3 EQUILIBRIO DE FASES.

Al analizar equipos de separación frecuentemente nos encontramos con la suposición del equilibrio de fases expresado en términos de la energía libre de Gibbs, potenciales químicos, fugacidades o actividades. Para cada fase en un sistema multifase, multicomponente, la energía libre de Gibbs total esta dada por:

$$G = G(T, P, n_i) \qquad i=1,2...C$$

donde n_i = moles de la especie *i*. En el equilibrio, la *G* total para todas las fases es mínima, y los métodos para determinar este mínimo son conocidos, como *técnicas de minimización de la energía libre*. La energía libre de Gibbs también es el punto inicial para la derivación de ecuaciones para expresar el equilibrio de fases. De la termodinámica clásica, la diferencial total de *G* esta dada por:

$$dG = -SdT + vdP + \sum_{i=1}^{C} \mu_i dn_i$$

ecuación 3. 1

donde μ_i es el potencial químico o energía Libre de Gibbs molar parcial de la especie *i*. Cuando la ecuación 3. 1 es aplicada a un sistema cerrado, consistiendo de dos o más fases en equilibrio a una presión y temperatura uniforme, en donde cada fase es un sistema abierto capaz de transferir masa con otra fase, entonces

$$dG_{sistema} = \sum_{p=1}^{F} \left[\sum_{i=1}^{C} \mu_i^{(p)} dn_i^{(p)} \right]_{P,T}$$

ecuación 3. 2

donde el superíndice (*p*) se refiere a cada una de las *F* fases en equilibrio. La conservación de los moles de cada especie requiere que

$$dn_i^{(1)} = -\sum_{p=2}^{F} dn_i^{(p)}$$

ecuación 3. 3

que al ser sustituida en la ecuación 3. 2, da

$$\sum_{p=2}^{F}\left[\sum_{i=1}^{C}(\mu_i^{(p)} - \mu_i^{(1)})dn_i^{(p)}\right]_{P,T} = 0$$

ecuación 3. 4

Con $dn_i^{(1)}$ eliminada en la ecuación 3. 4, cada término $dn_i^{(p)}$ puede ser variado independientemente de cualquier otro término $dn_i^{(p)}$. Pero esto requiere que cada coeficiente de $dn_i^{(p)}$ en ecuación 3. 4 sea cero.

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \Lambda = \mu_i^{(F)}$$

ecuación 3. 5

Por lo tanto el potencial químico de una especie en particular en un sistema multicomponente es idéntico en todas las fases en el equilibrio físico.

3.1 Coeficientes de Fugacidad y de Actividad.

El potencial químico no puede ser expresado como una cantidad absoluta, y los valores numéricos del potencial químico son difíciles de relacionar con cantidades físicas más comprensibles. Más aún el potencial químico se acerca a un valor infinito negativo cuando la presión se acerca a cero. Por ésta razón, el potencial químico no es de gran ayuda en los cálculos de equilibrio de fases. En lugar de ello, la fugacidad, inventada por G. N. Lewis en 1901, es empleada como sustituta.

La fugacidad parcial de la especie *i* ($\bar{f}_i$) en una mezcla es como una pseudo-presión, definida en términos del potencial químico por

$$\bar{f}_i = \text{Constante} * \exp\left(\frac{\mu_i}{RT}\right)$$

ecuación 3. 6

Donde *la* constante es dependiente de la temperatura e independientemente de su valor, es demostrado por Prauznitz, Lichtenhaler y Azevedo[2] que ecuación 3. 5 puede ser sustituida con

$$\bar{f}_i^{(1)} = \bar{f}_i^{(2)} = \bar{f}_i^{(3)} = \Lambda = \bar{f}_i^{(F)}$$

ecuación 3. 7

Entonces, en el equilibrio, una especie dada tiene la misma fugacidad parcial en cada fase existente. Esta ecuación, junto con las igualdades de temperatura y presión,

$$T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(3)} = \Lambda = T^{(F)}$$

ecuación 3. 8

y

$$P^{(1)} = P^{(2)} = P^{(3)} = \Lambda = P^{(F)}$$

ecuación 3. 9

constituyen las condiciones necesarias para el equilibrio de fases. Para un compuesto puro, la fugacidad parcial $\bar{f}i$ se convierte en la fugacidad del componente puro f_i. Para un gas ideal puro, la fugacidad es igual a la presión, y para una mezcla ideal de gases, la fugacidad parcial es igual a su presión

---

[2] Prausnitz, J. M., R. N. Lichtenhaler, y E. G. Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, pp 18-20 (1986)

parcial, $p_i = y_i$ P. Debido a la relación tan estrecha entre la fugacidad y la presión, es conveniente definir su razón para una sustancia pura como

$$\phi_i = \frac{f_i}{P}$$

ecuación 3. 10

donde ϕ_i es el coeficiente de fugacidad de la especie pura, y que tiene un valor de 1.0 para un gas ideal.

Para una mezcla, los coeficientes de fugacidad parciales están definidos por

$$\bar{\phi}_{iV} \equiv \frac{f_{iV}}{y_i P}$$

ecuación 3. 11

y

$$\bar{\phi}_{iL} \equiv \frac{f_{iL}}{x_i P}$$

ecuación 3. 12

de tal modo que cuando se aproxima al comportamiento de gas ideal, $\bar{\phi}_{iV} \to 1.0$ y $\bar{\phi}_{iL} = P_i^s / P$, donde P_i^s es igual a la presión de saturación de vapor.

A una temperatura dada, la razón de fugacidad parcial de un compuesto y su fugacidad definida en un estado estándar es denominada *actividad*. Si el estado estándar es seleccionado como uno en el que las especies puras tienen la misma presión y fase que la mezcla, entonces :

$$a_i \equiv \frac{\bar{f}i}{f_i^o}$$

ecuación 3. 13

Dado que en el equilibrio, el valor de $f_i°$ es la misma para cada fase, la sustitución de la ecuación 3. 13 en la ecuación 3. 7 nos da otra alternativa a la condición de equilibrio:

$$a_i^{(1)} = a_i^{(2)} = a_i^{(3)} = \Lambda = a_i^{(F)}$$

ecuación 3. 14

Para una solución ideal, $a_{iV} = y_i$ y $a_{iL} = x_i$.

Para representar la diferencia de las actividades de las fracciones molares cuando las soluciones son no-ideales, los *coeficientes de actividad* basados en concentraciones en fracciones molares se definen como:

$$\gamma_{iV} = \frac{a_{iV}}{y_i}$$

ecuación 3. 15

$$\gamma_{iL} = \frac{a_{iL}}{x_i}$$

ecuación 3. 16

Para soluciones ideales γ_{iV} = 1.0 y γ_{iL} = 1.0

Para una referencia conveniente, estas cantidades termodinámicas que son muy útiles se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 3. 1 Cantidades Termodinámicas para el Equilibrio de Fases

Cantidad Termodinámica	Definición	Significado Físico	Valor Limitante para Gas Ideal y Soluciones Ideales
Potencial Químico	$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{P,T,N_j}$	Energía Libre de Gibbs Molar Parcial, $\bar{g}_i$	$\mu_i = \bar{g}_i$
Fugacidad Parcial	$\bar{f}_i = \text{Constante} * \exp\left(\frac{\mu_i}{RT}\right)$	Presión Termodinámica	$\bar{f}_{iV} = y_i P$ $\bar{f}_{iL} = x_i P_i^s$
Coeficiente de Fugacidad de las especies puras	$\phi_i = \frac{f_i}{P}$	Desviación de la fugacidad debida a la Presión	$\phi_{iV} = 1.0$ $\phi_{iL} = \frac{P_i^s}{P}$
Coeficiente de Fugacidad Parcial de especies en una mezcla	$\bar{\phi}_{iV} \equiv \frac{f_{iV}}{y_i P}$ $\bar{\phi}_{iL} \equiv \frac{f_{iL}}{x_i P}$	Desviación de la fugacidad debida a la Presión y a la Composición	$\bar{\phi}_{iV} = 1.0$ $\bar{\phi}_{iL} = \frac{P_i^s}{P}$
Actividad	$a_i \equiv \frac{\bar{fi}}{f_i^o}$	Presión Termodinámica Relativa	$a_{iV} = y_i$ $a_{iL} = x_i$
Coeficiente de Actividad	$\gamma_{iV} = \frac{a_{iV}}{y_i}$ $\gamma_{iL} = \frac{a_{iL}}{x_i}$	Desviación de la Fugacidad debida a la composición	$\gamma_{iV} = 1.0$ $\gamma_{iL} = 1.0$

3.2 Constantes de equilibro de Fase (Valores K).

Una razón de equilibrio es la razón de las fracciones molares de una especie presente en dos fases en el equilibrio. Para el caso de vapor-líquido, la constante es conocida como *valor K* o razón de equilibrio vapor-líquido:

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

ecuación 3. 17

Las razones de equilibrio pueden ser expresadas por las cantidades en la tabla 3.1 con una variedad de formulaciones rigurosas. Sin embargo, las únicas de interés práctico son desarrolladas como sigue.

Para equilibrio líquido vapor, se convierte en

$$\bar{f}_{iV} = \bar{f}_{iL}$$

Para formar una razón de equilibrio, estas fugacidades parciales son comúnmente remplazadas por expresiones que involucran fracciones molares derivadas de las definiciones de la tabla 3.1:

$$\bar{f}_{iL} = \gamma_{iL} x_i f_i^{o}{}_L$$

ecuación 3. 18

$$\bar{f}_{iL} = \bar{\phi}_{iL} x_i P$$

ecuación 3. 19

$$\bar{f}_{iV} = \bar{\phi}_{iV} y_i P$$

ecuación 3. 20

si la ecuación 3. 19 y la ecuación 3. 20 son utilizadas con la ecuación 3. 17, nos encontramos con una forma del valor de K llamada *forma de ecuación de estado*.

$$Ki = \frac{\bar{\phi}_{iL}}{\bar{\phi}_{iV}}$$

ecuación 3. 21

Esta expresión ha recibido una atención considerable, con aplicaciones de importancia tales como la modificación de Starling a la ecuación de estado de Benedict, Webb, and Rubin (B-W-R-S), la modificación de Soave a la ecuación de estado de Redlich-Kwong (S-R-K), la ecuación de estado de Peng-Robinson (P-R) y la modificación de Plöcker et al. a la ecuación de estado de Lee Kesler (L-K-P).

Si la ecuación 3. 18 y la ecuación 3. 20 son utilizadas, una forma del valor de K llamada *forma de coeficiente de actividad*:

$$Ki = \frac{\gamma_{iL} f_{iL}^{o}}{\bar{\phi}_{iV} P} = \frac{\gamma_{iL} \phi_{iL}}{\bar{\phi}_{iV}}$$

ecuación 3. 22

Desde 1960 la ecuación 3. 22 ha recibido atención considerable en la aplicación a sistemas industriales importantes.

La Tabla 3. 2 resume algunas formulaciones útiles para la estimación de los valores de K para equilibrio Líquido-Vapor. Se incluyen los dos métodos rigurosos dados por la ecuación 3. 1 y la ecuación 3. 22, de las cuales se derivan las otras formulaciones. El llamado valor de K de Ley de Raoult o Valor de K ideal se obtiene de la ecuación ecuación 3. 22 al sustituir de la tabla 3.1, para un gas ideal y soluciones ideales de gas y líquido, γ_{iL} = 1.0, $\phi_{iL} = P_i^s / P$ y $\bar{\phi}_{iV}$ = 1.0.

La ley de Raoult modificada relaja estas suposiciones de una solución líquida ideal al incluir el coeficiente de actividad de la fase líquida. La forma de corrección de Poynting para presiones moderadas es obtenida al aproximar el coeficiente de fugacidad de líquido del compuesto puro en ecuación 3. 22 por la expresión:

$$\phi_{iL} = \phi_{iV}^s \frac{P_i^s}{P} \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^s}^{P} v_{iL} dP \right)$$

ecuación 3. 23

donde el término exponencial es el factor o corrección de Poynting. Si el volumen molar de líquido es razonablemente constante en un rango de presiones, la integral en la ecuación 3. 23 se convierte en $v_{iL}(P - P_i^s)$. Para especies gaseosas ligeras, cuya temperatura crítica es menor a la temperatura del sistema, la forma de ley de Henry par el valor de K es conveniente suponiendo que se cuenta con el valor de H_i, la cual es el valor empírico del coeficiente de la Ley de Henry. Esta constante para una especie en particular (*i*), depende en la composición de la fase líquida, la temperatura y la presión. En la Tabla 3. 2 se incluyen recomendaciones para la aplicación de cada expresión del valor de K de líquido-vapor.

Independientemente de la formulación termodinámica que se utilice para estimar el valor de K, la exactitud depende de las correlaciones particulares

utilizadas para el cálculo de las propiedades termodinámicas requeridas (p. e. presión de vapor, coeficiente de actividad y coeficientes de fugacidad). En aplicaciones prácticas, la elección de la formulación del valor de K dependerá de las consideraciones de exactitud, complejidad, conveniencia y experiencia.

Tabla 3. 2 Expresiones útiles para estimar valores de K para equilibrio Líquido Vapor ($K_i = y_i / x_i$)

	Ecuación	Aplicación Recomendada
Formas Rigurosas:		
(1) Ecuación de Estado	$Ki = \frac{\bar{\phi}_{iL}}{\bar{\phi}_{iV}}$	Hidrocarburos y mezclas de gases ligeros desde temperaturas criogénicas hasta la región crítica.
(2) Coeficiente de Actividad	$Ki = \frac{\gamma_{iL} f^{o}_{iL}}{\bar{\phi}_{iV} P} = \frac{\gamma_{iL} \phi_{iL}}{\bar{\phi}_{iV}}$	Todas las mezclas desde la temperatura ambiente hasta cerca de la temperatura crítica
Formas Aproximadas		
(3) Ley de Raoult (Ideal)	$K_i = \frac{P^s_i}{P}$	Soluciones ideales a una presión cercana a la atmosférica
(4) Ley de Raoult modificada	$K_i = \frac{\gamma_{iL} P^s_i}{P}$	Soluciones líquidas no ideales a una presión cercana a la atmosférica
(5) Corrección de Poynting	$K_i = \gamma_{iL} \phi^s_{iV} \frac{P^s_i}{P} \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P^s_i}^{P} v_{iL} dP \right)$	Soluciones líquidas no ideales a presiones moderadas y por debajo de la temperatura crítica
(6) Ley de Henry	$K_i = \frac{H_i}{P}$	Presiones bajas y moderadas para especies a la temperatura supercrítica.