

Fugacidad

Una de las cantidades más importantes en la termodinámica de equilibrio de fases es la fugacidad, definida a partir de la extensión del comportamiento ideal de un gas:

$$dG_m = V_m dP \text{ a temperatura constante.}$$

Para un gas ideal, el volumen molar es $V_m = RT/P$, entonces:

$$dG_m^{gi} = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P$$

Este comportamiento ideal puede extenderse a un comportamiento real introduciendo una nueva propiedad, la fugacidad:

$$dG_m = RT d \ln f$$

La fugacidad tiene unidades de presión, e involucra el comportamiento real de un gas.

La diferencia entre el comportamiento real e ideal puede representarse como:

$$d(G_m - G_m^{gi}) = RT d \ln \frac{f}{P}$$

Como se trata del comportamiento a temperatura constante, se parte de un comportamiento ideal a la temperatura de interés a muy baja presión, hasta la presión de trabajo.

La relación f/P se denomina el coeficiente de fugacidad, ϕ , ya que $f = \phi P$. Integrando, se tiene:

$$G_m^R = RT \ln \phi + C, \text{ en condiciones ideales, } G^R = 0 \text{ y } \phi = 1, \text{ entonces } C = 0.$$

$$\ln \phi = \frac{G_m^R}{RT}$$

Si se emplea el factor de compresibilidad en la expresión general de $dG = VdP$, se tiene que $V_m = ZRT/P$, entonces:

$$dG_m = Z \frac{RT}{P} dP = ZRT d \ln P \text{ y } dG_m^{gi} = \frac{RT}{P} dP = RT d \ln P, \text{ entonces}$$

$$d(G_m - G_m^{gi}) = RT(Z-1)d \ln P = RT d \ln \phi \text{ y } (Z-1)d \ln P = d \ln \phi$$

$$\text{Integrando, se obtiene: } \ln \phi = \int_0^P (Z-1) d \ln P$$

Por ejemplo, empleando la ecuación virial truncada al segundo término, se tiene: $Z-1 = BP/RT$, entonces:

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{BP}{RT} d \ln P = \frac{B}{RT} \int_0^P dP = \frac{BP}{RT}$$

Otra consecuencia importante de la fugacidad es la siguiente:

Si se considera el cambio de estado de una sustancia pura, de la fase líquida a la fase de vapor, el cambio de energía libre de Gibbs se representa como:

$dG_{i,m} = d\mu_i = RT d \ln f_i \quad \int_{\mu_i^l}^{\mu_i^v} d\mu_i = RT \int_{f_i^l}^{f_i^v} d \ln f_i$, lo cual implica la igualdad de las fugacidades cuando hay equilibrio líquido-vapor, y en general para el equilibrio de fases.

Dado que la presión en este caso es la presión de vapor, y que el sistema se encuentra en saturación, se pueden expresar:

$$f_i^l = f_i^v = f_i^{sat} \text{ y } \phi_i^{sat} = \frac{f_i^{sat}}{P_i^o}$$

Ejemplo:

Estimar la fugacidad del amoníaco a 10 atm y 298.15K si $B = 3.707 \times 10^{-2}$ l/mol.