

FUGACIDAD

TERMODINAMICA MOLECULAR - 2015739 - 1
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

PROFESOR: JAIME AGUILAR ARIAS

JAIME AGUILAR - UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA 1

FUGACIDAD

Ecuación Fundamental para G de sustancia pura:

$$d\hat{G} = \hat{V}dP - \hat{S}dT$$

A T constante:

$$d\hat{G} = \hat{V}dP$$

Para Gas Ideal:

$$d\hat{G}^{g.i} = \frac{RT}{P}dP$$

Para todo estado no Ideal, Lewis y Randall propusieron:

$$d\hat{G} = RT d\ln f$$

La fugacidad es:

JAIME AGUILAR - UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA 2

FUGACIDAD

$$d\hat{G} = RT \, d \ln f$$

$$d\hat{G}^R = d\hat{G} - d\hat{G}^{g.i.}$$

$$\int_0^{\hat{G}^R} d\hat{G}^R = RT \int_0^{\ln \phi} d \ln \phi$$

$$\hat{G}^R = RT \ln \phi$$

$$\hat{G} - \hat{G}^{g.i.} = RT \ln \frac{f}{P}$$

Definiendo el
Coeficiente de
Fugacidad:

$$\phi \equiv \frac{f}{P}$$

FUGACIDAD

$$\hat{G} - \hat{G}^{g.i.} = RT \ln \frac{f}{P}$$

Para el equilibrio entre las fases α y β :

$$\hat{G}^\alpha - \hat{G}^{g.i.} = RT \ln \frac{f^\alpha}{P} \quad \hat{G}^\beta - \hat{G}^{g.i.} = RT \ln \frac{f^\beta}{P}$$

En el equilibrio las presiones y las energías libres son iguales en a y b, por lo tanto todos los términos se hacen iguales, o sea que:

$$f^\alpha = f^\beta$$

En el equilibrio las fugacidades de los componentes son iguales (aquí no se usan subíndices porque siendo sustancia pura no es indispensable, facilitando la presentación)

FUGACIDAD

$$\hat{G}^R = RT \ln \phi$$

$$d\hat{G}^R = RT d\ln \phi$$

$$d\hat{G} - d\hat{G}^{g,i} = RT d\ln \phi$$

$$\hat{V} dP - \hat{V}^{g,i} dP = RT d\ln \phi$$

$$\frac{\hat{V} - \hat{V}^{g,i}}{RT} dP = d\ln \phi$$

$$d\ln \phi = (Z - 1) \frac{dP}{P}$$

CALCULO DEL COEFICIENTE DE FUGACIDAD CON ECUACIONES CÚBICAS DE ESTADO

COEFICIENTE DE FUGACIDAD

$$d \ln \phi = (Z - 1) \frac{dP}{P}$$

Se busca integrar en el volumen

$$d(P\hat{V}) = P d\hat{V} + \hat{V} dP$$

$$\frac{d(P\hat{V})}{P\hat{V}} = \frac{d\hat{V}}{\hat{V}} + \frac{dP}{P}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{d(P\hat{V})}{P\hat{V}} - \frac{d\hat{V}}{\hat{V}}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{dZ}{Z} - \frac{d\hat{V}}{\hat{V}}$$

$$d \ln \phi = (Z - 1) \left(\frac{dZ}{Z} - \frac{d\hat{V}}{\hat{V}} \right)$$

COEFICIENTE DE FUGACIDAD

$$d \ln \phi = (Z - 1) \left(\frac{dZ}{Z} - \frac{d\hat{V}}{\hat{V}} \right)$$

$$\ln \phi = \int_1^Z dZ - \int_1^Z \frac{dZ}{Z} - \int_{\infty}^{\hat{V}} (Z - 1) \frac{d\hat{V}}{\hat{V}}$$

$$\ln \phi = (Z - 1) - \ln Z - \int_{\infty}^{\hat{V}} \left(\frac{P}{RT} - \frac{1}{\hat{V}} \right) d\hat{V}$$

$$d \ln \phi = (Z - 1) \frac{dP}{P}$$

COEFICIENTE DE FUGACIDAD – ECUACION DE VAN DER WAALS

$$\left(P + \frac{a}{\hat{V}^2}\right)(\hat{V} - b) = RT$$

$$P = \frac{RT}{\hat{V} - b} - \frac{a}{\hat{V}^2}$$

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{\hat{V} - b} - \frac{a}{RT\hat{V}^2}$$

$$\int_{\infty}^{\hat{V}} \left(\frac{P}{RT} - \frac{1}{\hat{V}}\right) d\hat{V} = \int_{\infty}^{\hat{V}} \left(\frac{1}{\hat{V} - b} - \frac{a}{RT\hat{V}^2} - \frac{1}{\hat{V}}\right) d\hat{V}$$

COEFICIENTE DE FUGACIDAD – ECUACION DE VAN DER WAALS

$$\int_{\infty}^{\hat{V}} \left(\frac{P}{RT} - \frac{1}{\hat{V}}\right) d\hat{V} = \int_{\infty}^{\hat{V}} \left(\frac{1}{\hat{V} - b} - \frac{a}{RT\hat{V}^2} - \frac{1}{\hat{V}}\right) d\hat{V}$$

$$\int_{\infty}^{\hat{V}} \left(\frac{\hat{V} - (\hat{V} - b)}{\hat{V}(\hat{V} - b)} - \frac{a}{RT\hat{V}^2}\right) d\hat{V}$$

$$\int_{\infty}^{\hat{V}} \left(\frac{b}{\hat{V}(\hat{V} - b)} - \frac{a}{RT\hat{V}^2}\right) d\hat{V}$$

$$\int_{\infty}^{\hat{V}} \frac{b}{\hat{V}(\hat{V} - b)} d\hat{V} - \int_{\infty}^{\hat{V}} \frac{a}{RT\hat{V}^2} d\hat{V}$$

COEFICIENTE DE FUGACIDAD – ECUACION DE VAN DER WAALS

$$\int_{\infty}^{\hat{V}} \frac{b}{\hat{V}(\hat{V}-b)} d\hat{V} - \int_{\infty}^{\hat{V}} \frac{a}{RT\hat{V}^2} d\hat{V}$$

De Tablas de Integrales:

$$\int \frac{1}{x(x-b)} dx = \frac{1}{b} \ln \left| \frac{x-b}{x} \right| + c \qquad \ln \left| \frac{\hat{V}-b}{\hat{V}} \right| + \frac{a}{RT\hat{V}}$$

$$\ln \phi = (Z-1) - \ln Z - \int_{\infty}^{\hat{V}} \left(\frac{P}{RT} - \frac{1}{\hat{V}} \right) d\hat{V}$$

$$\ln \phi = (Z-1) - \ln Z - \ln \frac{\hat{V}-b}{\hat{V}} - \frac{a}{RT\hat{V}}$$

COEFICIENTE DE FUGACIDAD – ECUACION DE VAN DER WAALS

$$\ln \phi = (Z-1) - \ln Z - \ln \frac{\hat{V}-b}{\hat{V}} - \frac{a}{RT\hat{V}}$$

$$\ln \phi = (Z-1) - \left(\ln \frac{P\hat{V}}{RT} + \ln \frac{\hat{V}-b}{\hat{V}} \right) - \frac{a}{RT\hat{V}}$$

$$\ln \phi = (Z-1) - \ln \left(\frac{P\hat{V}}{RT} \cdot \frac{\hat{V}-b}{\hat{V}} \right) - \frac{a}{RT\hat{V}}$$

$$\ln \phi = (Z-1) - \ln \left(\frac{P\hat{V}}{RT} - \frac{Pb}{RT} \right) - \frac{a}{RT\hat{V}}$$

$$\ln \phi = (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{Z} \qquad A = \frac{aP}{(RT)^2} \qquad B = \frac{Pb}{RT}$$

COEFICIENTE DE FUGACIDAD – ECUACIÓN DE PENG-ROBINSON

$$\ln \phi = (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad B = \frac{Pb}{RT}$$