



INGENIERÍA
UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
MÉRIDA VENEZUELA

SISTEMAS TERNARIOS

Capítulo V Equilibrio Líquido-Líquido (Parte I)

Curso: Físicoquímica para Ingenieros

Prof. Silvia Margarita Calderón, PhD

Departamento de Química Industrial y Aplicada

OBSERVACIÓN IMPORTANTE

- ▶ Este material está diseñado para servir de apoyo visual durante el dictado de clases presenciales.
- ▶ Se recomienda al estudiante tomar apuntes durante las clases con aquellos aspectos que le resulten de interés
- ▶ Se recomienda al estudiante complementar la información dada durante las clases, con la lectura de los tópicos correspondientes en los libros texto (recomendados en la diapositiva final) y con la realización de los ejercicios resueltos y propuestos indicados en esta presentación, y/o en los libros texto recomendados.

Contenido

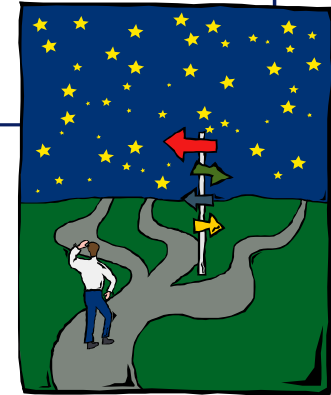
➤ CAPÍTULO 5. TERNARIOS

- Representación de tres componentes en diagramas triangulares; teoremas.
- Tres líquidos con una laguna de miscibilidad, líneas de reparto y punto crítico.
- Teorema de Kovalanov.
- Sistemas de dos sales en agua: simples, con formación de compuestos anhídridos e hidratados.
- Procesos de cristalización isotérmica y por enfriamiento.
- Separación de fases por agregado de una sal (salting-out).

Objetivos

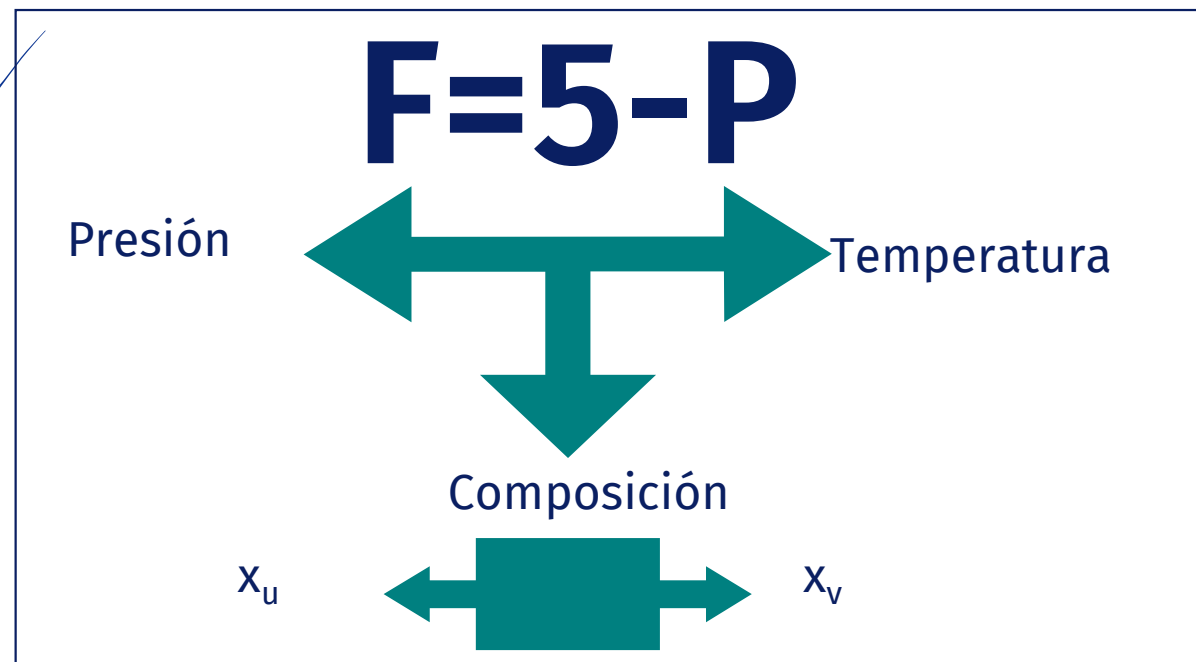
- Conocer los fundamentos de la representación gráfica de sistemas ternarios
- Comprender con aplicación al estudio de sistemas ternarios en equilibrio líquido-líquido:
 - El concepto de fase y la Regla de las Fases de Gibbs
 - La miscibilidad parcial y la inmiscibilidad
 - El concepto de coeficiente de distribución entre fases
 - El concepto de Factor de Separación en procesos de extracción líquido-líquido
- La ley de distribución de un soluto entre fases líquidas

¿Cuáles son los grados de Libertad de un Sistema Ternario (u,v,w)?

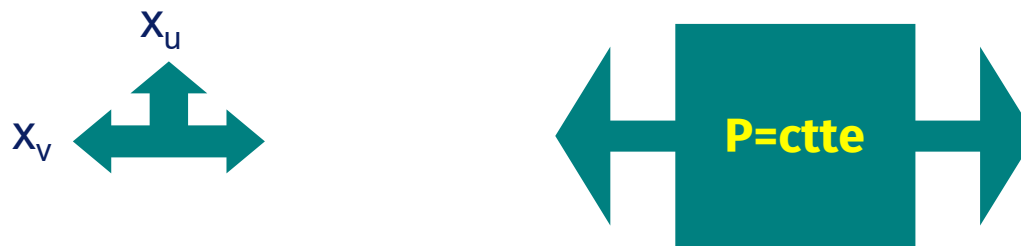


$$F = C - P + 2$$

C: Componentes C=3



Las propiedades de sustancias en estado Sólido o Líquido
No varían con cambios moderados de Presión

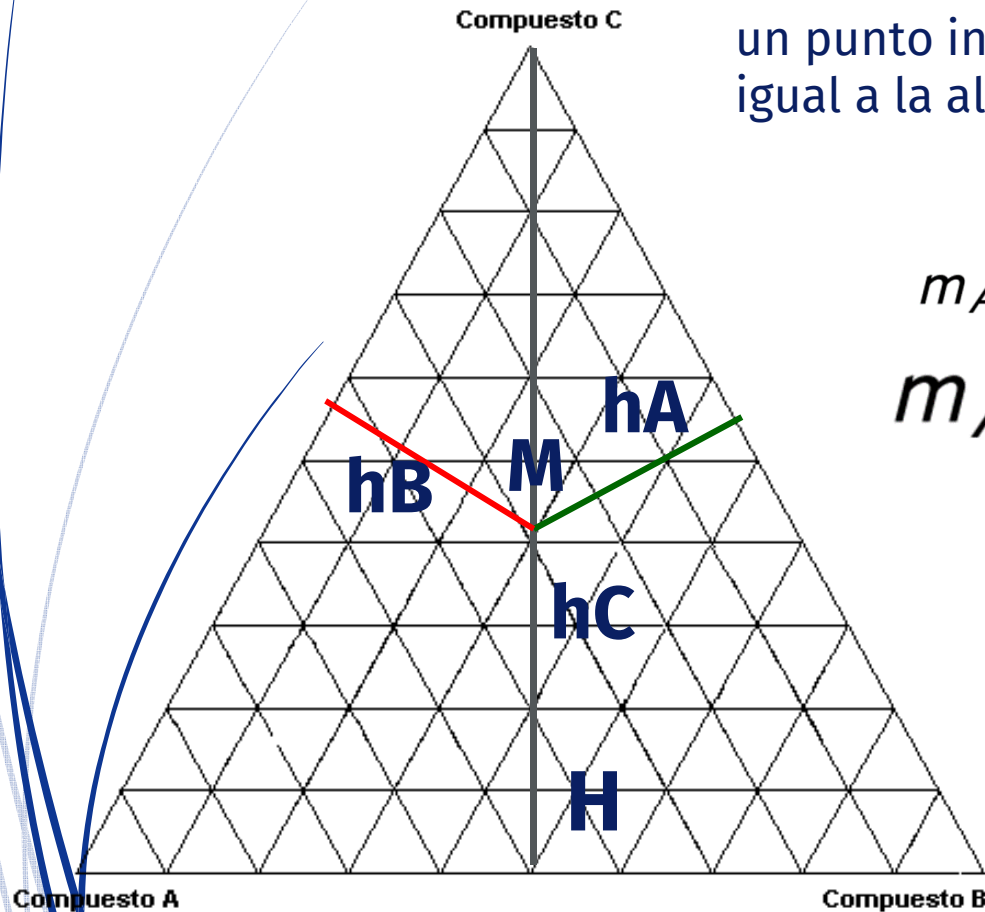


Diagramas de Fase 3D: Temperatura, x_u , x_v
Diagramas de Fase 2D: x_u vs. x_v a Temperatura Constante

Influencia de la Fase vapor Despreciable
SISTEMAS CONDENSADOS

Características Básicas de las coordenadas triangulares equiláteras

La suma de la perpendiculares trazadas por un punto interior cualquiera del triángulo es igual a la altura total del triángulo



$$h_A + h_B + h_C = H$$

$$m_A \propto h_A \quad m_B \propto h_B \quad m_C \propto h_C$$

$$m_A + m_B + m_C = M$$

$$\frac{m_A}{M} + \frac{m_B}{M} + \frac{m_C}{M} = 1$$

$$x_A + x_B + x_C = 1$$

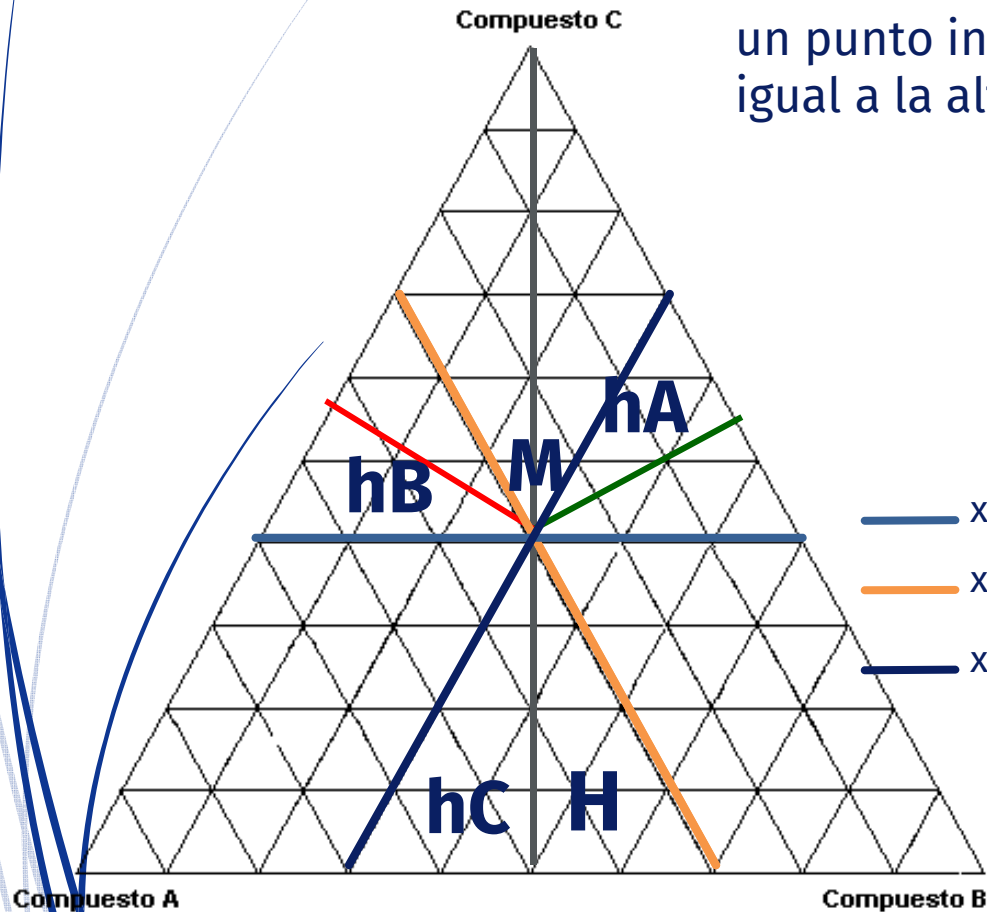
$$\frac{h_A}{H} + \frac{h_B}{H} + \frac{h_C}{H} = 1$$

La composición de M puede representarse a través de la relación de alturas

Características Básicas de las coordenadas triangulares equiláteras

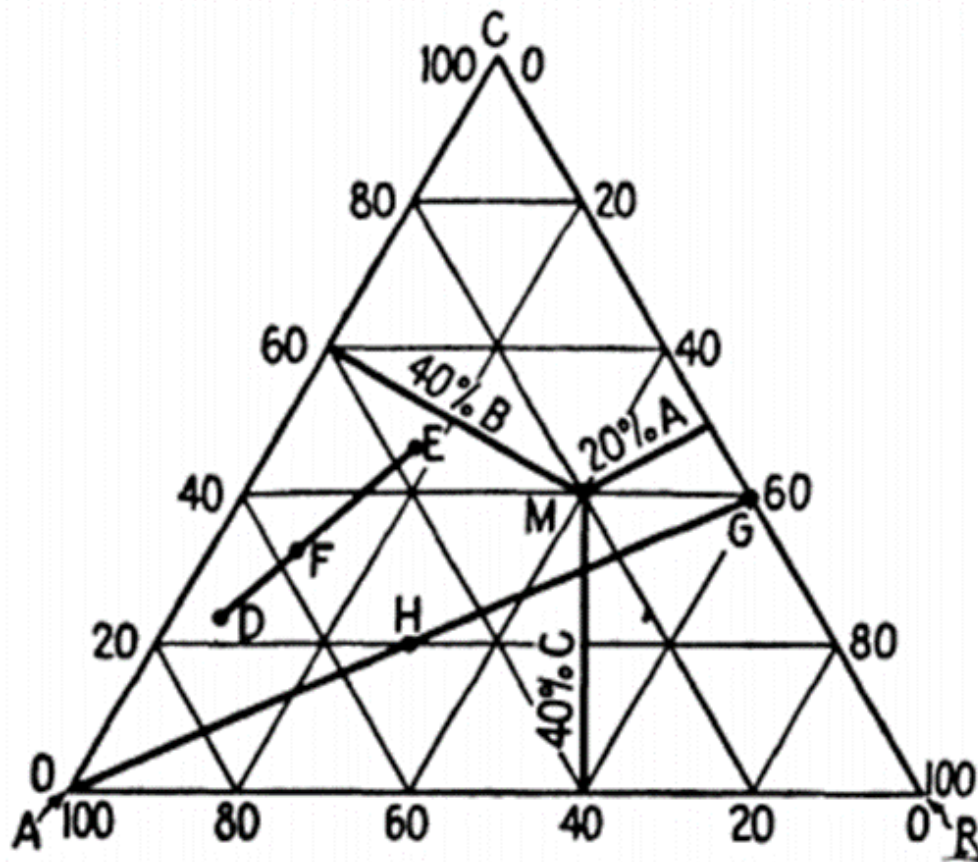
La suma de la perpendiculares trazadas por un punto interior cualquiera del triángulo es igual a la altura total del triángulo

$$x_A + x_B + x_C = 1$$
$$\frac{h_A}{H} + \frac{h_B}{H} + \frac{h_C}{H} = 1$$



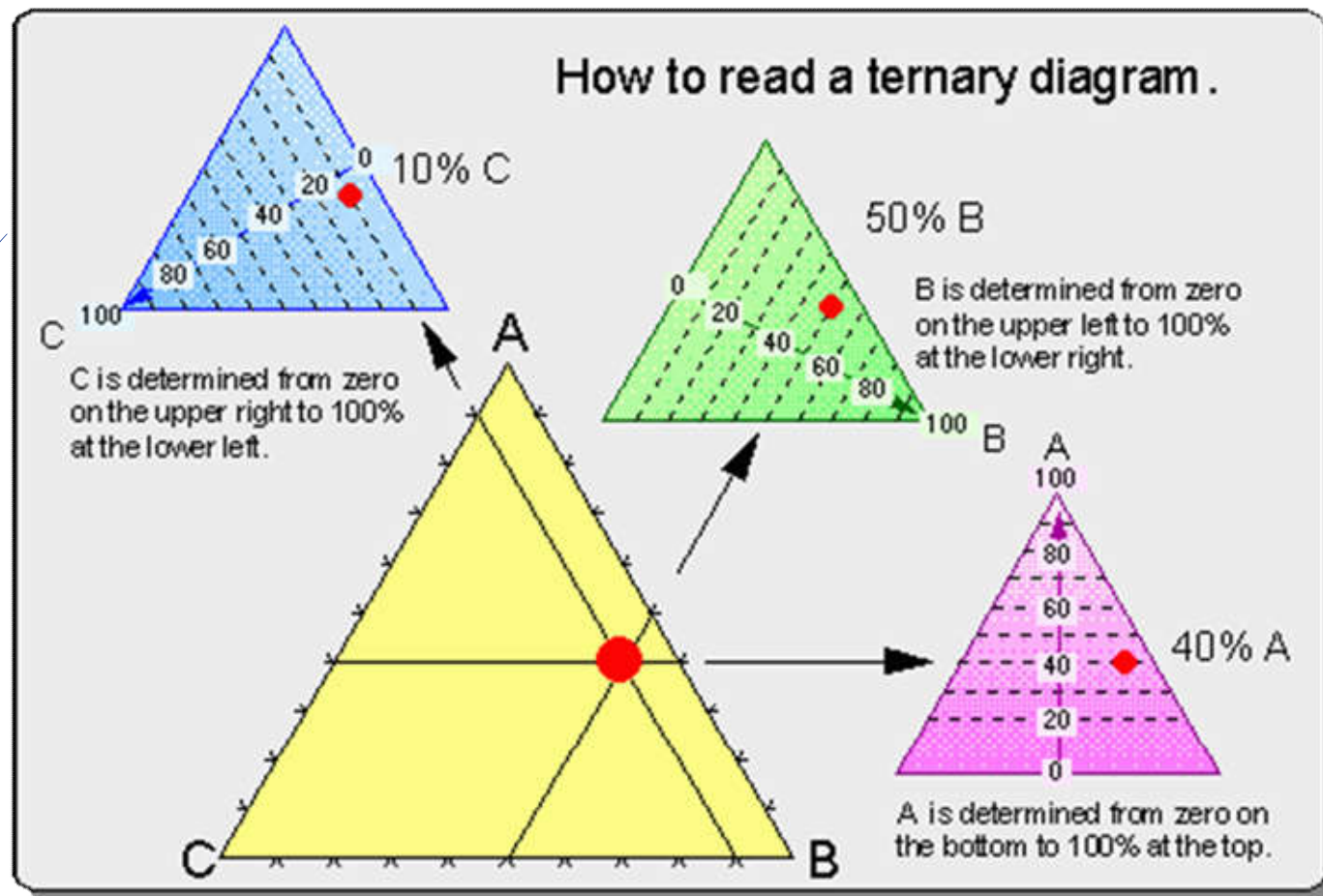
- x_C → Líneas paralelas al lado opuesto del vértice C
- x_A → Líneas paralelas al lado opuesto del vértice A
- x_B → Líneas paralelas al lado opuesto del vértice B

Representación de composición en un diagrama ternario



- Los vértices representan los compuestos puros
- La composición se mide usando líneas paralelas al lado opuesto al vértice que representa el compuesto puro
- Todo punto sobre un lado del triángulo es un sistema binario
- Todo punto en el interior del triángulo es un sistema ternario

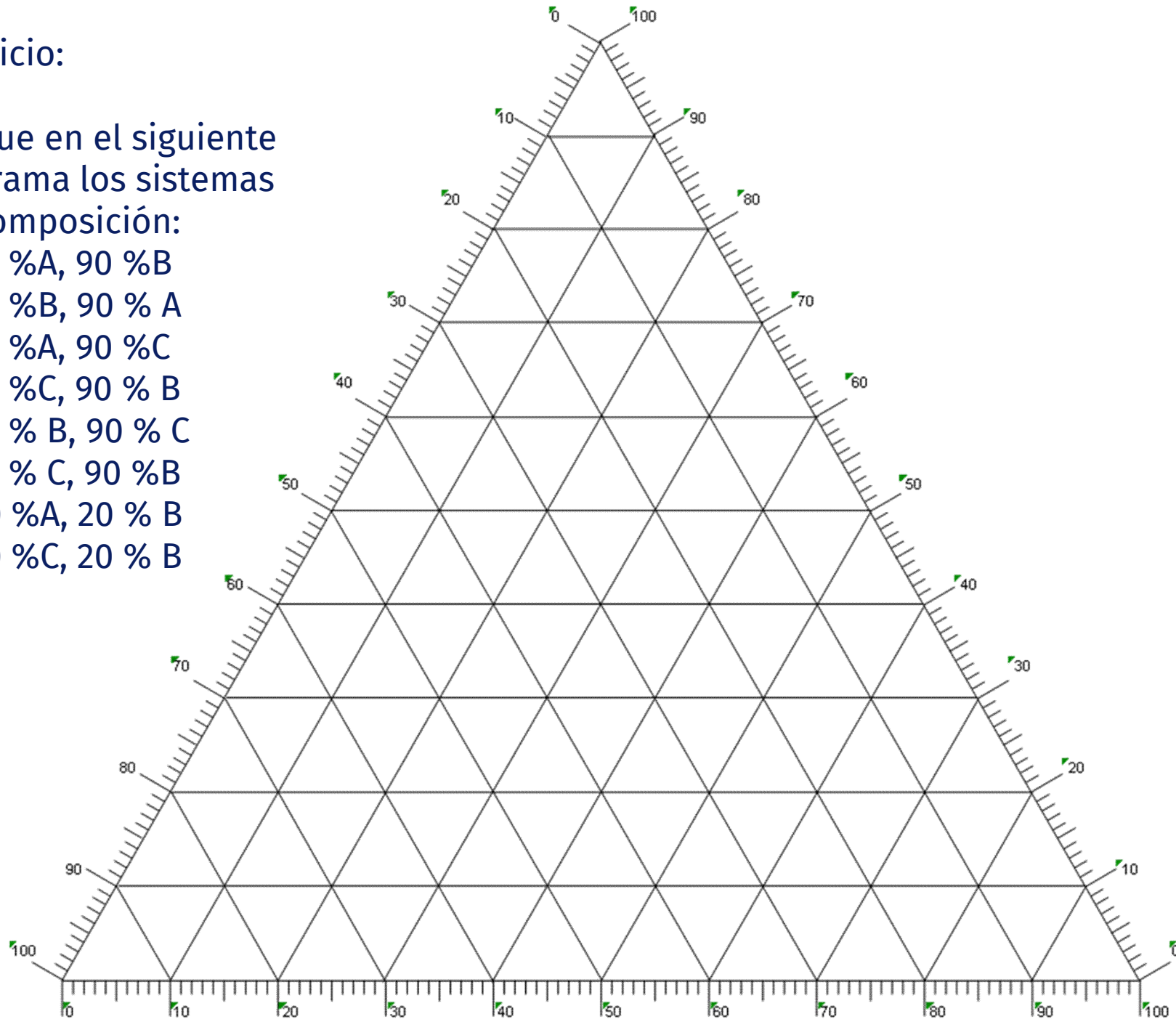
Lectura de composiciones en un diagrama ternario



Ejercicio:

Ubique en el siguiente diagrama los sistemas de composición:

- 10 %A, 90 %B
- 10 %B, 90 % A
- 10 %A, 90 %C
- 10 %C, 90 % B
- 10 % B, 90 % C
- 10 % C, 90 %B
- 50 %A, 20 % B
- 50 %C, 20 % B



Características Básicas de las coordenadas triangulares equiláteras

Según relaciones geométricas comprobamos que:

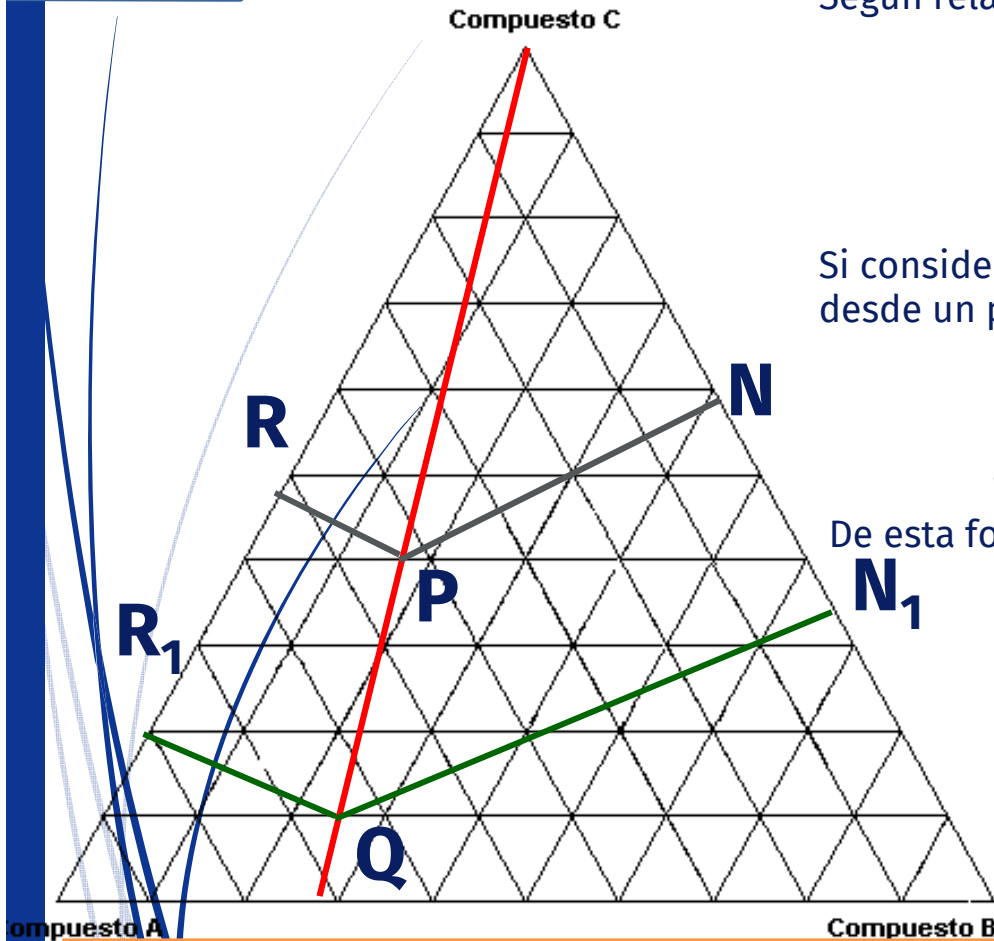
$$\frac{\bar{R}P}{\bar{N}P} = \frac{R_1\bar{P}_1}{N_1\bar{P}_1}$$

Si consideramos lo expresado en relación a la altura trazada desde un punto interior:

$$\begin{aligned} \bar{R}P &\propto m_{B|P} & \bar{N}P &\propto m_{A|P} \\ R_1\bar{P}_1 &\propto m_{B|Q} & N_1\bar{P}_1 &\propto m_{A|Q} \end{aligned}$$

De esta forma comprobamos que:

$$\frac{m_{B|P}}{m_{A|P}} = \frac{m_{B|Q}}{m_{A|Q}}$$



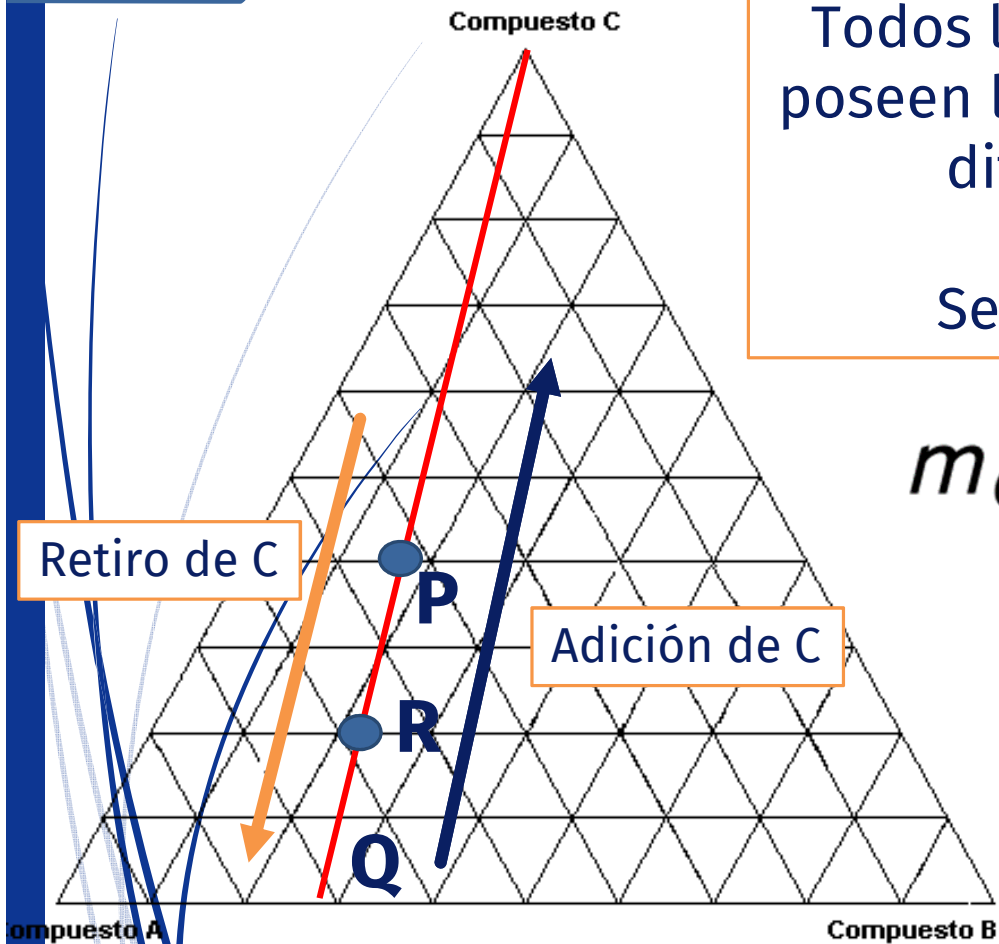
Todos los sistemas representados por puntos sobre una línea que nace del vértice de un componente contienen a los otros dos en la misma proporción

Características Básicas de las coordenadas triangulares equiláteras

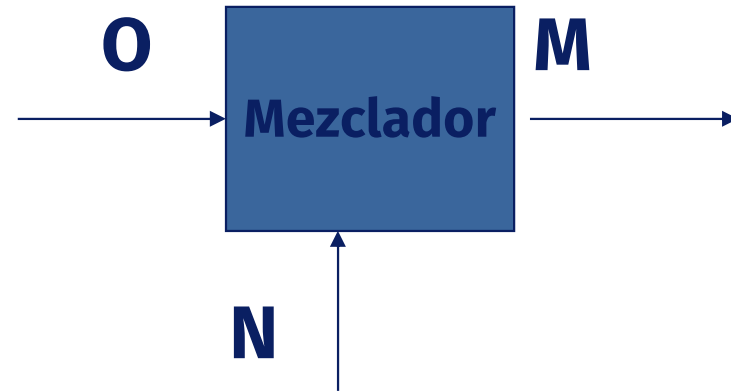
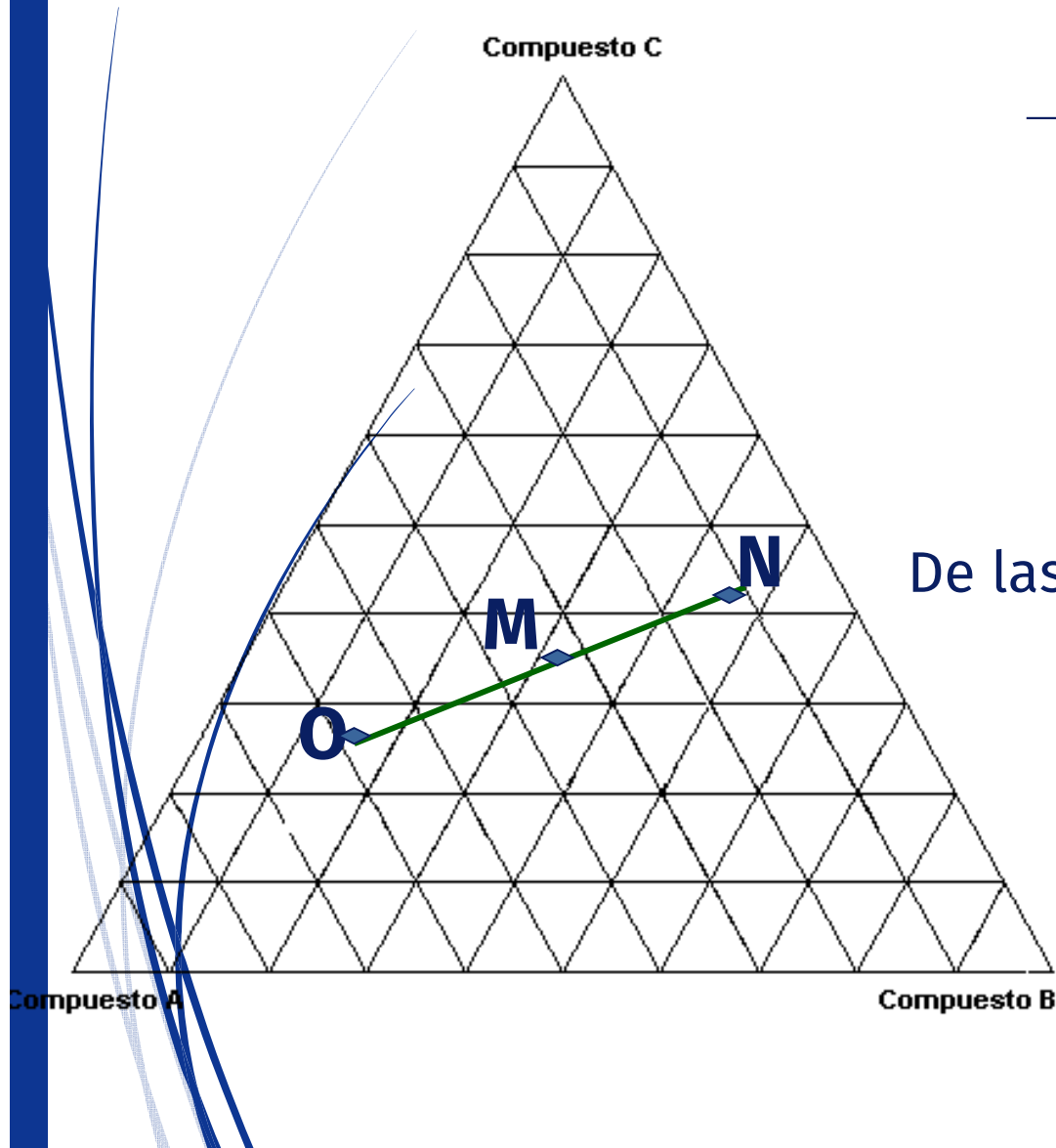
Todos los sistemas sobre la línea roja poseen la misma cantidad de A y B, sólo difieren en la cantidad de C

Se cumple en este caso que:

$$m_{C|P} > m_{C|R} > m_{C|Q}$$

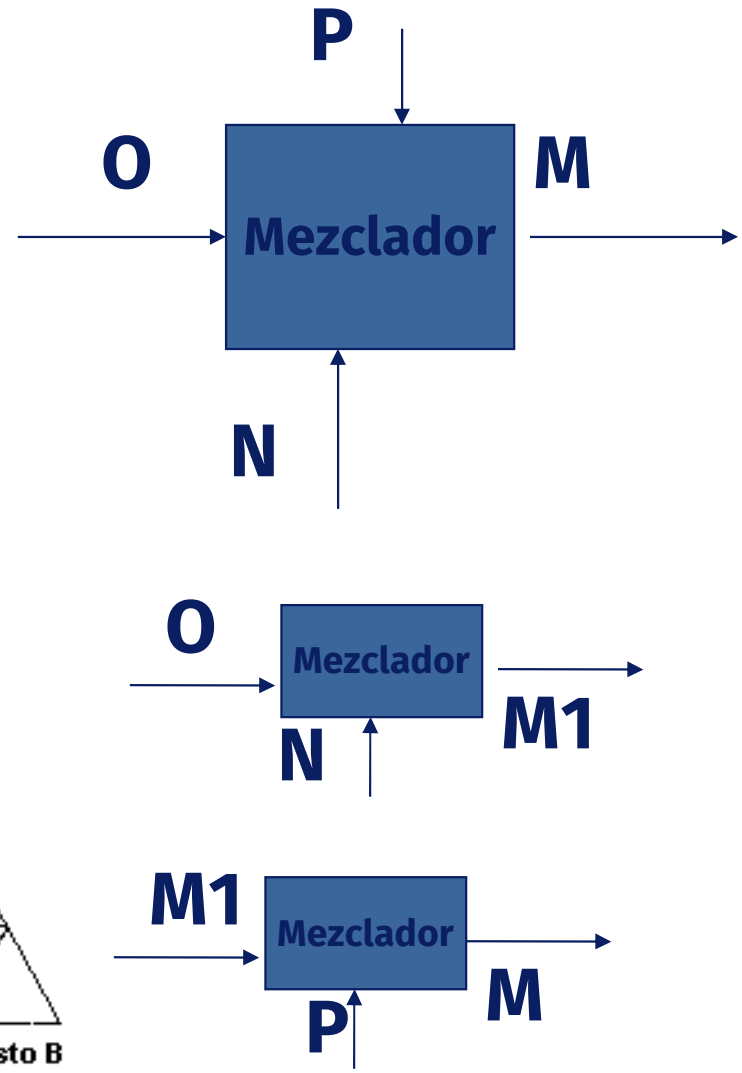
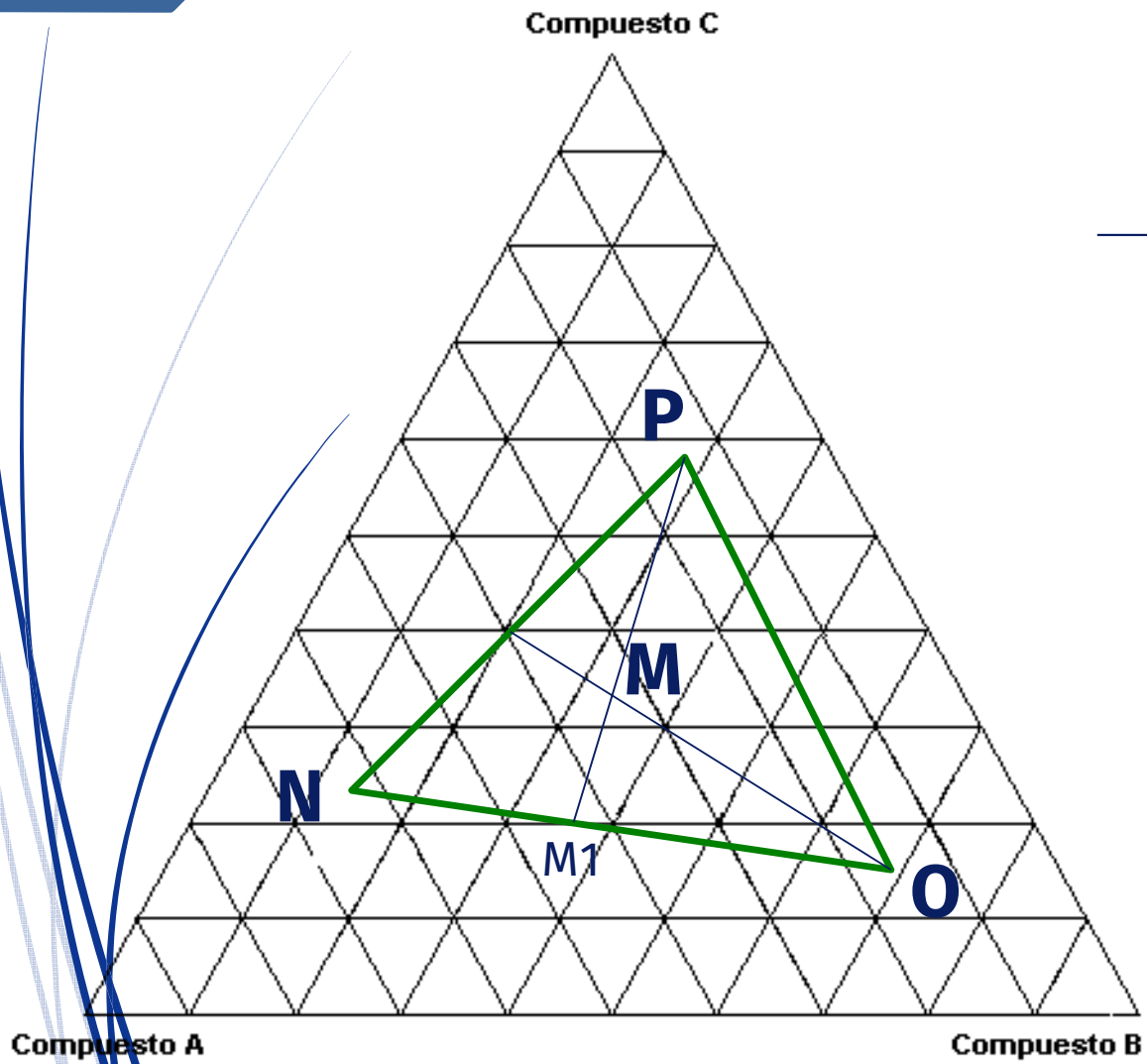


Características Básicas de las coordenadas triangulares equiláteras



La composición de la mezcla M
De las soluciones N y O se encuentra
Sobre la línea que une sus
Respectivas composiciones
para cualquier
proporción de N y O

Características Básicas de las coordenadas triangulares equiláteras



Otros Tipos de Diagramas de Fase 2D x_A vs. x_B a Temperatura Constante

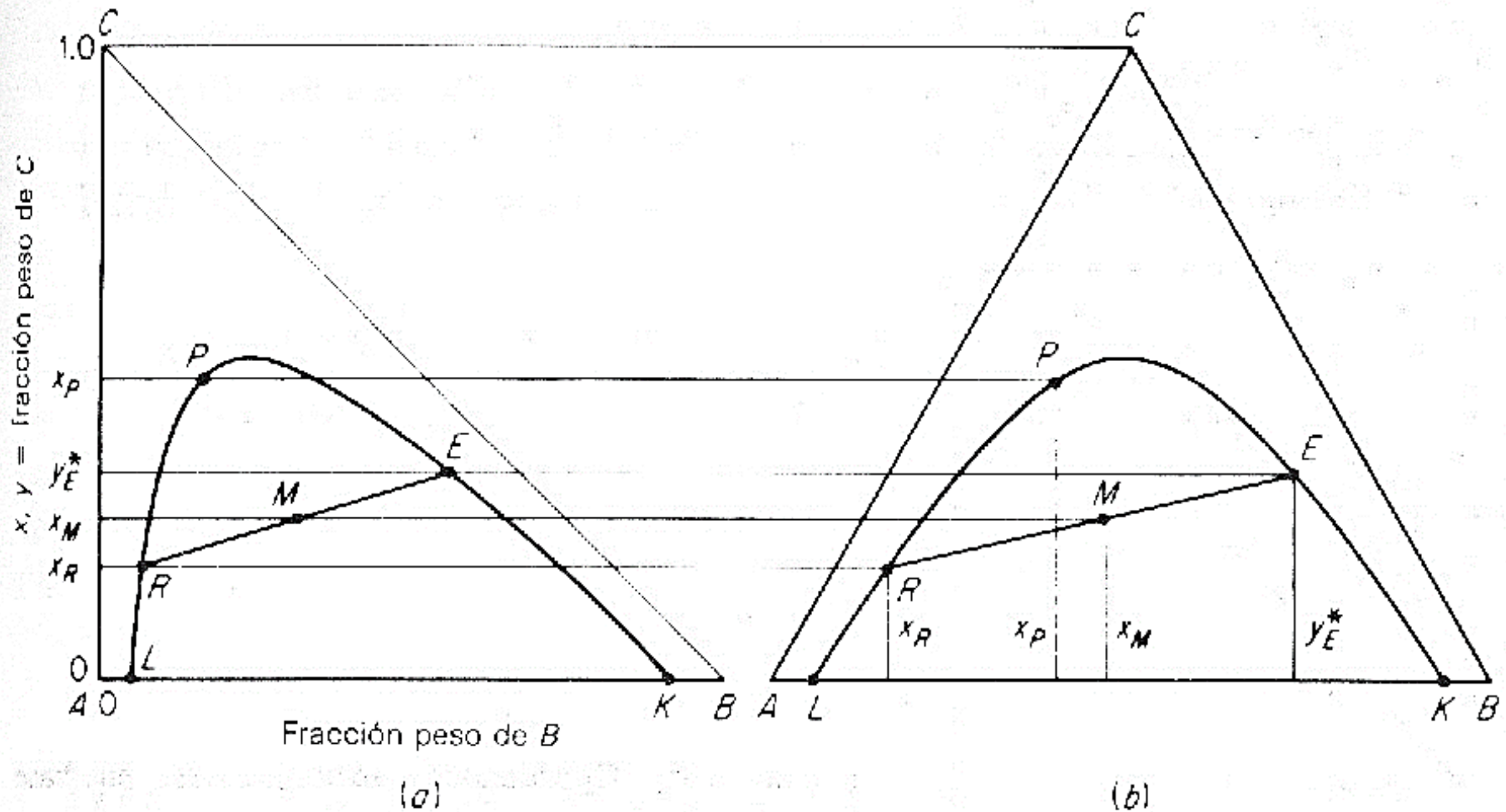
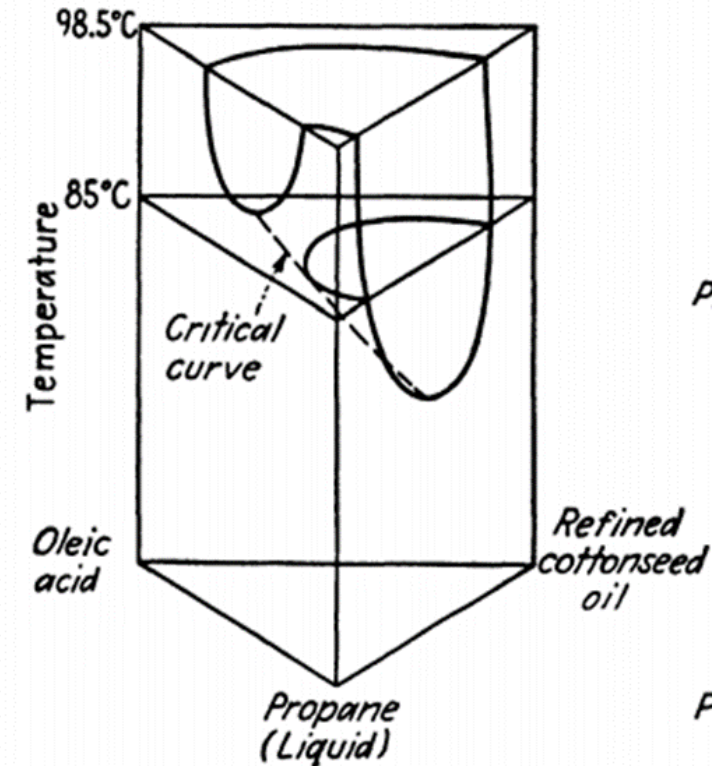
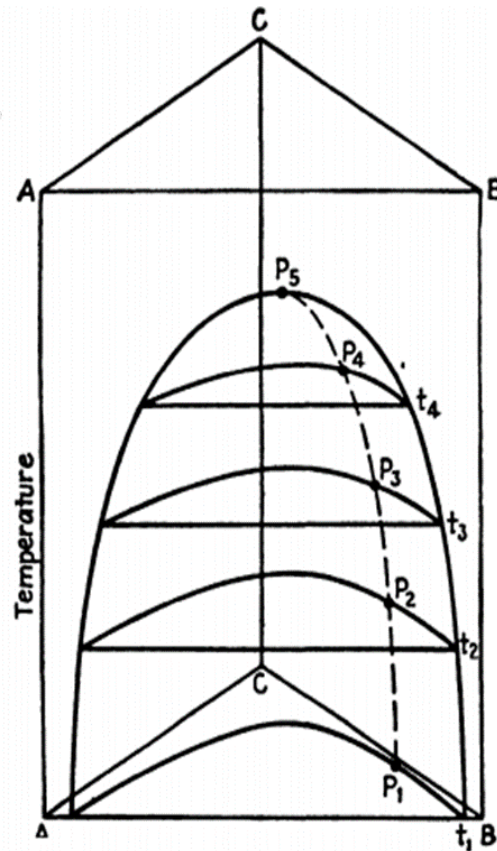
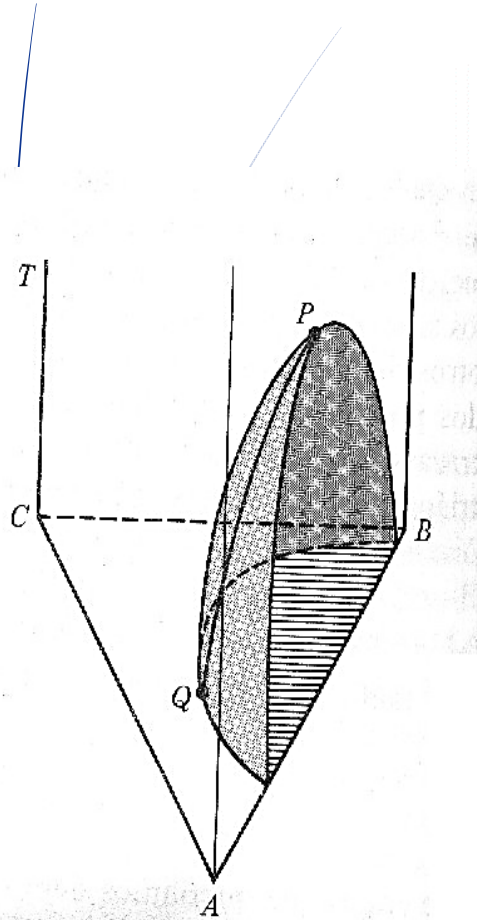


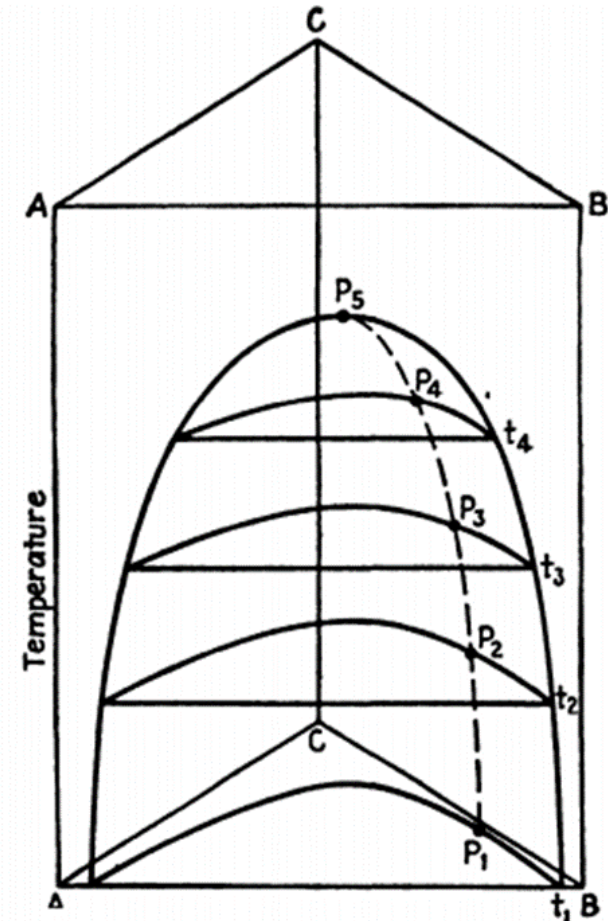
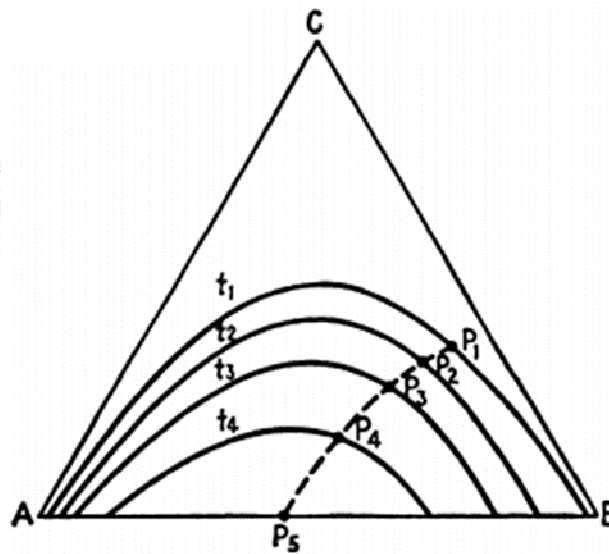
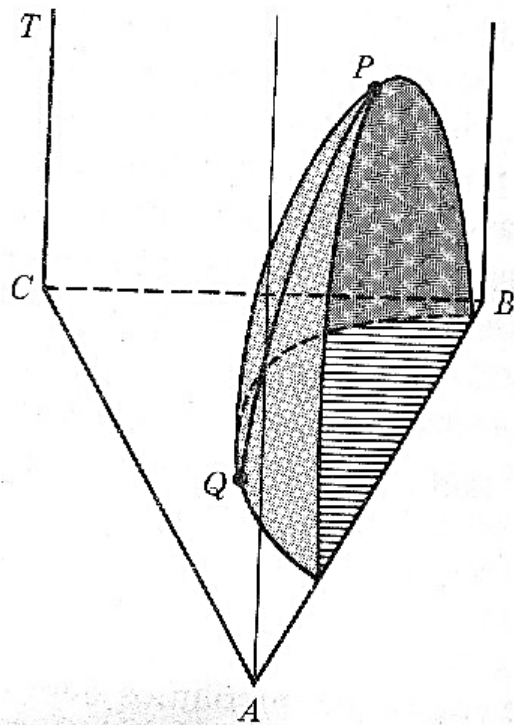
Figura 10.9 Coordenadas rectangulares.

Diagramas de Fase 3D: Temperatura, x_A , x_B



Ejemplo de un diagrama de equilibrio de Fases para un sistema ternario con un par parcialmente miscible, y sin punto crítico ternario

Diagramas de Fase 3D: Temperatura, x_A , x_B

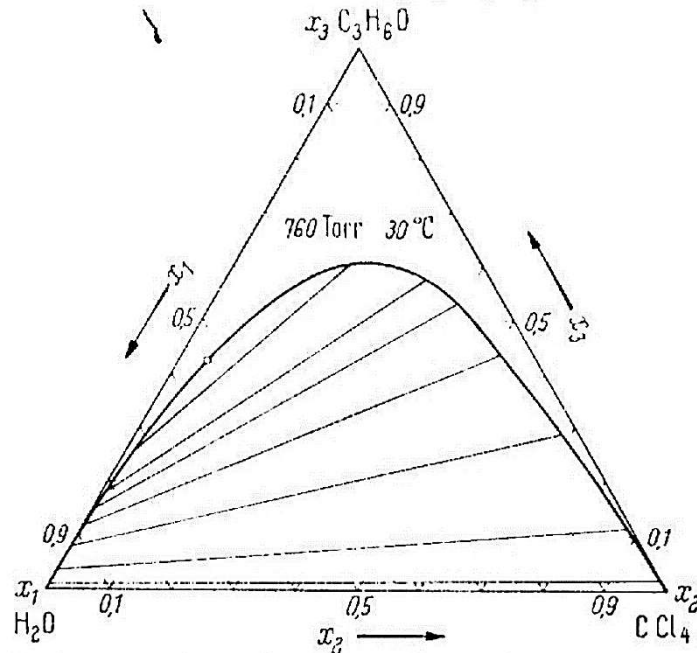


Ejemplo de un diagrama de equilibrio de Fases para un sistema ternario con un par parcialmente miscible, y sin punto crítico ternario

Diagramas de Fase 2D: x_A vs. x_B a Temperatura Constante

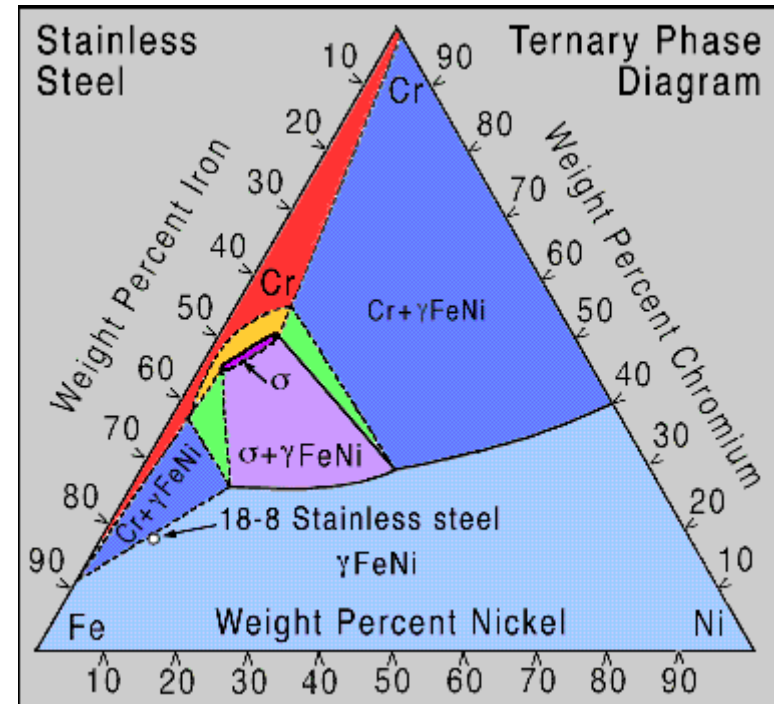
32

- x_1 H_2O Wasser
M: 18,02 Kp: 100°C
- x_2 CCl_4 Tetrachlorkohlenstoff
M: 153,84 Kp: $76,7^\circ\text{C}$
- x_3 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ Aceton
M: 58,08 Kp: $56,3^\circ\text{C}$



[B 12]

$p = 760 \text{ Torr}$ $\vartheta = 30^\circ\text{C}$



http://sv.rkriz.net/classes/MSE2094_NoteBook/96ClassProj/pics/temp/tern.gif

Uso de los diagramas ternarios en la representación del Equilibrio Líquido-Líquido

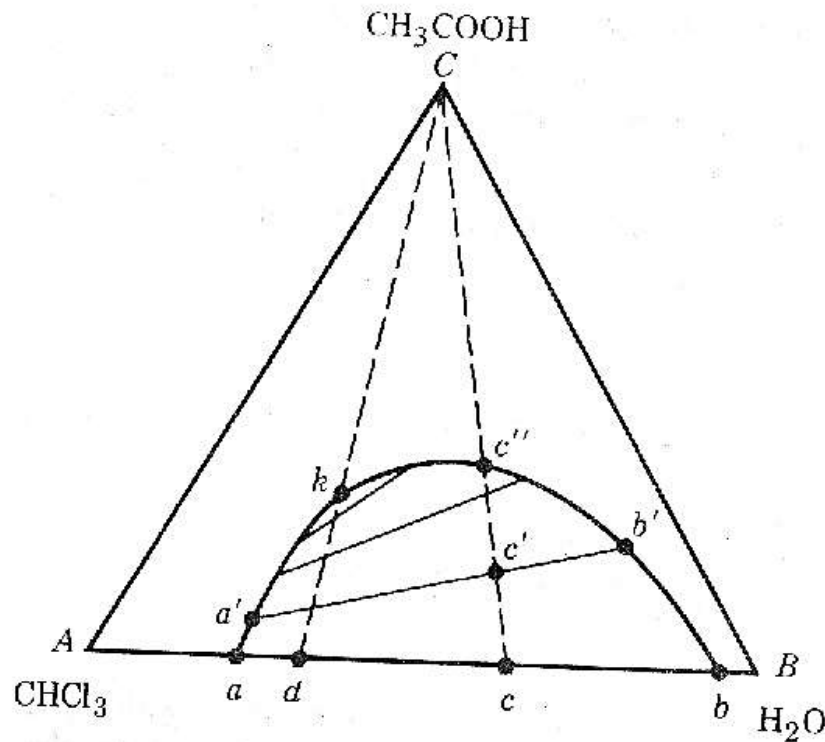


Fig. 15.23 Dos líquidos parcialmente miscibles.

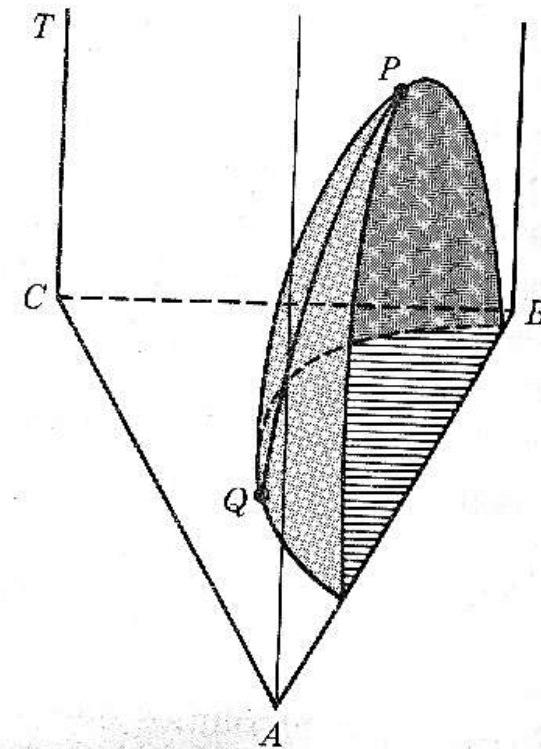
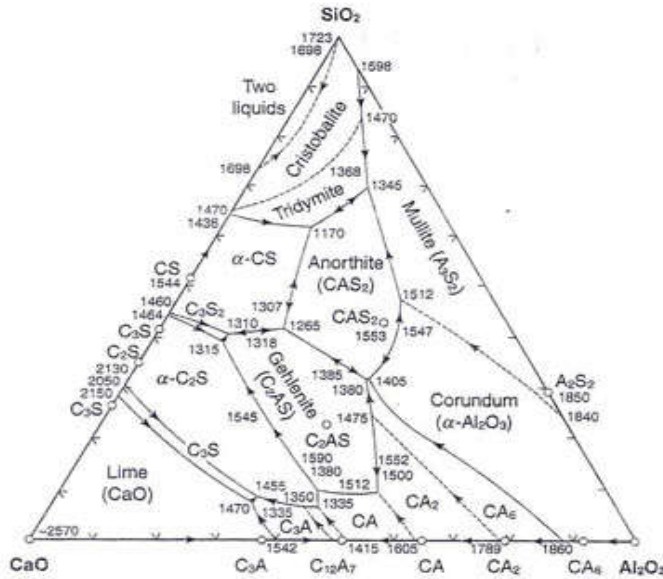


Fig. 15.24 Efecto de la temperatura en un par parcialmente miscible.



Otros usos de los diagramas ternarios de importancia industrial

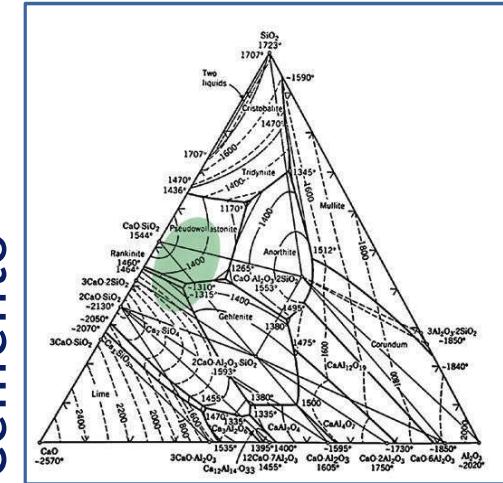


ASTM Type	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
I	45-55	20-30	8-12	6-10
II	40-50	25-35	5-7	10-15
III	50-65	15-25	8-14	6-10
IV	25-35	40-50	5-7	10-15
V	40-50	25-35	0-4	10-20

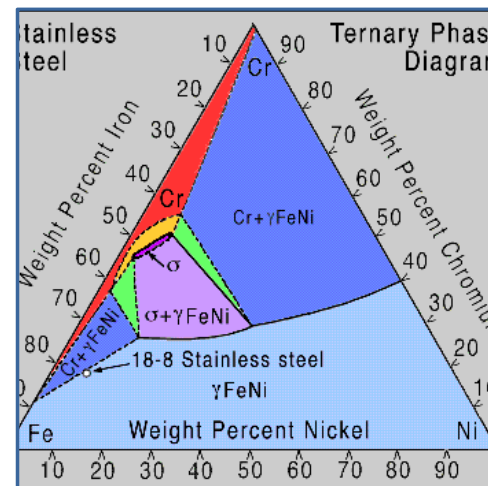
Type I: General purpose (Type IA for air entrained cement)
 Type II: Moderately sulphate resistant, and moderate heat of hydration
 Type III: High early strength
 Type IV: Low heat of hydration

http://www.theconcreteportal.com/cem_compn.html

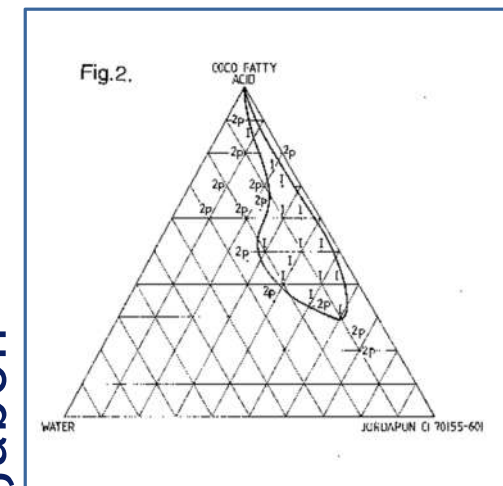
Cemento



Acero inoxidable



Jabón



Jabón a partir de éster del ácido grado del coco, ácido grado de coco y agua (Soap bars made with ternary system of fatty isethionate ester, fatty acid, and water)

<http://www.google.com/patents/US5482643>

Diagramas de Fase 2D: x_A vs. x_B a Temperatura Constante

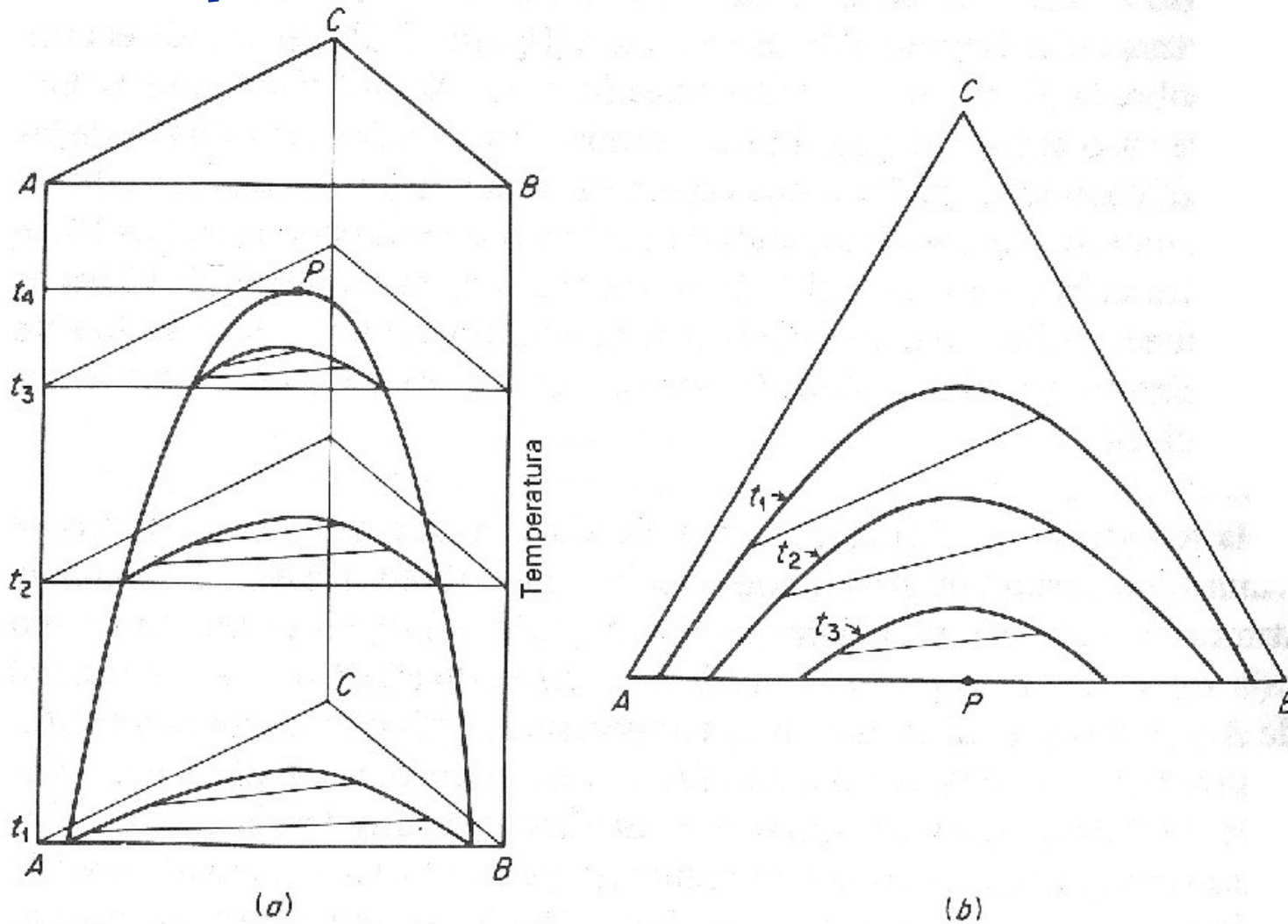


Figura 10.4 Efecto de la temperatura en los equilibrios ternarios.



Extracción Líquido-Líquido

- Es una operación unitaria que busca separar uno o más componentes de una solución aprovechando la diferencia de distribución de éstos entre dos fases inmiscibles
- También se denomina como extracción con solventes
- Es la segunda opción a probar sólo si la destilación no funciona porque:
 - no es factible ($\alpha=1,0-1,2$)
- Es más económica que la destilación para separar impurezas de efluentes con $\alpha < 4$
- Se usa cuando los componentes de interés son:
 - Sensibles al calor como la penicilina
 - Relativamente no volátiles como las sales minerales

TABLE 15-5 Selected List of Ternary Systems

Component A = feed solvent, component B = solute, and component S = extraction solvent. K_1 is the partition ratio in weight-fraction solute y/x for the tie line of lowest solute concentration reported. Ordinarily, K will approach unity as the solute concentration is increased.

Component B	Component S	Temp., °C.	K_1	Ref.
Acetic acid	1-Butanol	26.7	1.613	102
Acetic acid	Butyl acetate	30	0.705	45
			0.391	67
Acetic acid	Caproic acid	25	0.349	73
Acetic acid	Carbon tetrachloride	27	0.1920	91
		27.5	0.0549	54
Acetic acid	Chloroform	ca. 25	0.178	70
		25	0.0865	72
		56.8	0.1573	17
Acetic acid	Crotona oil	34	0.706	91
Acetic acid		26.7	1.325	102
Acetic acid		25-26	0.284	75
Acetic acid		25-26	0.379	75
Acetic acid		25-26	0.800	75
Acetic acid		30	0.907	30
Acetic acid		25	0.323	73
Acetic acid		25	0.286	73
Acetic acid		25	0.85	104
Acetic acid		28	0.510	87
Acetic acid		25-26	0.310	75
Acetic acid		26.7	0.787	102
Acetic acid		25	0.312	114
		50	0.1623	114
Acetic acid		25	0.828	76
Acetic acid		25-26	0.520	75
Acetic acid		31	0.0167	85
Acetic acid		25-26	0.343	75
Acetic acid		25-26	0.858	75
Acetic acid		20	0.248	31
		25-26	0.429	75
Acetic acid	Methyl acetate		1.273	67
Acetic acid	Methyl butyrate	30	0.690	66
Acetic acid	Methyl cyclohexanone	25-26	0.930	75
Acetic acid	Methylisobutyl carbinol	30	1.058	83
Acetic acid	Methylisobutyl ketone	25	0.657	97

Propiedades deseables del solvente

- Selectividad
- Alto coeficiente de distribución
- Inmiscibilidad con fase madre
- Estabilidad química
- Bajo costo y toxicidad
- Recuperabilidad

A=agua

0.705

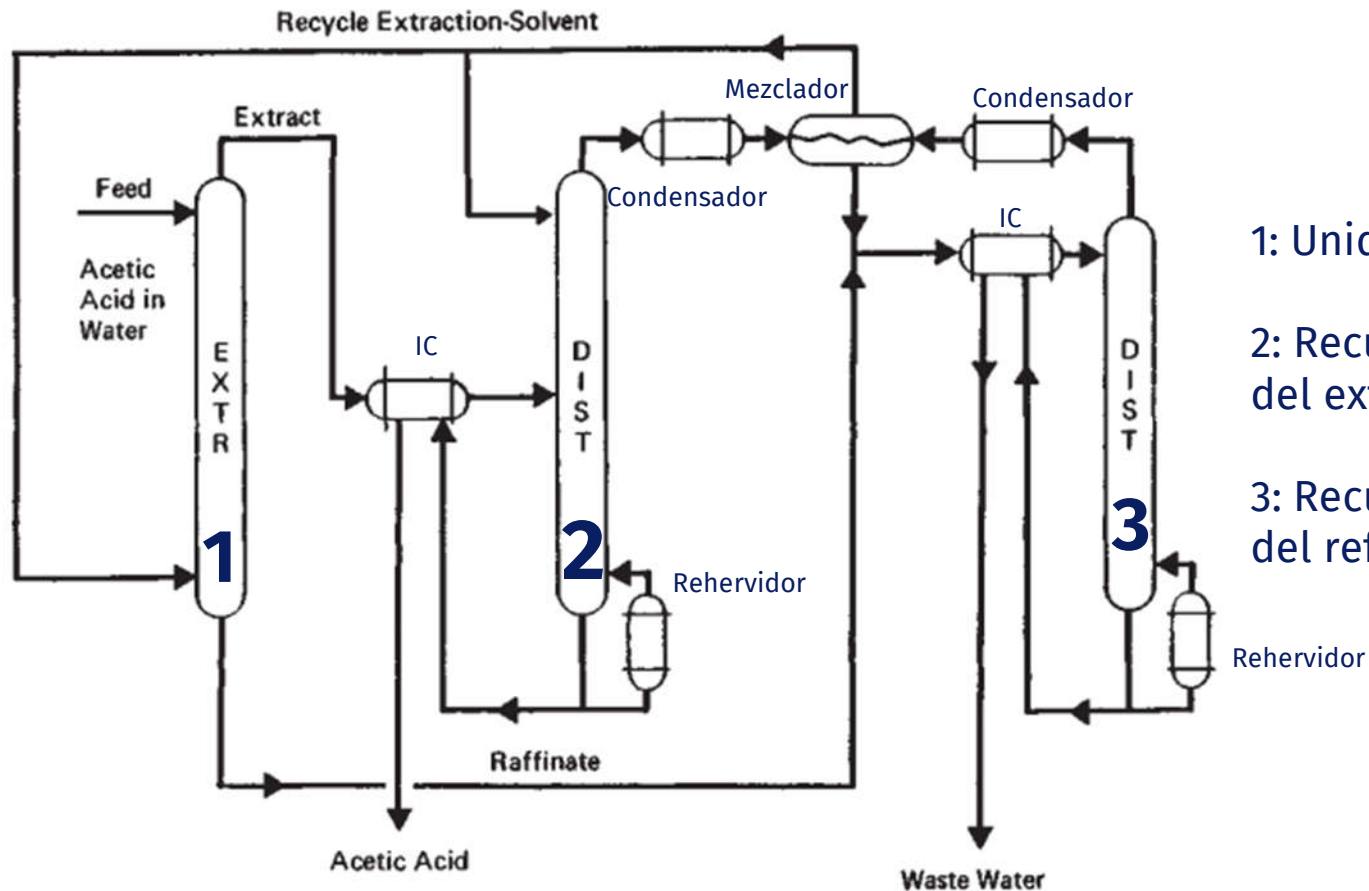
0.706

1.325

1.273

0.690

Extracción Líquido-Líquido



1: Unidad de extracción L-L

2: Recuperación de solvente del extracto

3: Recuperación de solvente del refinado

Esquema de funcionamiento de una unidad para la extracción de ácido acético de agua por extracción líquido-líquido

Sistemas Ternarios de interés en procesos de extracción líquido-líquido

Tipo I Formación de un par parcialmente miscible

- Agua/n-butanol/Ácido Acético
- Agua/Tetracloruro de carbono/Acetona

Tipo II Formación de dos pares parcialmente miscibles

- N-heptano/Metil Ciclohexano/Anilina
- Agua/Clorobenceno/Metiletilcetona

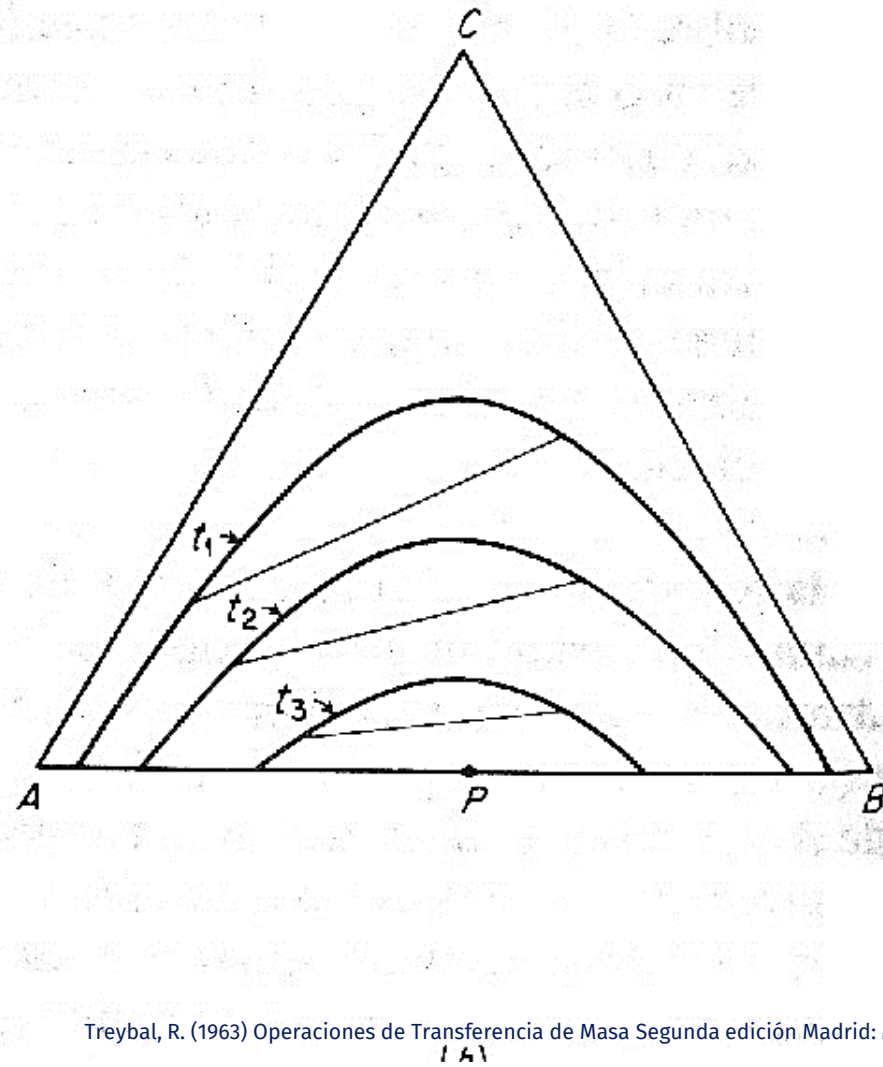
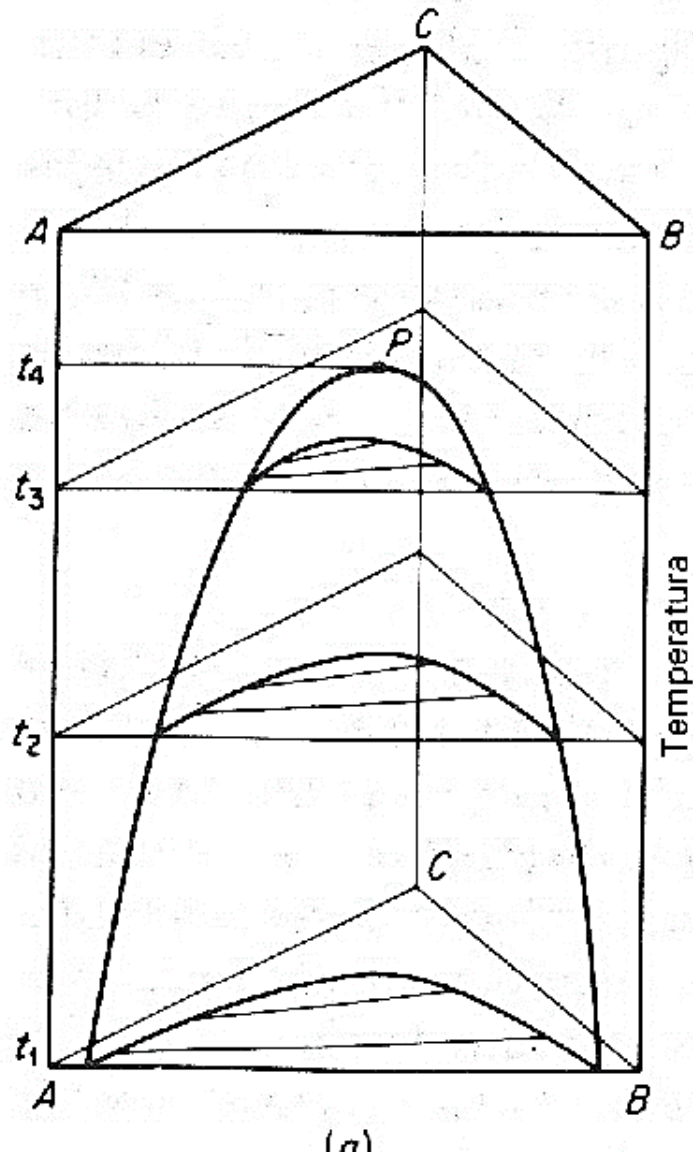
Tipo III Formación de tres pares parcialmente miscible

- Hierro/Zinc/Plomo

Tipo IV Formación de sólidos

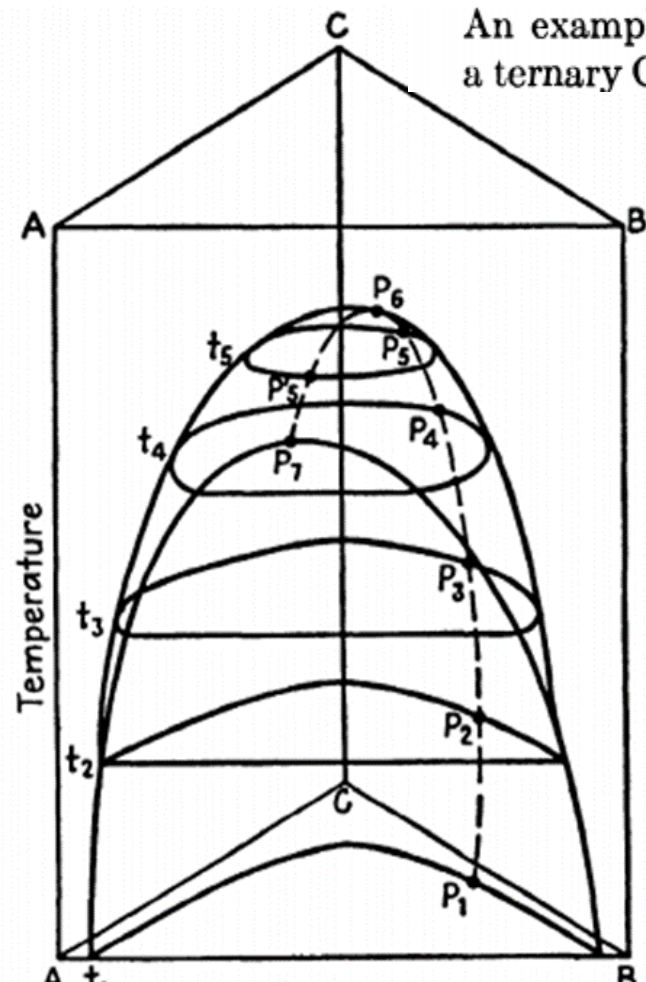
- Hidróxido de Sodio/Acetona/Agua
- Cloruro de Calcio/Metiletilcetona/Agua

Tipo I Sistemas con un par parcialmente miscible

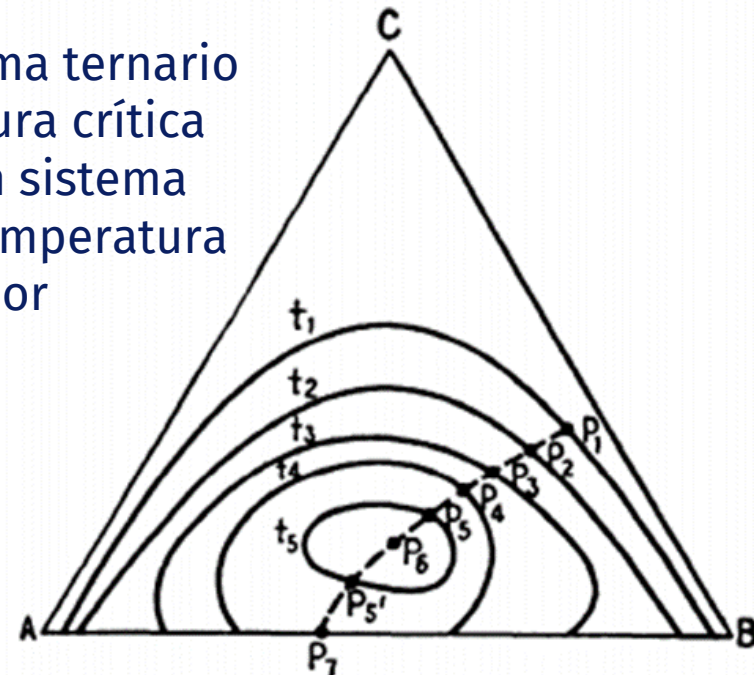


Tipo I Sistemas con un par parcialmente miscible

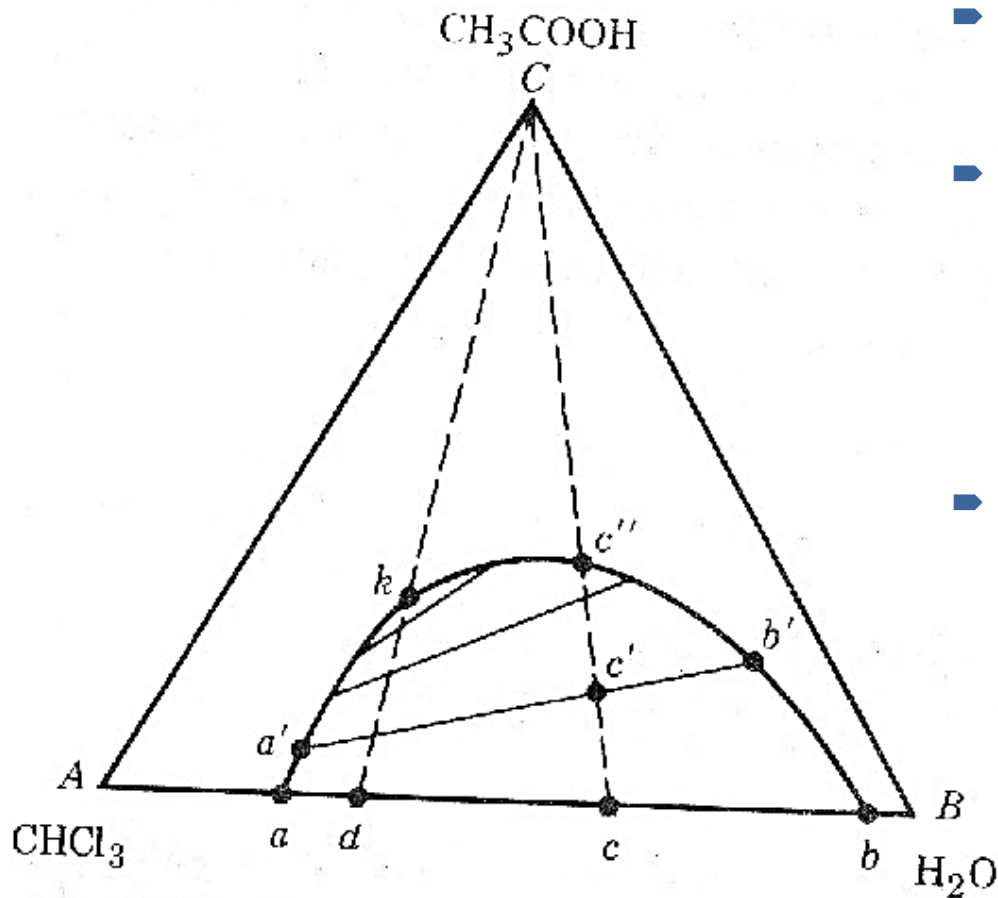
An example of this type of system is that of water-phenol-acetone with a ternary C.S.T. at 92°C., and a binary C.S.T. (water-phenol) at 66°C. (42).



Con un sistema ternario de temperatura crítica superior y un sistema binario de temperatura crítica superior



Tipo I Sistemas con un par parcialmente miscible



- Las líneas punteadas representan la adición de ácido acético a los sistemas binarios de composición **d** y **c**
- Los sistemas binarios **c** y **d** están formados por dos fases líquidas de composición **a** (fase orgánica) y **b** (fase acuosa)
- Al añadir ácido acético al sistema **c** hasta alcanzar el punto **c'**, la fase acuosa de composición **b'** crece a expensas de la fase orgánica de composición **a'**. La posterior adición de ácido hasta el punto **c''** causa la homogeneización del sistema debido a la desaparición de la fase orgánica
- Al añadir ácido acético al sistema **d** hasta alcanzar el punto **d'** (punto de pliegue) se tiene un sistema con una fase acuosa de composición **b'** y una fase orgánica de composición **a'**, ambas en proporción semejante a la inicial entre **a** y **b**. Una vez alcanzado el punto **k**, ambas fases adquieren la misma composición y el sistema se homogeneiza. Al punto **k** se le denomina **punto de pliegue**

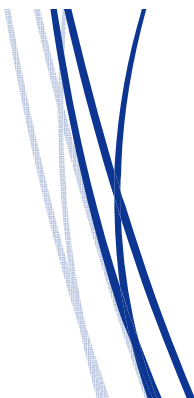


Ejercicios de representación de sistemas ternarios

Binodal curves of the system water (1)-1-butanol (2)-acetic acid (3)

Weight fractions

X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3
<i>At 303.15 K</i>			<i>At 323.15 K</i>		
0.2050	0.7950	0.0000	0.2100	0.7900	0.0000
0.2266	0.7155	0.0579	0.2757	0.6463	0.0780
0.2568	0.6487	0.0945	0.3039	0.5937	0.1024
0.3081	0.5658	0.1261	0.3310	0.5547	0.1147
0.3527	0.4950	0.1523	0.3579	0.5245	0.1176
0.3742	0.4727	0.1531	0.3821	0.4977	0.1202
0.4091	0.4305	0.1604	0.4205	0.4481	0.1314
0.4410	0.3979	0.1611	0.4551	0.4101	0.1345
0.4713	0.3720	0.1567	0.4844	0.3785	0.1371
0.4979	0.3493	0.1528	0.5094	0.3512	0.1394
0.5159	0.3258	0.1583	0.5341	0.3295	0.1364
0.5369	0.3083	0.1548	0.5529	0.3087	0.1384
0.5506	0.2898	0.1596	0.5724	0.2917	0.1359
0.5904	0.2486	0.1610	0.5871	0.2752	0.1377
0.6490	0.2050	0.1460	0.6172	0.2494	0.1334
0.6774	0.1786	0.1440	0.6421	0.2281	0.1298
0.7028	0.1586	0.1386	0.6623	0.2179	0.1198
0.7266	0.1434	0.1300	0.6855	0.1948	0.1197
0.7567	0.1195	0.1238	0.7083	0.1771	0.1146
0.7838	0.1272	0.0890	0.7235	0.1615	0.1150
0.8130	0.1034	0.0796	0.7424	0.1451	0.1125
0.8669	0.0864	0.0467	0.7626	0.1324	0.1050
0.9346	0.0654	0.0000	0.7898	0.1122	0.0980
			0.8300	0.0986	0.0714
			0.8681	0.0642	0.0462
			0.9379	0.0621	0.0000



LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA FOR THE SYSTEMS WATER-ALCOHOLS-ACETIC ACID

M.M. ESQUÍVEL and M.G. BERNARDO-GIL *

Represente en un diagrama ternario la curva binodal y las líneas de reparto del sistema agua(1)-1-butanol(2)-ácido acético(3) a 303,15K y 323,15K

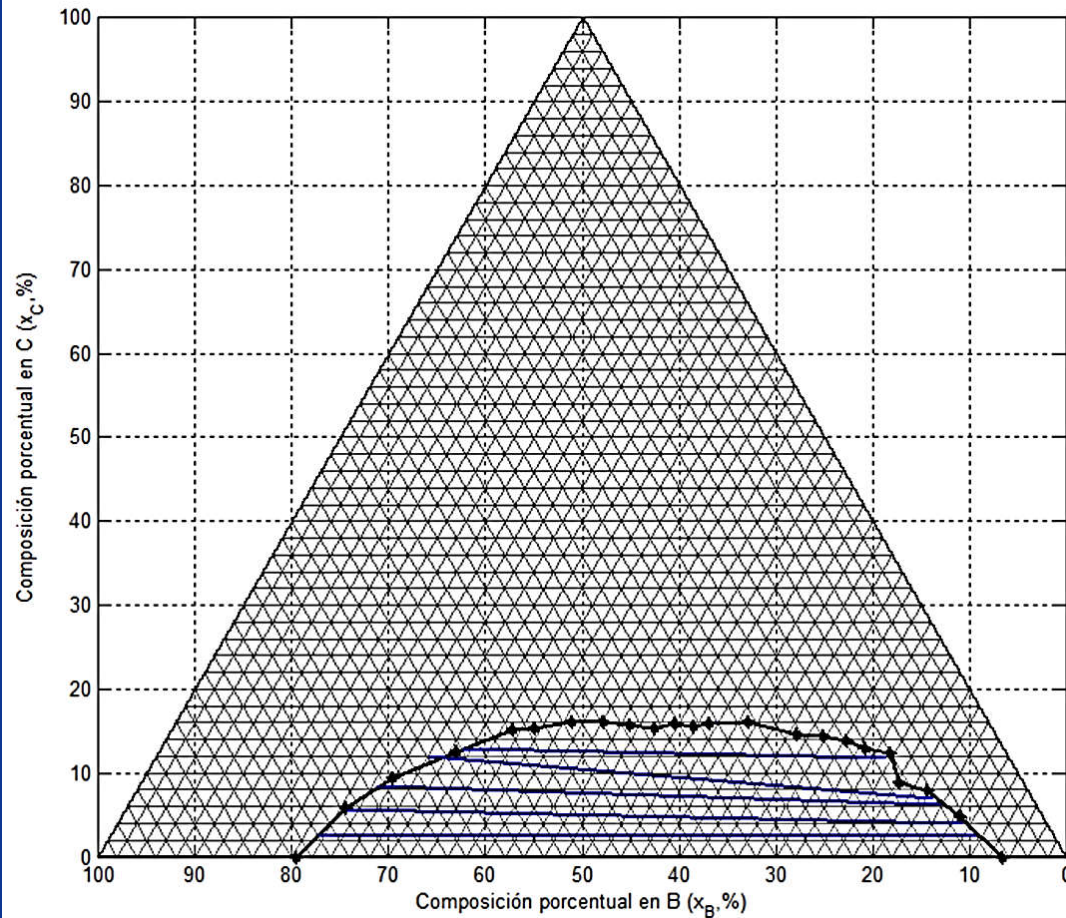
Tie-lines of the system water (1)-1-butanol (2)-acetic acid (3)

Weight fractions

X_{11}	X_{21}	X_{31}	X_{12}	X_{22}	X_{32}
<i>At 303.15 K</i>					
0.2142	0.7609	0.0250	0.8960	0.0788	0.0253
0.2292	0.7144	0.0564	0.8740	0.0863	0.0396
0.2460	0.6694	0.0846	0.8399	0.0981	0.0620
0.2820	0.5976	0.1204	0.8289	0.1019	0.0692
0.3128	0.5576	0.1296	0.7557	0.1272	0.1172
0.5589	0.2797	0.1614	0.5589	0.2797	0.1614 ^a
<i>At 323.15 K</i>					
0.2207	0.7639	0.0154	0.9179	0.0688	0.0132
0.2389	0.7216	0.0395	0.8946	0.0767	0.0287
0.2511	0.6950	0.0540	0.8699	0.0851	0.0450
0.2766	0.6436	0.0798	0.8292	0.0989	0.0719
0.3262	0.5607	0.1132	0.8234	0.1008	0.0758
0.3909	0.4843	0.1248	0.8041	0.1074	0.0886
0.5925	0.2713	0.1362	0.5925	0.2713	0.1362 ^a

^a Plait point.

Tipo I Sistemas con un par parcialmente miscible



Represente en un diagrama ternario la curva binodal y las líneas de reparto del sistema agua(1)-1-butanol(2)-ácido acético(3) a 303,15K y 323,15K

Sistema B: 1-butanol A: agua C: ácido acético a 303,15 K

Binodal curves of the system water (1)–2-butanol (2)–acetic acid (3)

Weight fractions					
X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3
<i>At 303.15 K</i>			<i>At 323.15 K</i>		
0.1670	0.8330	0.0000	0.1950	0.8050	0.0000
0.1775	0.7865	0.0360	0.2273	0.7038	0.0689
0.2180	0.6817	0.1003	0.2576	0.6382	0.1042
0.2505	0.6265	0.1230	0.2883	0.5951	0.1166
0.2781	0.5797	0.1422	0.3151	0.5575	0.1274
0.3045	0.5442	0.1513	0.3387	0.5243	0.1370
0.3252	0.5085	0.1663	0.3813	0.4722	0.1465
0.3488	0.4847	0.1665	0.4191	0.4326	0.1483
0.3703	0.4631	0.1666	0.4511	0.3991	0.1498
0.4079	0.4252	0.1669	0.4784	0.3704	0.1512
0.4399	0.3930	0.1671	0.5050	0.3475	0.1475
0.4674	0.3553	0.1773	0.5438	0.3062	0.1500
0.4912	0.3414	0.1674	0.5770	0.2749	0.1481
0.5148	0.3220	0.1632	0.6398	0.2123	0.1479
0.5332	0.3032	0.1636	0.6872	0.1743	0.1385
0.5470	0.2851	0.1679	0.7169	0.1513	0.1318
0.5751	0.2569	0.1680	0.7674	0.1187	0.1139
0.6026	0.2356	0.1618	0.8110	0.0979	0.0911
0.6460	0.2020	0.1520	0.8250	0.1000	0.0750
0.6708	0.1748	0.1544	0.8510	0.1040	0.0450
0.7003	0.1564	0.1433	0.8760	0.0970	0.0270
0.7242	0.1415	0.1343	0.9209	0.0791	0.0000
0.7547	0.1179	0.1274			
0.8150	0.1048	0.0802			
0.8584	0.0754	0.0662			
0.9174	0.0826	0.0000			

LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA FOR THE SYSTEMS WATER-ALCOHOLS-ACETIC ACID

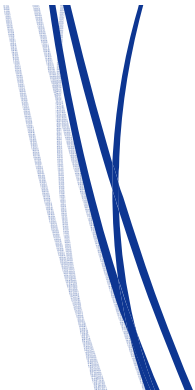
M.M. ESQUÍVEL and M.G. BERNARDO-GIL *

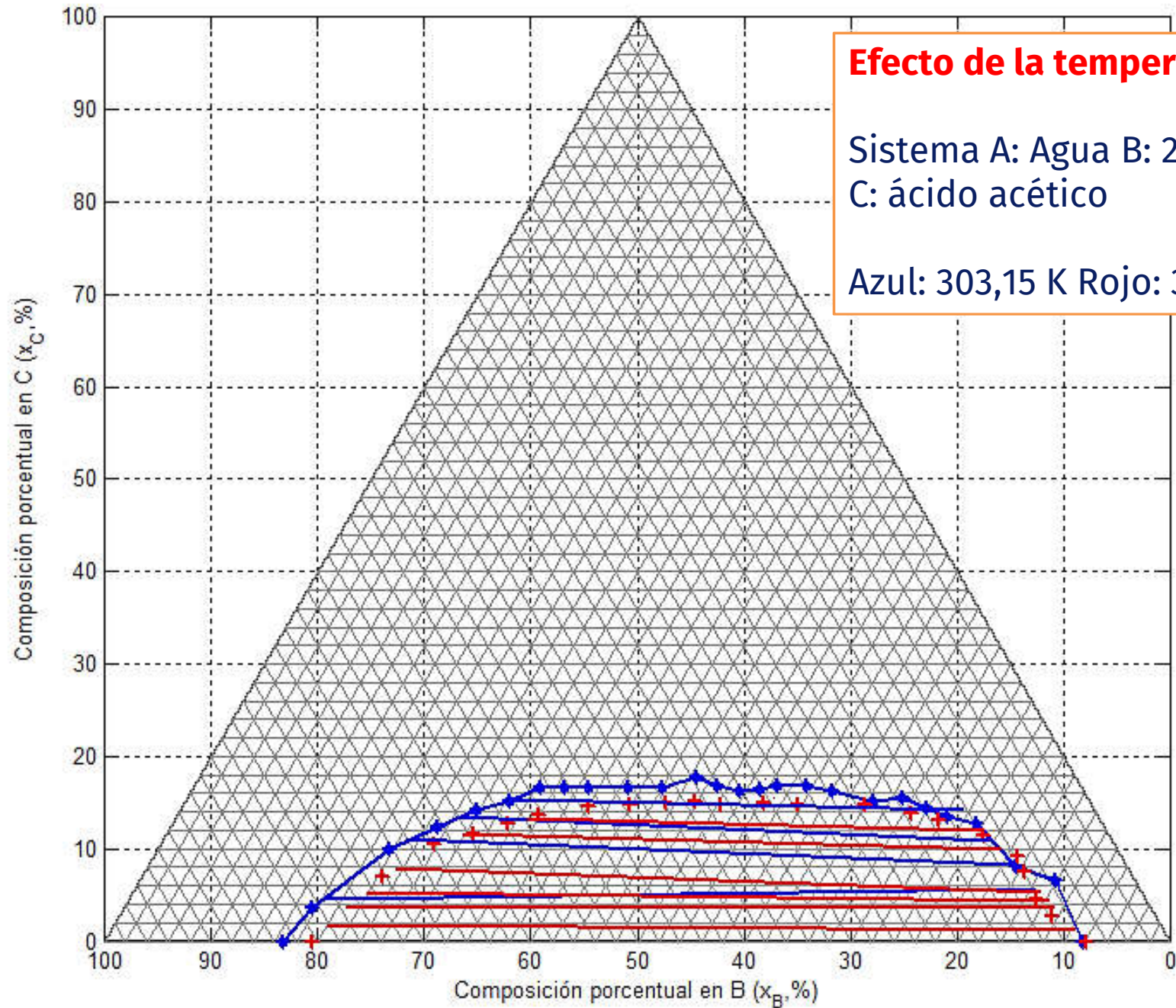
Represente en un diagrama ternario la curva binodal y las líneas de reparto del sistema agua(1)-2-butanol(2)-ácido acético(3) a 303,15K y 323,15K

Tie-lines of the system water (1)–2-butanol (2)–acetic acid (3)

Weight fractions					
X_{11}	X_{21}	X_{31}	X_{12}	X_{22}	X_{32}
<i>At 303.15 K</i>					
0.1840	0.7701	0.0459	0.8459	0.0981	0.0560
0.2270	0.6616	0.1111	0.8109	0.1057	0.0834
0.2662	0.5997	0.1342	0.7783	0.1128	0.1090
0.3109	0.5351	0.1540	0.7350	0.1222	0.1428
0.5315	0.2921	0.1764	0.5315	0.2921	0.1764 ^a
<i>At 323.15 K</i>					
0.2017	0.7815	0.0168	0.9057	0.0826	0.0117
0.2100	0.7547	0.0354	0.8747	0.0895	0.0358
0.2191	0.7274	0.0536	0.8647	0.0918	0.0436
0.2343	0.6868	0.0789	0.8525	0.0945	0.0530
0.2792	0.6051	0.1157	0.7934	0.1078	0.0988
0.3303	0.5360	0.1337	0.7659	0.1140	0.1201
0.5497	0.2947	0.1556	0.5497	0.2947	0.1556 ^a

^a Plait point.





Efecto de la temperatura

Sistema A: Agua B: 2-butanol
C: ácido acético

Azul: 303,15 K Rojo: 323,15 K

Table 3: Solubility curve data for water (1)-acetic acid (2)-butyl acetate (3).

Water (W/W, %)	Acetic acid (W/W, %)	Butyl acetate (W/W, %)
298.15 K		
4.97	10.40	84.64
9.04	20.41	70.55
16.15	30.52	53.33
22.40	34.86	42.74
30.96	38.12	30.92
1.36	0.00	98.64
87.10	11.59	1.31
76.32	21.28	2.39
65.62	30.52	3.86
53.64	38.54	7.82
42.18	40.50	17.32
99.47	0.00	0.53
303.15 K		
5.29	11.95	82.76
9.48	21.23	69.30
15.02	29.17	55.81
22.66	34.79	42.55
31.22	37.90	30.88
1.59	0.00	98.41
87.60	11.11	1.29
77.48	20.54	1.98
65.13	31.23	3.64
52.79	37.59	9.62
37.00	39.35	23.65
99.12	0.00	0.88
308.15 K		
5.15	10.87	83.98
9.83	21.35	68.82
15.25	29.18	55.58
24.13	35.16	40.71
32.01	37.70	30.29
2.00	0.00	98.00
87.49	11.21	1.31
77.03	21.18	1.78
66.55	29.81	3.64
53.40	38.22	8.38
36.04	39.11	24.85
99.18	0.00	0.82

LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA OF THE WATER- ACETIC ACID-BUTYL ACETATE SYSTEM

E.İnce and Ş.İsmail Kırbaşlar*

Represente en un diagrama ternario la curva binodal y las líneas de reparto del sistema agua(1)-ácido acético(2)-acetato de butilo a 298,15K, 303,15K y 308,15K

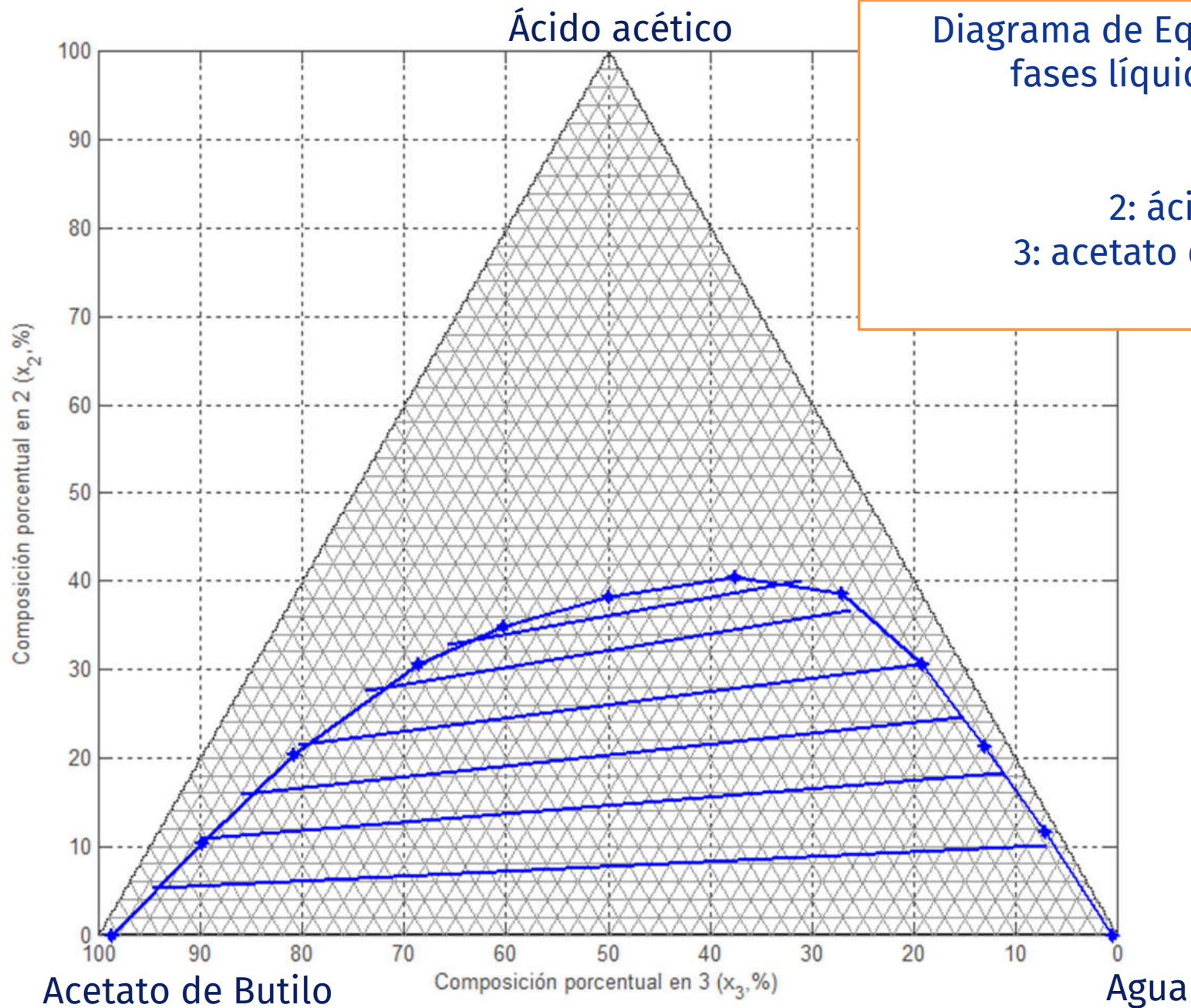


Diagrama de Equilibrio de fases líquidas para el sistema

- 1: Agua
- 2: ácido acético
- 3: acetato de butilo a 298,15 K

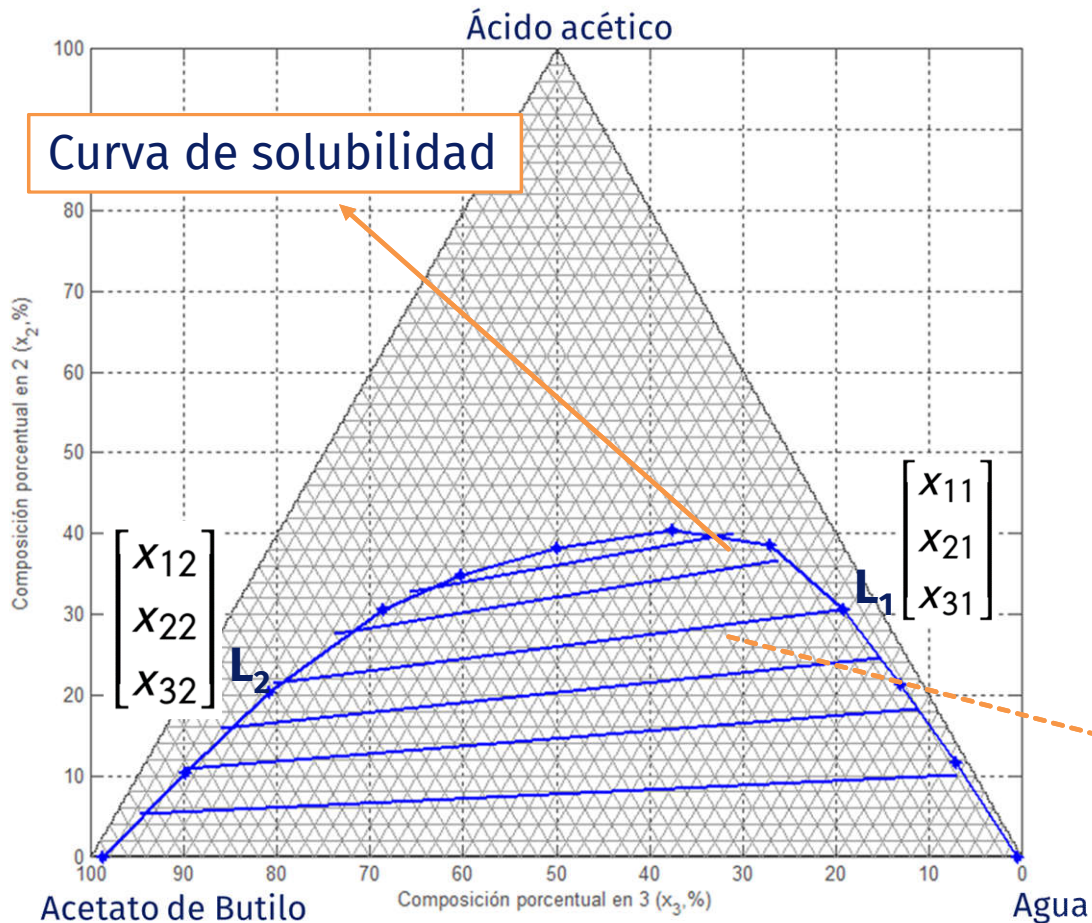


Equilibrio Termodinámico de Fases Líquidas

Sistemas Ternarios

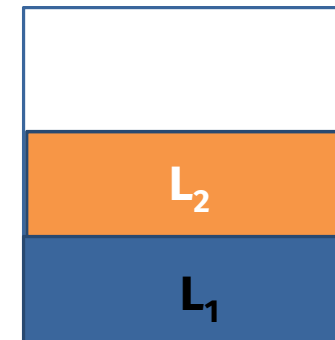
Tipo I Sistemas con un par parcialmente miscible

Sistema agua(1)-Acetato de Butilo (3)-Ácido acético(2) a 298,15K



Curva de solubilidad:
determina el límite de solubilidad del sistema

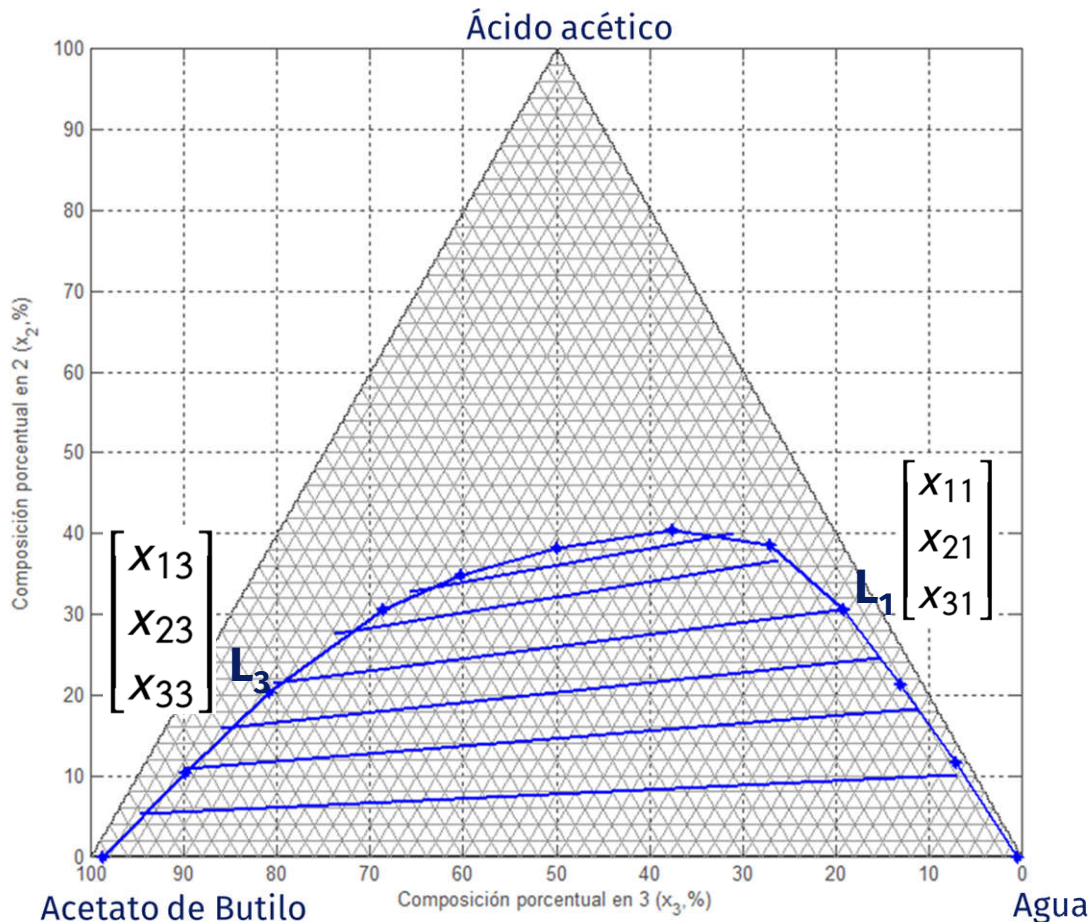
Líneas de reparto:
determina la distribución del tercer compuesto en las soluciones conjugadas



Líneas de reparto

Tipo I Sistemas con un par parcialmente miscible

Sistema agua(1)-Acetato de Butilo (3)-Ácido acético(2) a 298,15K



► En el equilibrio de fases líquidas a una temperatura y presión determinada, se cumple para cada componente i que:

$$\hat{f}_{iL1} = \hat{f}_{iL3}$$

$$(x_i \gamma_i f_i^o)_{L1} = (x_i \gamma_i f_i^o)_{L3}$$

$$\left(x_{i1} \gamma_{i1} f_i^{\phi} \right)_{L1} = \left(x_{i3} \gamma_{i3} f_i^{\phi} \right)_{L3}$$

$$x_{11} \gamma_{11} = x_{13} \gamma_{13}$$

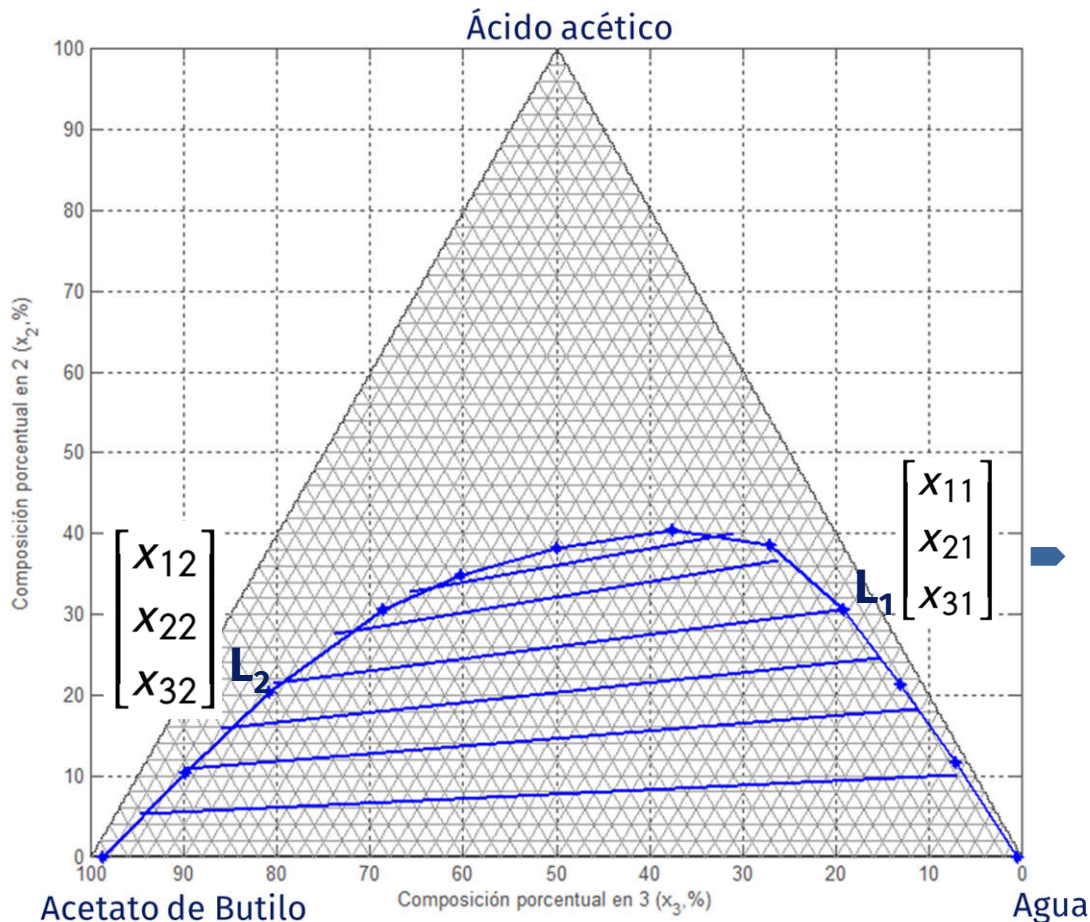
$$x_{21} \gamma_{21} = x_{23} \gamma_{23}$$

$$x_{31} \gamma_{31} = x_{33} \gamma_{33}$$

- x_{11} : fracción molar de 1 en la fase rica en 1, fase acuosa (L1)
- x_{12} : fracción molar de 1 en la fase rica en 3, fase orgánica (L3)

Tipo I Sistemas con un par parcialmente miscible

Sistema agua(1)-Acetato de Butilo (3)-Ácido acético(2) a 298,15K



► El coeficiente de distribución para cada compuesto relaciona las concentraciones en cada fase a una temperatura determinada (a presión constante)

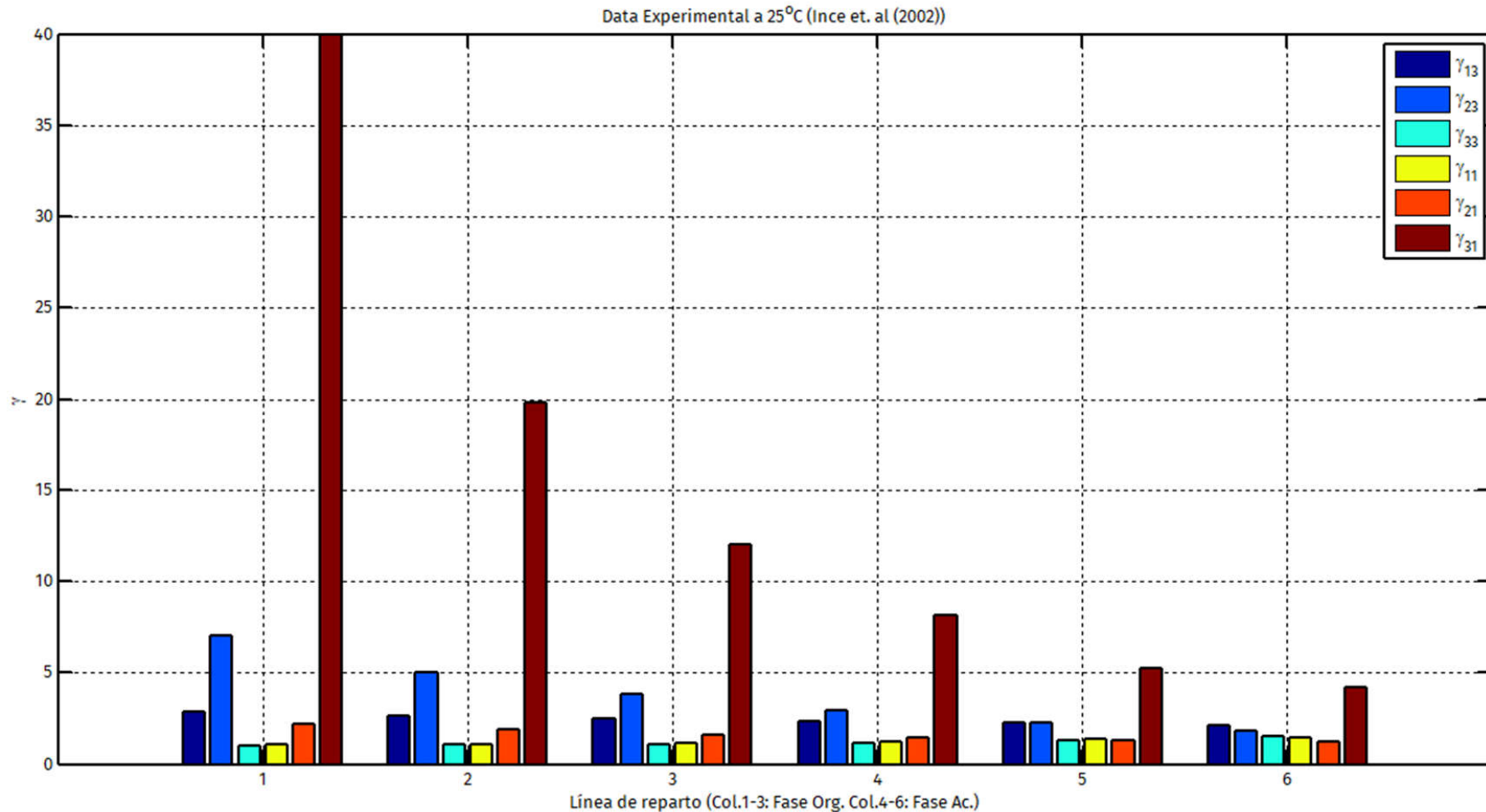
$$D_1 = \frac{X_{13}}{X_{11}} \quad D_2 = \frac{X_{23}}{X_{21}} \quad D_3 = \frac{X_{33}}{X_{31}}$$

$$D_1 = \frac{\gamma_{11}}{\gamma_{13}} \quad D_2 = \frac{\gamma_{21}}{\gamma_{23}} \quad D_3 = \frac{\gamma_{31}}{\gamma_{33}}$$

► Los coeficientes de distribución cambian con la composición del sistema, no son constantes

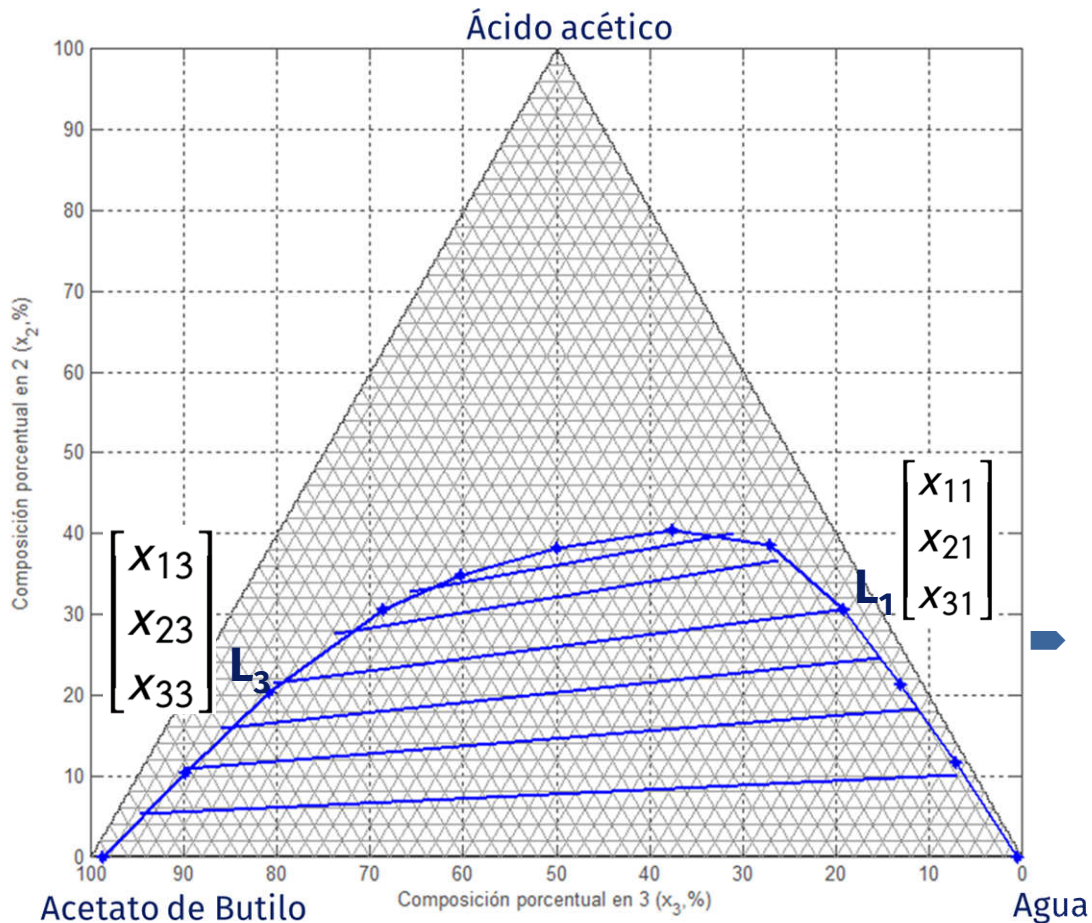
- X_{11} : fracción molar de 1 en la fase rica en 1, fase acuosa (L_1)
- X_{12} : fracción molar de 1 en la fase rica en 3, fase orgánica (L_2)

Coeficientes de Actividad del Sistema agua(1)-Acetato de Butilo (3)-Ácido acético(2) a 298,15K



Tipo I Sistemas con un par parcialmente miscible

Sistema agua(1)-Acetato de Butilo (3)-Ácido acético(2) a 298,15K



► La relación entre los coeficientes de distribución de un compuesto permite evaluar la factibilidad de la separación por extracción líquido líquido

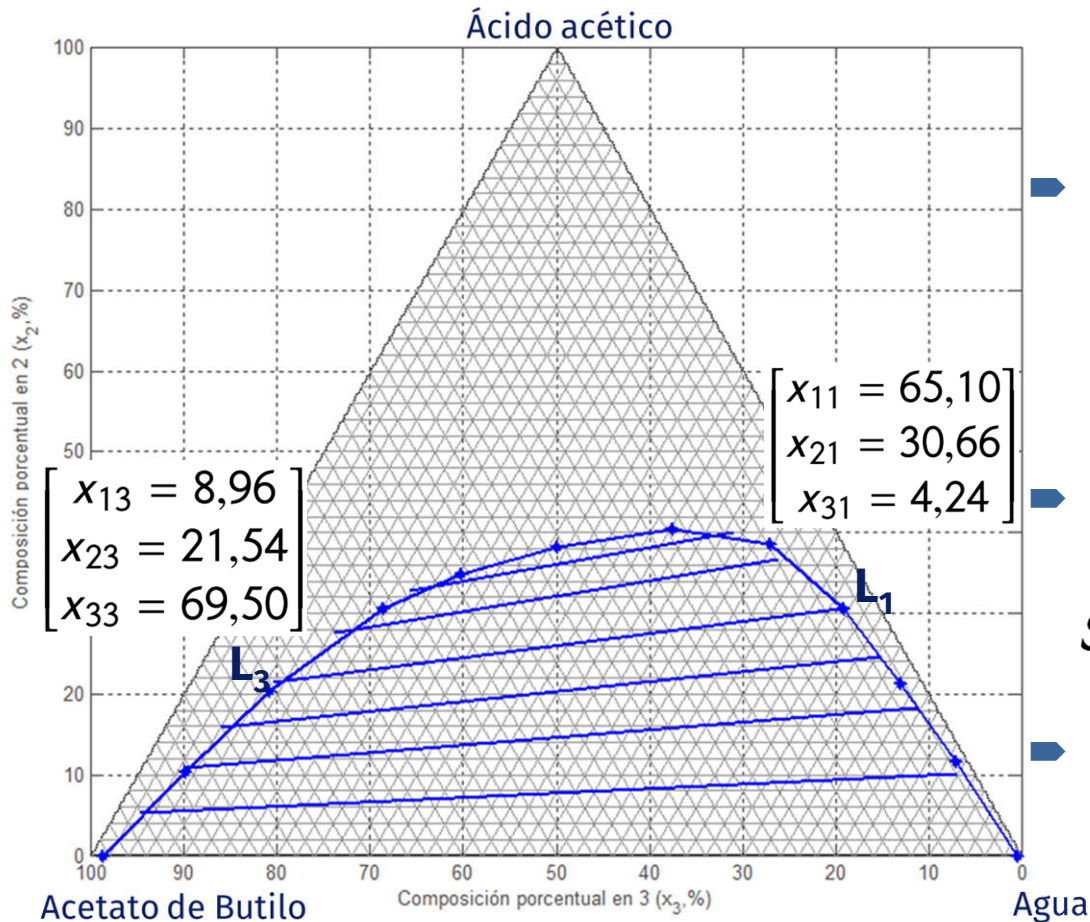
$$S \equiv S_{21} = \frac{D_2}{D_1} = \frac{\frac{X_{23}}{X_{13}}}{\frac{X_{21}}{X_{11}}}$$

► **S** es el factor de separación que indica si puede separarse el compuesto 2 del compuesto 1 por adición del compuesto 3

- X11: fracción molar de 1 en la fase rica en 1, fase acuosa (L1)
- X12: fracción molar de 1 en la fase rica en 3, fase orgánica (L3)

Tipo I Sistemas con un par parcialmente miscible

Sistema agua(1)-Acetato de Butilo (3)-Ácido acético(2) a 298,15K



- Para la línea de reparto mostrada, el coeficiente de distribución del agua es:

$$D_1 = \frac{x_{13}}{x_{11}} = \frac{8,96}{65,10} = 0,1376$$

- El coeficiente de distribución del ácido acético es:

$$D_2 = \frac{x_{23}}{x_{21}} = \frac{21,54}{30,66} = 0,7025$$

- El factor de separación S es:

$$S \equiv S_{21} = \frac{D_2}{D_1} = \frac{0,7025}{0,1376} = 5,1054$$

- Es posible separar el ácido del agua añadiendo acetato de butilo

- X11: fracción molar de 1 en la fase rica en 1, fase acuosa (L1)
- X12: fracción molar de 1 en la fase rica en 3, fase orgánica (L3)

Variación del factor de separación con la composición y temperatura

Brazilian Journal
of Chemical
Engineering

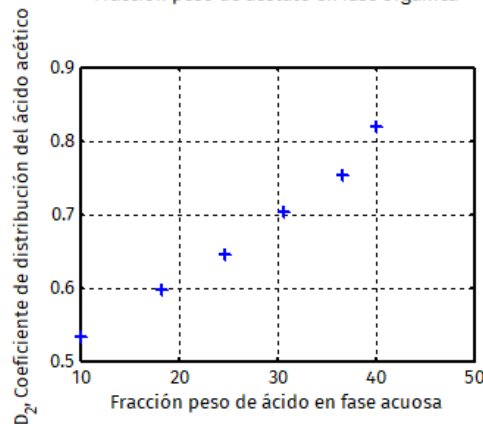
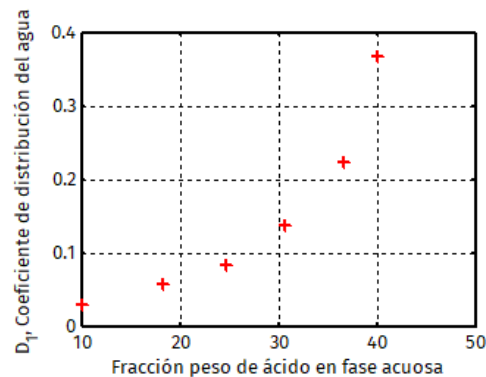
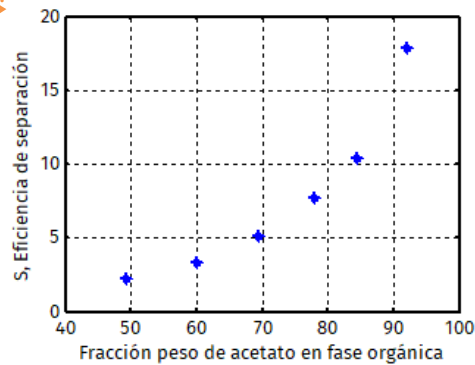
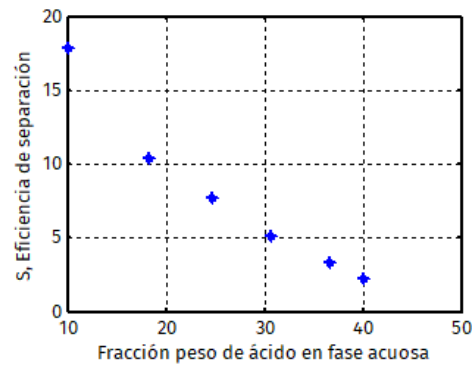
Vol. 19, No. 02, pp. 243 - 254, April - June 2002

LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA OF THE WATER-
ACETIC ACID-BUTYL ACETATE SYSTEM

E. Ince and Ş. İsmail Kirbaşlar*

ISSN 0104-6632
Printed in Brazil

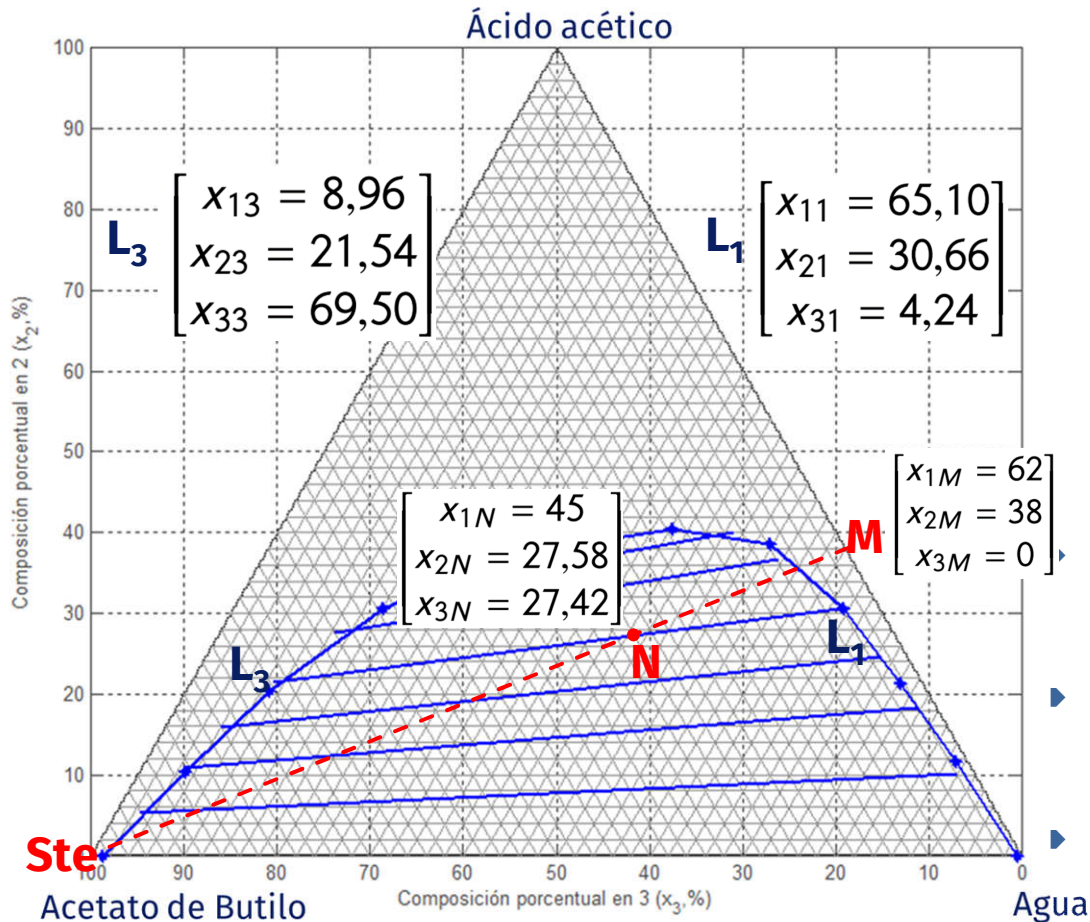
298.15 K			303.15 K			308.15 K		
D ₂	D ₁	S	D ₂	D ₁	S	D ₂	D ₁	S
0.5327	0.0298	17.89	0.5408	0.0335	16.13	0.5306	0.0338	15.70
0.5975	0.0575	10.39	0.5950	0.0547	10.87	0.5897	0.0503	11.72
0.6447	0.0840	7.67	0.6520	0.0873	7.46	0.6521	0.0888	7.35
0.7025	0.1376	5.10	0.7064	0.1364	5.18	0.6930	0.1405	4.93
0.7529	0.2227	3.38	0.7465	0.2289	3.26	0.7823	0.2356	3.32
0.8185	0.3663	2.23	0.8525	0.4107	2.08	0.8784	0.4315	2.04



- El factor de separación para este sistema disminuye con el aumento de la temperatura
- El factor de separación aumenta con el aumento de la concentración de acetato de butilo en fase orgánica
- El factor de separación disminuye con el aumento de la concentración de ácido acético en fase acuosa

Tipo I Sistemas con un par parcialmente miscible

Sistema agua(1)-Acetato de Butilo (3)-Ácido acético(2) a 298,15K



- Determine la cantidad de acetato de butilo (solvente) que debe añadirse a una solución acuosa M (38%p/p en ácido acético) para obtener el sistema N

$$x_{1N}N = x_{1M}M$$

$$x_{2N}N = x_{2M}M$$

$$N = M \frac{x_{1M}}{x_{1N}} = 100 \text{ kg} \frac{62}{45} = 137,78 \text{ kg}$$

$$N = M \frac{x_{2M}}{x_{2N}} = 100 \text{ kg} \frac{38}{27,58} = 137,78 \text{ kg}$$

$$Ste = N - M = 37,78 \text{ kg}$$

Deben añadirse 37,78 Kg de acetato de butilo

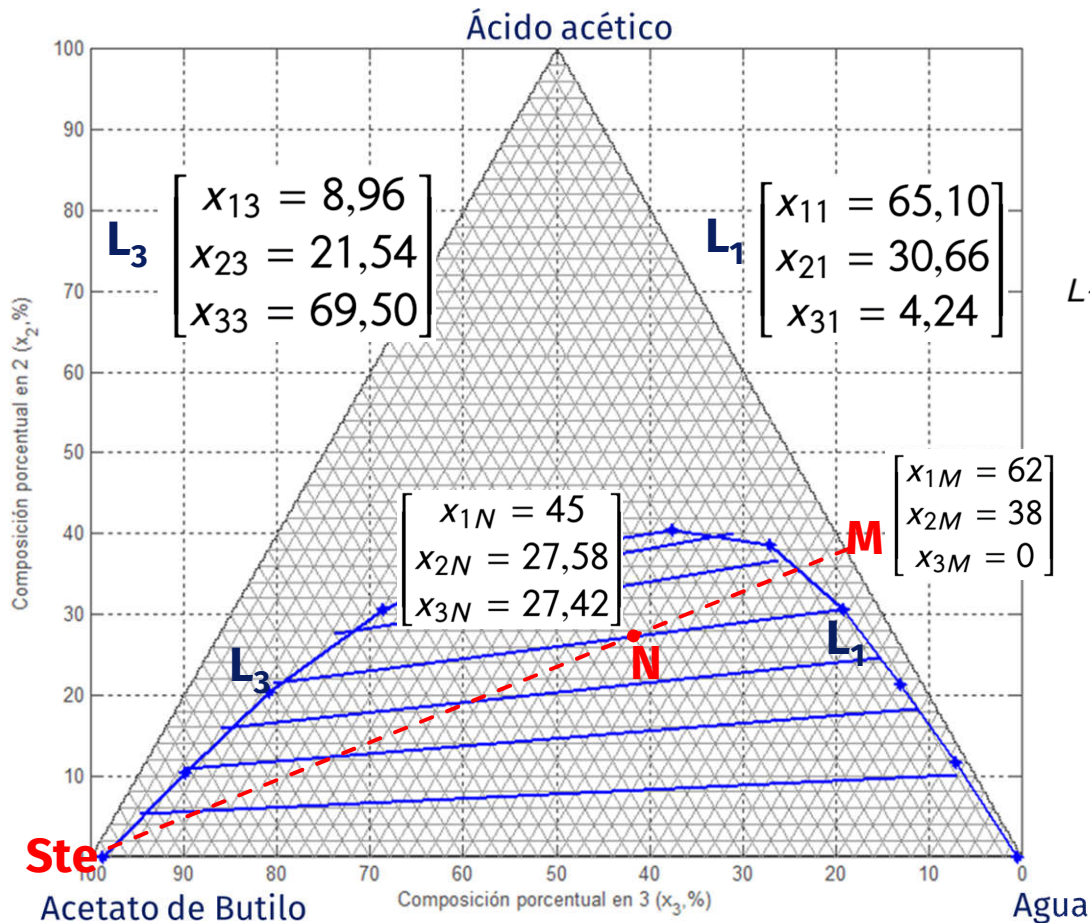
- También puede aplicarse la regla de la palanca

$$\frac{Ste}{M} = \frac{MN}{NSte}$$

- X11: fracción molar de 1 en la fase rica en 1, fase acuosa (L1)
- X12: fracción molar de 1 en la fase rica en 3, fase orgánica (L3)

Tipo I Sistemas con un par parcialmente miscible

Sistema agua(1)-Acetato de Butilo (3)-Ácido acético(2) a 298,15K



► Determine el porcentaje de separación del ácido acético presente en una solución acuosa M (38%p/p en ácido acético)

$$x_{21}L_1 + x_{23}L_3 = x_{2N}N$$

$$x_{21}L_1 + x_{23}(N - L_1) = x_{2N}N$$

$$L_1 = N \frac{x_{2N} - x_{23}}{x_{21} - x_{23}} = 137,78 \text{ kg} \frac{27,58 - 21,54}{30,66 - 21,54} = 91,249 \text{ kg}$$

$$L_3 = 137,78 \text{ kg} - 91,249 \text{ kg} = 46,531 \text{ kg}$$

$$\% \text{Acido en Fase Acu.} = \frac{30,66 \times 91,249}{38 \times 100} \times 100 = 73,62 \%$$

$$\% \text{Acido en Fase Org.} = \frac{21,54 \times 46,531}{38 \times 100} \times 100 = 26,38 \%$$

$$\% \text{Agua en Fase Org.} = \frac{8,96 \times 46,531}{62 \times 100} \times 100 = 4,19 \%$$

- X11: fracción molar de 1 en la fase rica en 1, fase acuosa (L1)
- X12: fracción molar de 1 en la fase rica en 3, fase orgánica (L3)

Ley de Distribución

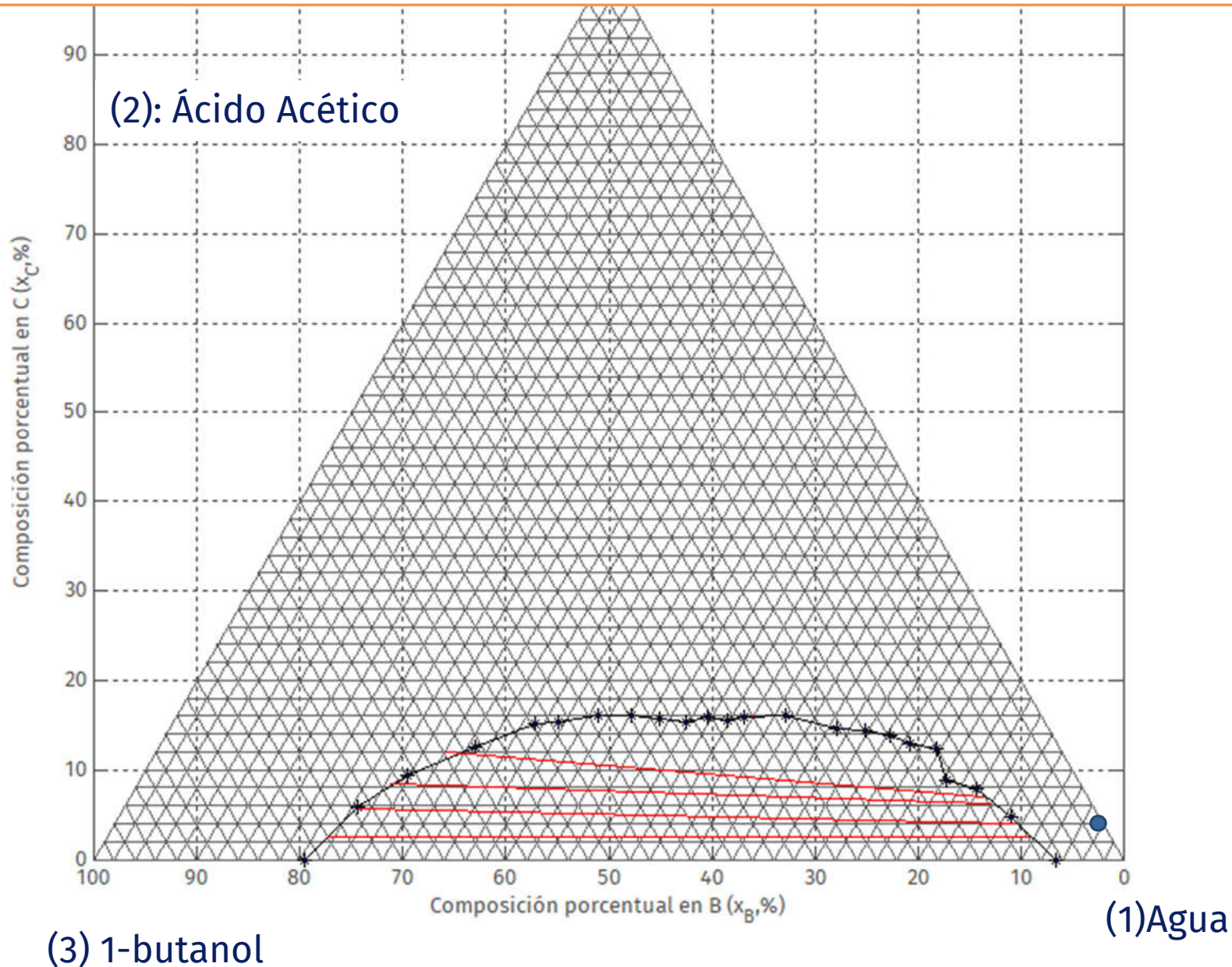
$$\frac{x_{23}}{x_{33}} = k \left(\frac{x_{21}}{x_{11}} \right)^n$$
$$\log \left(\frac{x_{23}}{x_{33}} \right) = \log k + n \log \left(\frac{x_{21}}{x_{11}} \right)$$

- Las líneas de reparto permiten hallar la composición de las soluciones conjugadas en equilibrio termodinámico a una temperatura dada
- La ley de distribución permite estimar estas composiciones para un k y n conocidos
- Para el sistema agua(1)-ácido acético(2)-1-butanol(3) a 303,15K la ley de distribución es:

$$\log \left(\frac{x_{23}}{x_{33}} \right) = 0,14534 + 1,00607 \log \left(\frac{x_{21}}{x_{11}} \right)$$

$$\frac{x_{23}}{x_{33}} = 1,874 \left(\frac{x_{21}}{x_{11}} \right)^{1,006}$$

a. Determine la cantidad mínima de 1-butanol que debe añadirse a 100 Kg de vinagre comercial (4,2 %p/p de ácido acético) para lograr la separación de fases a 303,15K

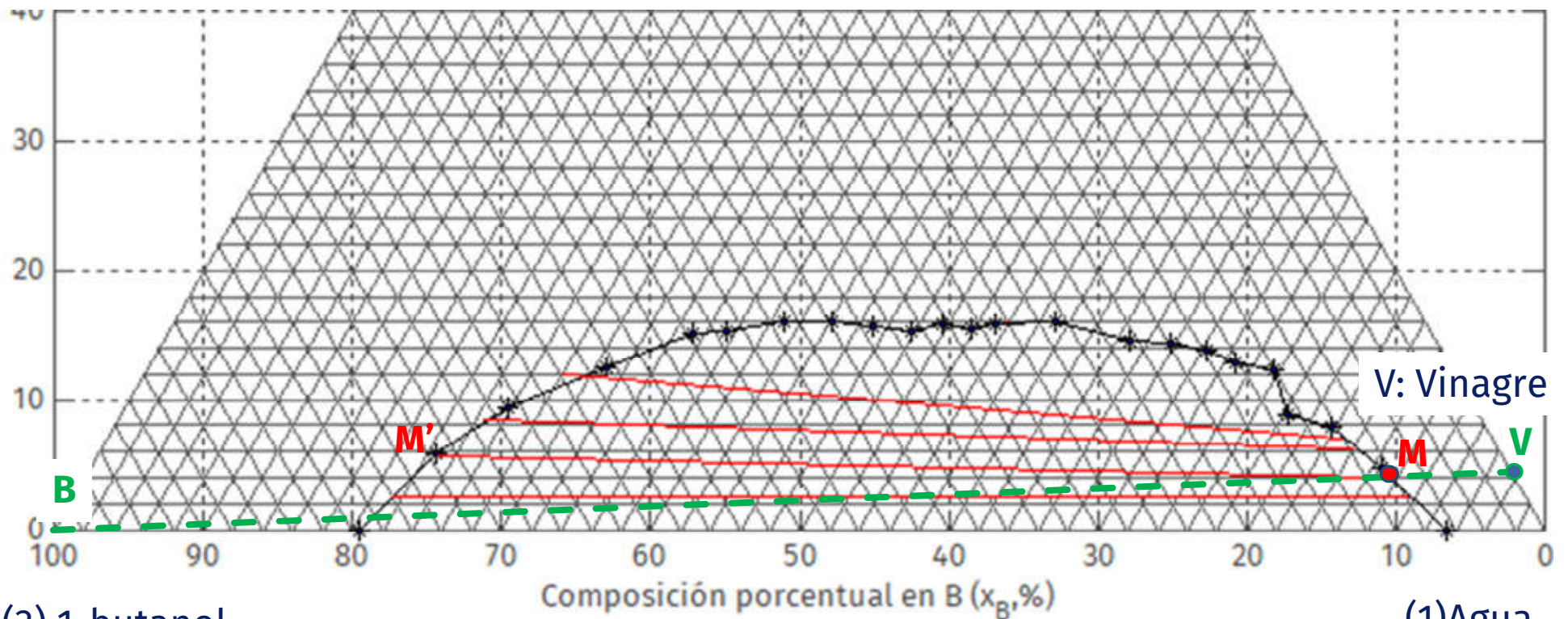


a. Determine la cantidad mínima de 1-butanol que debe añadirse a 100 Kg de vinagre comercial (~4,2 %p/p de ácido acético) para lograr la separación de fases a 303,15K

La mezcla M nos permite estimar la cantidad mínima de solvente (1-butanol) que debe añadirse para lograr la separación de fases (soluciones conjugadas M y M')

$$\frac{B_{min}}{M} = \frac{\bar{M}V}{\bar{B}V} \quad \frac{B_{min}}{V} = \frac{\bar{M}V}{\bar{B}M} \quad \frac{V}{B_{min}} = \frac{\bar{B}M}{\bar{M}V}$$

$$B_{min} = V \frac{\bar{M}V}{\bar{B}M} \sim 100 \text{ kg} \frac{2,1 \text{ cm}}{21,9 \text{ cm}} = 9,589 \text{ kg}$$



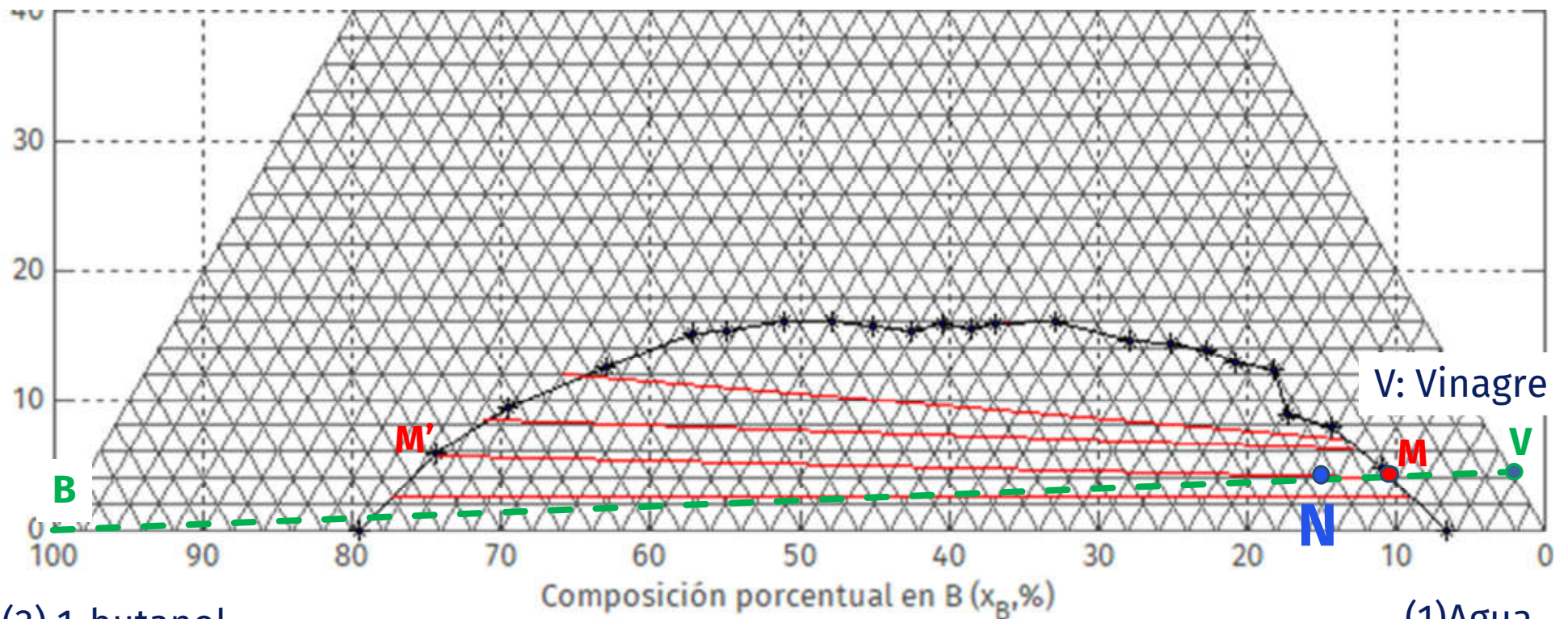
b. Determine la cantidad de ácido acético presente en cada fase líquida formada cuando se añade un 50% más del solvente mínimo calculado en a)

Sabemos que el solvente añadido es 1,5 veces el mínimo: $B=1,5B_{\min}=1,5*10,05\text{Kg}=15,07 \text{ Kg}$

Debemos ubicar la mezcla resultante $N= V+1,5B_{\min}=100+15,07=115,07\text{Kg}$

$$B = 1,5B_{\min} = 14,384 \text{ kg} \quad V = 100 \text{ kg} \quad N = V + B = 114,384 \text{ kg}$$

$$\bar{N}V = \frac{B}{N}B\bar{V} = \frac{14,384 \text{ kg}}{114,384 \text{ kg}}24 \text{ cm} = 3,02 \text{ cm}$$



(3) 1-butanol

(1) Agua

b. Determine la cantidad de ácido acético presente en cada fase líquida formada cuando se añade un 50% más del solvente mínimo calculado en a)

El sistema N está formado por dos fases líquidas de composición M y M'

$$\frac{N}{\bar{M}'M} = \frac{M}{\bar{M}'N} = \frac{M'}{\bar{M}N}$$

$$\frac{114,384 \text{ kg}}{15,7 \text{ cm}} = \frac{M}{14,5 \text{ cm}} = \frac{M'}{1,2 \text{ cm}}$$

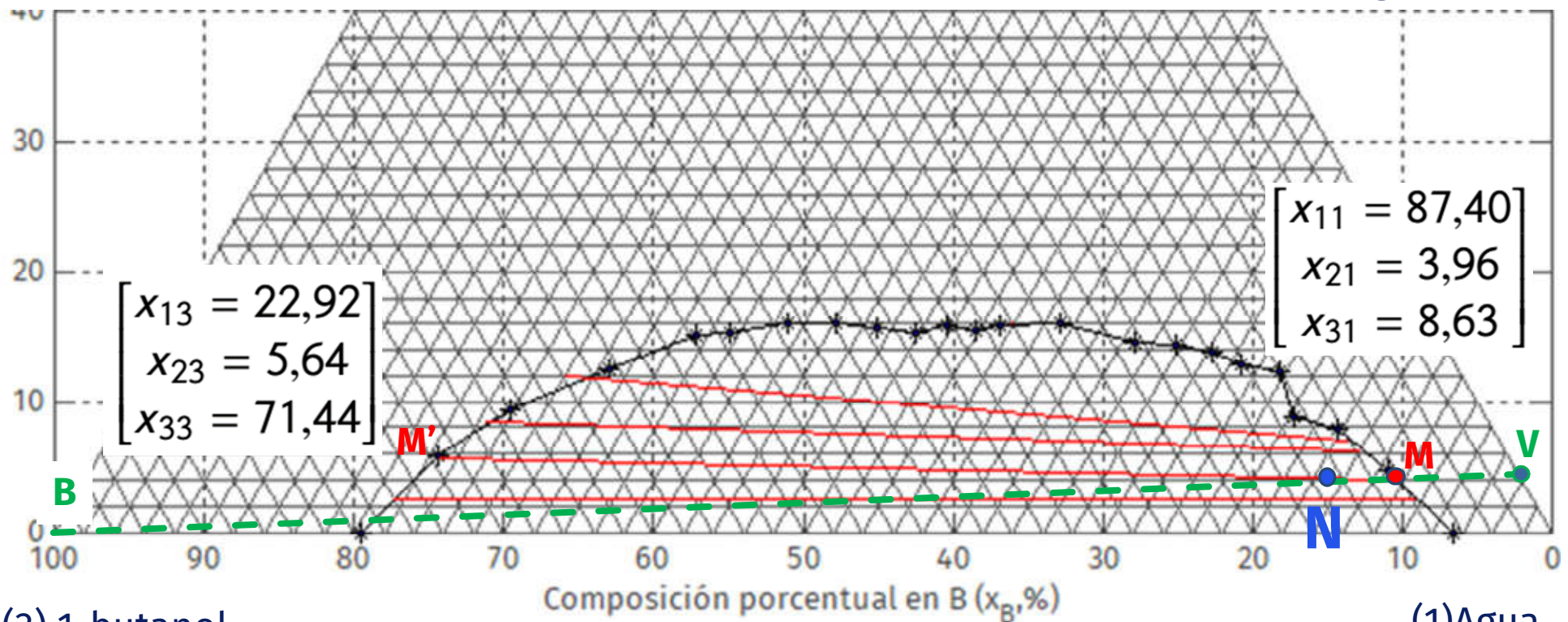
$$M = 105,64 \text{ kg} \quad M' = 8,744 \text{ kg}$$

$$\text{Acido}_{L3} = x_{23}M' = 0,0564 \times 8,744 \text{ kg} = 0,493 \text{ kg}$$

$$\text{Acido}_{L1} = x_{21}M = 0,0396 \times 105,64 = 4,183 \text{ kg}$$

$$\text{Acido}_{L3} + \text{Acido}_{L1} = \text{Acido}_V = 4,676 \text{ kg} \approx 4,2 \text{ kg}$$

Se cometen errores en la medición de segmentos

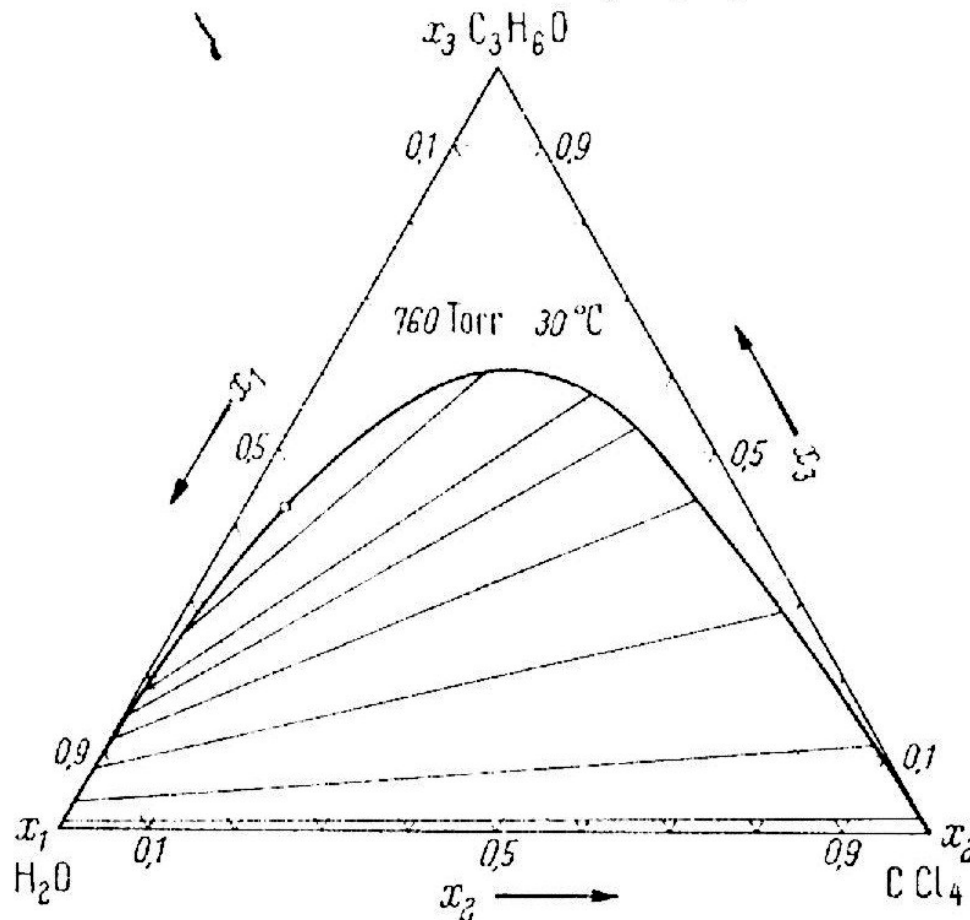




Ejercicios propuestos

32

- x_1 **H₂O Wasser**
M: 18,02 Kp: 100°C
- x_2 **CCl₄ Tetrachlorkohlenstoff**
M: 153,84 Kp: 76,7°C
- x_3 **C₃H₆O Aceton**
M: 58,08 Kp: 56,3°C



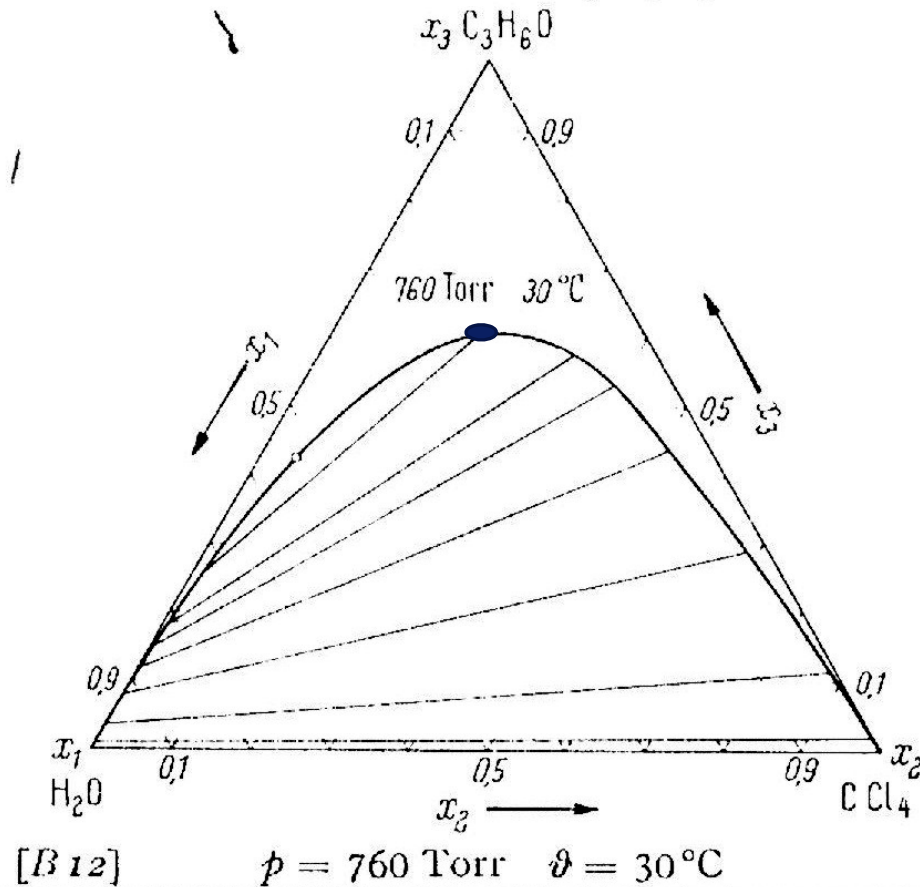
[B 12]

$p = 760 \text{ Torr}$ $\vartheta = 30^\circ\text{C}$

- (8 puntos) Dado el diagrama 32 del sistema Agua-Tetracloruro de Carbono-Acetona a 30°C determine:
- (3 puntos) Las masas y composición del Extracto y Refinado que se obtienen por extracción de 500 kg de una solución 50% Acetona en Agua con 62 Kg de Tetracloruro de carbono a 30°C
- (3 puntos) Las masas y composición del Extracto y Refinado que se obtienen por extracción de 500 kg de una solución 50% Acetona en Agua con 62 Kg de una solución al 70% de Tetracloruro de carbono a 30°C.
- (2 puntos) Realice un análisis comparativo en función de la composición y cantidad de extracto obtenido, y la pureza del solvente empleado mediante los dos procedimientos anteriores.

32

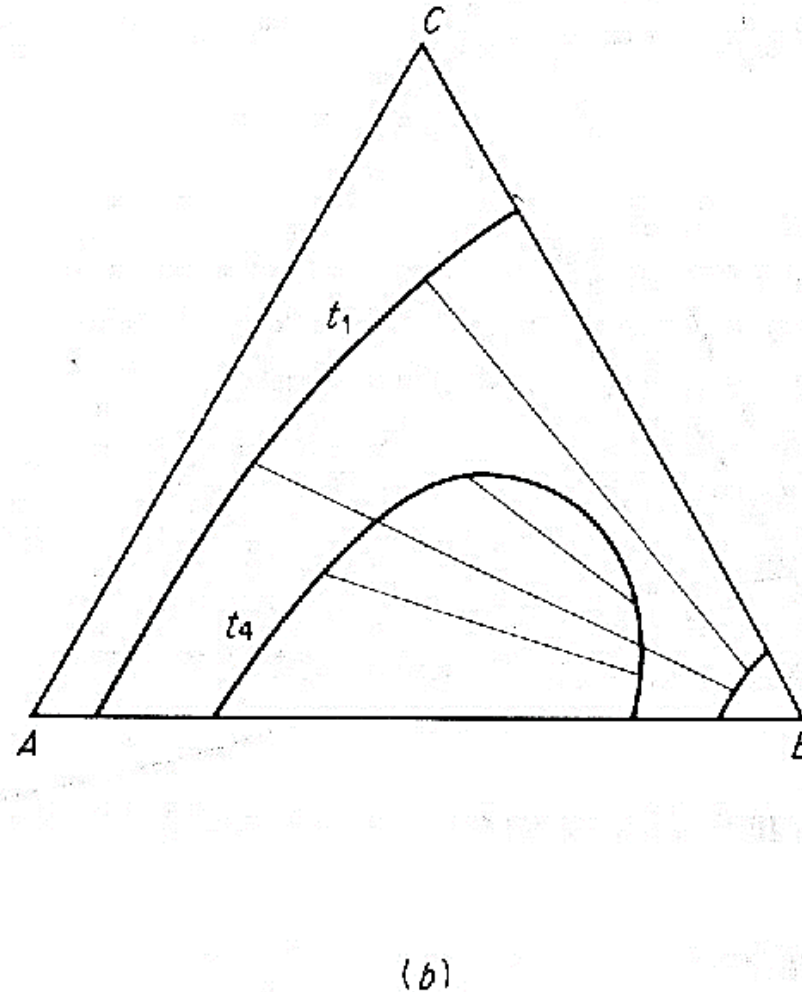
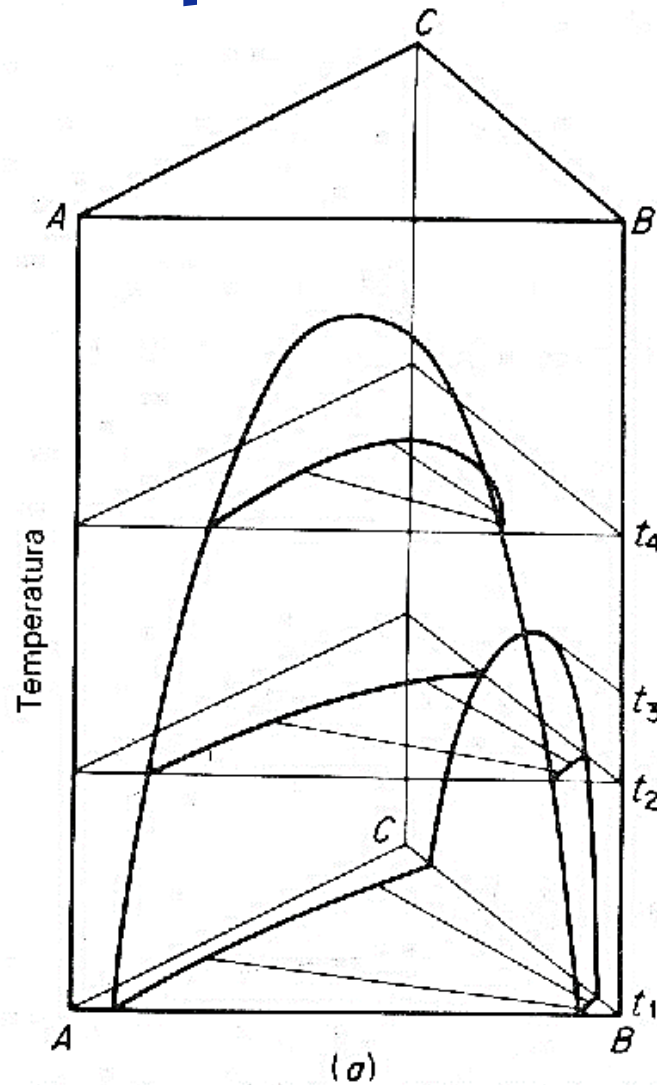
- x_1 **H₂O Wasser**
 M: 18,02 Kp: 100 °C
 x_2 **CCl₄ Tetrachlorkohlenstoff**
 M: 153,84 Kp: 76,7 °C
 x_3 **C₃H₆O Aceton**
 M: 58,08 Kp: 56,3 °C



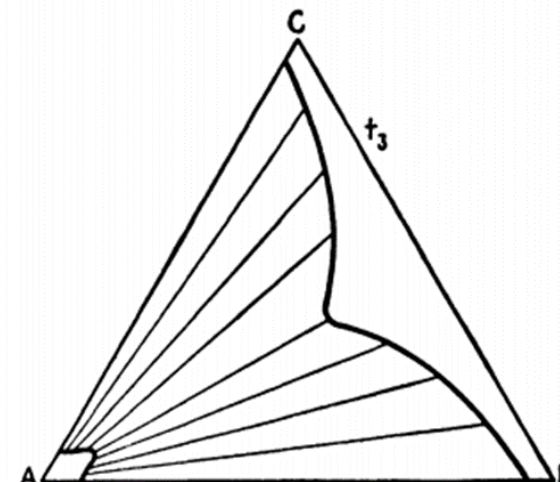
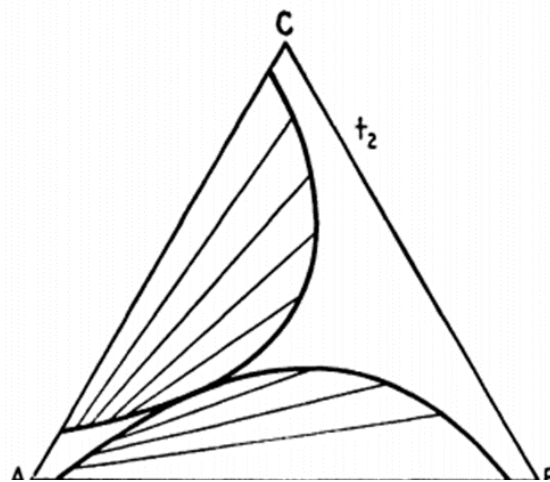
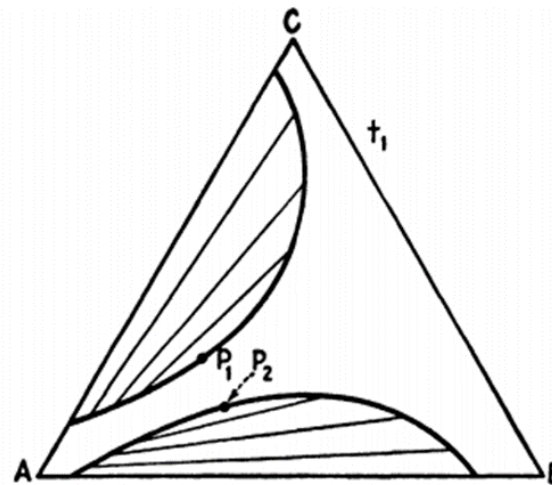
(8 puntos) Se muestra el diagrama para el equilibrio líquido-líquido del sistema Agua/Tetracloruro de Carbono y Acetona. Diseñe un procedimiento de extracción con Tetracloruro de Carbono en dos etapas para obtener la mayor cantidad posible de un extracto con la composición mostrada, a partir de 1000 Kg de una solución al 50% de Acetona-Agua.

Indique mediante un diagrama de cajas negras el procedimiento a seguir, la composición y la masa de todas las corrientes involucradas en el proceso. Para la ubicación del foco emplee la cuatro primeras líneas de reparto en orden descendente en composición de acetona. Determine el porcentaje de extracción de acetona (Acetona en extracto vs. Acetona en solución original).

Tipo II Sistemas con dos pares parcialmente miscibles



Tipo II Sistemas con dos pares parcialmente miscibles



Tipo II Sistemas con dos pares parcialmente miscibles

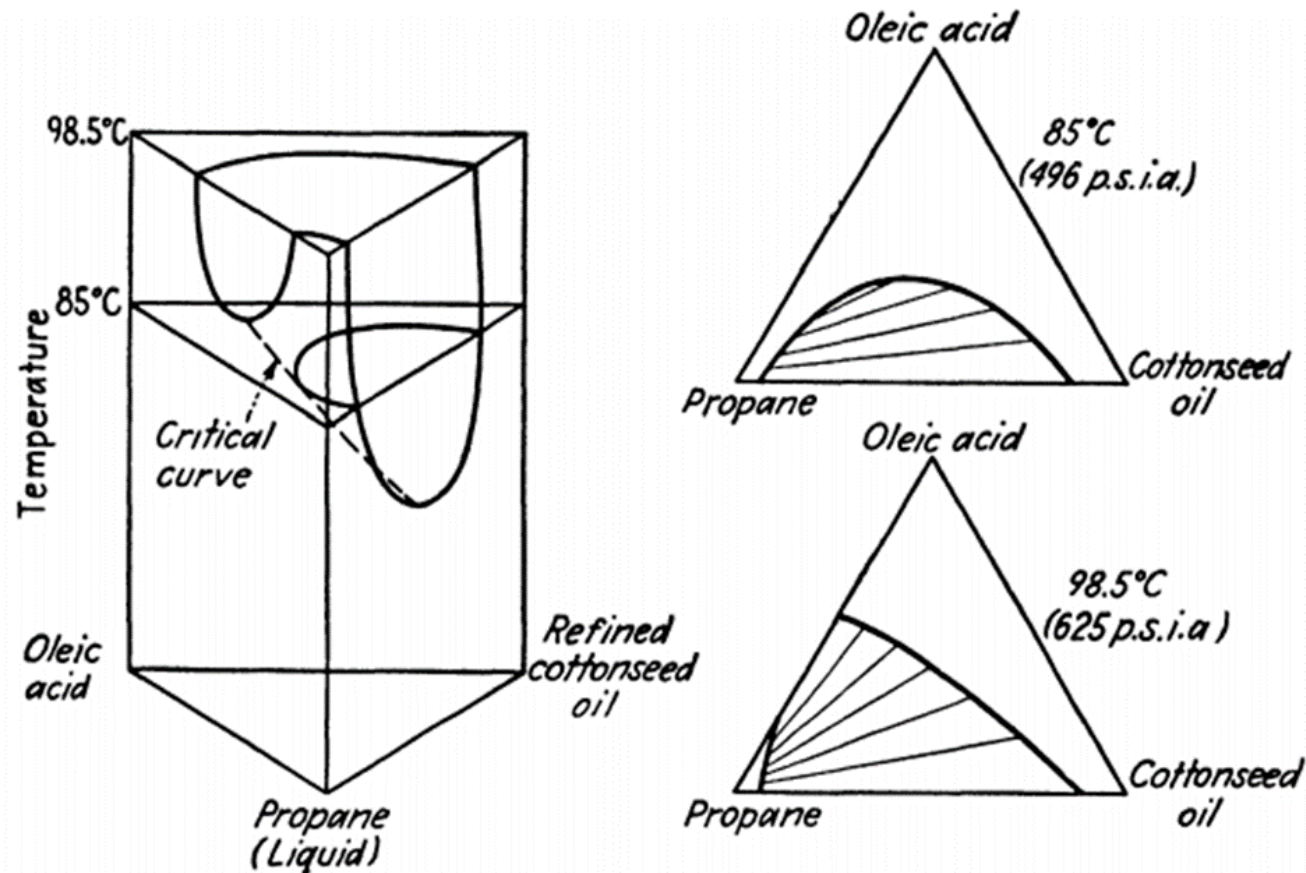


FIG. 2.14. The system propane-oleic acid-refined cottonseed oil. [Hixson and Bockelman, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.* **38**, 891 (1942)]

Tipo III Sistemas con tres pares parcialmente miscibles

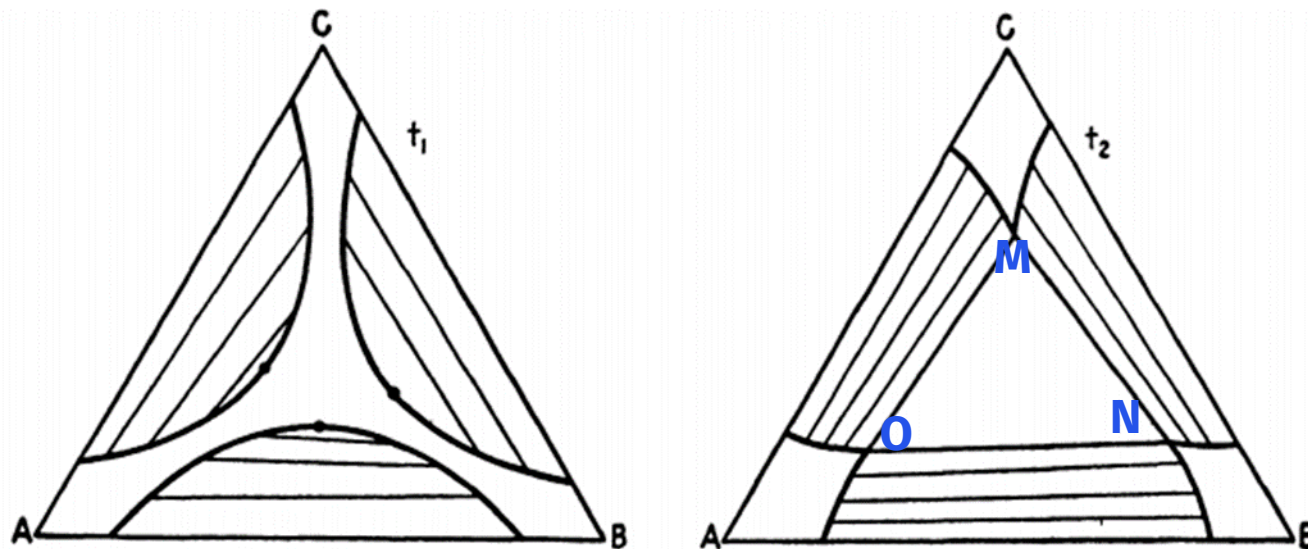
Al alcanzar la temperatura t_2 , las lagunas de miscibilidad de los sistemas se solapan, lo que físicamente se corresponde a la saturación simultánea en dos componentes

M: solución saturada en B y en A, rica en C

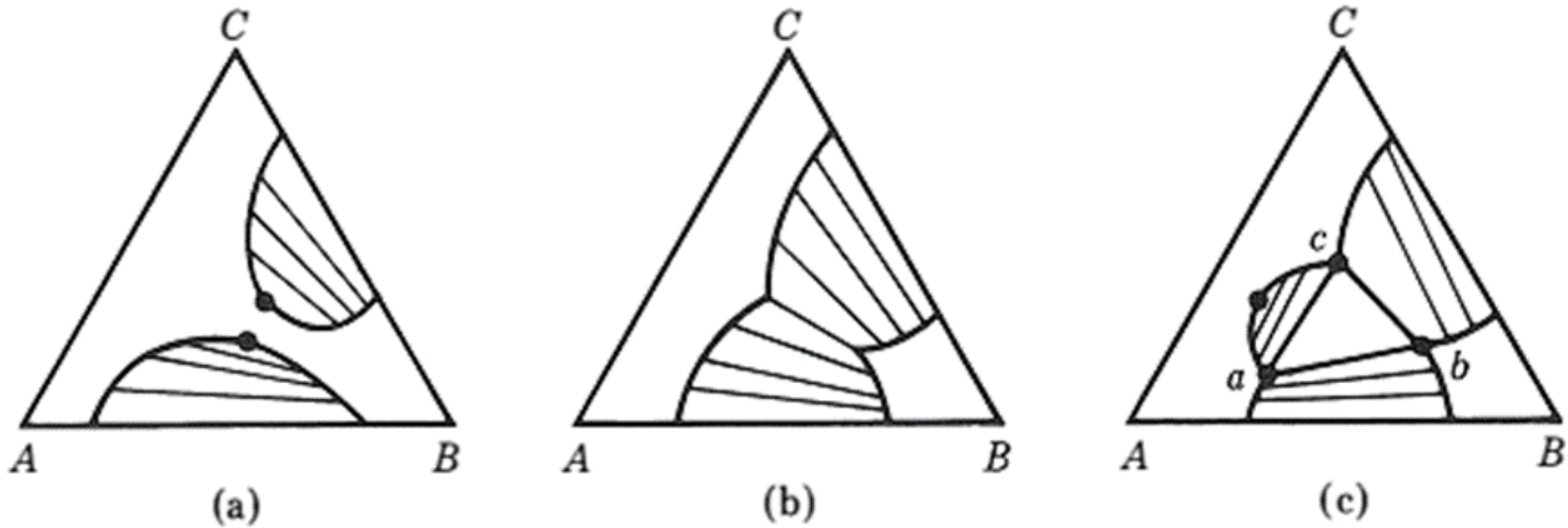
N: solución saturada en A y C, rica en B

O: solución saturada en B y C, rica en A

Todo punto en el interior del triángulo MNO estará formado por las tres soluciones



Tipo III Sistemas con tres pares parcialmente miscibles



$$T_a > T_b > T_c$$

Tipo IV Formación de sólidos

Lo veremos luego de estudiar el equilibrio de fases solidas

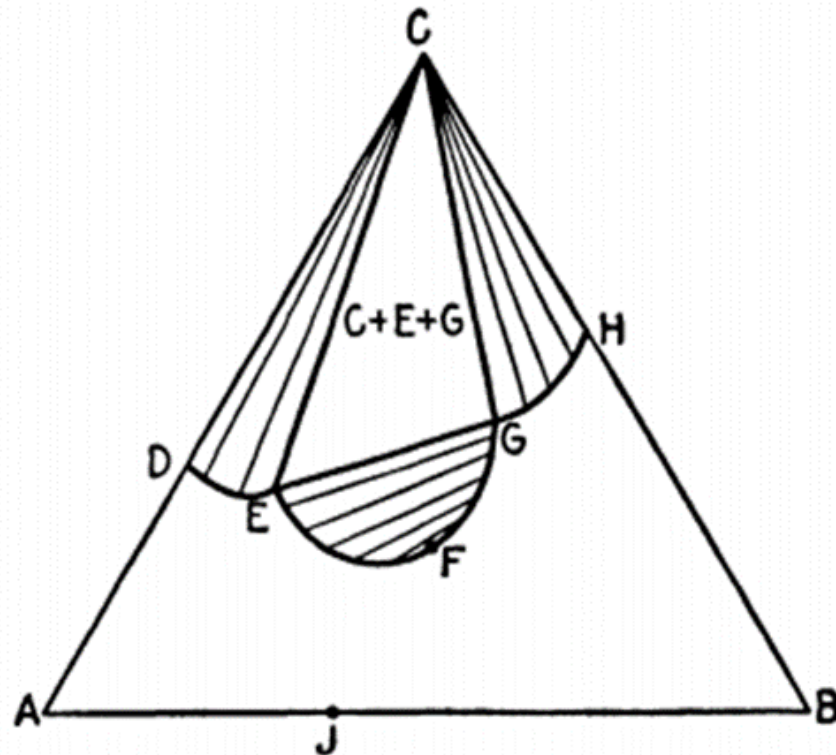


FIG. 2.16. Equilibria in a ternary system containing a solid component.

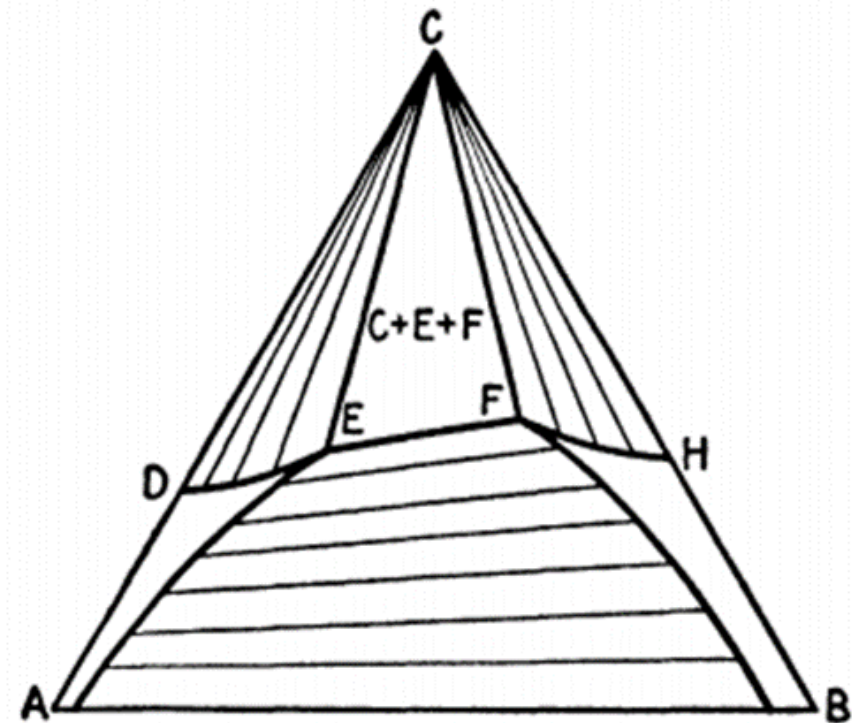


FIG. 2.17. Distribution of a solid between two insoluble liquids.



Efecto de una sal sobre el ELL

Table 15.4

Region	System
<i>Aab</i>	K_2CO_3 in equilibrium with water-rich saturated solution
<i>Aed</i>	K_2CO_3 in equilibrium with alcohol-rich saturated solution
<i>bcd</i>	two conjugate liquids joined by tie lines
<i>Abd</i>	K_2CO_3 in equilibrium with conjugate liquids <i>b</i> and <i>d</i>

Lo veremos luego de estudiar el equilibrio de fases solidas

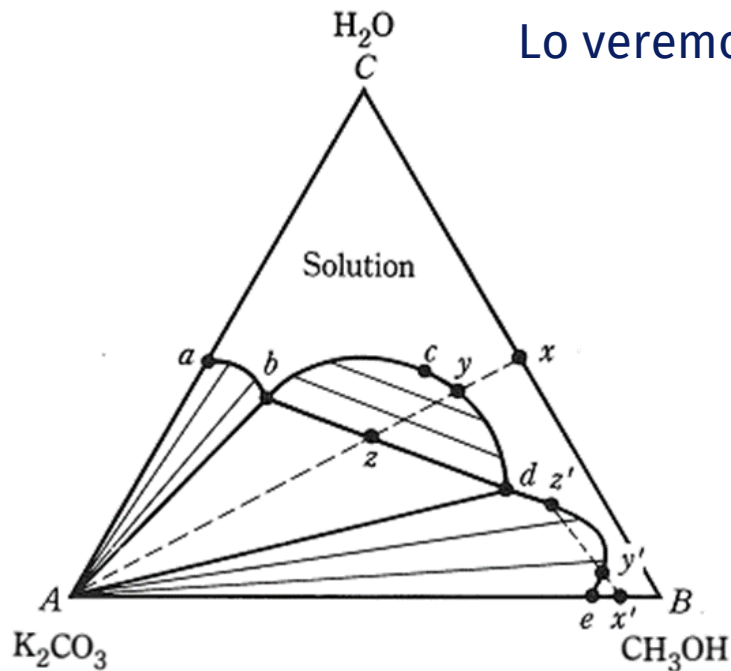


Figure 15.30 Salt–alcohol–water diagram.



Herramientas computacionales para construir diagramas ternarios

- ▶ Herramienta para Excel
<http://www.phasediagram.dk/download/TriangularExcelTemplate.htm>
- ▶ Video Instructivo :
<https://www.youtube.com/watch?v=vZZAWxgULAs>
- ▶ PROSIM
http://www.prosim.net/en/resources-free-tools_7-9.php
- ▶ Video Instructivo:
<https://www.youtube.com/watch?v=-pDbwNQoM2k>



Referencias para profundizar

- ▶ Maron, S., F. Prutton. (2004) Fundamentos de Fisicoquímica. Madrid: Limusa Noriega Editores.
- ▶ Treybal, R. (1963) Liquid Extraction. New York: McGraw Hill Book Company, Inc.
- ▶ Adamson, A.W. (1979) Química Física. Madrid: Reverté. p.1282
http://books.google.co.ve/books/about/Qu%C3%ADmica_f%C3%ADsica.html?id=fGeC-mfCKe4C
- ▶ Suárez G. de C., Julián. Fisicoquímica para Ingenieros. Mérida: Publicaciones de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Los Andes
- ▶ Castellan, Gilbert (1997) Fisicoquímica México: Pearson Educación
- ▶ Treybal, R. (1963) Operaciones de Transferencia de Masa Segunda edición Madrid: McGraw-Hill
- ▶ Atkins, R. Química Física
<http://books.google.co.ve/books?id=dVGP7pmCh10C&printsec=frontcover&dq=atkins+fisicoquimica&hl=es-419&sa=X&ei=ZTF-VOqoCoukgwTIn4OwDw&sqi=2&ved=0CBsQ6AEwAA#v=onepage&q=atkins%20fisicoquimica&f=false>



Referencias a consultar

- ▶ **Titulo:** Tratado de química física / Samuel Glasstone ; traducido de la 2a. edicion norteamericana por Juan Sáncho Gómez
Autor: Glasstone, Samuel, 1897-
Cota: QD453 G53 1953
- ▶ **Titulo:** Elementos de química-física / por Samuel Glasstone y David Lewis
Autor: Glasstone, Samuel, 1897-
Cota: QD453 G53e 1965
- ▶ **Titulo:** Problemas de química física / Arthur W. Adamson
Autor: Adamson, Arthur W
Cota: QD456 A33 1975