

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERIA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
TERMODINAMICA 4
AULA VIRTUAL No. 4

COEFICIENTES DE FUGACIDAD EN MEZCLAS GASEOSAS

Para cualquier componente i de una mezcla, la condición de equilibrio termodinámico está dada por

$$f_i^V = f_i^L$$

en donde f es la fugacidad, V vapor y L líquido

El problema fundamental es relacionar esas fugacidades a la composición de la mezcla.

La fugacidad de un componente en una mezcla depende de la temperatura, presión y composición de la mezcla.

Para la fase vapor, la composición está casi siempre expresada por la fracción molar y . Para relacionar f_i^V con la temperatura, presión y fracción molar, es útil introducir la definición del coeficiente de fugacidad para la fase vapor:

$$\phi_i^V = f_i^V / y_i P$$

que puede ser calculado a partir de data PVT para la fase vapor. Para gases ideales por supuesto $\phi_i^V = 1$

El coeficiente de fugacidad en una mezcla multicomponente ϕ_i^V depende de la temperatura y presión y de todas las fracciones molares en la fase vapor. El coeficiente de fugacidad es, por definición, normalizado de tal forma que cuando $P \rightarrow 0$ entonces $\phi_i^V \rightarrow 1$ para todos los componentes.

A bajas presiones, entonces, bien asumir los coeficientes iguales a uno. Pero lo que presiones bajas significa depende de las composiciones y temperatura de la mezcla.

Para mezclas típicas de fluidos no polares (o ligeramente polares) a temperatura cercana o arriba del punto normal de ebullición del componente menos volátil,

"baja" presión significa una presión menor en unos cuantos bares. Sin embargo, para mezclas conteniendo ácidos carboxílicos fuertemente asociados, por ejemplo ácido acético en agua a 25°C, el coeficiente de fugacidad puede diferir mucho de la unidad a presiones menores de 1 bar.

Para mezclas conteniendo un componente de muy baja volatilidad y otro de alta volatilidad, por ejemplo decano - metano a 25°C, los coeficientes de fugacidad del componente liviano pueden estar cercanos a la unidad para presiones arriba de 10 o 20 bar, mientras que a la misma presión los coeficientes de fugacidad de los componentes pesados son típicamente mucho menores que uno.

Para evaluar coeficientes de fugacidad en mezclas gaseosas se utilizan reglas de mezclado para combinar las propiedades críticas de cada componente con las condiciones del sistema.

En el [siguiente vínculo](#) OPCION 3, se muestra un ejemplo de la evaluación de coeficientes de fugacidad en mezclas gaseosas.

Finalmente, la energía Libre de Gibbs Residual de una mezcla gaseosa se evalúa con la ecuación:

$$G^R = RT \sum y_i \ln \phi_i$$

Que para la ilustración del vínculo se obtiene

$$G_{res} = -31.079 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

[Ref. Poling, Prauznitz & O`Connell. The Properties of Gases and Liquids. McGraw Hill. 5th edition. 2001]

GUIA DE TRABAJO

1. Para el sistema metano (1) / ciclopentano (2) / etilbenceno (3) a 100°C, 35 bar y composiciones $y_1 = 0.21$ $y_2 = 0.43$

Evalúe las fugacidades en mezcla y los coeficientes de fugacidad de cada especie:

- a) asumiendo que la mezcla es ideal
- b) aplicando la definición de coeficiente de fugacidad en mezcla (ecuación 11.61 de Smith)
- c) encuentre el valor de G^R/RT equivalente a la ecuación 11.95 de Smith

[Ing. Federico G. Salazar](#)