



IIQ2043

FISICOQUÍMICA

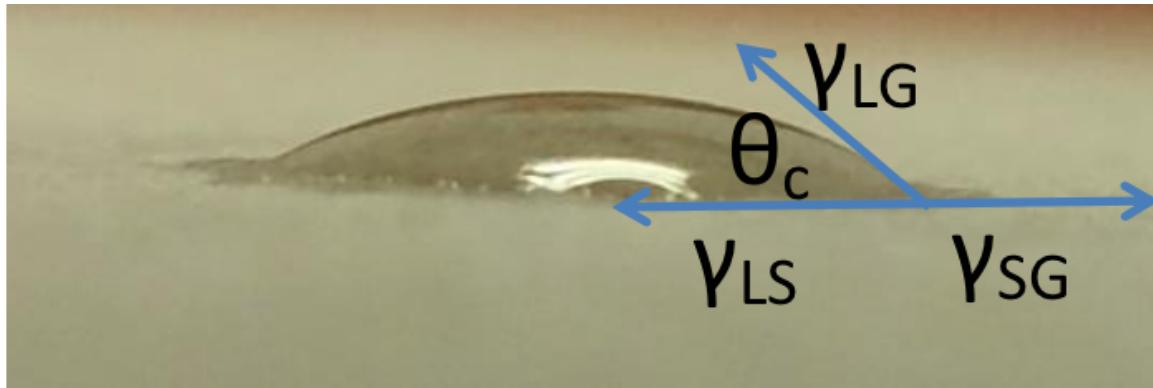
Departamento de Ingeniería Química y Bioprocessos

CLASE 17

FUGACIDAD

Loreto Valenzuela Roediger
lvalenzr@ing.puc.cl

Clase pasada: Termodinámica de superficie (entrega hoy)

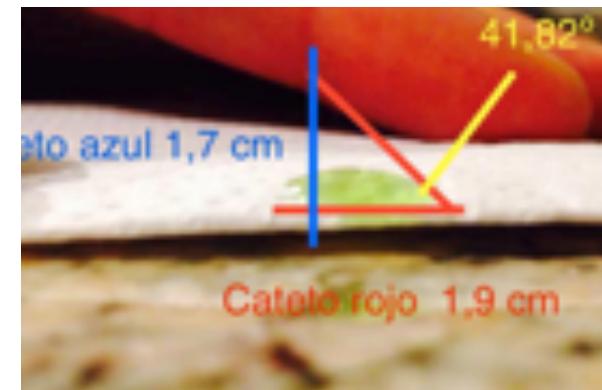


Gota de limón

Rodrigo Araya, Cristóbal Mahías (2015)



Gota de jabón



Gota de detergente

Constanza Bayelle, Rodrigo Valenzuela (2015)

Esta clase

Analizar mezclas reales usando el concepto de fugacidad

Redefinir ecuaciones de equilibrio de sistemas reales, usando la fugacidad

Libro Wisniak en siding (capítulo 2)

Fugacidad

Recordemos, para un gas ideal puro:

$$\Delta\mu_i = RT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad d\mu_i = RT \cdot d \ln P$$

Para un gas real:

$$\Delta\mu_{i(real)} \neq RT \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \quad d\mu_{i(real)} \neq RT \cdot d \ln P$$

Se define **fugacidad (f)** como una propiedad auxiliar, tal que:

$$\Delta\mu_{i(real)} = RT \ln \left(\frac{f_2}{f_1} \right) \quad d\mu_{i(real)} = RT \cdot d \ln f$$

Comparando para un gas ideal con un gas real

$$\Delta\mu_{i(ideal)} = RT \ln\left(\frac{f_2}{f_1}\right)^{(ideal)} = RT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

$$\left(\frac{f_2}{f_1}\right)^{(ideal)} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Condición límite (P^*)

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P}\right) = \lim \varphi = \frac{f^{ideal}}{P^*} = \varphi^{ideal} = 1$$

$$\varphi \equiv \frac{f}{P} \quad \text{coeficiente de fugacidad}$$

La fugacidad mide la desviación de la idealidad, por lo que es considerada **“presión termodinámica”**

Como calcular la fugacidad

Para un gas real:

$$\int_{P_1}^{P_2} \nu dP = \mu(P_2, T) - \mu(P_1, T) = RT \ln\left(\frac{f_2}{f_1}\right)$$

Para un gas ideal:

$$\int_{P_1}^{P_2} \nu_{id} dP = \mu_{id}(P_2, T) - \mu_{id}(P_1, T) = RT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

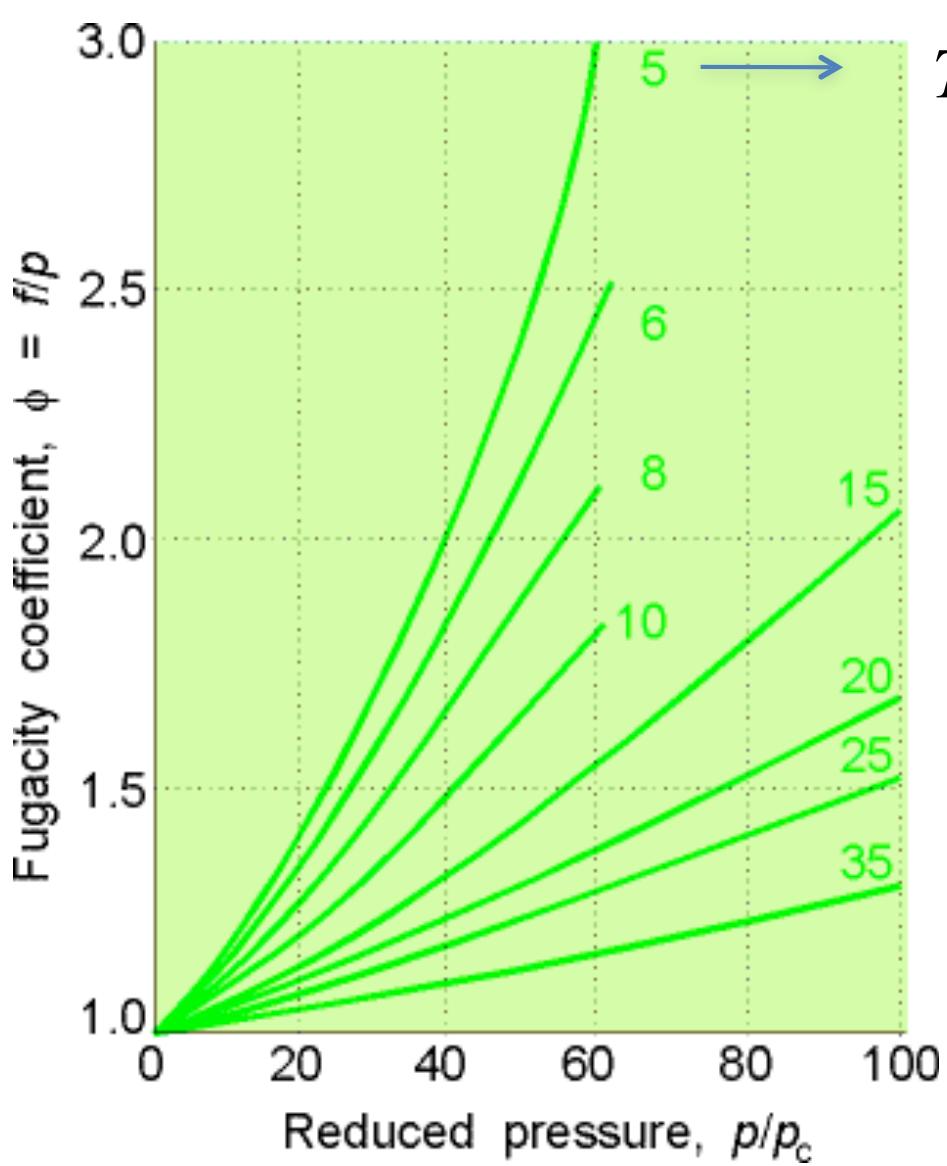
$$\ln\left\{\left(\frac{f_2}{P_2}\right)\left(\frac{P_1}{f_1}\right)\right\} = \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \{\nu(P) - \nu_{id}(P)\} dP$$

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \frac{1}{RT} \int_0^P \{v(P) - v_{id}(P)\} dP$$

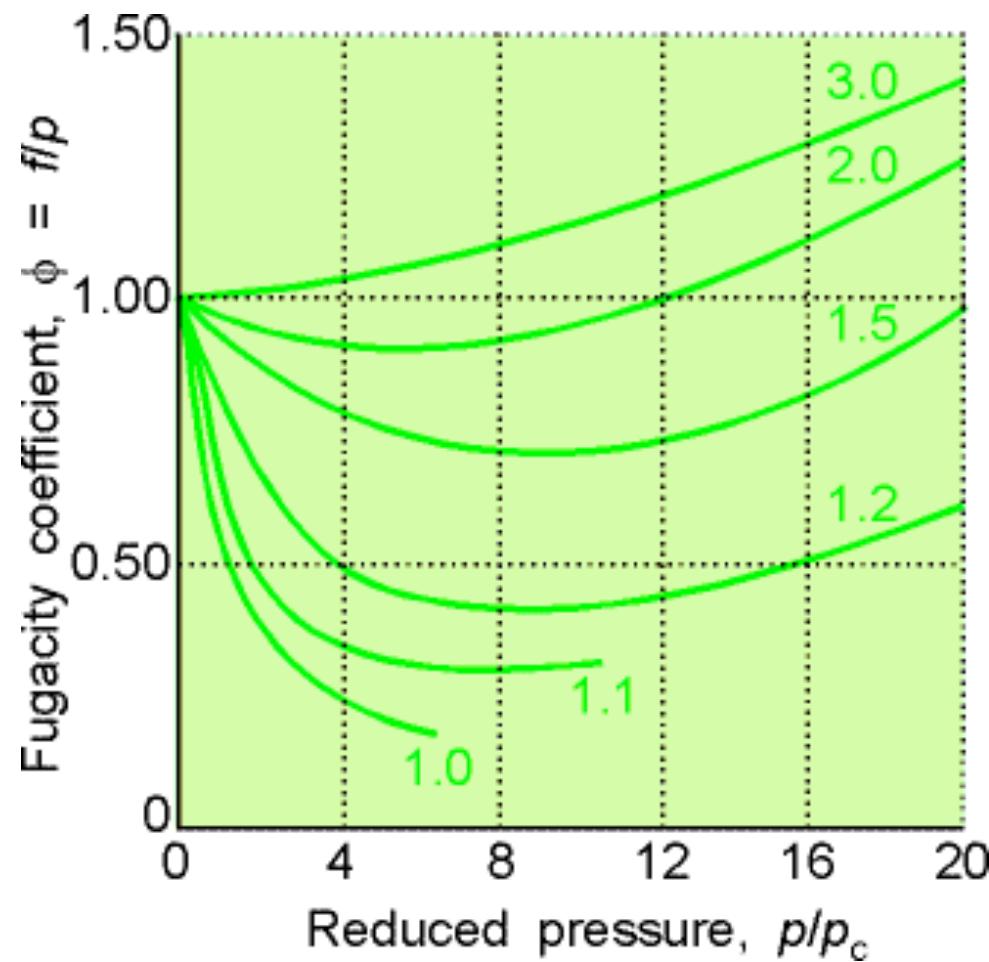
$$Z = \frac{P_v}{RT}$$

$$f = P \exp \int_0^P \left\{ \frac{Z(P, T) - 1}{P} \right\} dP$$

Coeficiente fugacidad vs. presión reducida



$$T_r = \frac{T}{T_c}$$



Ejemplo: Fugacidad del N₂ a 273 K

P / atm	f / atm
1	0,99955
10	9,9560
100	97,03
1000	1839

Fugacidad de mezclas

Extendiendo para mezclas:

$$dG_{i,m} \equiv RT d \ln \hat{f}_i$$

el símbolo “ \wedge ” se usa para denotar que la fugacidad no es una propiedad parcial, es decir:

$$\hat{f} \neq \sum x_i \hat{f}_i$$

Condición de borde:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i P} = \lim_{P \rightarrow 0} \hat{\varphi}_i = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i P}^{\wedge ideal} = \varphi_i^{\wedge ideal} = 1 \quad \hat{\varphi} \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i P}$$

Relación entre fugacidad total y de cada compuesto

$$dG \equiv nRTd \ln f$$

$$dG_{i,m} \equiv RTd \ln \hat{f}_i$$

$$G - G^* = nRT \ln \frac{f}{f^*} = nRT \ln \frac{f}{P^*}$$

$$G_{i,m} - G_{i,m}^* = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^*} = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i P^*}$$

$$G = \sum G_{i,m} n_i$$

$$G^* = \sum G_{i,m}^* n_i$$

$$G - G^* = \sum (G_{i,m} - G_{i,m}^*) n_i = nRT \ln \frac{f}{P^*} = RT \sum n_i \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i P^*}$$

$$\ln f = \sum x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i}$$

La fugacidad también cumple la ley de Gibbs-Duhem

$$\ln f = \sum x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i}$$

$$\varphi = \frac{f}{P}$$

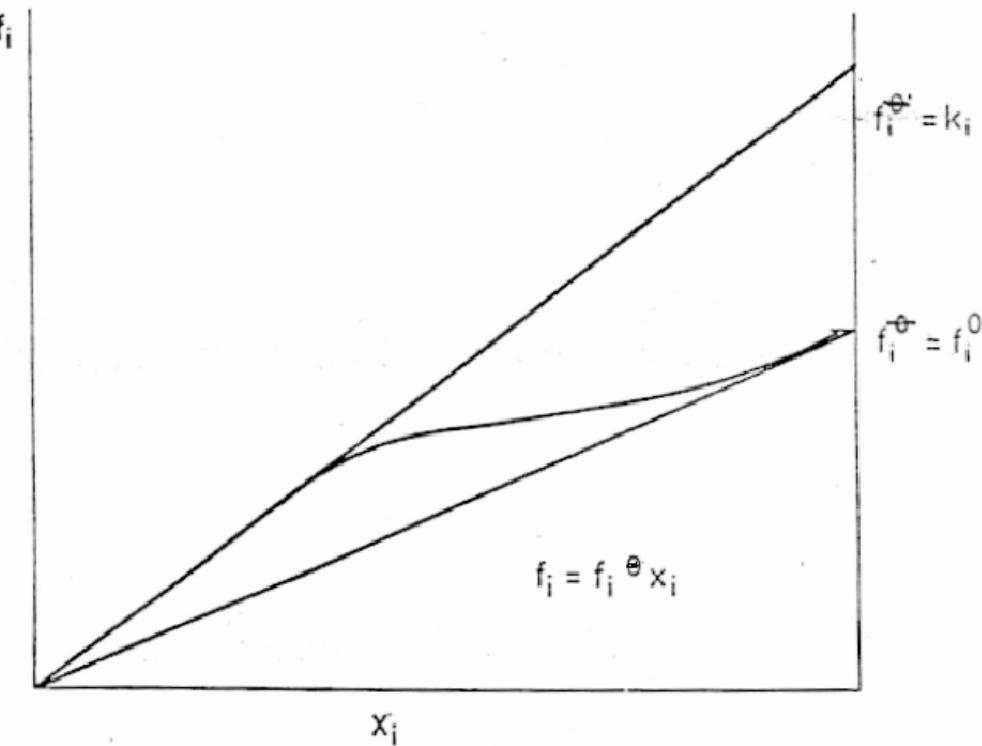
$$\sum x_i d \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i} = 0$$

$$\varphi = \frac{\hat{f}_i}{x_i P}$$

$$\ln \varphi = \sum x_i \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i P} = \sum x_i \ln \hat{\varphi}_i$$

$$\sum x_i d \ln \hat{\varphi}_i = 0$$

Leyes de Raoul y Henry para fugacidad



$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i}{x_i} = k_i$$

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \frac{f_i}{x_i} = f_i^\theta$$

¿Para qué sirven las condiciones límite?

Permiten obtener valores aproximados de f cuando se aplican en el intervalo de composición apropiado

Proporcionan valores de referencia para comparar valores reales de f

¿Qué pasa en el rango de concentraciones intermedios?

Fugacidad en mezclas

Análogamente, en una mezcla, se cumple que:

$$\ln \hat{\varphi}_i = \int_0^P \frac{Z_i - 1}{P} dP \Big|_{T,n}$$

para un gas que cumple la ley de Dalton:

$$P_i = y_i \cdot P$$

$$f_i = y_i \hat{\varphi}_i P$$

Equilibrio de fases

Para dos fases α y β , respectivamente, tenemos:

$$\mu_i^\beta - \mu_i^{\theta\beta} = RT \ln \frac{f_i^\beta}{f_i^{\theta\beta}}$$

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^{\theta\alpha} = RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{\theta\alpha}}$$

Equilibrio de fases

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

$$\mu_i^{\theta\alpha} + RT \ln \frac{f_i^{\wedge \alpha}}{f_i^{\wedge \theta\alpha}} = \mu_i^{\theta\beta} + RT \ln \frac{f_i^{\wedge \beta}}{f_i^{\wedge \theta\beta}}$$

$$\mu_i^{\theta\alpha} - \mu_i^{\theta\beta} = RT \ln \frac{f_i^{\wedge \theta\alpha}}{f_i^{\wedge \theta\beta}}$$

$$\Rightarrow f_i^{\wedge \alpha} = f_i^{\wedge \beta}$$

Actividad

Función auxiliar muy útil en soluciones (líquidas o sólidas)

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^o}$$

f_i^o : fugacidad a una condición de referencia, en general se usa la fugacidad del compuesto puro en el mismo estado (S,L,G) a la misma temperatura (no necesariamente realista)

Para una solución $\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^o}$

Coeficiente de actividad

$$\gamma_i = \frac{\hat{a}_i}{x_i} = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^o}$$

$$\hat{a}_i = \gamma_i x_i$$

El coeficiente de actividad es la relación entre la fugacidad real y la ideal

Cuando $x_i \rightarrow 1$ $\gamma_i \rightarrow 1$

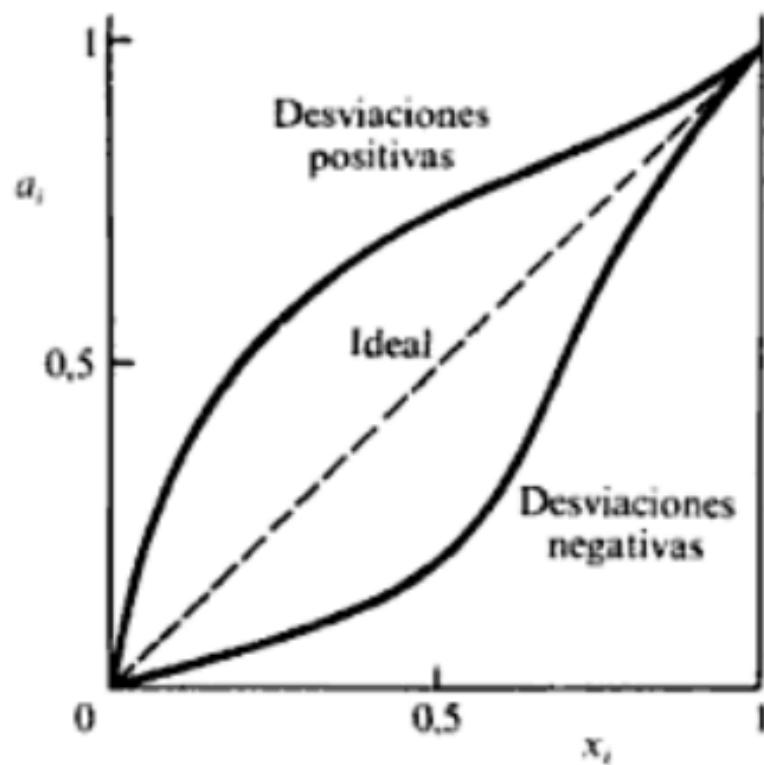
Solución ideal: $\mu_i = \mu_i^o + RT \ln x_i$

Solución real: $\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \gamma_i x_i$

Desviaciones de la ley de Raoult

Desviaciones positivas de la Ley de Raoult: $\gamma_i > 1$

Desviaciones negativas de la Ley de Raoult: $\gamma_i < 1$



Leyes corregidas

Ley de Raoult corregida

$$P_i = x_i \cdot \gamma_i \cdot P_i^{\circ}$$

Ley de Henry corregida

$$P_i = x_i \cdot \gamma_i \cdot k_i$$

Propiedades coligativas

Descenso de la temperatura de fusión

$$\Delta T_{fus} = -k_{fus}\gamma m$$

Aumento de la temperatura de ebullición

$$\Delta T_{eb} = k_{eb}\gamma m$$

Presión osmótica

$$\pi = -\frac{RT}{V_m} \ln(\gamma \cdot x)$$

Después de esta clase debiéramos ser capaces de:

Analizar sistemas reales usando el concepto de fugacidad

Resolver problemas numéricos de equilibrio en sistemas reales

Ejercicios libro: Cap2, 5.4, 5.8

Libro Wisniak capítulo 2