

# EQUILIBRIO DE FASES

## Reglas de las fases. Teorema de Duhem

Si consideramos un sistema PVT con N especies químicas  $\pi$  fases en equilibrio se caracteriza por:

P, T y (N-1) fracciones mol tal que  $\sum x_i = 1$  para cada fase.

Un sistema se encuentra en equilibrio si se encuentra:

Equilibrio térmico

$$T^v = T^L = \dots = T^\pi$$

Equilibrio Mecánico

$$P^v = P^L = \dots = P^\pi$$

Equilibrio Fases

$$\mu^v = \mu^L = \dots = \mu^\pi$$

Si la T y P quedan fijas como variables intensivas necesarias para definir un estado termodinámico por lo que necesitamos  $2 + (N-1)\pi$  variables para definir las fases.

Las ecuaciones de equilibrio se pueden relacionar para representar un sistema requiriéndose  $(\pi-1)$  variables por cada especie quedando  $(\pi-1)N$  relaciones de equilibrio independiente

# EQUILIBRIO DE FASES

## Reglas de las fases. Teorema de Duhem

Grados de libertad

$F = N$  variables –  $N$  relaciones

$$F = 2 + (N-1)\pi - (\pi-1)N$$

$$F = 2 - \pi + N$$

Regla de las fases

Para un sistema de 2 componentes y 2 fases

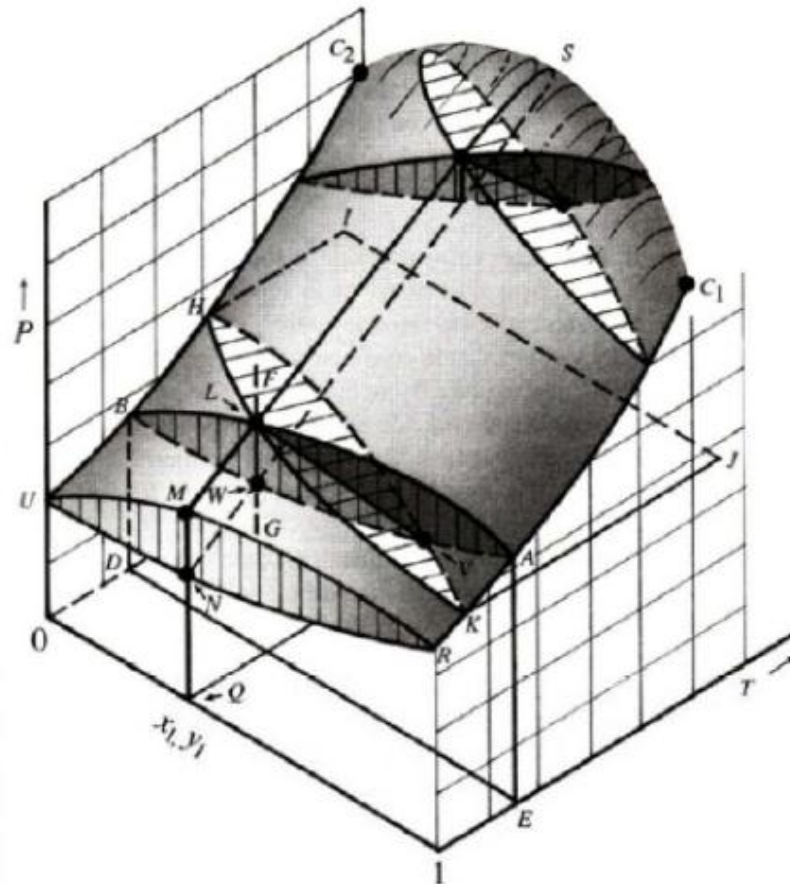
$$F = 2 - \pi + N = 2 - 2 + 2 = 2$$

Esto puede ser P y XY @ T constante

P y XY @ T constante

# EQUILIBRIO DE FASES

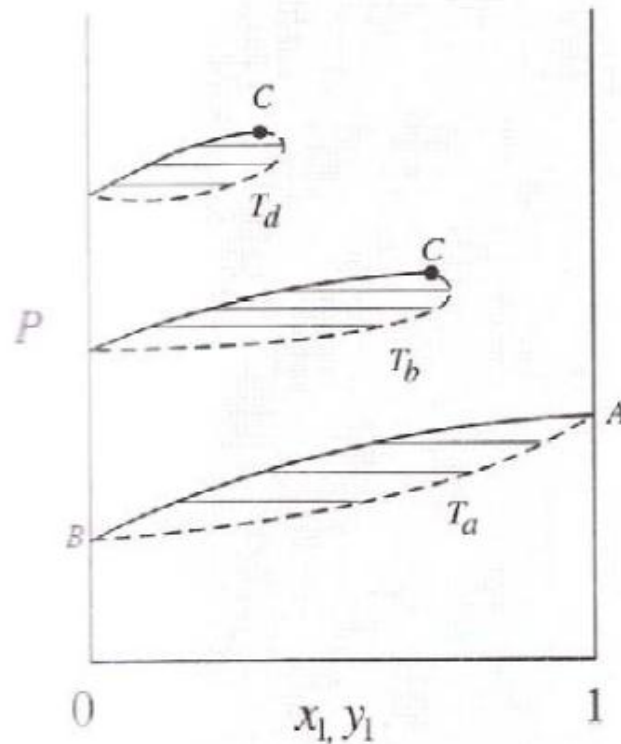
## Diagramas de Equilibrio



**Fig. 4.1. Diagrama tridimensional  $PTxy$  para el equilibrio líquido/ vapor.**  
Fuente: Smith. Séptima edición.

# EQUILIBRIO DE FASES

## Diagramas de Equilibrio

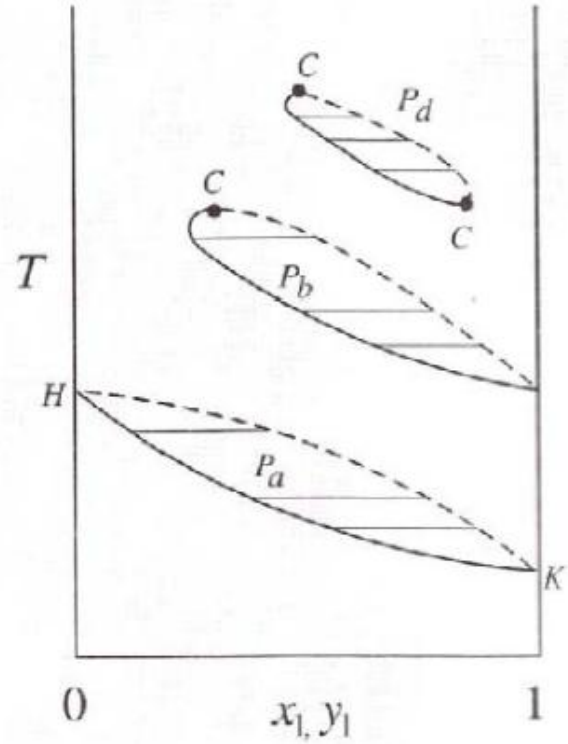


$x_1, y_1$

a)

$$T_a < T_c$$

$$T_{c2} \geq T_b \text{ y } T_d \geq T_{c1}$$



$x_1, y_1$

b)

$$P_a < P_c$$

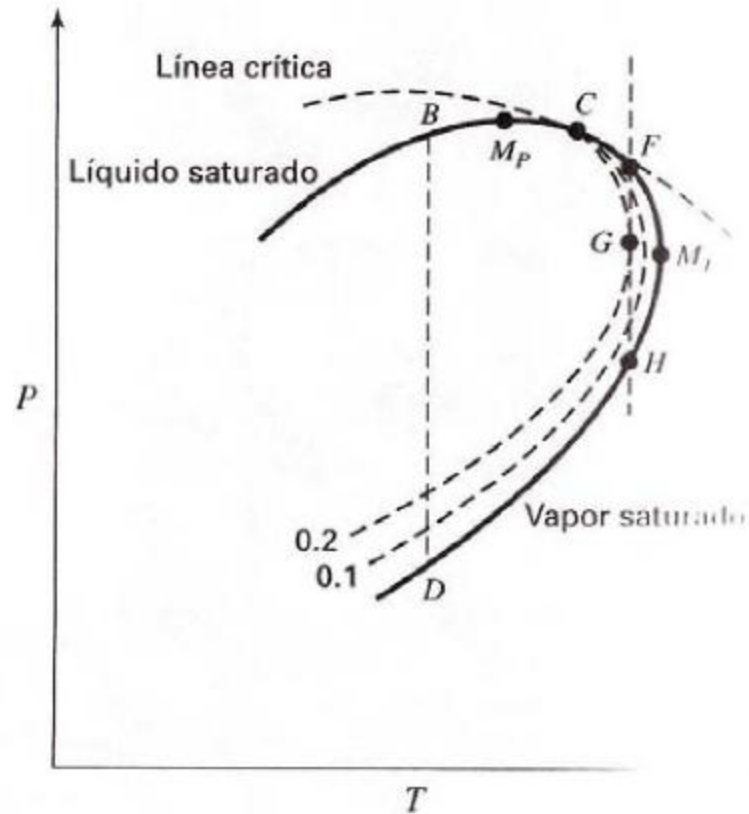
$$P_{c1} \geq P_b \geq P_{c2}$$

$$P_d > P_{c1}$$

$$P_d > P_{c2}$$

# EQUILIBRIO DE FASES

## Diagramas de Equilibrio

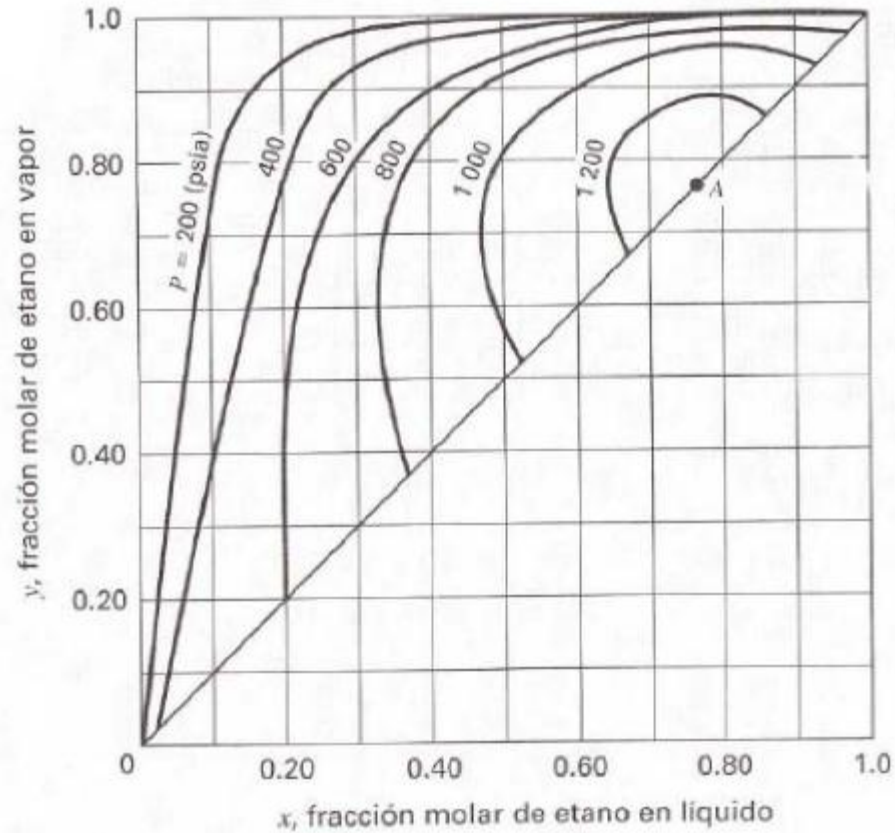


**Parte de un Diagrama PT en la región crítica.**

Fuente: Smith. Séptima edición

# EQUILIBRIO DE FASES

## Diagramas de XY



### J. 4.5. Diagrama $yx$ para el Etano/*n*-heptano.

Fuente: Smith. Séptima edición

# DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

## Constante de Equilibrio $K_i$

Se establece como la relación entre las composiciones de la fase líquida y la fase de vapor del componente  $i$ , la cual nos permite observar la tendencia de una especie química a repartirse entre las fases de vapor y líquido. Esta definida como:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

Si  $K_i > 1$  la especie exhibe una mayor concentración en la fase de vapor por lo que se considera como un componente liviano y viceversa.

Esta constante de equilibrio  $K_i$  siempre poseerá esta misma relación, lo que cambiará será la manera en la cual puede ser calculada dependiendo de las condiciones del sistema, y si las fases se consideran ideales o reales. El valor de  $K_i$  puede ser determinada experimentalmente o mediante correlaciones matemáticas.

# DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

## Ley de Raoult

Este método es conocido como el modelo de equilibrio en sistemas ideales, donde el sistema se puede considerar a presiones lo suficientemente bajas para aceptar la definición de idealidad en el vapor y toma en cuenta que los componentes en la fase líquida son muy similares y no interactúan de forma apreciable entre sí.

Fase de vapor ideal – Fase líquida ideal

Aplicando el criterio de equilibrio

$$P \cdot y_i = P_i^{sat} \cdot x_i$$

La constante de equilibrio queda definida como:

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P}$$

Nótese que para estos casos la constante de equilibrio es función de T, P del sistema



# DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

## Ley de Henry

Este método es aplicable a un sistema que se encuentre muy diluido, por ejemplo la dilución de gases en líquidos como por ejemplo el oxígeno disuelto en el agua o la carbonatación de esta misma.

Estado estándar seleccionado como Ley de Henry

Aplicando el criterio de equilibrio

$$P \cdot y_i = \gamma_i \cdot H_i \cdot x_i$$

La constante de equilibrio queda definida como:

$$K_i = \frac{H_i}{P}$$

V. Ideal – L. Ideal

# DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

## Ley de Henry

Ejemplo:

Si se supone que el agua carbonatada contiene solo CO<sub>2</sub> (1) y H<sub>2</sub>O, determine las composiciones de las fases de vapor y de líquido en una lata sellada de agua mineral, así como la presión ejercida en la lata a 10°C. La constante de Henry para el CO<sub>2</sub> en agua a 10°C es aproximadamente 990bar

El problema consta de 2 fases y 2 especies

$$F = m - \pi + 2 = 2$$

Pero solo conocemos T como variable Intensiva.

Buscamos la fracción mol de la fase líquida de CO<sub>2</sub> como variable adicional

Tomando como base de calculo una concentración muy diluida  $x_1 = 0,01$  la ley de Henry quedaría:

$$P \cdot y_i = \gamma_i \cdot H_i \cdot x_i$$

# DETERMINACIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

## Ley de Henry

Definiendo esta función para los componentes 1 y 2

$$y_1 \cdot P = \mathcal{H}_1 \cdot x_1 \text{ (Fase de Vapor por Henry)}$$

$$y_2 \cdot P = P_2^{sat} \cdot x_2 \text{ (Fase líquida por Raoult)}$$

Como la fase predominante es la líquida determinamos la presión de burbuja en el sistema en equilibrio.

$$P = \mathcal{H}_1 \cdot x_1 + P_2^{sat} \cdot x_2$$

$\mathcal{H}_1 = 990 \text{ bar}$  y  $P_2 = 0,01227 \text{ bar}$  a  $10^\circ\text{C}$  (Calculada por Antoine)

$$P = (990)(0,01) + (0,99)(0,01227) = 9,912 \text{ bar}$$

De la ley de Raoult escrita para la especie 2

$$y_2 = \frac{x_2 \cdot P_i^{sat}}{P} = \frac{(0,99)(0,01227)}{9,912} = 0,0012$$

$$Y_1 = 1 - Y_2 = 1 - 0,0012 = 0,9988$$

# PUNTO DE BURBUJA Y ROCÍO

## Punto de Burbuja

Se refiere a la  $P$  o la  $T$  a la cual se forma la primera traza de vapor cuando el líquido se dilata ( $P=P_B$ ) o se calienta ( $T=T_B$ ) a  $T$  o  $P$  constante respectivamente.

En el sentido de la Ley de Raoult

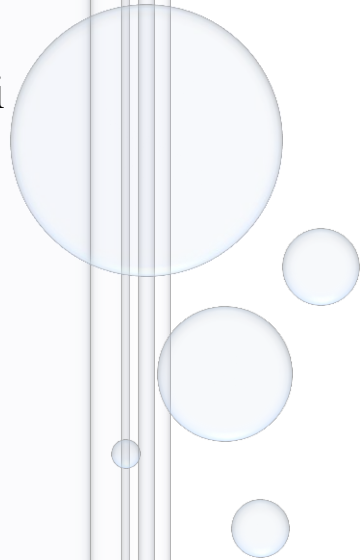
**Presión de Burbuja.** Si nos proporcionan datos de la fase líquida  $\{x_i\}$  y  $T$

Si

$$y_i \cdot P = x_i \cdot P_i^{sat}$$

$$\sum y_i = 1$$

$$P_B = \sum x_i \cdot P_i^{sat}$$



# PUNTO DE BURBUJA Y ROCÍO

## Punto de Rocío

Se refiere a la  $P$  o la  $T$  a la cual se forma la primera gota de rocío cuando el líquido se comprime ( $P=P_R$ ) o se enfría ( $T=T_R$ ) a  $T$  o  $P$  constante respectivamente.

En el sentido de la Ley de Raoult

**Presión de Rocío.** Si nos proporcionan datos de la fase de vapor  $\{y_i\}$  y  $T$

Si

$$y_i \cdot P = x_i \cdot P_i^{sat}$$

$$\frac{y_i \cdot P}{P_i^{sat}} = x_i$$

$$\sum x_i = 1$$

$$P_R = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{P_i^{sat}}}$$

# PUNTO DE BURBUJA Y ROCÍO

## Procedimientos de cálculo

**Presión de Burbuja.** Conocidas  $\{x_i\}$  y T

1. Conocida la T calculamos  $P_i^{sat}$  por Antoine u otro método.
2. Calculamos P por  $P_B = \sum x_i \cdot P_i^{sat}$
3. Calculamos  $y_i$  por Raoult u otro  $y_i = \frac{x_i \cdot P_i^{sat}}{P}$
4. Fin.

**Presión de Rocío.** Conocidas  $\{y_i\}$  y T

1. Conocida la T calculamos  $P_i^{sat}$  por Antoine u otro método.
2. Calculamos P por  $P_R = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{P_i^{sat}}}$
3. Calculamos  $x_i$  por Raoult u otro  $x_i = \frac{y_i \cdot P}{P_i^{sat}}$
4. Fin.

# PUNTO DE BURBUJA Y ROCÍO

## Procedimientos de cálculo

**Temperatura de Burbuja.** Conocidas  $\{x_i\}$  y  $P$

1. Asumir la  $T$  del sistema
  - Se puede tomar como referencia las  $T_i^{sat}$  a la  $P$  del sistema calculadas por Antoine y sacar un promedio ponderado  $T = \sum x_i \cdot T_i^{sat}$
2. Calcular las  $P_i^{sat}$  por Antoine u otro método con la  $T$  asumida.
3. Calculo de las  $y_i$  por Raoult u otro.
4. Verificar que se cumpla que la  $\sum y_i = 1$
5. Si la  $\sum y_i \neq 1$  la temperatura  $T$ , asumida en el paso 1 esta errada y se asume otra, se repite el proceso hasta que se cumpla el paso 4.
6. Fin.

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i$$

# PUNTO DE BURBUJA Y ROCÍO

## Procedimientos de cálculo

**Temperatura de Rocío.** Conocidas  $\{y_i\}$  y  $P$

1. Asumir la  $T$  del sistema (Tomar en cuenta las características del proceso).
2. Calcular las  $P_i^{sat}$  por Antoine u otro método con la  $T$  asumida.
3. Calculo de las  $x_i$  por Raoult u otro.
4. Verificar que se cumpla que la  $\sum x_i = 1$
5. Si la  $\sum x_i \neq 1$  la temperatura  $T$ , asumida en el paso 1 esta errada y se asume otra, se repite el proceso hasta que se cumpla el paso 4.
6. Fin.

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i$$



# PUNTO DE BURBUJA Y ROCÍO

## Nomograma de DePriester

Para calcular las condiciones de Burbuja y Rocío Empleando el nomograma de DePriester nos basamos en la definición de la constante de equilibrio.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

Punto de Burbuja sea T o P conocidas y  $\{x_i\}$

$$\sum y_i = 1$$

$$\sum x_i \cdot K_i = 1$$

Punto de Rocío sea T o P conocidas y  $\{y_i\}$

$$\sum x_i = 1$$

$$\sum \frac{y_i}{K_i} = 1$$