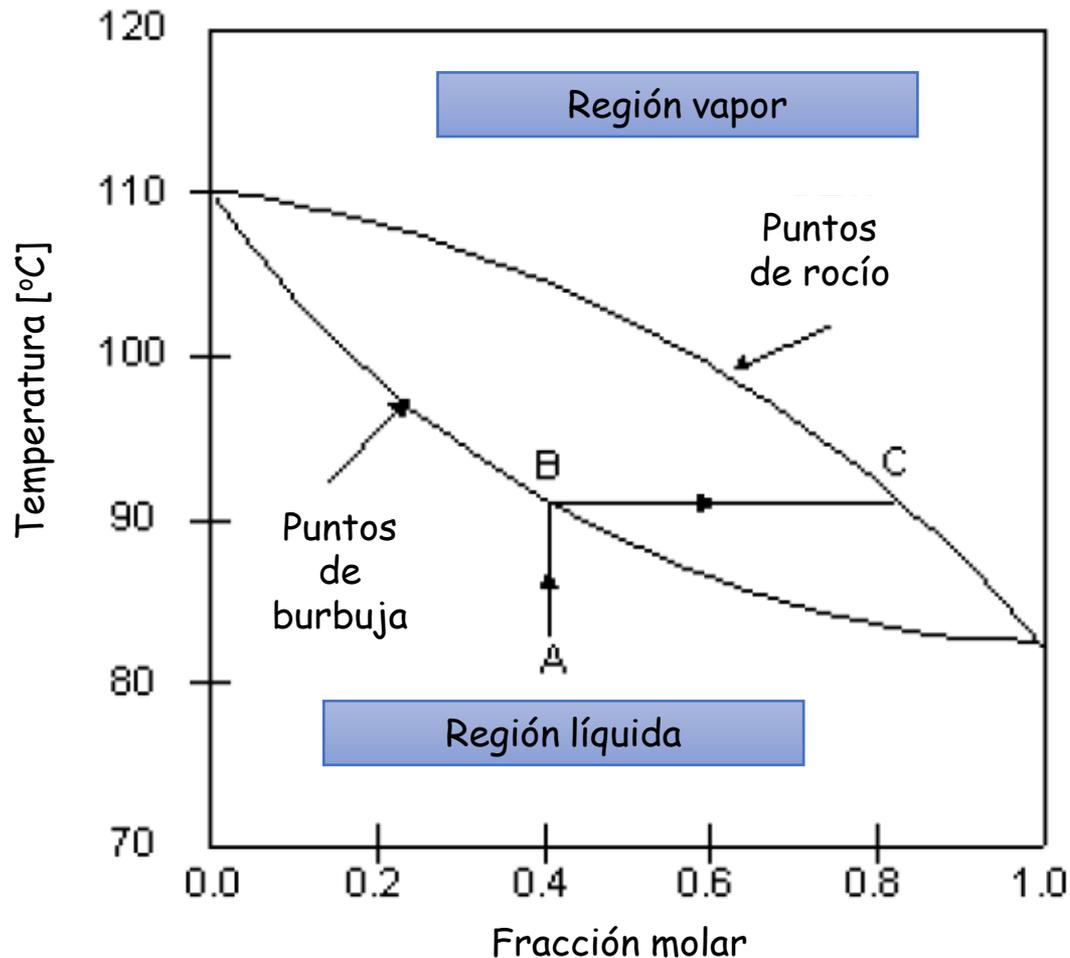
Equilibrio Líquido-Vapor



Diagramas Pxy
(A T constante)

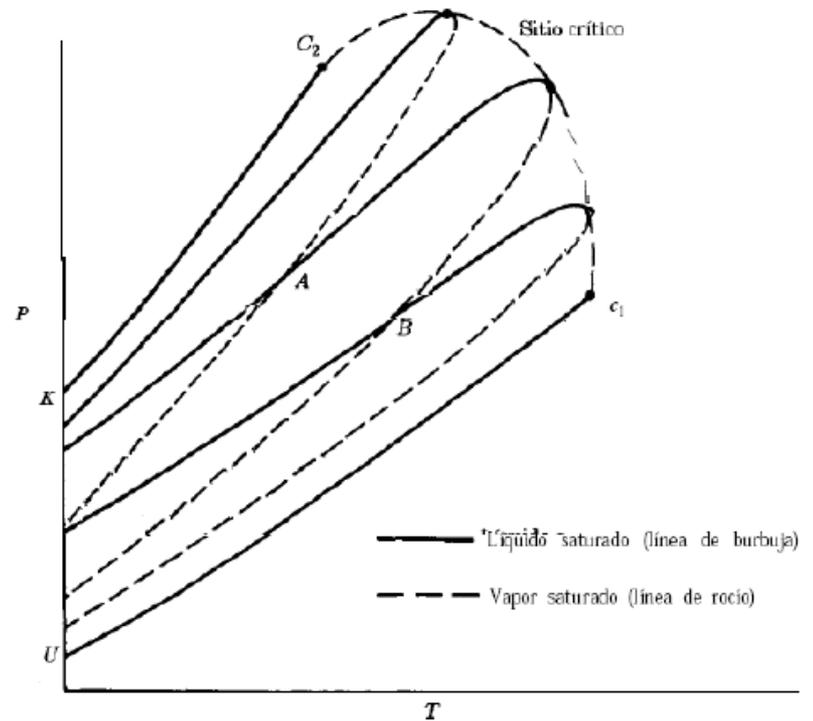
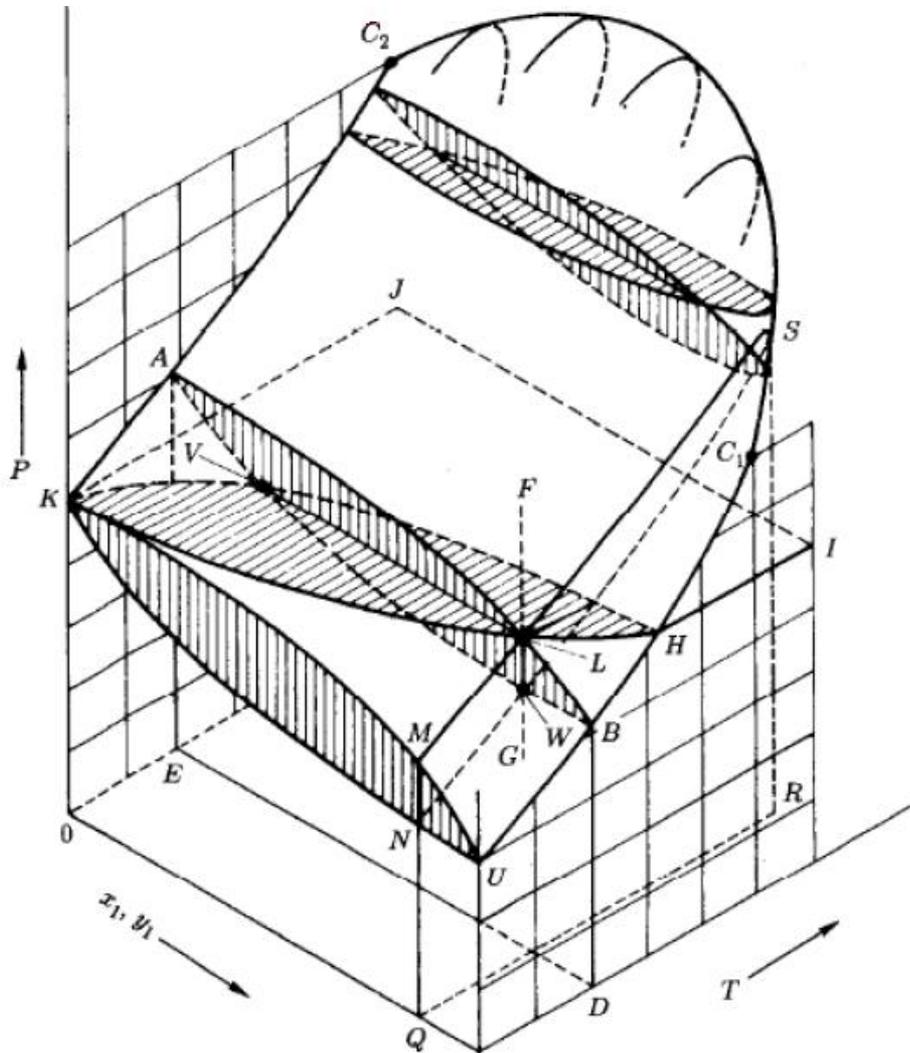


Equilibrio Líquido-Vapor Diagrama Txy (a P cte)

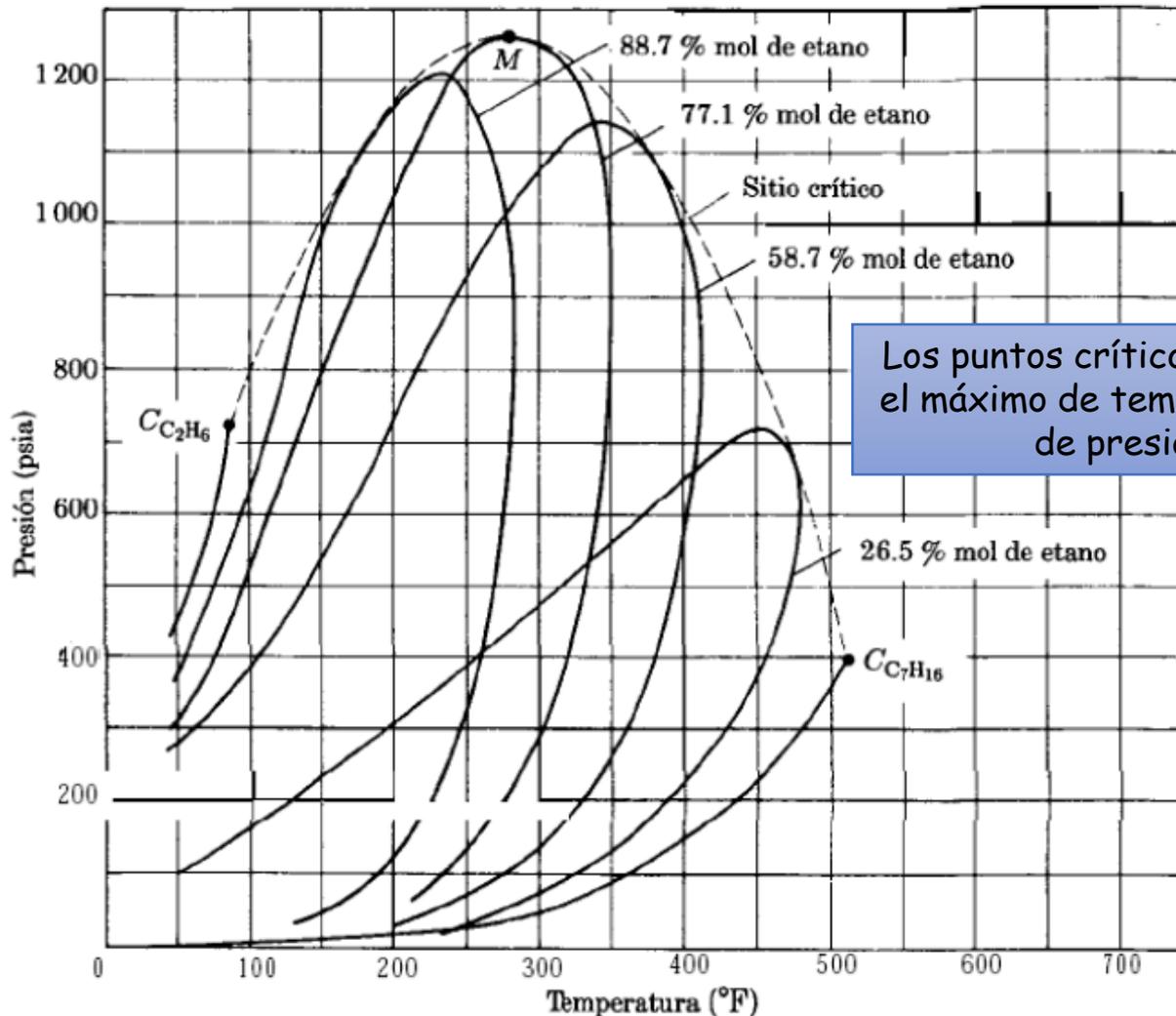


Equilibrio Líquido-Vapor

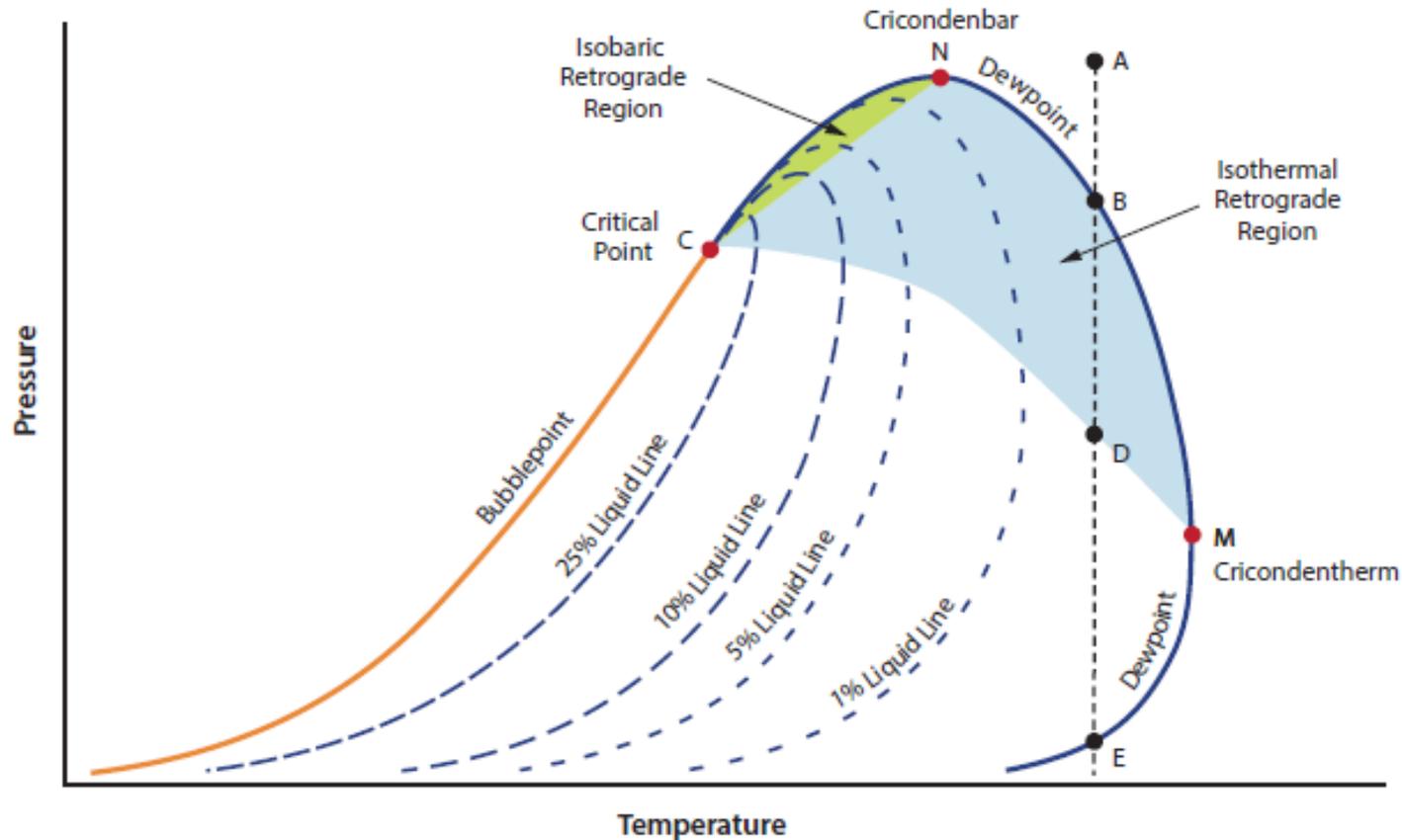
Diagramas isopléticos
(A x_A constante)



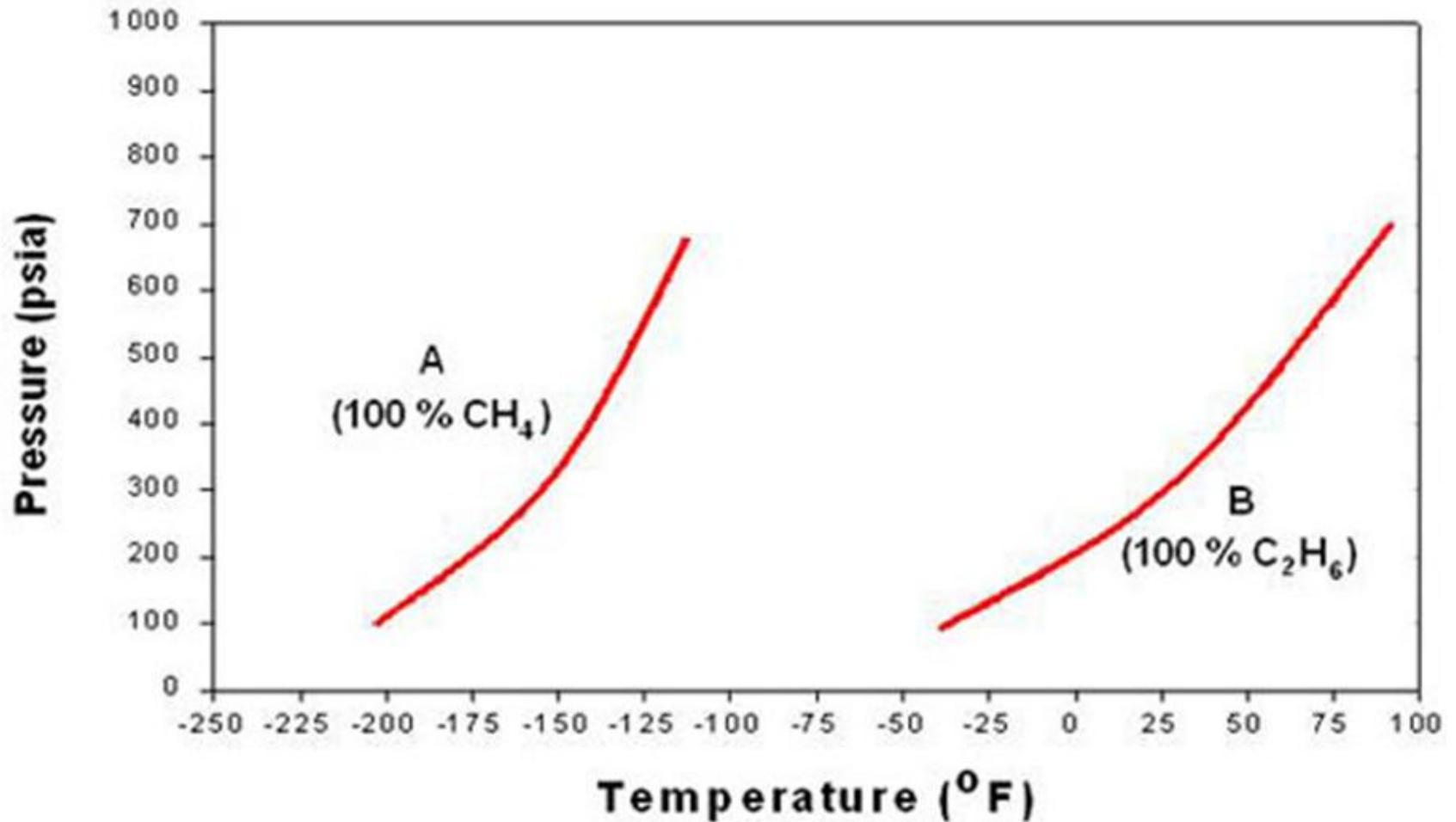
Equilibrio Líquido-Vapor Diagrama isoplético (a x_A cte)



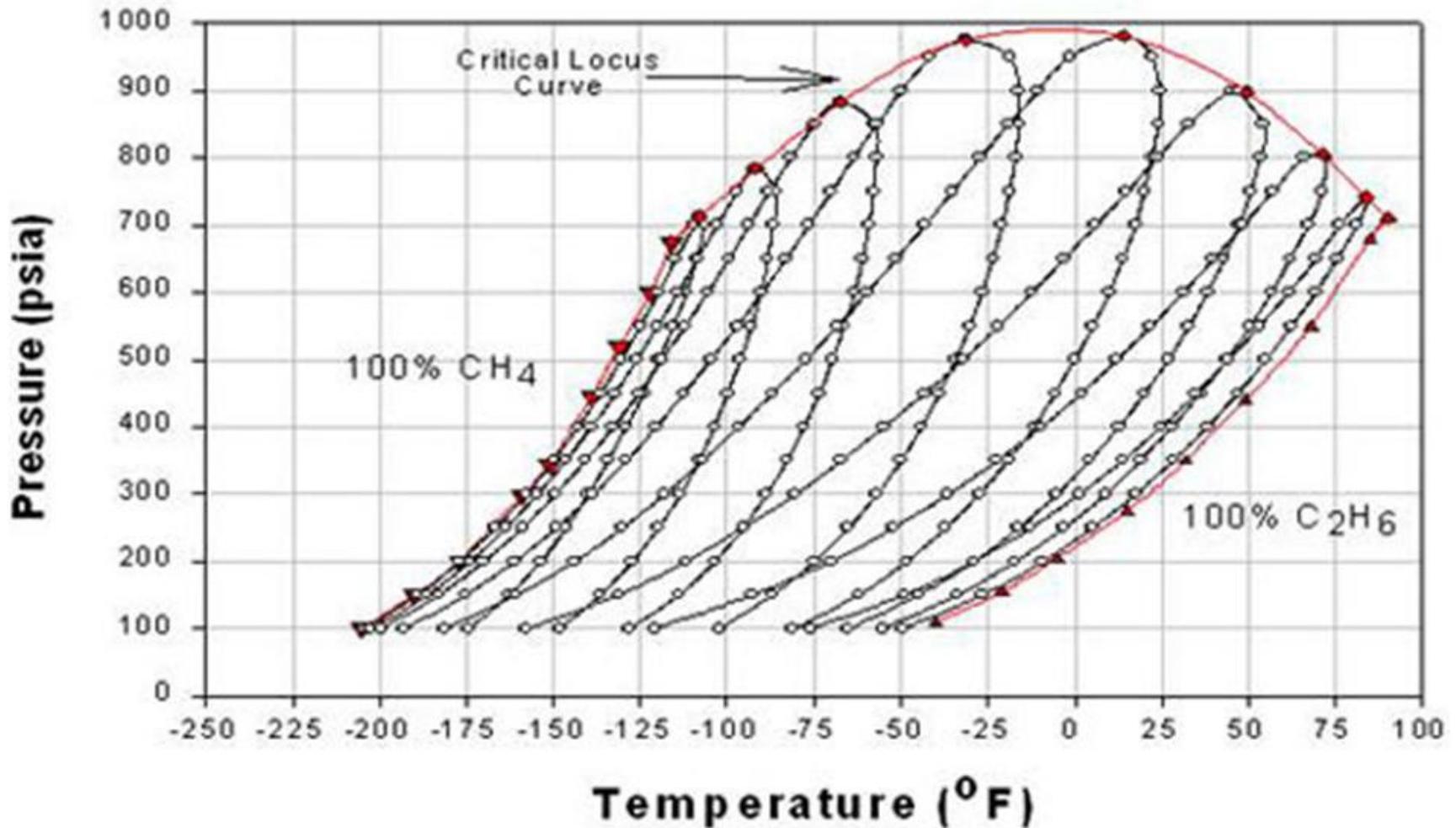
Equilibrio Líquido-Vapor Diagrama isoplético (a x_A cte) Condensación retrógrada



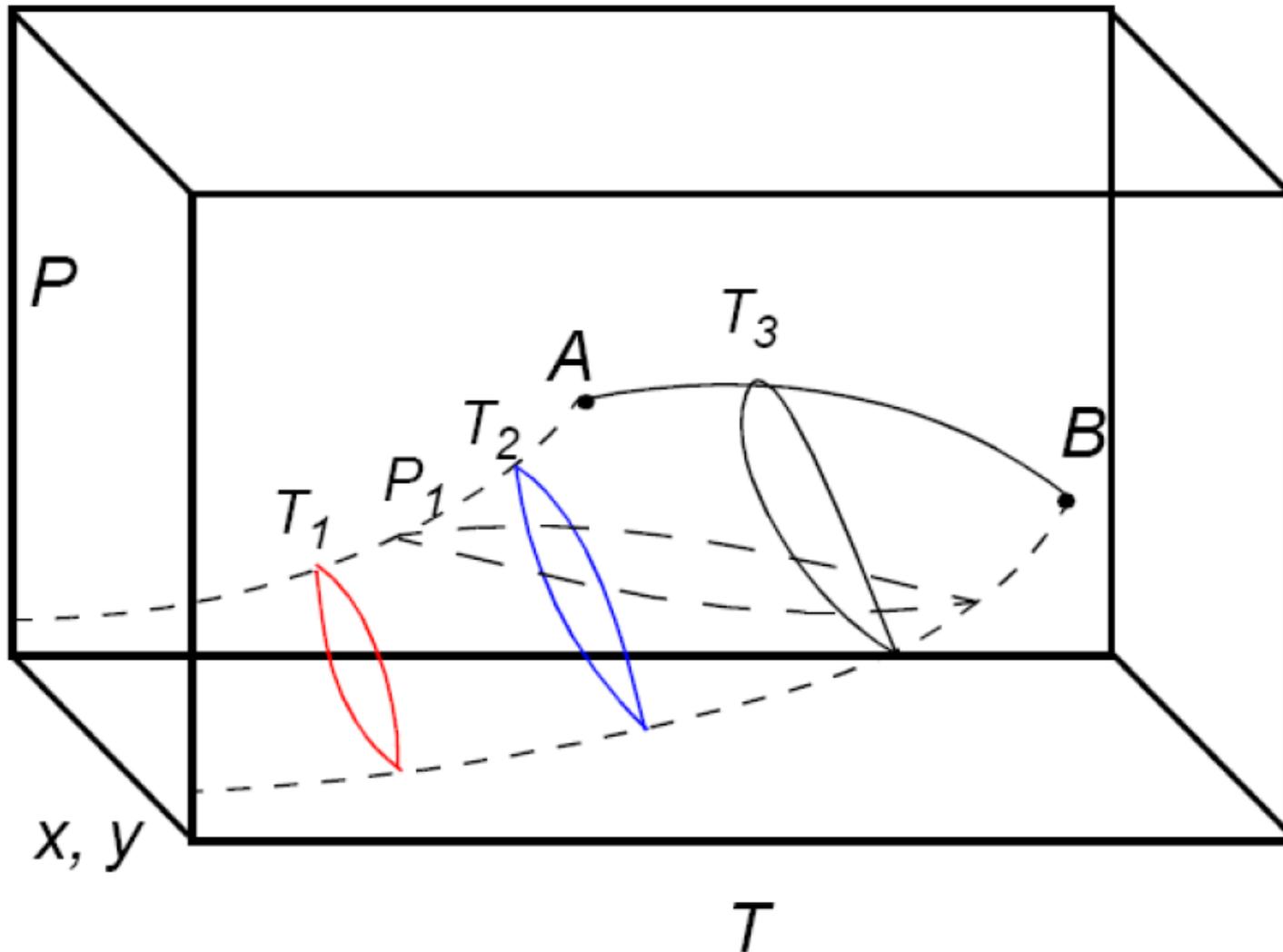
Equilibrio Líquido-Vapor Línea o locus crítico



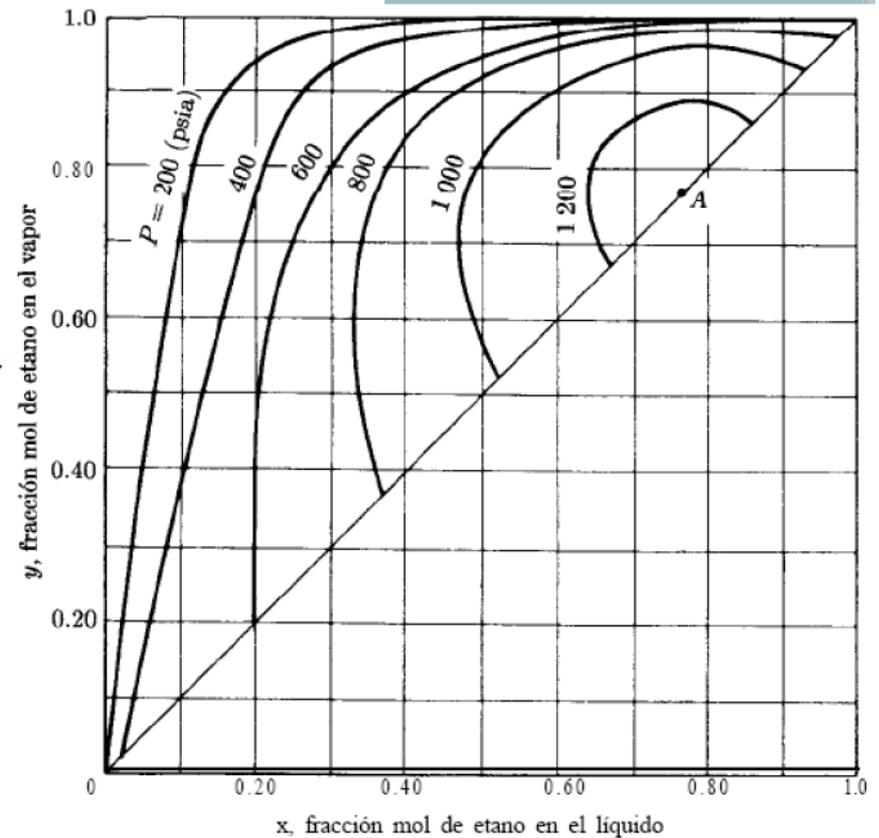
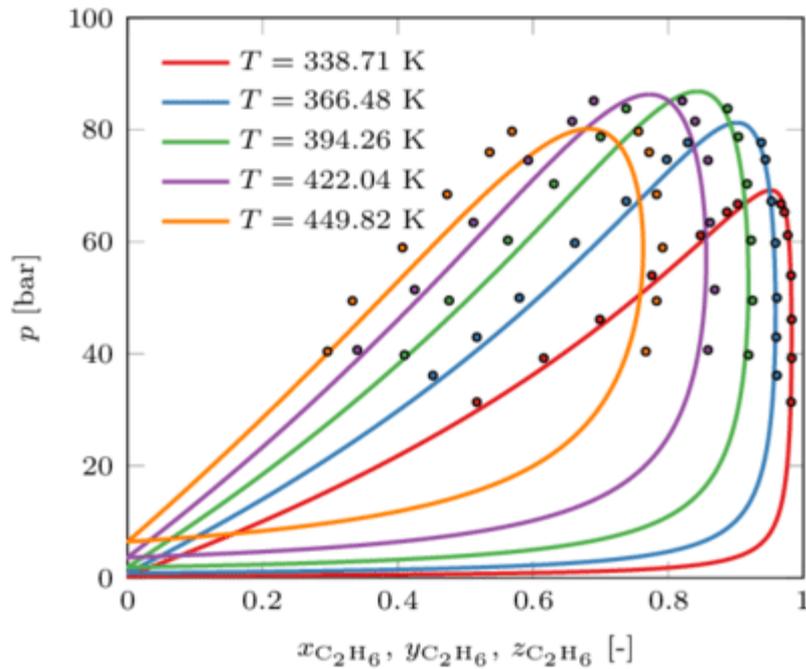
Equilibrio Líquido-Vapor Línea o locus crítico



Equilibrio Líquido-Vapor Línea o locus crítico

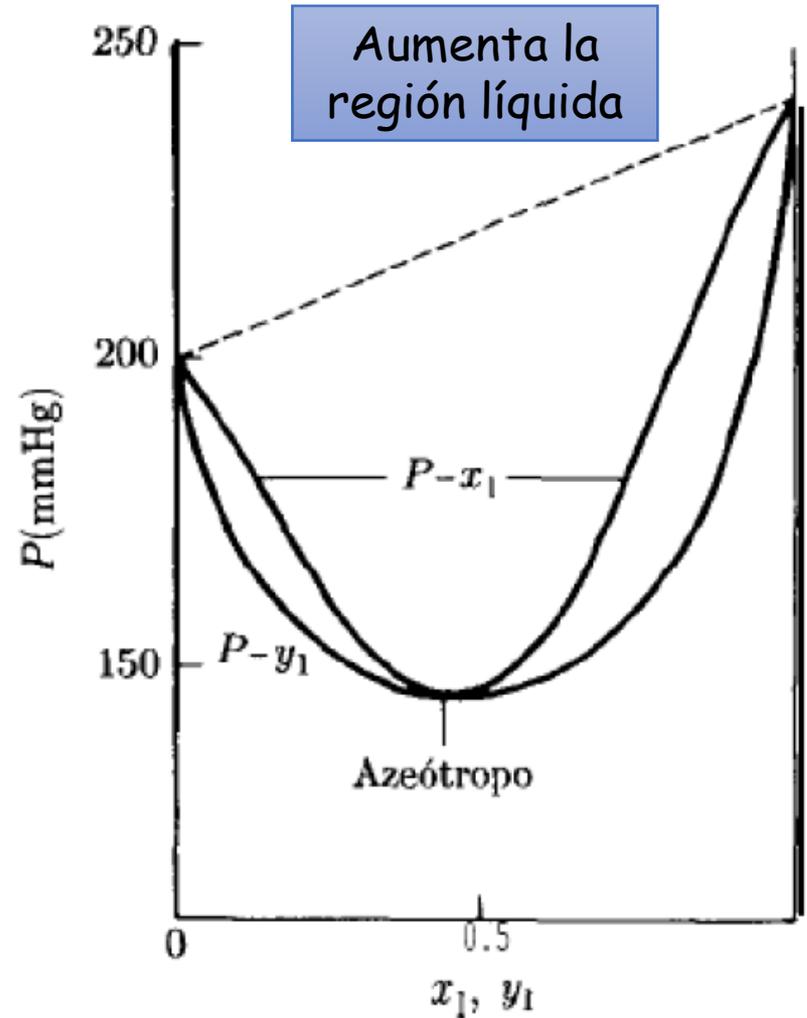
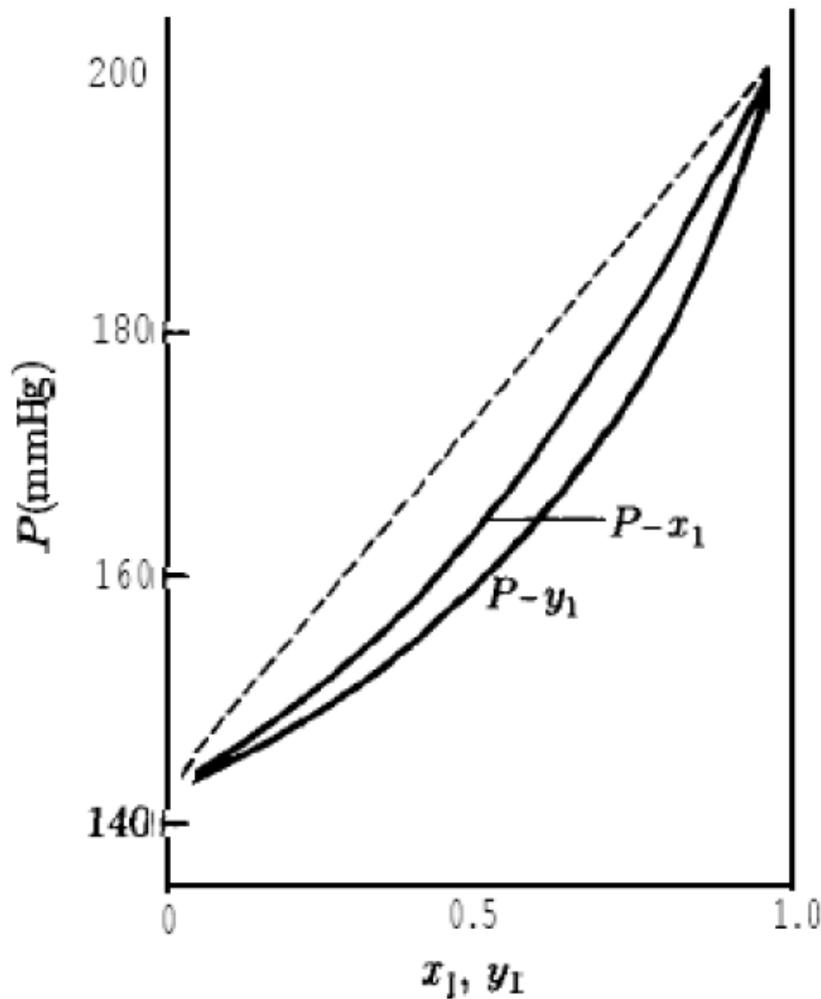


Equilibrio Líquido-Vapor Diagrama $y-x$



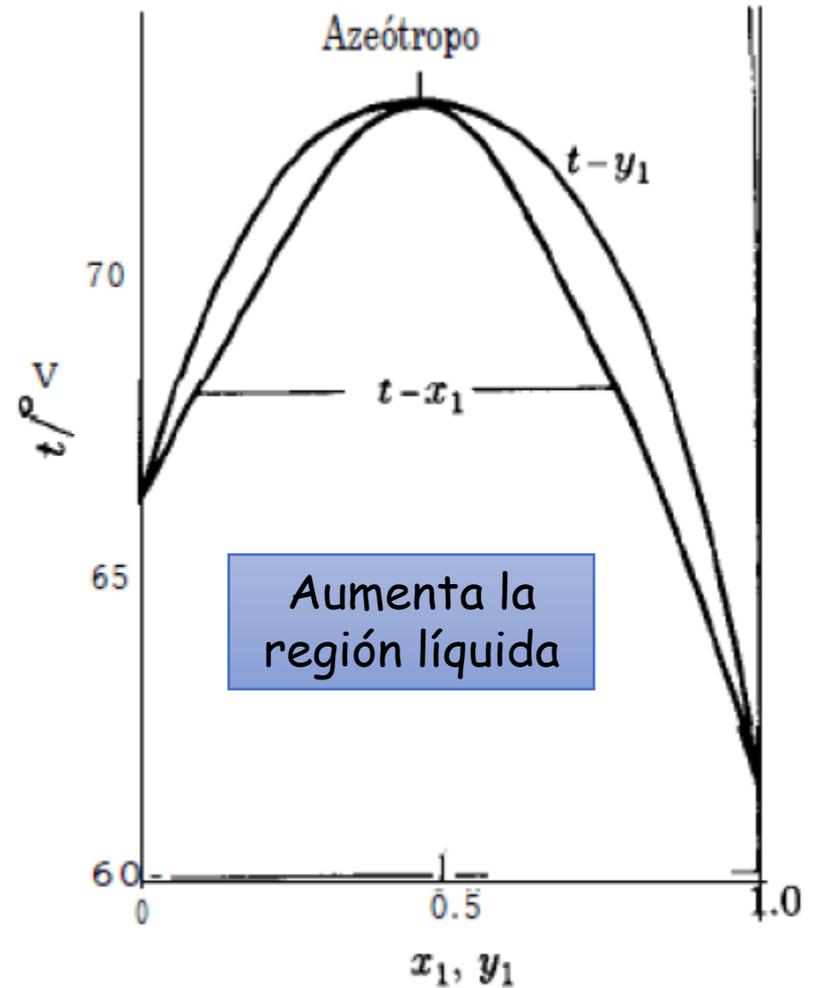
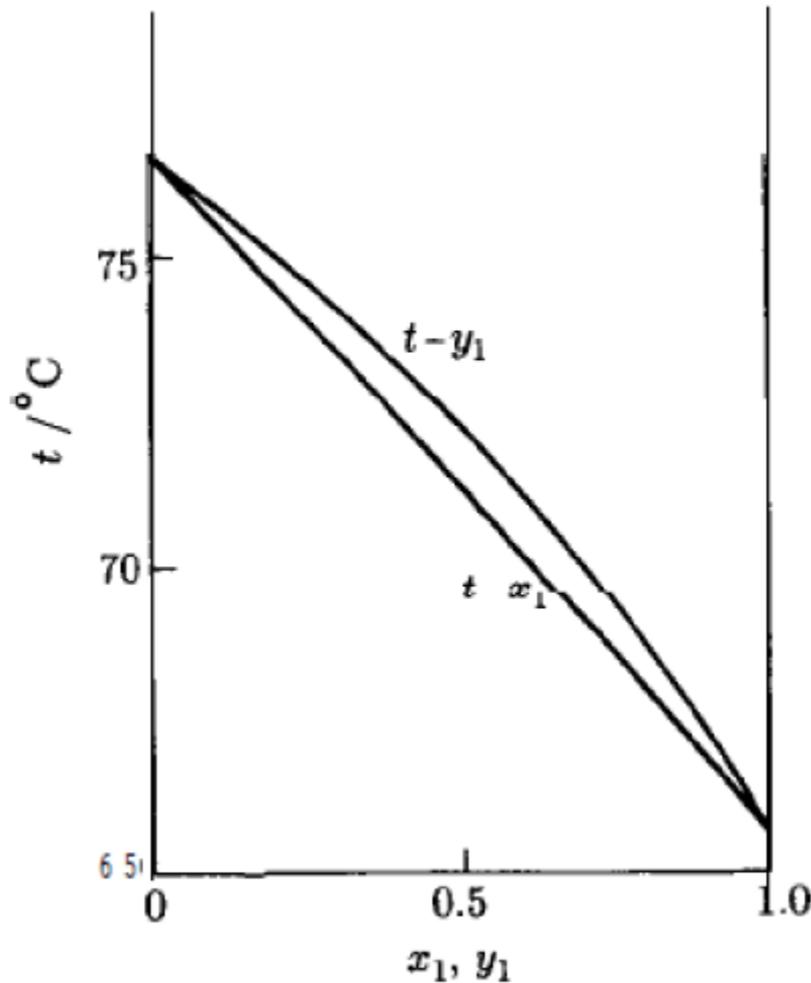
Equilibrio Líquido-Vapor

Diagrama Pxy con mayor atracción



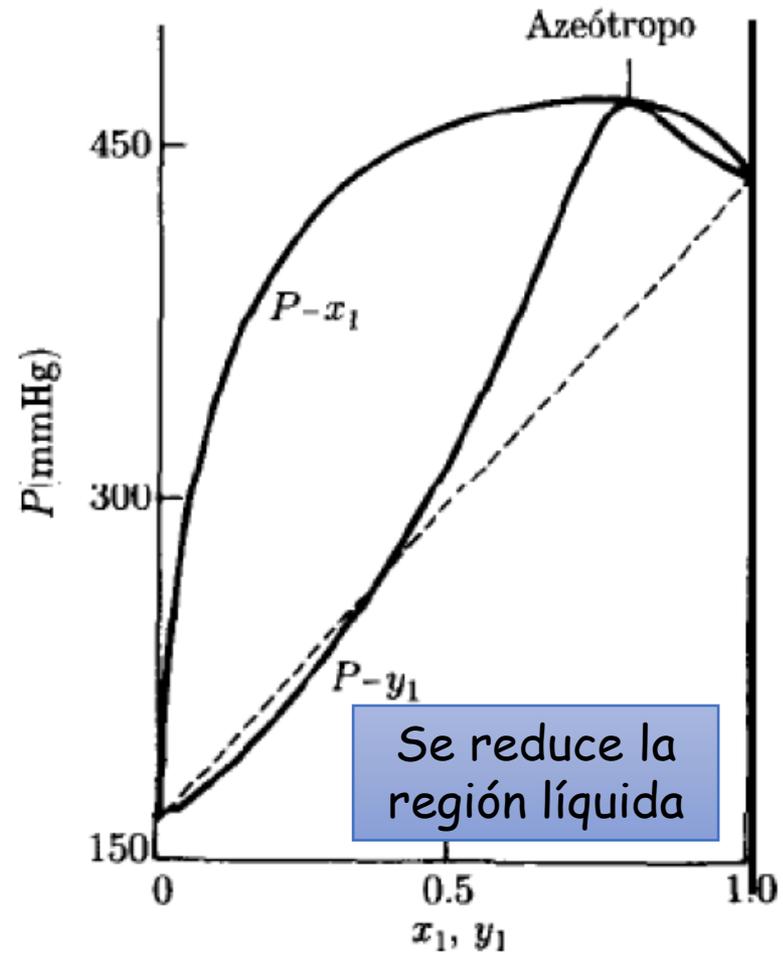
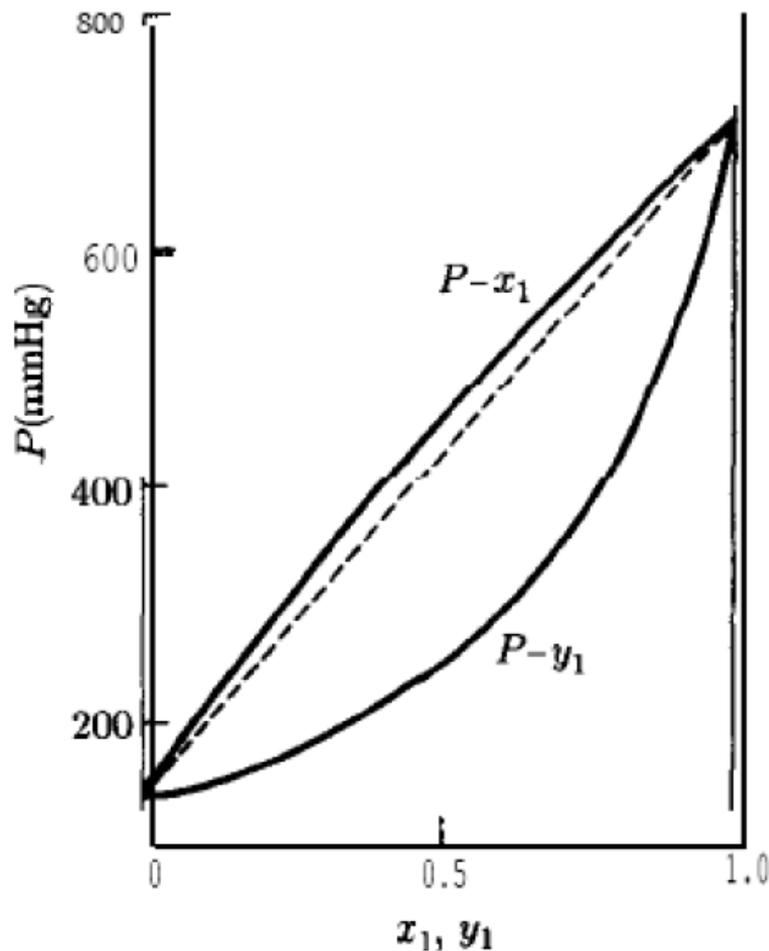
Equilibrio Líquido-Vapor

Diagrama Txy con mayor atracción



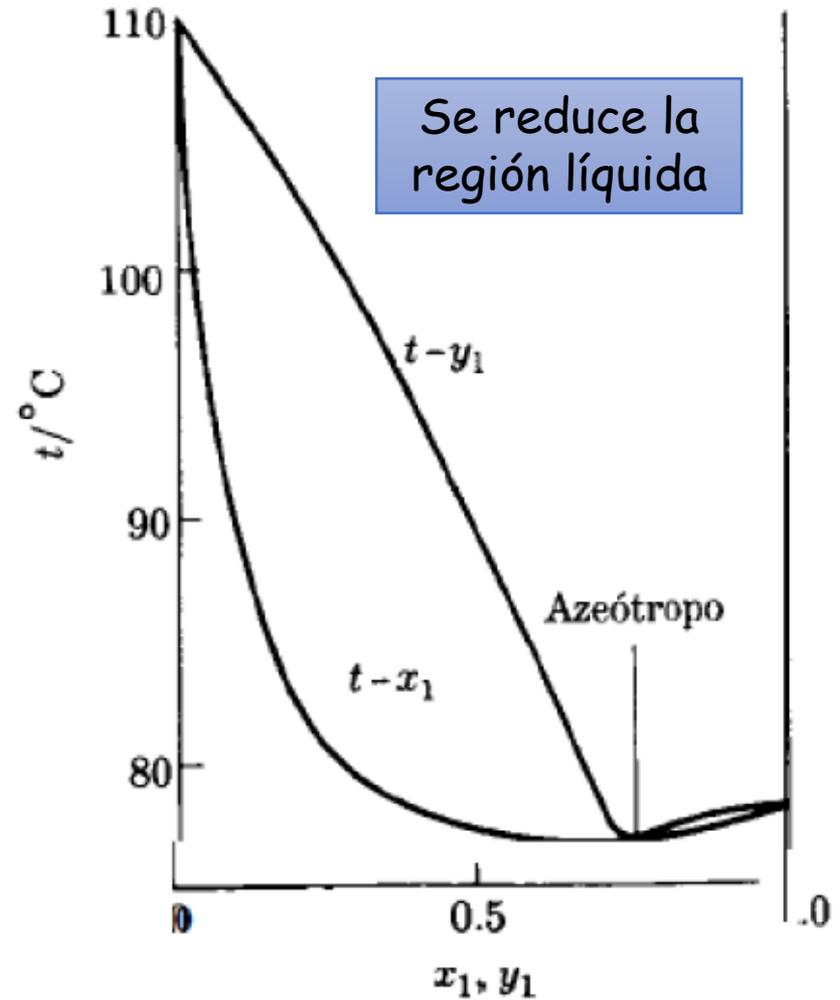
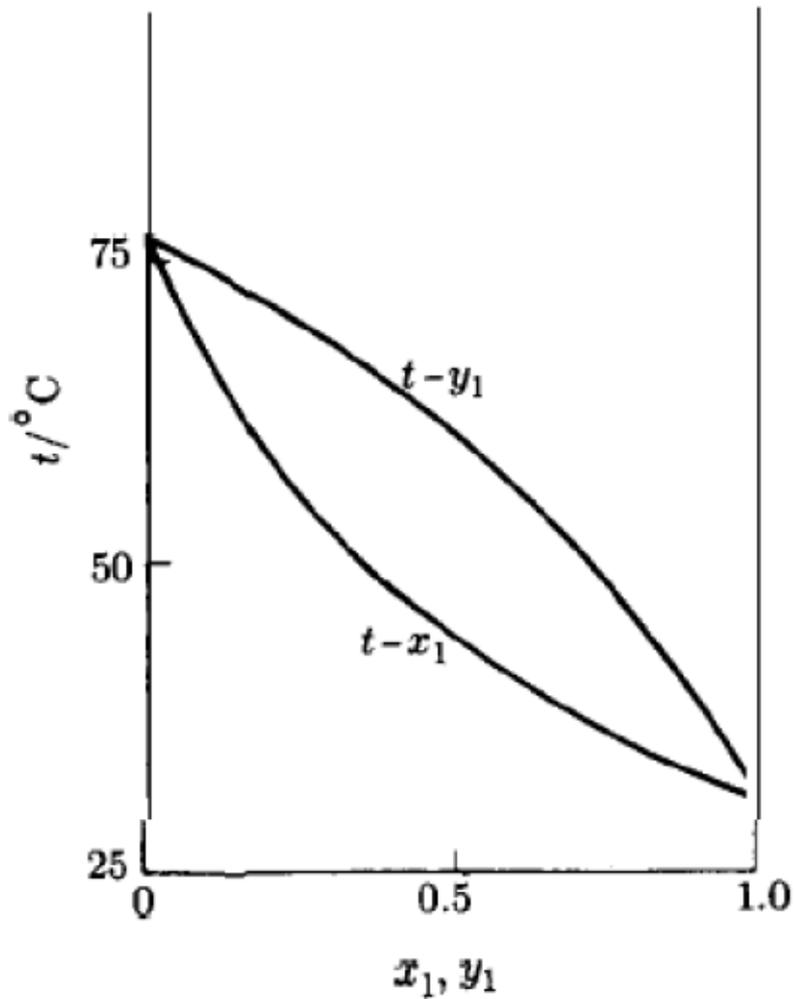
Equilibrio Líquido-Vapor

Diagrama Pxy con menor atracción

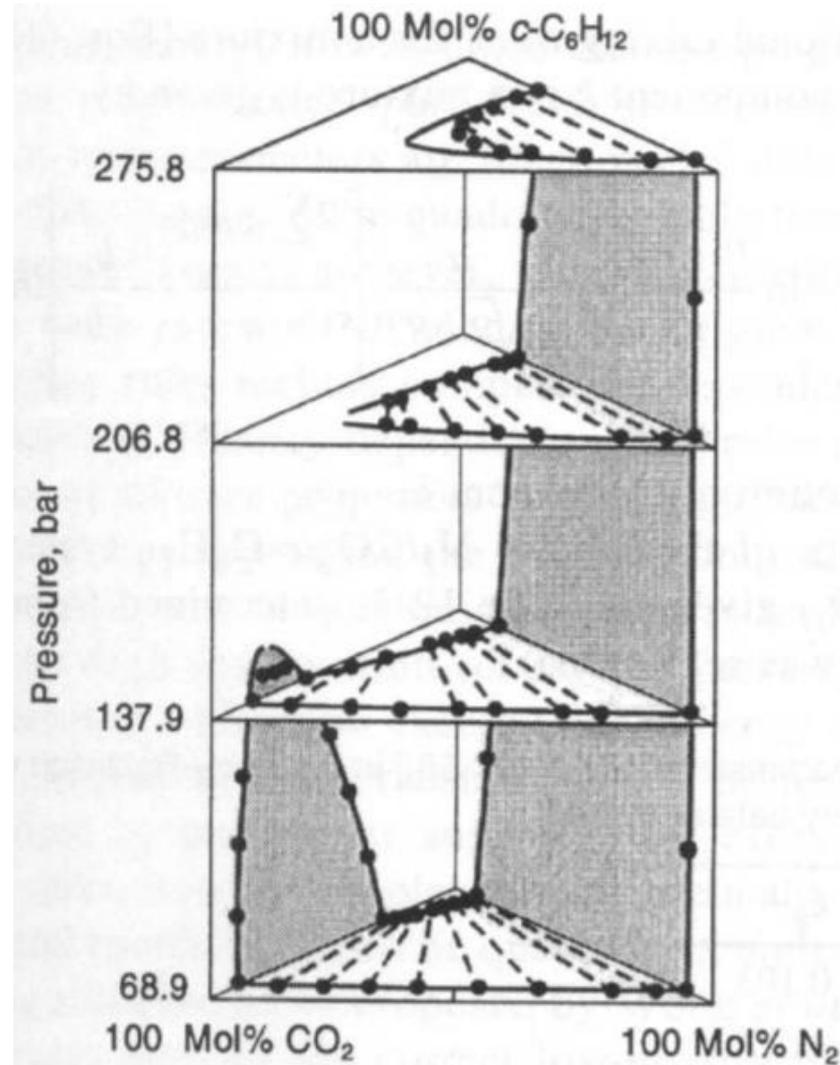


Equilibrio Líquido-Vapor

Diagrama Txy con menor atracción



Equilibrio Líquido-Vapor Diagramas Ternarios



Cada diagrama triangular corresponde a una presión y temperatura fijas