

DIAGRAMAS DE FASES

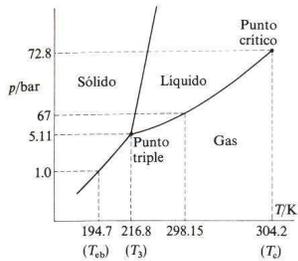
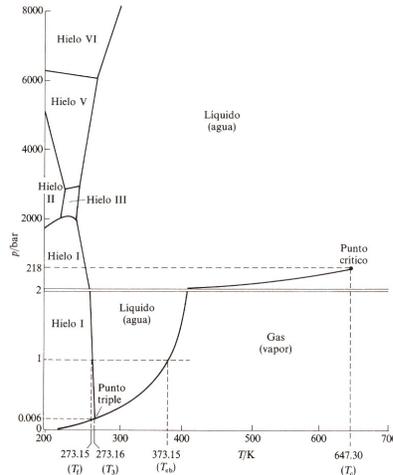
Los diagramas de fases son herramientas indispensables para la comprensión de los procesos de separación por equilibrio. En ellos se representan las diferentes regiones de T, P y/o composición para las fases más estables de un componente puro o una mezcla.

SUSTANCIAS PURAS

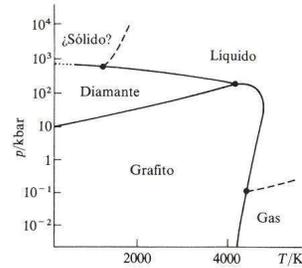
A continuación se presenta el diagrama de fases para el agua:

Puede observarse que a altas presiones el hielo modifica su distribución molecular como sólido, dando origen a diferentes fases, con diferentes densidades. También se da origen a múltiples puntos triples.

Para otras sustancias como el CO₂ y el carbono se puede observar comportamientos particulares. En el caso del CO₂, por ejemplo, se tiene que su temperatura crítica es cercana a la ambiental, y su presión crítica es relativamente fácil de alcanzar. Esto hace que los procesos de fluidos supercríticos empleen principalmente CO₂. Del mismo modo se entiende porqué es posible utilizarlo en bebidas gaseosas y como hielo seco.



El diagrama experimental para el dióxido de carbono. Obsérvese que, debido a la ubicación del punto triple a presiones muy superiores a la atmosférica, el dióxido de carbono líquido no existe en condiciones normales (debe aplicarse una presión de al menos 5.1 bar).



El diagrama de fases para el carbono. Obsérvese que el eje de presión es logarítmico y está en kilobars (1 kbar = 10³ bar, aproximadamente 1000 atm). Existe una gran imprecisión respecto a la forma exacta de este diagrama de fases debido a la dificultad de obtención de los datos.

Mezclas:

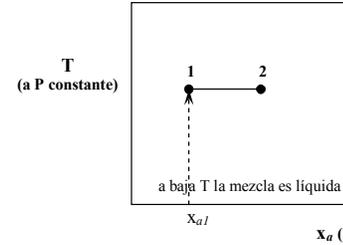
Por simplicidad en la representación se consideran inicialmente mezclas binarias. Las posibilidades en los equilibrios corresponden a las condiciones intermedias entre los estados sólido, líquido y vapor.

La representación gráfica se dificulta debido a que sería importante mostrar el comportamiento de la mezcla con la temperatura y la presión en todo el rango de composiciones. Esto no resulta práctico aún para una mezcla binaria, siendo necesario elegir entre T o P para hacer los diagramas.

Equilibrio líquido-vapor.

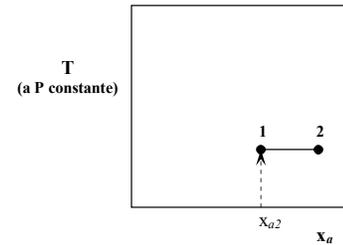
Una mezcla líquida estable (y por ende fase única), indica que tanto la temperatura (baja) como la presión (alta) hacen que todos sus componentes estén condensados. Si a esta mezcla se le aumenta la temperatura, y/o se le disminuye la presión, llegará el momento en que deja de ser líquida para convertirse en vapor.

En dicha mezcla (binaria), uno de los componentes puede ser más volátil que el otro, y se evapora con mayor facilidad haciendo que el vapor generado no tenga la misma composición del líquido original, sino que sea más rico en el componente más volátil. La representación gráfica de la composición del componente más volátil (llamado *a*) con la temperatura a presión constante, es:



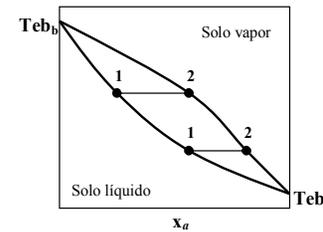
Punto 1. Representa la composición del líquido. A medida que se calienta, la mezcla permanece líquida hasta que la energía es suficiente para que se forme vapor.
Punto 2. Representa la composición del vapor generado. Es más concentrado en el componente *a* que el líquido, por lo que debe estar a la derecha del punto 1.

Si se utiliza otra mezcla líquida, esta vez más concentrada en *a* que la anterior, lo que se observa es que la temperatura a la que se forma el vapor es inferior, ya que al contener más de *a*, requiere menos energía para vaporizarse, la representación será:



Punto 1. Composición del líquido, más rico en *a* que el anterior, y por ende forma vapor a menor T.
Punto 2. Composición del vapor, sigue estando a la derecha del punto 1 (y un poco más cerca).
Nótese que 1 y 2 están a la misma P y T, por lo tanto están en equilibrio, sin embargo sus composiciones son diferentes.

Si se sigue aumentando la concentración de *a*, el punto 2 se acercará cada vez más al 1, y se unirán cuando se tenga el componente *a* puro, donde la temperatura será la de ebullición. Se pueden unir los puntos 1 y los puntos 2 y llevar hasta los extremos de composición, donde las intersecciones serán las temperaturas de ebullición de los componentes puros a la presión de trabajo:



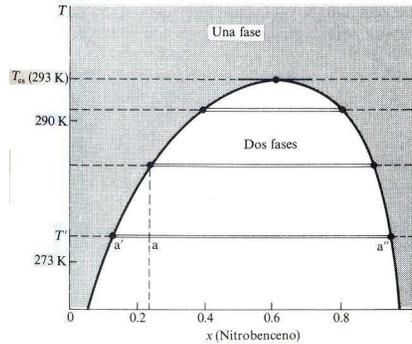
La línea inferior representa la frontera de temperatura máxima por debajo de la cual se tiene una fase líquida estable. También es conocida como la línea de puntos de burbuja. La línea superior indica las temperaturas mínimas a las cuales la mezcla se mantiene como vapor.

En la región intermedia el líquido y el vapor son igualmente estables, por lo cual establecen el equilibrio, conocido en este

caso como el equilibrio líquido-vapor (ELV).

Equilibrio líquido - líquido

Muchos líquidos presentan el fenómeno de miscibilidad parcial. Este es producido por repulsión entre las moléculas de los componentes de la mezcla. Un ejemplo, presentado en el diagrama, corresponde al sistema hexano - nitrobenzeno.



Lo que se muestra en el diagrama es que a temperaturas superiores a 293 K, no se presenta el fenómeno de miscibilidad parcial. Por debajo de los 293 K es posible tener dos fases líquidas en equilibrio, dependiendo de la composición. Por ejemplo, a 290.8 K (línea punteada) se tiene una sola fase líquida siempre y cuando la fracción molar del nitrobenzeno esté por debajo de 0.4 ó por encima de 0.8. No es posible tener una solución de $x_{\text{Nitrobenz}} = 0.6$. Si se mezclan 6 moles de nitrobenzeno con 4 moles de hexano, se forman dos fases, una con composición 0.4 y la otra 0.8. Nótese que mediante un balance de masa pueden calcularse las moles totales en cada fase.

Equilibrio sólido-líquido

Al disminuir suficientemente la temperatura, los líquidos llegan a solidificarse, y viceversa, los sólidos se funden al aumentar suficientemente la temperatura. En mezclas, la temperatura para el cambio de estado depende de la composición. Un ejemplo se presenta en la figura para una mezcla de los componentes A y B.

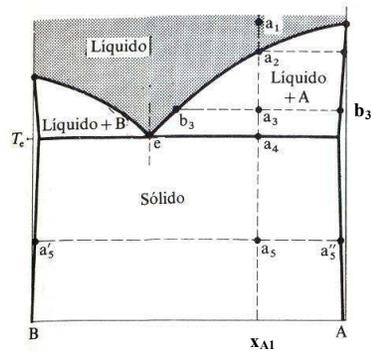


Diagrama de fases temperatura-composición para dos sólidos prácticamente inmiscibles y sus líquidos completamente miscibles. La isopleta que pasa por e corresponde a la composición eutética, que es la mezcla con menor punto de fusión.

una sustancia pura, con la diferencia de que al solidificarse los componentes se separan, formando dos fases sólidas con composiciones de A y B prácticamente puros.

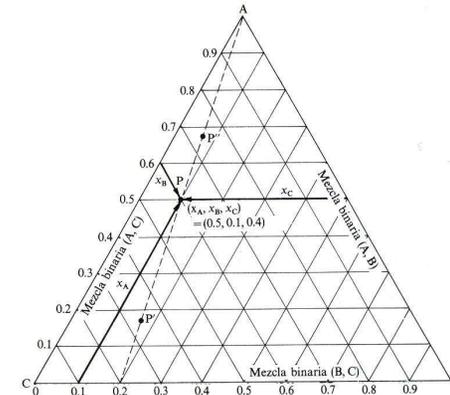
En este se observa que una mezcla de composición x_{A1} suficientemente caliente para estar como líquido, representada en el diagrama en el punto a_1 , al enfriarse llegará al punto a_2 , en el cual se forman los primeros cristales de sólido los cuales son principalmente de A con pequeñas cantidades de B. En este punto, casi toda la mezcla será líquida, con muy pocos cristales. Esta región triangular corresponde al equilibrio sólido-líquido, en ella coexisten las dos fases. La composición del líquido se lee en la línea superior que delimita la región gris y la del sólido en la línea inclinada.

Si se sigue enfriando, la composición global sigue siendo x_{A1} , en el punto a_3 , pero las moles totales de A y B se distribuyen en una fase líquida de composición b_3 y una fase sólida de composición b_4 . Más abajo, en a_4 , el líquido tiene la composición del punto e. Este punto es especial porque en esa composición de líquido la cristalización se produce a temperatura constante, como la de

Sistemas ternarios:

Para representar sistemas de tres componentes se emplean los diagramas triangulares, en los cuales se toma provecho de que al especificar la composición de dos componentes, la del tercero queda fija. Los diagramas triangulares pueden elaborarse empleando composiciones en términos de fracciones molares, fracciones en peso, volumétricas, etc.

El manejo del diagrama triangular se presenta en la figura, cada vértice representa un componente puro, y el lado opuesto representa la mezcla binaria de los otros dos componentes. De esta forma, si se observa el punto P, puede verse que está alejado del vértice B, indicando que en esta mezcla este componente está en poca proporción ($x_B=0.1$ en este caso). Para leer la composición de los otros componentes, se observa el lado AC del triángulo, notando que la escala indica la composición de A, y que las líneas horizontales corresponden a las líneas de composición de A constante, y se encuentra que el punto P está en la línea de $x_A=0.5$. Por diferencia, se obtiene $x_C=0.4$.



Las coordenadas triangulares utilizadas en el análisis de sistemas de tres componentes. Los lados corresponden a sistemas binarios. Todos los puntos a lo largo de la línea de puntos corresponden a fracciones molares de C y B que están en la misma proporción.

Equilibrio líquido - líquido en sistemas ternarios.

Los diagramas ternarios se emplean para representar el equilibrio líquido - líquido, indicando la región de composición que presenta el fenómeno y la composición de las fases formadas. A continuación se presenta un ejemplo:

