

## Relaciones de Fases

Como se comentó en el Cap. 2, la elección de la operación de transferencia de masa que va a utilizarse para efectuar la separación de una mezcla de multicomponentes depende de la factibilidad de la operación, de la aplicación de la teoría fisicoquímica y de la economía. El tamaño de la operación unitaria que se requiere y con ello, su costo y operabilidad, pueden calcularse partiendo del conocimiento de las limitaciones del equilibrio de fases y de la velocidad de transferencia que pueda obtenerse. Este capítulo considera las bases teóricas que se emplean en la predicción de la composición de las fases en equilibrio, así como también presenta algunas relaciones empíricas que se utilizan para correlacionar datos de equilibrio de fases, mostrando algunos ejemplos típicos de datos disponibles. A partir de este tipo de información pueden efectuarse los cálculos de diseño. Estos cálculos requieren con frecuencia, además de las composiciones de equilibrio, el conocimiento de las variaciones que sufren los valores de equilibrio cuando se modifican la temperatura y la presión.

### BASES GENERALES DEL EQUILIBRIO DE FASES

Antes de estudiar las relaciones de fases para sistemas específicos, se resumirán las bases generales del equilibrio de fases. El análisis cuantitativo del equilibrio de fases se basa en el trabajo de J. Willard Gibbs, que se presenta en todos los textos básicos de termodinámica (1, 11, 13). El mostró que el equilibrio entre fases requiere un balance de todos los potenciales, incluyendo no sólo  $P$  y  $T$ , sino también el potencial químico de cada componente en cada fase. Por ello, a  $P$  y  $T$  constantes, la restricción de equilibrio para un solo componente es

$$\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' \quad (3-1)$$

donde

$\mu$  = potencial químico; el subíndice se refiere al componente; el superíndice se refiere a la fase.

Gibbs definió al potencial químico en términos de las funciones termodinámicas fundamentales (11). Cualitativamente, expresa la tendencia del componente a salir de la fase o estado químico de referencia. Puede decirse que es una medida de la inestabilidad del componente.

Otros investigadores mostraron posteriormente, que la fugacidad (definida por la relación  $\mu_i = RT \ln f_i + \theta_i$ , donde  $f_i$  tiende a  $p_i$  a medida que  $p_i$  se aproxima a cero, y el parámetro  $\theta$  es una función de la temperatura) puede sustituir al potencial químico; entonces

$$f_1' = f_1'' = f_1''' \quad (3-2)$$

La fugacidad tiene muchas ventajas sobre el potencial químico, entre las que destaca el hecho de que la fugacidad puede relacionarse con propiedades físicas medibles.

Si el número de variables en un sistema de varios componentes en equilibrio entre diversas fases se relaciona con el número de ecuaciones que las describen, tal como se mencionó con anterioridad, el resultado es

$$F = C + 2 - P \quad (3-3)$$

donde

$F$  = número de variables intensivas que pueden variar de manera independiente.

$C$  = número de componentes del sistema

$P$  = número de fases en el sistema.

Una *fase* puede definirse como una porción física distinta y homogénea de un sistema, ya sea un sólido, un líquido o un gas. Pueden coexistir muchas fases sólidas y líquidas, pero debido a que los gases son totalmente miscibles entre sí, únicamente puede haber una fase gaseosa. Una *variable intensiva* es independiente de la cantidad total de la fase. Por ejemplo, la temperatura, presión y composición de una fase, son variables intensivas. Por otro lado, el volumen total de la fase depende de la cantidad y por ello es una *variable extensiva*. En forma similar, la composición global de un sistema con

varias fases, dependen de la cantidad de cada fase y, en consecuencia, es una variable extensiva. **Para el equilibrio de fases, el número de componentes de una fase puede definirse como el número mínimo de especies químicas necesarias o para preparar la fase.**

**La regla de las fases es útil para predecir el número de variables intensivas que pueden variar de manera independiente en cualquier sistema.** Por ejemplo, considere el agua líquida. Ya que es pura,  $C = 1$ . Para una fase líquida,  $P = 1$ , y entonces, de acuerdo con la Ec. 3-3,  $F = 2$ . En consecuencia, es posible variar tanto la temperatura con la presión de una fase líquida pura. Al considerar una mezcla de agua y vapor en equilibrio se observa que  $C = 1$ ,  $P = 2$  y  $F = 1$ . Únicamente puede variar una propiedad intensiva de manera independiente. Si se especifica la temperatura, la presión queda fija automáticamente.

Si se aplica la regla de las fases a una mezcla vapor-líquido de etanol y agua en equilibrio, se encuentra que  $C = 2$ ,  $P = 2$  y  $F = 2$ . En este caso, es posible fijar dos variables. Este par de variables puede ser cualquier combinación de temperatura, presión y concentración de las fases. Por ejemplo, si se especifican la composición y presión de una fase, la temperatura queda fija. **La aplicación de la regla de las fases, será útil para considerar los sistemas específicos que se tratan en el resto de este capítulo.**

El cálculo para la destilación y la absorción de gases, requiere del conocimiento del equilibrio gas-líquido. De esta forma, la Ec. 3-2 se transforma en

$$f_a^G = f_a^L \quad (3-2a)$$

La fugacidad de la fase gaseosa podría reemplazarse por la presión parcial de gas a la presión considerada cuando el comportamiento es ideal a presiones muy bajas. Es conveniente utilizar un término de corrección que relacione el comportamiento real de un gas con este comportamiento ideal. Entoces,

$$f_a^G = \left(\frac{f}{P}\right)_a P y_a \quad (3-4a)$$

donde

$Y_a$  = fracción mol\* de  $a$  en el vapor

$$\left(\frac{f}{P}\right)_a = \text{razón de la fugacidad de } a \text{ a la presión total}$$

$P$  = presión total

La fugacidad de la fase líquida será igual a la fugacidad de la fase gaseosa a la presión de vapor de  $a$  puro, ya que el equilibrio se establece a esa presión. Si considera que la fracción mol relaciona la fugacidad del compo-

nente puro con la fugacidad del componente en una mezcla de líquidos "ideales" y se define un coeficiente de actividad  $\gamma_a$  como el cociente de la fugacidad de  $a$  en una solución real a la que tendría en una solución ideal, la fugacidad de un líquido es:

$$f_a^L = P_a x_a \gamma_a \quad (3-4b)$$

donde

$P_a$  = presión de vapor de  $a$  a la temperatura de equilibrio

$X_a$  = fracción mol de  $a$  en el líquido

Al combinar las Ecs. 3-2a, 3-4a y 3-4b, se obtiene la relación general para el equilibrio vapor líquido.

$$\left(\frac{f}{P}\right)_a P y_a = P_a x_a \gamma_a \quad (3-4)$$

Los ingenieros químicos especializados en termodinámica han dedicado una gran parte de sus esfuerzos para aplicar el conocimiento obtenido de la fisicoquímica con el fin de predecir la fugacidad del coeficiente  $(f/P)_a$  así como el coeficiente de actividad  $\gamma_a$  para las propiedades moleculares fundamentales. Este esfuerzo ha tenido éxito en el caso de componentes simples que no se asocian. Cuando se pueden ignorar las no idealidades de una fase líquida, por ejemplo, en los componentes no polares pertenecientes a series homólogas (los hidrocarburos ligeros son un caso típico),  $\gamma_a = 1$ . Contando con esta información se procede a determinar el coeficiente de fugacidad. Debido a que este parámetro es una función de las propiedades de la fase gaseosa, puede calcularse a partir de una ecuación de estado de la fase gaseosa. Se han desarrollado ecuaciones de estado precisas, por lo que esto puede hacerse sin dificultad (1, 13). Una ventaja particular que resulta de lo anterior, es que el equilibrio vapor-líquido puede expresarse analíticamente y desarrollarse en programas de computadora.

Cuando hay no idealidades en la fase líquida, es necesario determinar el coeficiente de actividad a partir de información sobre los campos de fuerza intermoleculares, o bien, correlacionar empíricamente los datos experimentales. Ambos métodos son bastante comunes. Un enfoque combinado que se emplea con éxito a bajas temperaturas, es el que presenta Zellner (14). Prausnitz (11) presenta las bases teóricas de éste y otros trabajos.

Si la fase gaseosa se comporta como un gas ideal,  $(f/P)_a = 1$  y si la fase líquida es una solución ideal,  $\gamma_a = 1$ . En este caso, la ley de Raoult resulta en

$$P y_a = P_a x_a \quad (3-5)$$

**Estas ecuaciones indican que el vapor que se desprende de una mezcla líquida, será una mezcla de los mismos componentes que forman el líquido.** Por lo general, el vapor será más rico en el componente que tiene una mayor presión de vapor a la temperatura en que ocurre la vaporización. Nunca se evaporará un componente

\* La unidad de cantidad molar es el gramo-mol en el sistema métrico tradicional. En el sistema internacional, la cantidad correspondiente es el mol. El apego estricto a esta abreviatura evita la confusión entre gramo-mol y libra-mol.

puro a partir de una mezcla líquida, aunque en el caso extremo, la presión de vapor de uno de los componentes puede ser tan baja que el componente será no volátil para fines prácticos.

La ley de Raoult sólo es precisa para predecir el equilibrio vapor-líquido de una solución ideal en equilibrio, con una mezcla de gases ideales. Las soluciones que muestran una desviación insignificante de la idealidad, incluyen aquellas cuyos componentes tienen estructuras y propiedades físicas similares, tales como benceno-tolueno, propano-butano y metanol-etanol. La ley de Raoult muestra que las composiciones de una mezcla en equilibrio, dependen de la presión total del sistema y de las presiones de vapor de los componentes. Las presiones de vapor varían con la temperatura, pero no con la composición o presión total.

En los cálculos de ingeniería, con frecuencia es conveniente expresar el equilibrio de fases mediante la relación.

$$y_a = K_a x_a \quad (3-6)$$

donde  $K_a$  es una constante que se determina en forma experimental. Normalmente,  $K_a$  sólo depende, parcialmente de la concentración, aun en sistemas que no obedecen la ley de Raoult; se acostumbra llamarlo el "valor  $K$ ".

En muchos sistemas, la presión de vapor del soluto en una solución muy diluida puede utilizarse en la fórmula de Raoult como una constante aplicable en un intervalo significativo de concentraciones. Esto es la base de la ley de Henry, que con frecuencia se expresa.

$$p_a = H c_a \quad (3-7)$$

donde

- $p_a$  = presión parcial de  $a$  en el vapor
- $H$  = constante de la ley de Henry, medida de manera experimental
- $c_a$  = concentración de  $a$  en el líquido.

En un sistema binario (dos componentes), el componente que tiene la mayor presión de vapor a una temperatura dada, se conoce como el "componente más volátil", mientras que el componente con menor presión de vapor se conoce como el "componente menos volátil". Por convención, la composición de una mezcla binaria se expresará como la concentración componente más volátil.

Para sistemas binarios en donde  $a$  es el componente más volátil y  $b$  es el componente menos volátil, suponiendo que la ley de Raoult es válida,

$$\frac{y_a x_b}{x_a y_b} = \frac{P_a}{P_b} \quad (3-8)$$

Ya que  $y_b = 1 - y_a$  y  $x_b = 1 - x_a$ ,

$$\left[ \frac{y_a}{x_a} \right] \left[ \frac{1 - x_a}{1 - y_a} \right] = \frac{P_a}{P_b} = \alpha_{ab} \quad (3-9)$$

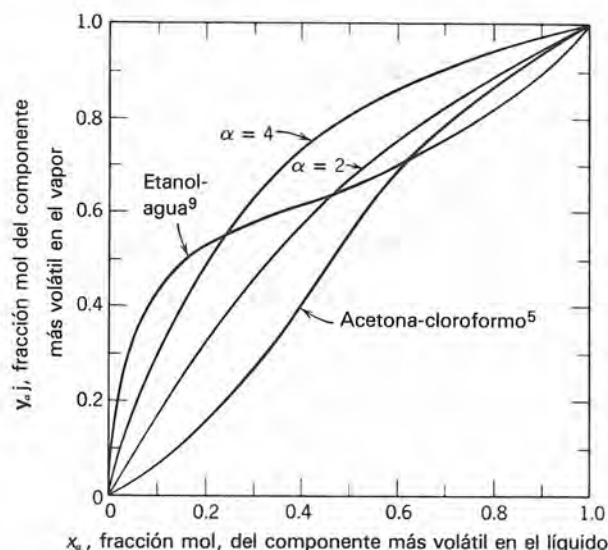


Fig. 3-1 Curvas de equilibrio líquido-vapor a presión atmosférica (5). (Con permiso de la Amer. Chem. Soc.; copyright © 1949.) (9). (Con permiso del Amer. Inst. of Chem. Eng.; copyright © 1953.)

La Ec. 3-9 define la volatilidad relativa ( $\alpha_{ab}$ ) del componente  $a$  con respecto a  $b$ . Para sistemas que no obedecen la ley de Raoult, la volatilidad relativa se define como  $\alpha_{ab} = K_a / K_b$ . La volatilidad relativa es constante cuando se cumplen la ley de Henry o la ley de Raoult. En otros casos varía con la composición. La Fig. 3-1 muestra datos de composición líquido-vapor para dos sistemas en los que la volatilidad relativa es constante y también para dos sistemas en los que la volatilidad relativa varía con la composición. Los sistemas que se muestran en la Fig. 3-1, se encuentran a presión constante, pero la temperatura varía con la composición. La variación de temperaturas se muestra en las Figs. 3-2 y 3-3.

**Ejemplo 3-1** Una mezcla de butano y pentano se encuentra en equilibrio a 300 kN/m<sup>2</sup> de presión y 40 °C. Calcular las composiciones del líquido y el vapor: (a) utilizando la ley de Raoult y (b) utilizando los valores experimentales de  $K_a$  y la Ec. 3-6.

**Soluciones.** (a) Las presiones de vapor se obtienen en una tabla de datos físicos (véase Apéndice D-1)

- Presión de vapor del pentano a 40 °C = 117 kN/m<sup>2</sup>
- Presión de vapor del butano a 40 °C = 373 kN/m<sup>2</sup>
- Presión total  $P$  = 300 kN/m<sup>2</sup>

Para butano:  $y_B = \frac{P_B}{P} x_B = \frac{373}{300} x_B = 1.24 x_B$

Para pentano:  $y_P = \frac{P_P}{P} x_P = \frac{117}{300} x_P = 0.39 x_P$

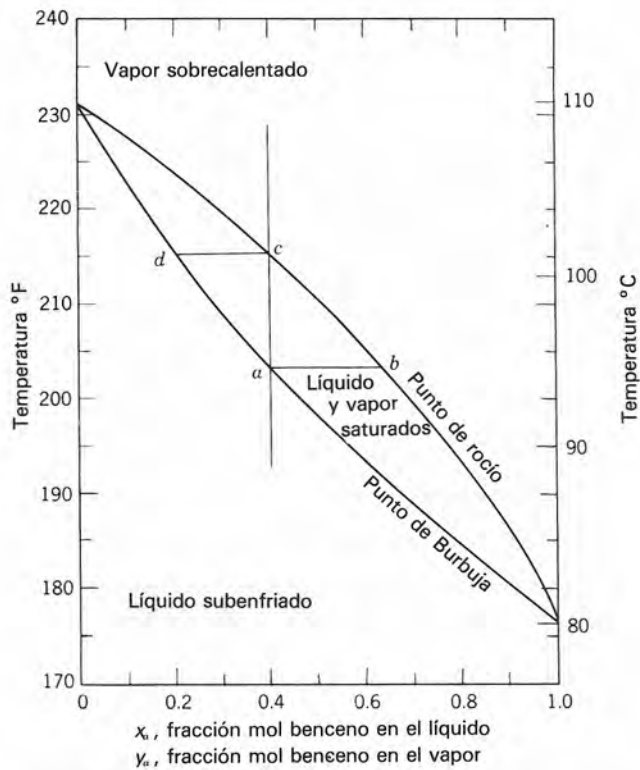


Fig. 3-2 Diagrama composición-temperatura para el equilibrio líquido-vapor de benceno y tolueno a presión atmosférica.

Ya que sólo están presentes butano y pentano en el líquido y en el vapor,  $X_B + X_P = 1$  y  $Y_B + Y_P = 1$ . Se tienen ahora cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas. Resolviendo,

$$Y_B + Y_P = 1 = 1.24x_B + 0.39x_P$$

$$= 1.24x_B + 0.39(1 - x_B), \text{ etc.}$$

$$x_B = 0.72 \quad y_B = 0.89$$

$$x_P = 0.28 \quad y_P = 0.11$$

(b) Los valores experimentales de  $K$  a 300 kN/m<sup>2</sup> y 40 °C son, para butano  $K_B = 1.2$  y para pentano  $K_P = 0.38$  (véase Apéndice D-2). Entonces,

$$y_B = 1.2 x_B \quad y \quad y_P = 0.38 x_P$$

$$x_P = 0.76 \quad y_B = 0.91$$

$$x_B = 0.24 \quad y_P = 0.09$$

La pequeña diferencia entre los valores de las partes (a) y (b), está dentro de la precisión con la que pueden leerse los datos de  $K$  y de presión de vapor. Por tanto, puede decirse que las mezclas de butano y pentano obedecen la ley de Raoult a una presión de 3 atm. **En general, las desviaciones de la ley de Raoult son mayores a presiones más elevadas.**

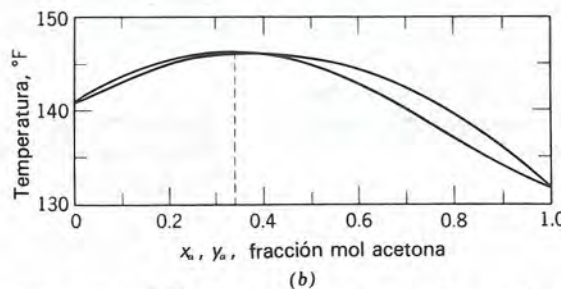
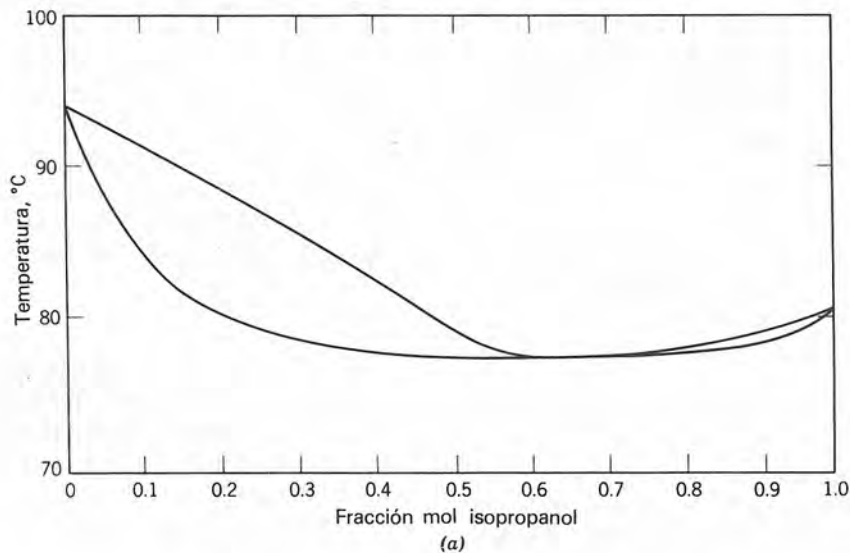


Fig. 3-3 Diagrama composición-temperatura para mezclas que forman azeotropos a presión atmosférica (A) Sistema isopropanol-cloruro de propileno a presión atmosférica (5); (B) Cloroformo-acetona (5). (Con permiso de la Amer. Chem. Soc., copyright © 1949.)

**Ejemplo 3-2** ¿Qué valor tiene la volatilidad relativa del butano con respecto al pentano a 40 °C y 465 lb/plg<sup>2</sup> abs?

**Solución** Suponiendo que la ley de Raoult es válida a presiones elevadas, a partir de la Ec. 3-9, donde  $P_B = 373 \text{ kN/m}^2$  y  $P_P = 117 \text{ kN/m}^2$ ,

$$\alpha_{B-P} = \frac{373 \times 10^3}{117 \times 10^3} = 3.18$$

Utilizando valores experimentales de  $K$  a 465 lb/plg<sup>2</sup> abs (Apéndice D-2),  $K_B = 0.27$ ,  $K_P = 0.10$

$$\alpha_{B-P} = \frac{0.27}{0.10} = 2.70$$

Esto indica que a dicha presión, las mezclas butano-pentano muestran una desviación de la ley de Raoult de aproximadamente 18%.

Una mezcla no hierve a una sola temperatura si se mantiene a una presión total constante, en contraste con el comportamiento de un líquido puro. **La temperatura a la cual una mezcla líquida con una composición dada inicia la vaporización al elevarse la temperatura se conoce como punto de burbuja.** De manera recíproca, **la temperatura a la cual una mezcla de vapor comienza a condensarse al enfriarla, se conoce como punto de rocío.** Para un líquido puro, el punto de burbuja y el punto de rocío son idénticos e iguales al punto de ebullición; un componente puro se evapora o condensa a una temperatura. Los puntos de rocío y de burbuja para mezclas ideales, pueden calcularse a partir de la ley de Raoult. Para otras mezclas, pueden usarse valores  $K$ .

**Ejemplo 3-3** Calcular el punto de rocío de una mezcla gaseosa que contiene 20% en mol de benceno, 30% en mol de tolueno y 50% en mol de *o*-xileno, a 100 kN/m<sup>2</sup> de presión.

**Solución** A esta presión moderada para estos compuestos similares, la ley de Raoult será suficientemente precisa. La presión de vapor de los tres componentes depende de la temperatura, que es la variable a determinar. Es necesario entonces usar un procedimiento de prueba y error, ya que las presiones de vapor no pueden expresarse como funciones matemáticas simples de la temperatura.

$$\text{Para benceno: } y_B = \frac{P_B}{1 \times 10^5} x_B = 0.2; x_B = \frac{0.2 \times 10^5}{P_B}$$

$$\text{Para tolueno: } y_T = \frac{P_T}{1 \times 10^5} x_T = 0.3; x_T = \frac{0.3 \times 10^5}{P_T}$$

$$\text{Para xileno: } y_X = \frac{P_X}{1 \times 10^5} x_X = 0.5; x_X = \frac{0.5 \times 10^5}{P_X}$$

A la temperatura correcta,  $x_B + x_T + x_X = 1.0$

$$\frac{0.2 \times 10^5}{P_B} + \frac{0.3 \times 10^5}{P_T} + \frac{0.5 \times 10^5}{P_X} = 1$$

Ahora, si la temperatura está fija, las presiones de vapor pueden obtenerse del Apéndice D-1, con lo que puede calcularse el lado izquierdo de la ecuación. Si el lado izquierdo no es igual a 1, debe probarse con un nuevo valor de la temperatura.

Suponiendo que  $T = 40^\circ\text{C}$ :  $P_B = 24.13 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ ;  $P_T = 7.58 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ ;  $P_X = 2.96 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ .

$$\frac{0.2 \times 10^5}{0.24 \times 10^5} + \frac{0.30 \times 10^5}{0.076 \times 10^5} + \frac{0.5 \times 10^5}{0.0296 \times 10^5} = 21.67 > 1$$

Entonces, la primera prueba de  $T = 40^\circ\text{C}$ , resulta muy baja.

Suponiendo que  $T = 130^\circ\text{C}$ :  $P_B = 365.4 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ ;  $P_T = 158.6 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ ;  $P_X = 72.4 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ .

$$\frac{0.2 \times 10^5}{3.65 \times 10^5} + \frac{0.3 \times 10^5}{1.586 \times 10^5} + \frac{0.5 \times 10^5}{0.724 \times 10^5} = 0.93 < 1$$

Esto significa que la temperatura es menor de 130 °C.

Suponiendo que  $T = 128^\circ\text{C}$ :  $P_B = 351.6 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ ;  $P_T = 151.7 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ ;  $P_X = 67.2 \times 10^3 \text{ N/m}^2$ .

$$\frac{0.2 \times 10^5}{3.516 \times 10^5} + \frac{0.3 \times 10^5}{1.517 \times 10^5} + \frac{0.5 \times 10^5}{0.672 \times 10^5} = 1.00$$

Dado que la suma de términos a una temperatura de 128 °C, es suficientemente cercana a 1, podemos considerar que éste es el punto de rocío de la mezcla.

En el punto de rocío, la primera gota de líquido que se forma tiene una composición tal, que la presión que ejerce cada componente de la fase líquida es igual a la presión parcial del componente en la fase vapor. La composición de la primera gota que se forma en el equilibrio al iniciar la condensación a 128 °C es

$$x_B = \frac{0.2 \times 10^5}{3.516 \times 10^5} = 0.057$$

$$x_T = \frac{0.3 \times 10^5}{1.517 \times 10^5} = 0.198$$

$$x_X = \frac{0.5 \times 10^5}{0.672 \times 10^5} = 0.744$$

Los cálculos de equilibrio de fases, como los que se muestran en el Ej. 3-3, pueden hacerse con facilidad

mediante una computadora digital. Sin embargo, debe contarse con una expresión analítica para el equilibrio de fases. Cuando es posible utilizar la ley de Raoult, es necesario establecer una relación para la presión de vapor. La ecuación de Antoine resulta satisfactoria en su concordancia con los datos de la presión de vapor para un gran número de compuestos.

$$\log P_a = A_a + B_a / (C_a + T) \quad (3-10)$$

donde

$A_a$ ,  $B_a$  y  $C_a$  = constante empíricas. (Véase en el Apéndice D-2e los valores de algunos líquidos comunes.)

Si va a determinarse el punto de burbuja para una mezcla ternaria que obedece la ley de Raoult, la combinación del balance de materiales con la ley de Raoult y la ecuación de Antoine da

$$X_a(10)^{A_a+B_a/(C_a+T)} + X_b(10)^{A_b+B_b/(C_b+T)} + X_c(10)^{A_c+B_c/(C_c+T)} = P$$

Se conocen las constantes de Antoine, así como la composición inicial del líquido y la presión total, por lo que esta ecuación puede resolverse para la temperatura de burbuja, que es la única incógnita. Se requiere de un procedimiento sistemático de convergencia, tal como el método de Newton, para llevar a cabo la resolución iterativa.

Los puntos de burbuja y rocío para una mezcla binaria, son funciones de su composición, tal como se muestra en la Fig. 3-2 para el sistema benceno-tolueno. Las curvas se trazan a partir de datos de presión de vapor, suponiendo que la ley de Raoult es válida para el sistema. Los puntos de burbuja y rocío son idénticos en los extremos  $x_a, y_a = 0$  y  $x_a, y_a = 1.0$ , debido a que estas composiciones representan tolueno y benceno puros, respectivamente. Los valores de la temperatura a estas composiciones son los puntos de ebullición de los componentes puros.

Si se calienta una mezcla líquida que contiene una fracción mol de benceno de 0.4 (como se representa con la línea vertical ascendente en la Fig. 3-2), la vaporización se iniciará en el punto de burbuja (punto *a*), que se encuentra a 203.5 °F. El primer vapor que se forma en equilibrio también se encuentra a 203.5 °F y su composición (*b*) es 0.625 fracción mol de benceno. Al elevar la temperatura (de *a* a *c*), se evapora una mayor cantidad de líquido, hasta que la última gota se evapora a 215 °F (*d*). Durante el proceso de evaporación, la composición de la fase líquida cambia de 0.4 a 0.215 y la del vapor de 0.625 a 0.4 fracción mol de benceno, pero la composición global de la mezcla líquido-vapor permanece constante con una fracción mol de benceno igual a 0.4.

La región por debajo de la curva del punto de burbuja, representa la fase líquida. Un líquido que se encuentra a una temperatura menor que su correspondiente punto de burbuja, se conoce como *líquido subenfriado*, mientras que si se encuentra a su temperatura de burbuja, constituye un *líquido saturado*. En forma similar, un vapor a su temperatura de rocío se llama *vapor saturado*. Entre las curvas de punto de burbuja y punto de rocío, existe una región de dos fases en la que coexisten un líquido y un vapor saturados. Las cantidades relativas de líquido y vapor en la región de dos fases, pueden calcularse a partir de un balance de materiales (véase el Cap. 4). La región que se encuentra por encima de la curva de punto de rocío corresponde a *vapor sobrecalentado*.

Las soluciones no ideales pueden tener curvas de composición-temperatura sustancialmente distintas a las de la Fig. 3-2. Por ejemplo, la Fig. 3-3 presenta dos sistemas no ideales, que son isopropanol-cloruro de propileno y cloroformo-acetona. **Ambos sistemas forman un azeótropo — una mezcla en la que el vapor en equilibrio tiene la misma composición que el líquido —**. En la composición azeotrópica, los puntos de burbuja y rocío son iguales y la mezcla se evapora a una sola temperatura. La aplicación de la regla de las fases conduce a esta misma conclusión. En un sistema binario líquido-vapor sólo puede haber dos variables independientes. Por lo general se especifica la presión, por lo que queda una sola variable. La definición de azeótropo establece que la composición de las dos fases es la misma y esta restricción elimina la variable independiente que quedaba. Entonces, la temperatura se establece en un valor único. Por ejemplo, en el sistema isopropanol-cloruro de propileno, las composiciones de equilibrio para el líquido y vapor corresponden a una fracción mol de isopropanol igual a 0.68. Ya que el punto de burbuja y el de rocío también son iguales en esta composición, la mezcla se evaporará a una sola temperatura, como si fuera un líquido puro. Por esta razón, a los azeótropos se les conoce también como *mezclas de ebullición a temperatura constante*. Este azeótropo hierve a una temperatura menor que el punto de ebullición de cualquiera de los dos componentes puros. Los sistemas de este tipo se conocen como *mezclas de ebullición mínima*. Por otra parte, el sistema cloroformo-acetona forma un azeótropo máximo a una fracción mol de acetona de 0.34 (Fig. 3-3b).

La presentación de la información sobre  $x$ ,  $y$  y  $T$  a presión constante que se muestra en la Fig. 3-2, suele ser útil; sin embargo, en los cálculos del balance de materiales en relaciones de fases a una presión dada, es posible que no se pueda especificar la temperatura. Para estos cálculos, es más útil una gráfica de  $y$  en función de  $x$  como en la Fig. 3-1. Si es necesario, puede añadirse la gráfica correspondiente de  $T$  en función  $x$  o  $y$ .

En los cálculos de destilación y otros procesos de transferencia de masa, se requiere efectuar tanto balances de energía como balances de masa. Por tanto, se necesita una medida de la energía del sistema. Por lo

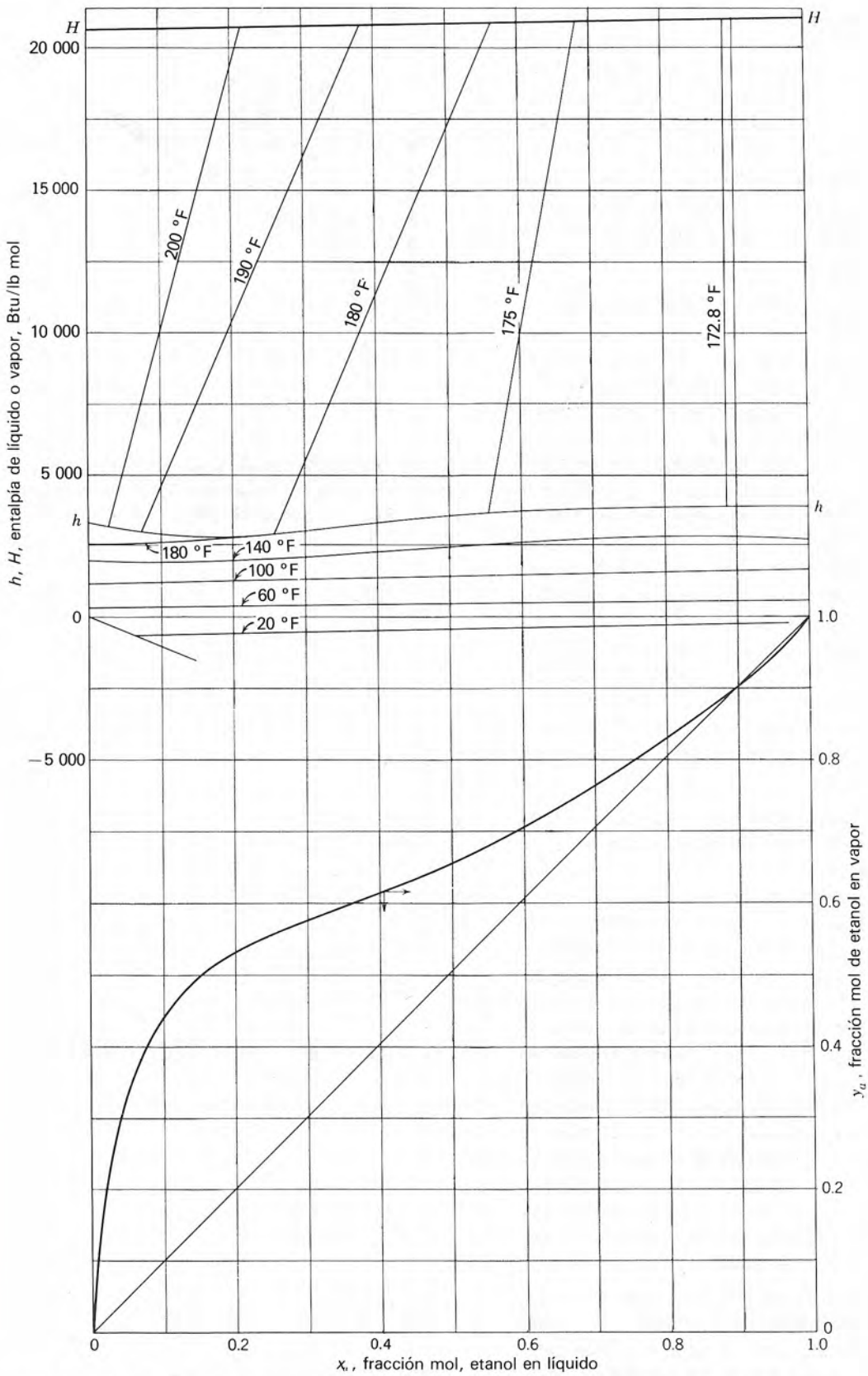


Fig. 3-4 Diagrama entalpía-composición para mezclas etanol-agua a una presión de 1 atm (3). Estado de referencia: agua líquida a 32 °F, etanol líquido a 32 °F. (Con permiso de John Wiley; copyright © 1950.)



grado de separación entre las composiciones de líquido y vapor. Esto se ilustra para el sistema etanol-agua en la Fig. 3-5. La composición del vapor en equilibrio con un líquido que contiene una fracción mol de etanol igual a 0.2, podría contener 0.53 fracción mol de etanol a la presión atmosférica, pero tendría un valor de 0.42 fracción mol de etanol si la presión del sistema fuera de 300 lb/plg<sup>2</sup> abs. Además, la composición del azeótropo cambia, siendo más rico en etanol a medida que disminuye la presión.

**Ejemplo 3-4** ¿Cuál es la composición de un vapor en equilibrio con un líquido saturado que tiene una fracción mol de etanol de 0.5 y una fracción mol de agua de 0.5?

**Solución** En la Fig. 3-6 se traza una línea vertical descendente partiendo de la curva de entalpía del líquido a  $x_a = 0.5$ . El valor de equilibrio de  $y_a$  se determina por la intersección de la línea vertical con la curva de equilibrio y puede leerse en el eje vertical del lado derecho como  $y_a = 0.66$ . Para traspasar este valor al eje horizontal, se traza una línea horizontal de la curva de equilibrio a la diagonal y luego se traza una vertical hasta la curva de entalpía del vapor saturado. El valor en la curva  $H$  puede conectarse con el valor original en la curva  $h$  mediante una línea de unión. La temperatura de la

mezcla en equilibrio puede determinarse por referencia a la Fig. 3-3a. Esta es de aproximadamente 176 °F.

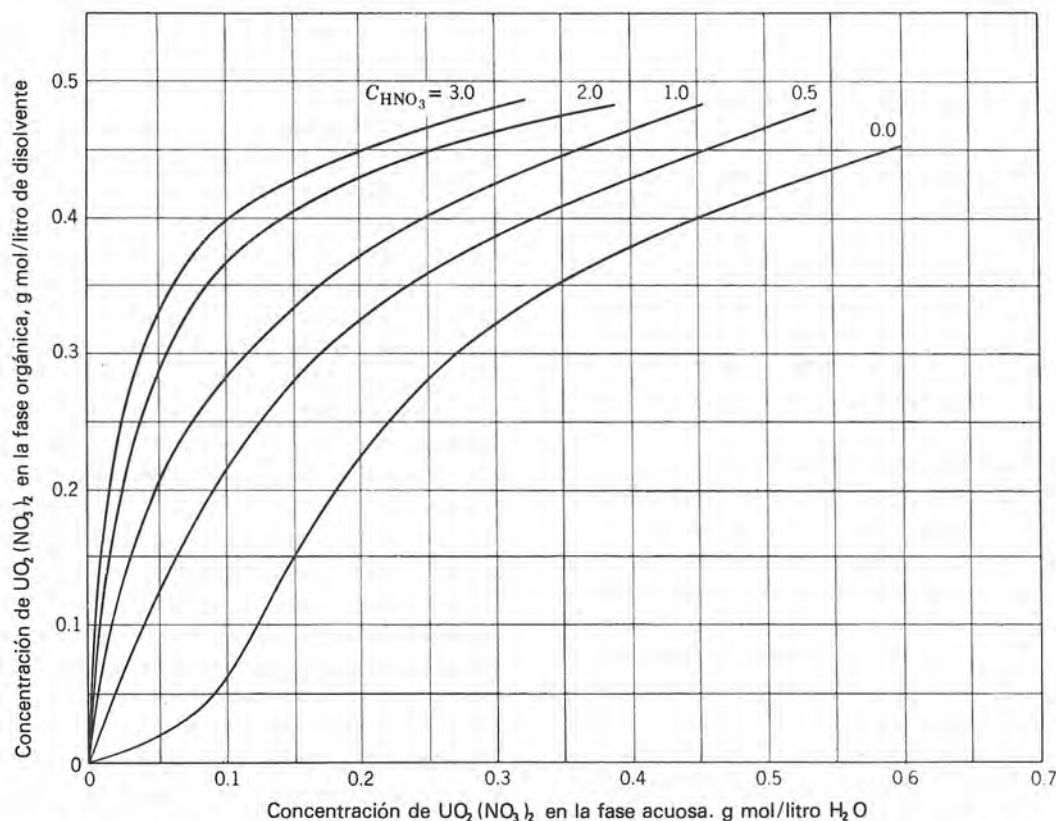
**Ejemplo 3-5** Determinar las composiciones de las fases presentes bajo las siguientes condiciones:

- (a) Etanol-agua a 177 °F y 1 atm. La concentración global es de 50% de etanol.
- (b) Amoníaco-agua a 1 atm,  $x_a = 0.3$ .
- (c) Etanol-agua a 100 °F y 1 atm.
- (d) Amoniaco-agua a 100 lb/plg<sup>2</sup> abs,  $H = 10\ 000$ ; fracción mol global de  $\text{NH}_3 = 0.5$ .
- (e) Amoniaco-agua a 100 lb/plg<sup>2</sup> abs,  $H = 20\ 000$ ; fracción mol global de amoníaco = 0.4.

**Soluciones.** (a) Las composiciones se determinan fácilmente con la Fig. 3-4. La línea de unión a 177 °F intersecta a las líneas de punto de burbuja y de punto de rocío en las composiciones de equilibrio  $x_a = 0.42$ ,  $y_a = 0.63$ .

(b) A partir de la curva de equilibrio que se encuentra en el Apéndice D, cuando  $x_a = 0.3$ ,  $y_a = 0.93$ .

(c) Ya que no se da la composición, no es posible localizar exactamente la mezcla en la Fig. 3-4. No obstante, a 100 °F, *todas* las mezclas de etanol y agua son líquidos subenfriados, como lo indica la isoterma de 100 °F. Por lo anterior, a 100 °F y 1 atm sólo estará presente la fase líquida, por lo que no hay vapor en equilibrio.



**Fig. 3-7** Distribución del nitrato de uranilo entre una solución de ácido nítrico acuoso y un disolvente orgánico, a 25 °C (4). Disolvente orgánico: 30% en volumen de fosfato de tributilo en queroseno  $C_{\text{HNO}_3} = \text{g mol/g de ácido nítrico por litro de agua}$ . (Con permiso de la Amer. Chem. Soc. Copyright © 1958.)

(d) El punto ( $H = 10\,000$  Btu/lb mol,  $z_a = 0.5$ ) se localiza en el diagrama del Apéndice D. Ya que el punto cae en la región de dos fases, existirán un líquido y un vapor en equilibrio. Es necesario determinar una línea de unión que pase a través del punto. Se hace una primera aproximación trazando una línea de unión que pase por el punto, con una pendiente intermedia entre la de las isotermas de 250 y 200 °F. Los valores de  $x_a$  y  $y_a$  que se obtienen por las intersecciones de la línea de unión con las líneas de entalpía se verifican en el diagrama de equilibrio de la parte baja. Los valores correctos son  $x_a = 0.17$ ,  $y_a = 0.74$ .

(e) El punto ( $H = 20\,000$  Btu/lb ml,  $z_a = 0.4$ ) se localiza en el diagrama del Apéndice D. Ya que el punto se encuentra en la región de vapor sobrecalentado, sólo existirá una fase vapor cuya composición será  $y_a = 0.4$ .

Los cálculos de absorción de gases con frecuencia requieren de datos de equilibrio entre el gas disuelto en una fase líquida y el de la fase gaseosa. Estos equilibrios pueden expresarse a menudo mediante la ley de Henry o la ley de Raoult para el soluto. En los casos en los que las ecuaciones no son precisas, los datos se pueden tabular o graficar en un diagrama de equilibrio. Por ejemplo, en la absorción de amoníaco de una mezcla aire-amoníaco en agua, la poca solubilidad del aire se puede despreciar y la concentración del amoníaco en el líquido puede tabularse como una función de la presión parcial del amoníaco en el gas (Apéndice D).

## EQUILIBRIOS LIQUIDO-LIQUIDO

En la extracción líquida, un componente de una solución se transfiere a otra fase líquida que es relativamente insoluble en la primera solución. En el caso más simple, el soluto se reparte entre las dos fases líquidas insolubles. Los datos de equilibrio para este caso pueden expresarse como relaciones de pesos de soluto y disolvente para cada una de las fases en equilibrio. Un ejemplo de esto es la partición del nitrato de uranilo entre una solución de ácido nítrico y un disolvente orgánico, como se muestra en la Fig. 3-7.

En muchos casos, los disolventes son parcialmente solubles entre sí; además, la concentración del soluto puede afectar a las solubilidades mutuas de los disolventes. En estos casos, los datos de equilibrio deben graficarse en diagramas de tres componentes. La aplicación de la regla de las fases a sistemas de tres componentes con dos fases, muestra que puede haber tres variables independientes. En este caso, existen cuatro variables posibles: la temperatura, la presión y las concentraciones de dos componentes. La concentración del tercer componente no es independiente, debido a que la determinan las otras dos. Sin embargo, las concentraciones de los dos componentes no son totalmente independientes, puesto que se estipuló que las dos fases se encuentran en equilibrio. Por ello, se especi-

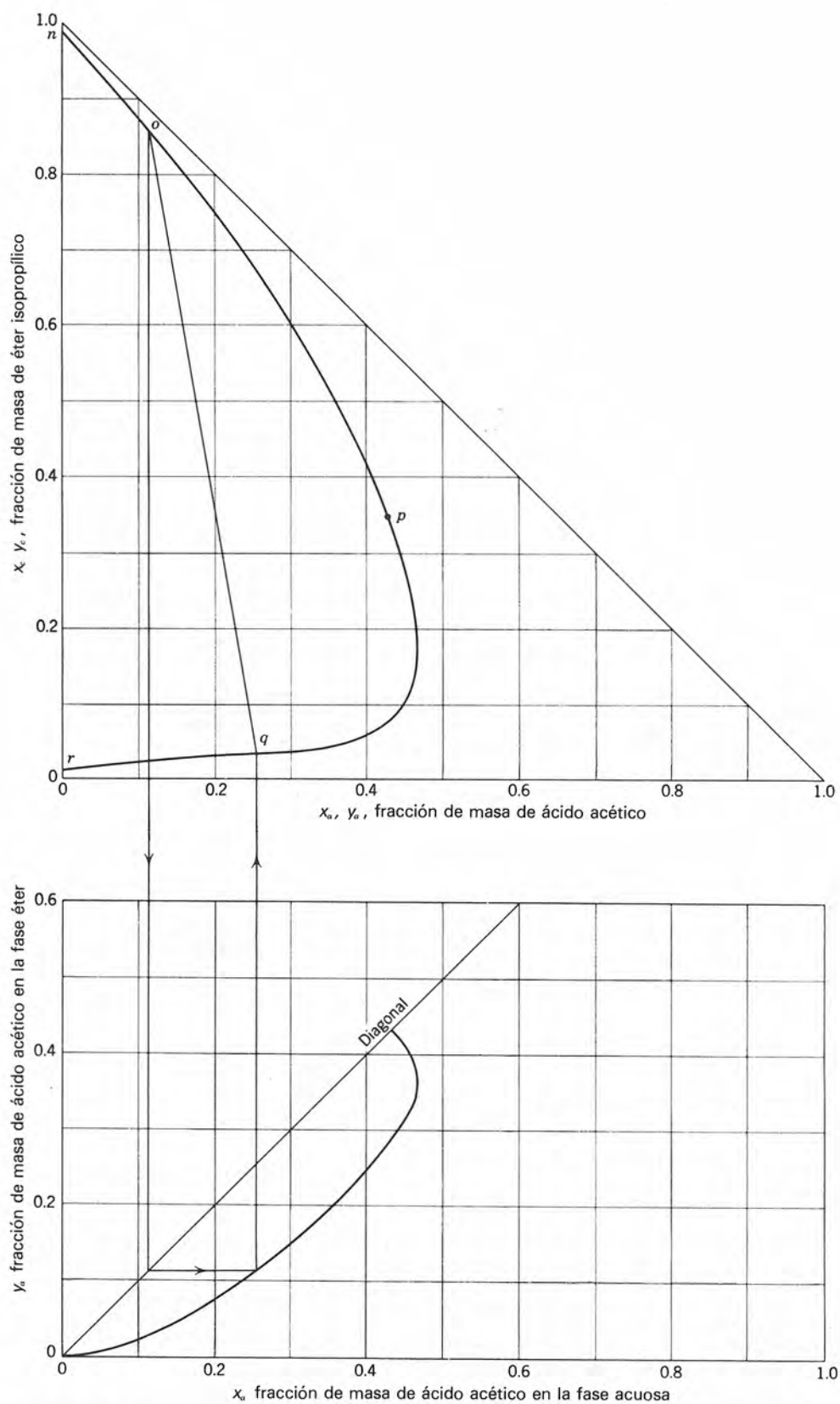
can la temperatura, la presión y una concentración, las otras dos concentraciones quedan fijas.

Los datos para sistemas ternarios se reportan con frecuencia mediante diagramas de triángulos equiláteros; no obstante, para los cálculos de ingeniería, un triángulo rectángulo resulta más conveniente para reportar los datos, ya que puede utilizarse papel de gráfica de coordenadas rectangulares para construir el diagrama. Si los cálculos se basan en concentraciones de soluto relativamente bajas, sólo es necesario graficar dicha parte del diagrama, usando una escala horizontal ampliada para lograr una mayor exactitud gráfica.

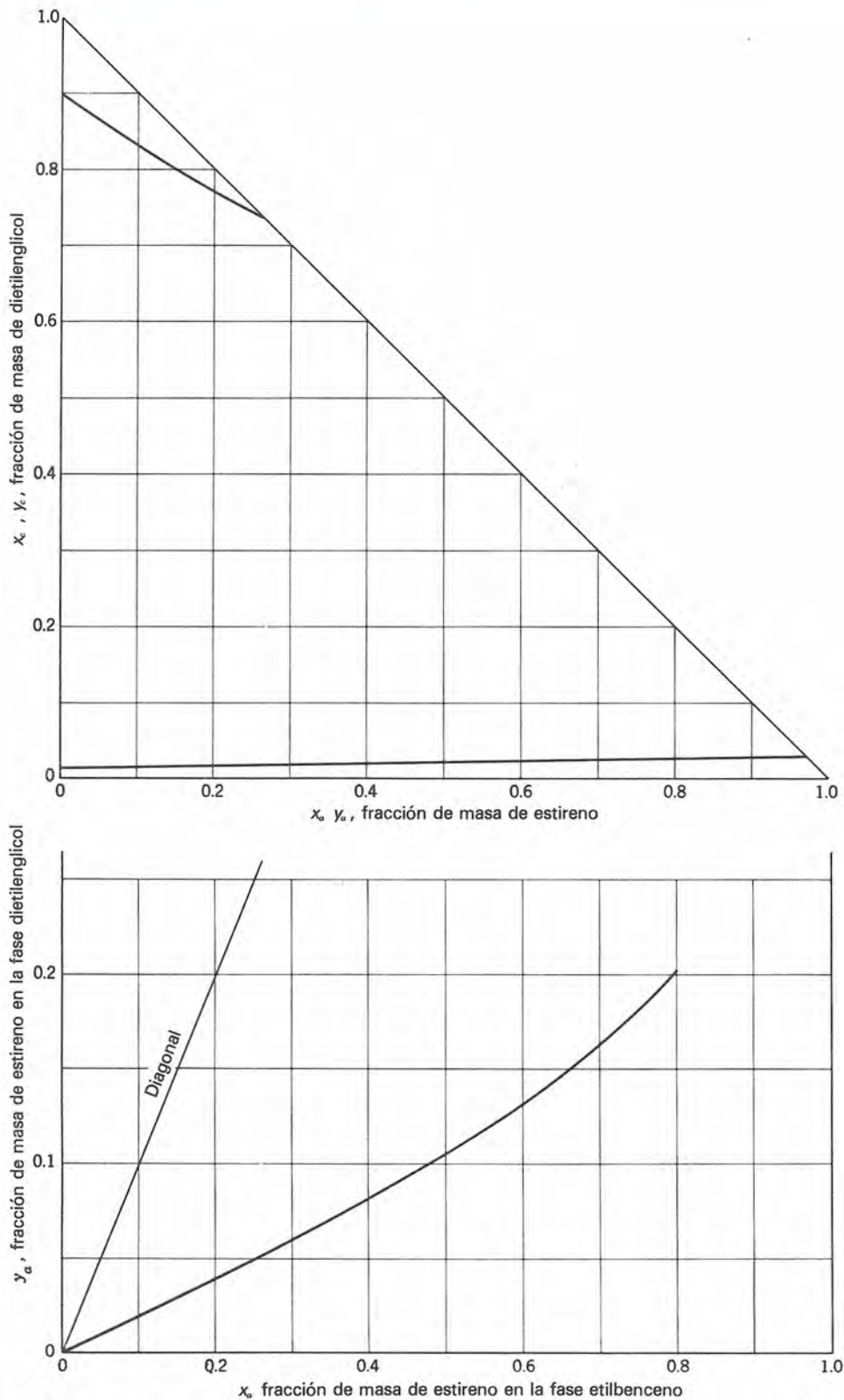
El sistema ternario éter isopropílico-ácido acético-agua (Fig. 3-8) es representativo de los sistemas en los que un par de líquidos son parcialmente miscibles y los otros dos pares son completamente miscibles. En la Fig. 3-8 cada vértice del triángulo representa un componente puro: el ángulo recto, agua pura; el vértice superior, éter isopropílico puro; el vértice del lado derecho, ácido acético puro. En general, el ángulo recto representa una fase pura que consiste en el componente principal del refinado que no se extrae ( $b$ );\* el vértice superior, el disolvente puro utilizado en la extracción ( $c$ ); el vértice del lado derecho, el soluto puro ( $a$ ) que va a extraerse del refinado con el disolvente. El extremo horizontal del triángulo representa mezclas de soluto y componente refinado no extraído, sin presencia de disolvente. El extremo vertical representa mezclas binarias del componente refinado no extraído y de disolvente. Ya que  $x_a + x_b + x_c = 1$ , es necesario graficar las concentraciones de sólo dos componentes. El tercero puede encontrarse por diferencia. En el diagrama de triángulo rectángulo, es más fácil graficar una mezcla de fracción de masa del soluto ( $x_a$  o  $y_a$ ) y fracción de masa del disolvente ( $x_c$  o  $y_c$ ). La fracción de masa del componente refinado no extraído ( $x_b$  o  $y_b$ ), no necesita graficarse. El lado diagonal del triángulo representa mezclas en las que  $x_a = 0$  o  $y_a = 0$ . El eje coordenado para el componente  $b$ , es realmente perpendicular al lado diagonal del triángulo y parte del ángulo recto. Ya que el tercer eje coordenado no se utiliza, se omite.

Cualquier punto dentro del triángulo representa una mezcla de tres componentes. Ciertas composiciones globales existen como una fase líquida, mientras que otras pueden dividirse en dos fases líquidas. La curva  $nopqr$  (Fig. 3-8) separa la región de dos fases (a la izquierda) de la región de una fase (a la derecha) y se conoce como *envolvente de fases*. Las composiciones de fases en equilibrio deben caer en esta envolvente. Una mezcla en la parte baja de la envolvente (como  $q$ ) contiene una alta concentración del componente no extraído y se conoce como *fase de refinado*. Una mezcla en la parte superior de la envolvente (como  $o$ ) es rica en el disolvente y se conoce como el *extracto*. Las composiciones de fases que están en equilibrio pueden conectarse con una línea de unión, como la  $o-q$ . Alter-

\* En adelante, se le llamará *componente refinado no extraído*.



**Fig. 3-8** Sistema éter isopropílico-ácido acético-agua, a 20 °C y presión atmosférica (8). (Con permiso de la Amer. Chem. Soc.; copyright © 1951.)



**Fig. 3-9** Sistema dietilenglicol-estireno-etilbenceno, a 25 °C y presión atmosférica (2). (Con permiso de la Amer. Chem. Soc.; copyright © 1951.)

nativamente, las composiciones de equilibrio pueden determinarse mediante el uso de una curva de equilibrio en la parte baja de diagrama. En el *punto de infinitud* ( $p$ ) la línea de unión se ha reducido a un punto en el que el extracto y el refinado son idénticos. Nótese que la curva de equilibrio finaliza en el punto de infinitud donde  $x_a = y_a$ .

El sistema dietilenglicol-estireno-etilbenceno, es representativo de sistemas en los que dos de los tres pares de líquidos son parcialmente solubles (Fig. 3-9). En este sistema, las fases extracto y refinado se representan mediante curvas independientes y no hay punto de infinitud. La línea del diagrama para la fase del extracto resulta demasiado corta para cálculos de etapas. Esta si-

tuación puede remediarse graficando nuevamente los datos en una base *libre de disolvente* (Fig. 3-10). En el eje horizontal se grafica

$$X_a, Y_a, \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de soluto} + \text{componente refinado no extraído}}$$

En el eje vertical se grafica

$$X_c, Y_c, \frac{\text{masa de disolvente}}{\text{masa de soluto} + \text{componente refinado no extraído}}$$

El denominador para cada una de estas cantidades es la mezcla que va a separarse, un componente se identifica como el soluto y el otro como el componente que no extraerá en grado apreciable. La base para determinar las medidas de estas composiciones es, entonces una composición libre de disolvente. Este material no disolvente puede caracterizarse en términos de la concentración de un componente —lógicamente, el soluto— como se hace para  $X_a$  y  $Y_a$ . Puede añadirse cualquier cantidad de disolvente por unidad de material no disolvente. Con estas definiciones,  $X_a + X_b = 1$  y  $X_c$  puede tener cualquier valor. En forma similar,  $Y_a + Y_b = 1$ , y  $Y_c$  puede tener cualquier valor. Por ejemplo, para un disolvente puro,  $Y_c$  es infinito.

**Ejemplo 3-6** Calcular los datos de la Fig. 3-10 a partir de la Fig. 3-9.

**Solución** En la curva de extracto de la Fig. 3-9, cuando  $y_a = 0.10$ ,  $y_c = 0.83$ . Entonces,  $y_b = 0.07$ . Base: 1 lb de este extracto.

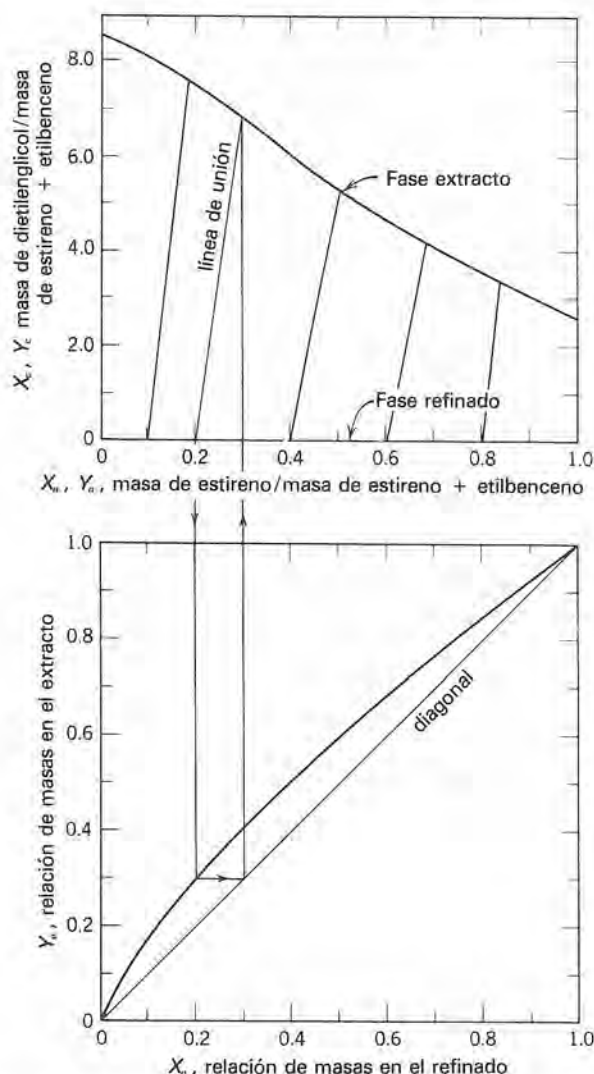
$$Y_a = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de soluto} + \text{componente no extraído}} = \frac{0.10}{0.10 + 0.07} = 0.59$$

$$Y_c = \frac{\text{masa de disolvente}}{\text{masa de soluto} + \text{componente no extraído}} = \frac{0.83}{0.10 + 0.07} = 4.88$$

En el punto ( $Y_a = 0.59$ ,  $Y_c = 4.88$ ) puede graficarse como un punto en la curva del extracto de la Fig. 3-10. De esta forma, pueden calcularse puntos adicionales y así trazar la curva del extracto. En la curva del refinado de la Fig. 3-9, en  $x_a = 0.8$ ,  $x_c = 0.022$  y  $x_b = 0.178$ . Por tanto,

$$X_a = \frac{0.8}{0.8 + 0.178} = 0.817; X_c = \frac{0.022}{0.8 + 0.178} = 0.0225$$

Este punto puede graficarse en la curva de refinado de la Fig. 3-10. Del mismo modo, pueden graficarse puntos adicionales de la curva del refinado. Puesto que la concentración del disolvente en el refinado es baja, la curva casi coincide con  $X_c = 0$ , para este sistema.



**Fig. 3-10** Sistema dietilenglicol-estireno-etilbenceno, a 25 °C en base libre de disolvente.

Las dos partes de la Fig. 3-9 requieren de dos partes para su representación en base libre de disolvente, tal como se muestra en la Fig. 3-10. La concentración del soluto en el material no disolvente corresponde al eje horizontal de cada parte del diagrama. El eje vertical de una parte es la concentración de soluto en el extracto y el eje en la otra, es la cantidad de disolvente por unidad de material no disolvente.

Las características paralelas del disolvente en la extracción líquido-líquido, del adsorbente sólido en la separación por adsorción y la entalpía en la destilación, se explorarán en el Cap. 5, indicando las diferencias y similitudes.

El sistema propano-ácido oleico-aceite de semilla de algodón (Fig. 3-11), demuestra cómo pueden variar con la temperatura las características de solubilidad de un sistema. En este caso, un incremento en la temperatura disminuye las solubilidades mutuas, contrario a la mayor parte de los casos en los que un incremento de la temperatura origina un aumento de la solubilidad. Los

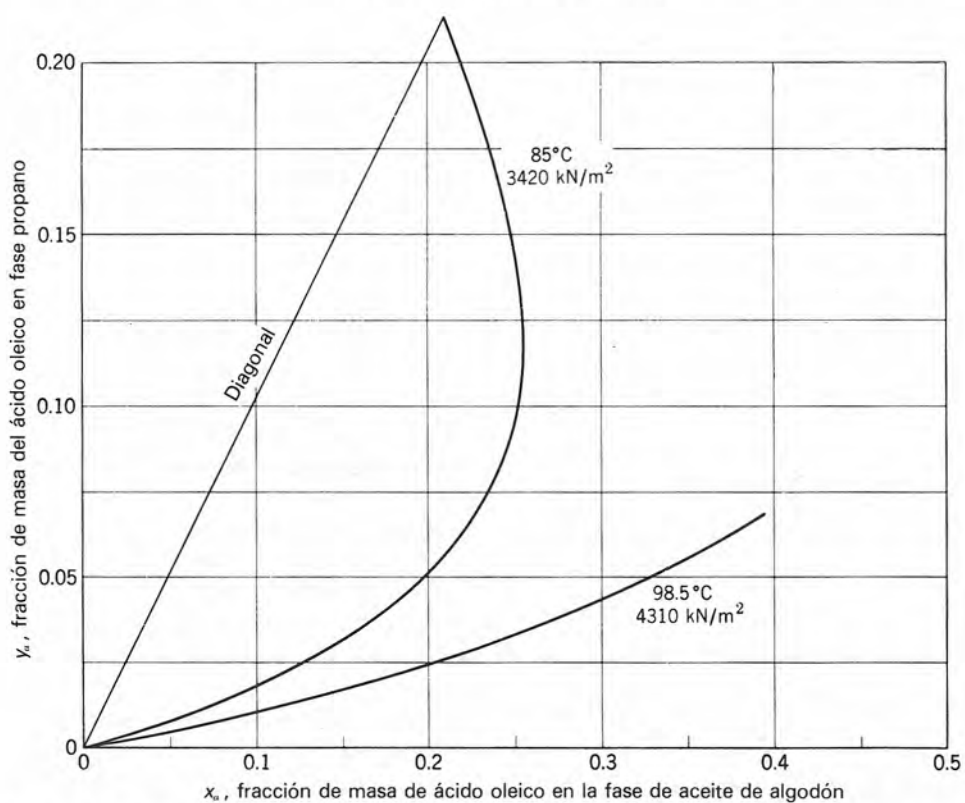
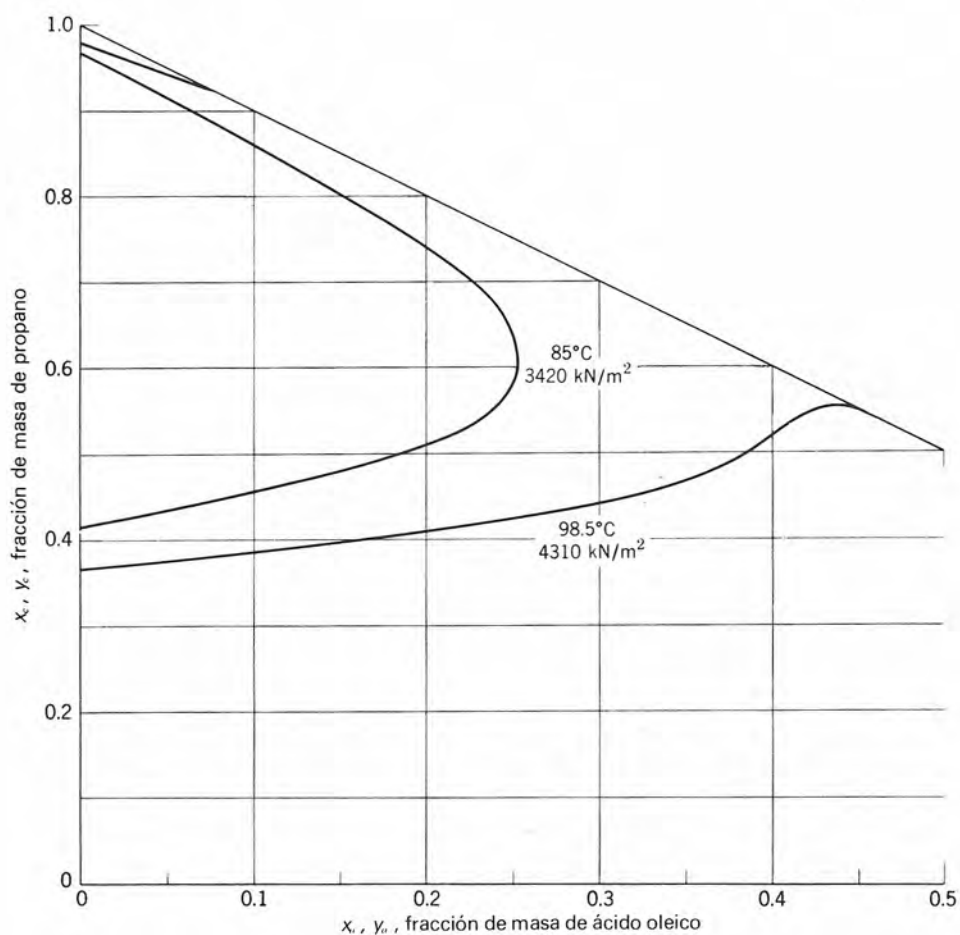


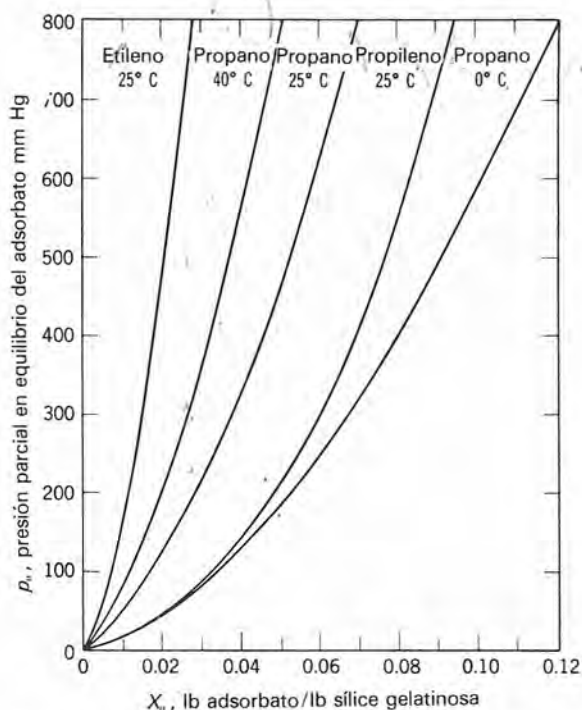
Fig. 3-11 Diagrama de equilibrio ternario para propano- ácido oleico-aceite de semilla de algodón (6). (Con permiso del Amer. Inst. Chem. Eng., copyright © 1942.)

sistemas que forman dos fases a temperaturas bajas pueden ser completamente miscibles a temperaturas más altas. La Fig. 3-11 también demuestra el uso de un triángulo parcial y un cambio de escala, que suelen ser deseables para lograr una mayor precisión en los cálculos gráficos. Ninguno de los datos para el sistema se encuentra más allá de  $x_a = 0.5$ ; por ello, el diagrama se corta en este punto y se amplía la escala para el resto del diagrama.

### EQUILIBRIOS SOLIDO-GAS

Se ha observado que la adsorción, que es la forma más común de equilibrio sólido-gas, se verifica por medio de mecanismos físicos y químicos. La adsorción física ocurre cuando las fuerzas intermoleculares de atracción entre las moléculas del fluido y la superficie sólida, son mayores que las fuerzas de atracción que tienen las moléculas del fluido entre sí. Las moléculas del fluido se adhieren a la superficie del adsorbente sólido y se establece un equilibrio entre el fluido que se adsorbe y el que queda en la fase fluida.

En la Fig. 3-12 se presentan las isoterma de adsorción física, basadas en resultados experimentales, para algunos vapores de hidrocarburos puros sobre Sílica Gel. La adsorción de una mezcla de gases resulta en un adsorbato de composición diferente a la del gas. Debido a esto, es posible separar mezclas gaseosas por adsorción selectiva. En la Fig. 3-13 se muestran composiciones de equilibrio de fase gaseosa y adsorbato, para mezclas propano-propileno. Este diagrama de equilibrio



3-12 Isoterma de adsorción de hidrocarburos sobre Sílica Gel (7). (Con permiso de la Amer. Chem. Soc. copyright© 1950.)

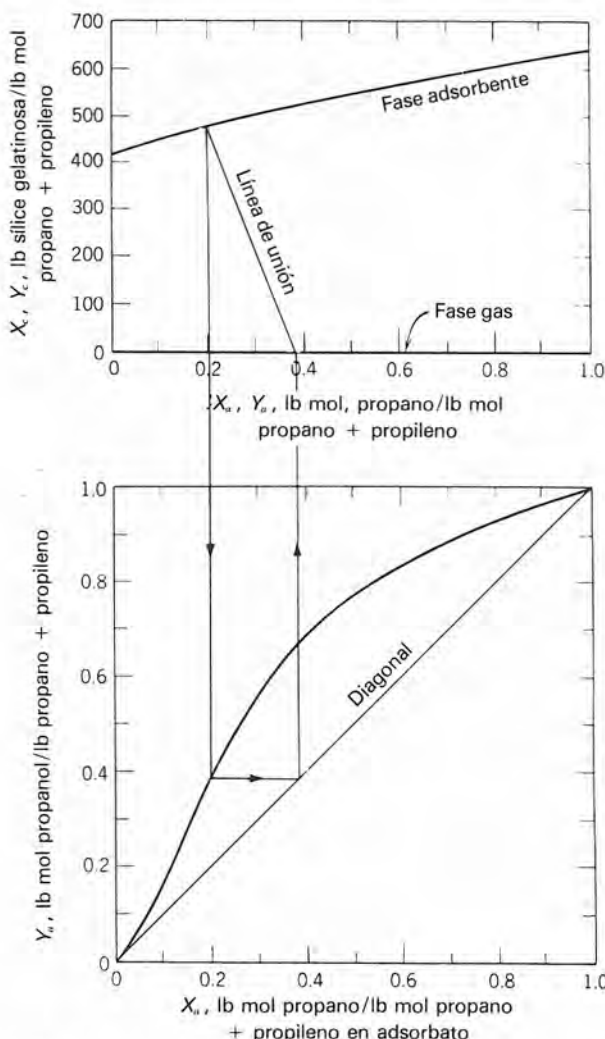


Fig. 3-13 Adsorción simultánea de propano y propileno sobre Sílica Gel, a 25 °C (7). (Con permiso de la Amer. Chem. Soc.; copyright © 1950.)

se asemeja a los que se emplean en la destilación (Fig. 3-4) y en la extracción líquida (Fig. 3-10). Puede hacerse una analogía entre el adsorbente en la adsorción, la entalpía en la destilación y el disolvente en la extracción. Debe notarse que la fase gaseosa (V) se presenta en  $Y_c = 0$  y la fase sólida (L) tiene valores de  $X_c$  mayores de cero, en contraste con un diagrama análogo para la extracción líquida, como el de la Fig. 3-9.

Los datos sobre adsorción física pueden expresarse frecuentemente por medio de una ecuación empírica. Entre las ecuaciones comunes para isoterma de adsorción se pueden mencionar las siguientes:

$$\text{Fruendlich: } X = k_1 p^{1/n} \quad (3-11)$$

$$\text{Langmuir: } X = \frac{k_2 p}{1 + k_3 p} \quad (3-12)$$

=  $k_2 p$  para valores pequeños de  $p$

donde

$$X = \frac{\text{peso del adsorbato}}{\text{unidad de peso de adsorbente}}$$

$p$  = presión parcial del gas que se adsorbe en fase gaseosa.

$n, k_1, k_2, k_3$  = constantes empíricas

La adsorción química o quimisorción, involucra la interacción química entre el fluido que se adsorbe y el adsorbente sólido. En muchos casos, la adsorción es irreversible, por lo que es difícil separar el adsorbato del adsorbente. Por esta razón, la adsorción física es la única que permite una operación continua en etapas.

La adsorción se emplea para procesar líquidos así como gases. Entre los adsorbentes más comunes se encuentra la sílice gelatinosa, el carbón activado, la alúmina, las zeolitas sintéticas y varias arcillas.

Una forma más simple de equilibrio sólido-gas, ocurre en la sublimación de un sólido hacia una fase gaseosa o en la cristalización directa de gas a sólido. Aquí, el concepto de presión de vapor se utiliza exactamente en la misma forma en que se aplicó en las Ecs. 3-4 a 3-7. Por lo general, sólo cristaliza o sublima un componente, por lo que  $x = 1.0$  para la fase condensada.

Otra operación sólido-líquido es el intercambio iónico, aunque se parece más a la adsorción química. La resina sólida de intercambio iónico se fabrica de tal forma que incluya un ion que será reemplazado por un componente iónico particular de la fase fluida. Un ejemplo común de intercambio iónico es el ablandador de agua de "zeolita", en el que los iones sodio de la resina se intercambian con los iones calcio del agua. Las operaciones industriales de intercambio iónico son intermitentes o de contacto continuo, por lo que se considerarán en un capítulo posterior.

## EQUILIBRIOS SOLIDO-LIQUIDO

En la extracción sólido-líquido se utiliza un disolvente líquido para disolver un sólido soluble de un sólido insoluble. Una fracción de la solución resultante se adhiere al residuo insoluble. Una "etapa de equilibrio" puede definirse como la etapa donde el líquido que se adhiere a los sólidos que salen, tiene la misma composición que la fase de extracto líquido que sale. Entonces, es necesario determinar experimentalmente, la masa de líquido adherido por unidad de masa de sólido insolubles. Estos datos pueden graficarse en un diagrama ternario, como se muestra en la Fig. 3-14. Las curvas resultantes se conocen como *líneas de flujo de salida* y no representan en realidad condiciones de equilibrio. Se incluyen las curvas para relaciones constantes de disolvente a inertes y solución a inertes, así como una curva experimental para hígados de hipogloso con éter como disolvente. El flujo de salida puede considerarse como una mezcla de sólido inertes y solución. El vértice que forma un ángulo recto, representa sólidos inertes puros

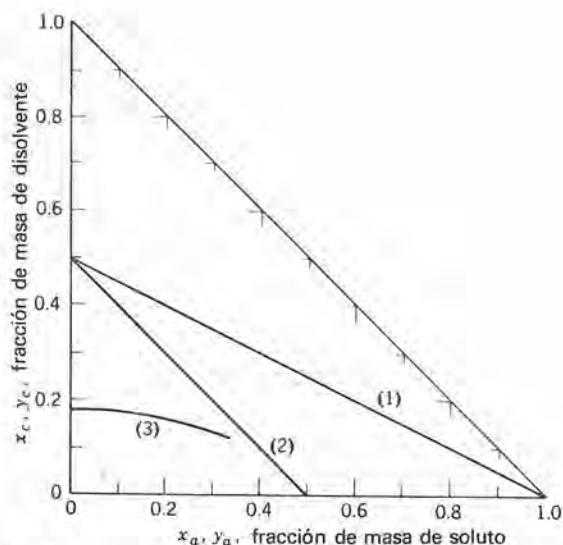


Fig. 3-14 Composiciones de flujo de salida para una extracción sólido-líquido.

Curva 1 = Relación constante de  $\frac{\text{masa del disolvente adherida}}{\text{masa de inertes}} = 1$

Curva 2 = Relación constante de  $\frac{\text{masa de solución adherida}}{\text{masa de inertes}} = 1$

Curva 3 = Curva determinada experimentalmente para hígados de hipogloso y éter (12).

y la hipotenusa del diagrama ternario representa soluciones clarificadas. Cualquier línea que una a un punto sobre la hipotenusa con el ángulo recto, intersecta a la curva de flujo de salida con la composición de flujo de salida en equilibrio con la solución clarificada. Entonces, la porción de la línea que va de la hipotenusa a la curva de flujo de salida, es una línea de unión entre puntos en equilibrio. La curva de flujo de salida determina la cantidad relativa de solución que se adhiere a los sólidos inertes. Los datos de la Fig. 3-13 son representativos de una curva de flujo de salida. Deben usarse datos experimentales siempre que estén disponibles. Cuando los datos son limitados, pueden emplearse curvas como la 1 y la 2 en forma de aproximación.

## REFERENCIAS

- Balzhiser, R. E., M. R. Samuels, and J. D. Eliassen, *Chemical Engineering Thermodynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs (1972).
- Boobar, M. G., et al., *Ind. Eng. Chem.*, 43, p. 2922 (1951).
- Brown, G. G., et al., *Unit Operations*, John Wiley & Sons, New York (1950).
- Codding, J. W., W. O. Haas, and F. K. Hermann, *Ind. Eng. Chem.*, 50, p. 145 (1958).

5. Fordyce, C. R., and D. R. Simonson, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, p. 104 (1949).
6. Hixson, A. W., and J. B. Bocklemann, *Trans. A.I.Ch.E.*, **38**, p. 891 (1942).
7. Lewis, W. K., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, p. 1153 (1950).
8. Othmer, D. F., R. E. White, and E. Trueger, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, p. 1240 (1951).
9. Otsuki, H., and F. C. Williams, *Chem. Eng. Progr. Symposium Ser.*, Vol. 49, No. 6, 55 (1953).
10. Perry, J. H., ed., *Chemical Engineers' Handbook*, 5th ed., McGraw-Hill, New York (1974).
11. Prausnitz, John M., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice Hall, Englewood Cliffs (1969).
12. Ravenscroft, E. A., *Ind. Eng. Chem.*, **28**, p. 851 (1936).
13. Smith, J. M., and H. C. VanNess, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York (1975).
14. Zellner, M. G., L. C. Claitor, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **9**, pp. 549–563 (1970).

## PROBLEMAS

**3.1** Calcular el punto de burbuja y el punto de rocío de la siguiente mezcla a una presión total de 300 kN/m<sup>2</sup>

<i>n</i> -butano	35% en mol
<i>n</i> -pentano	35% en mol
<i>n</i> -hexano	30% en mol

¿Cuál es la composición de las fases líquida y vapor, así como la temperatura, cuando la mitad de los moles totales se encuentran en la fase líquida?

**3-2** Una mezcla en equilibrio de líquido y vapor tiene una composición global de 35% en mol de benceno y 65% en mol de tolueno a 14.7 lb/plg<sup>2</sup> abs y 210 °F.

(a) Utilizando datos de presión de vapor y suponiendo como válida la ley de Raoult, calcular las composiciones de las fracciones de líquido y vapor así como las cantidades de cada una de estas fases. Compare los valores de la composición con los de la Fig. 3-2.

(b) ¿Qué porcentaje del vapor se condensará si la presión total se incrementa a 29.4 lb/plg<sup>2</sup> abs?

**3-3** Determine las composiciones de las fases que se especifican para cada uno de los siguientes equilibrios líquido-vapor:

(a) La fase vapor en equilibrio con un líquido que contiene 21% en mol de O<sub>2</sub> y 79% en mol de N<sub>2</sub>, a presión atmosférica.

(b) La fase líquida en equilibrio con un vapor que contiene 50% en mol de *a* y 50% en mol de *b*, si la volatilidad relativa de *a* con respecto a *b* es 1.9.

(c) Las fases líquida y vapor para una mezcla de acetona y cloroformo a 135 °F y presión atmosférica.

(d) Las fases líquida y vapor para una mezcla de etanol y agua con una composición global de 60% en mol de etanol, a 175 °F y presión atmosférica.

**3-4** Seleccione las dos palabras correctas (una de cada par) y explique su selección.

(a) "Para una mezcla líquida dada, el punto de rocío es (por lo general siempre) **mayor**/menor que el punto de burbuja".

(b) "En una solución ideal, una volatilidad relativa ( $\alpha_{a-b}$ ) mayor que 1.0 significa que el componente puro *a* hierve a una temperatura **mayor**/menor que el componente puro *b*."

(c) "Considerando una mezcla binaria ideal, el componente más volátil hierve a una temperatura **mayor**/menor que el componente menos volátil, cuando ambos se encuentran en estado puro."

**3-5** Un vapor que contiene 35% en mol de propano y 65% en mol de etano se comprime a 0 °C.

(a) ¿Qué presión debe aplicarse para condensar la mitad del vapor (en base molar)?

(b) ¿Cuál es la composición del líquido que se forma en (a) si el líquido y vapor finales están en equilibrio?

(c) ¿A qué presión desaparecería la última burbuja de vapor?

**3-6** Una mezcla líquida con 25% en mol de benceno y 75% en mol de tolueno, se calienta a una presión constante de 1 atm hasta una temperatura final de 217 °F. A esta temperatura y presión, resulta una mezcla de dos fases. ¿Cuál es la composición de cada fase y qué cantidad de material inicial se evapora?

**3-7** Una mezcla líquida que contiene 30% en mol de isopropanol y 70% en mol de cloruro de propileno, se calienta en un recipiente cerrado hasta una temperatura final de 83°C, a presión atmosférica. ¿Cuál es la composición de cada una de las fases a la temperatura final de equilibrio y qué fracción del líquido original se evapora?

**3-8** Calcular la volatilidad relativa de la acetona con respecto al cloroformo a presión atmosférica, para composiciones de la fase líquida desde una fracción mol de acetona igual a 0.1 hasta 0.9, a intervalos en fracción mol de 0.1.

**3-9** Una libra mol de una mezcla con 60% en mol de etanol y 40% en mol de agua se encuentra a 60 °F y 14.7 lb/plg<sup>2</sup> abs.

(a) ¿Cuál es la entalpía y el estado físico?

(b) ¿Cuánto calor debe suministrarse para incrementar la temperatura a 175 °F? ¿Cuál es el estado del sistema?

(c) ¿Qué temperatura y estado físico se alcanzarían si se suministraran 20 000 Btu a la mezcla original?

**3-10** Dos libras mol de un vapor saturado de agua y amoníaco existen a 250 °F y presión atmosférica.

(a) ¿Cuál es la composición del vapor y la composición de la primera gota de líquido que se condensa al enfriarse?

(b) ¿Cuánto calor debe eliminarse para enfriar al sistema hasta 200 °F?

(c) ¿Cuál será la composición de las presentes fases en equilibrio a 200 °F?

(d) ¿A qué temperatura se condensará totalmente el sistema?

**3-11** Calcular las volatilidades relativas del N<sub>2</sub> con respecto al O<sub>2</sub> a una presión de 5 atm y varias composiciones que cubran todo el intervalo de valores.

**3-12** El soluto *a* es igualmente soluble en los disolventes *b* y *c* cuando los disolventes *b* y *c* están en contacto, pero estos disolventes son completamente inmiscibles para todas las concentraciones de *a*.

(a) Construya el diagrama triangular y la curva de equilibrio para este sistema.

(b) ¿Podría recuperarse *a* de una mezcla *a-b*, utilizando al disolvente *c* en un equipo de multietapas? Explique.

**3-13** ¿Cuál de las siguientes mezclas formará dos fases y cuáles serán las composiciones de esas fases?

(a) 25% en masa de ácido acético, 30% en masa de éter isopropílico en agua, a 20 °C y presión atmosférica.

(b) 40% en masa de ácido acético, 40% en masa de éter isopropílico y 20% en masa de agua, a 20 °C y presión atmosférica.

(c) 30% en masa de ácido acético, 5% en masa de agua en éter isopropílico, a 20 °C y presión atmosférica.

(d) 60% en masa de estireno, 20% en masa de dietilenglicol y 20% en masa de etilbenceno, a 25 °C y presión atmosférica.

(e) 10% en masa de estireno, 70% en masa de dietilenglicol y 20% en masa de etilbenceno a 25 °C y presión atmosférica.

(f) 70% en masa de estireno, 10% en masa de dietilenglicol y 20% en masa de etilbenceno a 25 °C y presión atmosférica.

(g) 30% en masa de ácido oleico, 60% en masa de propano y 10% en masa de aceite de semilla de algodón a 85 °C y 3420 kN/m<sup>2</sup> de presión.

(h) La misma composición que en (g) pero a 98.5 °C y 4310 kN/m<sup>2</sup>.

(i) 0.25 g mol de UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en un litro de agua conteniendo 3 g mol de HNO<sub>3</sub> y un litro con 30% en volumen de fosfato de tributilo en queroseno.

**3-14** Determine la composición de las fases que se especifican para cada uno de los siguientes equilibrios de fases:

(a) La fase de disolvente orgánico en equilibrio con una solución acuosa de nitrato de uranilo con una concentración de 0.3 g ml de UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> por litro de agua a 25 °C. La solución acuosa contiene HNO<sub>3</sub> a una concentración de 1.0 g mol/l de agua.

(b) La fase rica en éter isopropílico, en equilibrio con la fase rica en agua conteniendo 40% en masa de ácido acético a 20 °C.

(c) La fase de extracto en equilibrio con un refinado que contiene 0.6 de fracción de masa de estireno/masa de estireno más etilbenceno, en base libre de glicol a 25 °C.

(d) La concentración de la fase adsorbida en equilibrio con una fase gaseosa que contiene 50% en mol de propano y 50% en mol de propileno. El adsorbente es de sílice gelatinosa a 25 °C.

(e) Un lodo de flujo de salida en equilibrio con una solución que contiene 30% en masa de soluto y 70% en masa de disolvente. El lodo contiene 1.5 lb de solución por libra de material insoluble.

**3-15** ¿Qué cantidad de entalpía debe eliminarse para enfriar una mezcla compuesta por un 60% de O<sub>2</sub> y un 40% de N<sub>2</sub> (base molar) en forma de vapor en su punto de rocío a 5 atm de presión, hasta una temperatura tal que no esté presente vapor al disminuir la presión hasta 1 atm?

**3-16** Construir un diagrama temperatura-composición similar al de la Fig. 3-2, para el sistema benceno-*o*-xileno, a 100 kN/m<sup>2</sup> de presión.

**3-17** Convertir las siguientes composiciones a una base libre de disolvente y trazar un diagrama mostrando dónde se grafica cada composición en la Fig. 3-10:

$$(a) x_a = 0.2, \quad x_b = 0.7, \quad x_c = 0.1$$

$$(b) x_a = 0.2, \quad x_b = 0.8, \quad x_c = 0.0$$

$$(c) x_a = 0, \quad x_b = 0, \quad x_c = 1.0$$

**3-18** 400 lb de sílice gelatinosa se mezclan con 2 lb mol de un gas constituido por un 50% de propano y un 50% de propileno, a 25 °C.

(a) Determinar la composición de la fase gaseosa resultante.

(b) Determinar la fracción mol de propano en el gas que se adsorbe sobre la sílice gelatinosa.

(c) ¿Cuánto gas se adsorbe?

**3-19** Convertir el diagrama éter isopropílico-ácido acético-agua de la Fig. 3-8, a una base libre de disolvente.

**3-20** Grafique las siguientes curvas de flujo de salida, calculando cuatro puntos en cada línea:

(a) Relación de masa constante entre el solvente que se adhiere y los inertes igual a 0.75.

(b) Relación constante de masa de la solución que se adhiere a masa de inertes igual a 0.75.