Fugacità ed Equilibri fisici

Termodinamica dell'Ingegneria Chimica

- L'energia libera di Gibbs per una specie "i" nello stato di gas ideale si può scrivere

$$G_i^{ig}(T,P) = RT\ln P + \Gamma_i(T)$$

perchè $dG^{ig} = V^{ig}dP - SdT$

e, integrando, $G^{ig}(T,P) = RT\ln(P) + \underbrace{G^{ig}(T,P_0) - RT\ln(P_0)}_{\text{non è funzione di } P_0}$

- Per analogia con questa definizione, introduciamo la funzione "fugacità" della specie "i"

$$G_i(T,P) = RT\ln(f_i) + \Gamma_i(T)$$

- L'energia libera di Gibbs residua per una specie "i" si può scrivere

$$G_i^{ig}(T,P) = RT\ln P + \Gamma_i(T)$$

$$G_i(T,P) = RT\ln(f_i) + \Gamma_i(T)$$

$$\Rightarrow \quad G_i^R(T,P) = RT\ln\left(\frac{f_i}{P}\right)$$

"Coefficiente di fugacità" ϕ_i

- La fugacità di una specie "i" nella condizione di gas ideale è, per definizione, uguale alla pressione

$$f_i^{ig} = P \qquad \phi_i^{ig} = 1$$

Fugacità come criterio di equilibrio

Consideriamo una specie "i" all'equilibrio fra due fasi α e β

$$G_i^{\alpha}(T,P) = RT\ln\left(f_i^{\alpha}\right) + \Gamma_i(T)$$

$$G_i^{\beta}(T,P) = RT\ln\left(f_i^{\beta}\right) + \Gamma_i(T)$$

- All'equilibrio

$$G_i^{\alpha}(T,P) = G_i^{\beta}(T,P) \Rightarrow f_i^{\alpha}(T,P) = f_i^{\beta}(T,P)$$

- Quando la "tendenza a fuggire" da una fase è uguale alla "tendenza a fuggire" da un'altra fase, le due fasi sono all'equilibrio

Valutazione della fugacità di una specie pura

$$dG = TRd(\ln f)$$ a T costante

$$\frac{f}{P} = \phi \qquad \lim_{P \to 0} \frac{f}{P} = 1$$

- Abbiamo già ricavato la dipendenza di G^R dalle relazioni PVT per i gas puri

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V = \frac{Z\ R\ T}{P} \qquad V(T,P) = RT\left(\frac{\partial \ln(f)}{\partial P}\right)_T$$

$$f = P\ \exp\left(\int_{P=0}^{P} \frac{V^R}{RT} dP\right) \qquad T = \text{cost}$$

Oss.: Esistono diagrammi generalizzati di fugacità o del coefficiente di fugacità

Valutazione della fugacità di una specie pura

Es. Smith-Van Ness-Abbott

Table E.13 Values of ϕ^0

$P_r =$	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
T_r								
0.30	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.35	0.0034	0.0007	0.0003	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000
0.40	0.0272	0.0055	0.0028	0.0014	0.0007	0.0005	0.0004	0.0003
0.45	0.1321	0.0266	0.0135	0.0069	0.0036	0.0025	0.0020	0.0016
0.50	0.4529	0.0912	0.0461	0.0235	0.0122	0.0085	0.0067	0.0055
0.55	0.9817	0.2432	0.1227	0.0625	0.0325	0.0225	0.0176	0.0146
0.60	0.9840	0.5383	0.2716	0.1384	0.0718	0.0497	0.0386	0.0321
0.65	0.9886	0.9419	0.5212	0.2655	0.1374	0.0948	0.0738	0.0611
0.70	0.9908	0.9528	0.9057	0.4560	0.2360	0.1626	0.1262	0.1045
0.75	0.9931	0.9616	0.9226	0.7178	0.3715	0.2559	0.1982	0.1641
0.80	0.9931	0.9683	0.9354	0.8730	0.5445	0.3750	0.2904	0.2404
0.85	0.9954	0.9727	0.9462	0.8933	0.7534	0.5188	0.4018	0.3319
0.90	0.9954	0.9772	0.9550	0.9099	0.8204	0.6823	0.5297	0.4375
0.93	0.9954	0.9795	0.9594	0.9183	0.8375	0.7551	0.6109	0.5058
0.95	0.9954	0.9817	0.9616	0.9226	0.8472	0.7709	0.6668	0.5521
0.97	0.9954	0.9817	0.9638	0.9268	0.8570	0.7852	0.7112	0.5984
0.98	0.9954	0.9817	0.9638	0.9290	0.8610	0.7925	0.7211	0.6223
0.99	0.9977	0.9840	0.9661	0.9311	0.8650	0.7980	0.7295	0.6442
1.00	0.9977	0.9840	0.9661	0.9333	0.8690	0.8035	0.7379	0.6668
1.01	0.9977	0.9840	0.9683	0.9354	0.8730	0.8110	0.7464	0.6792

Table E.14 Values of ϕ^1

$P_r =$	0.0100	0.0500	0.1000	0.2000	0.4000	0.6000	0.8000	1.0000
T_r								
0.30	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.35	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.40	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.45	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
0.50	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0013	0.0013
0.55	0.9705	0.0069	0.0068	0.0068	0.0066	0.0065	0.0064	0.0063
0.60	0.9795	0.0227	0.0226	0.0223	0.0220	0.0216	0.0213	0.0210
0.65	0.9863	0.9311	0.0572	0.0568	0.0559	0.0551	0.0543	0.0535
0.70	0.9908	0.9528	0.9036	0.1182	0.1163	0.1147	0.1131	0.1116
0.75	0.9931	0.9683	0.9332	0.2112	0.2078	0.2050	0.2022	0.1994
0.80	0.9954	0.9772	0.9550	0.9057	0.3302	0.3257	0.3212	0.3168
0.85	0.9977	0.9863	0.9705	0.9375	0.4774	0.4708	0.4654	0.4590
0.90	0.9977	0.9908	0.9795	0.9594	0.9141	0.6323	0.6250	0.6165
0.93	0.9977	0.9931	0.9840	0.9705	0.9354	0.8953	0.7227	0.7144
0.95	0.9977	0.9931	0.9885	0.9750	0.9484	0.9183	0.7888	0.7797
0.97	1.0000	0.9954	0.9908	0.9795	0.9594	0.9354	0.9078	0.8413
0.98	1.0000	0.9954	0.9908	0.9817	0.9638	0.9440	0.9225	0.8729
0.99	1.0000	0.9954	0.9931	0.9840	0.9683	0.9528	0.9332	0.9036
1.00	1.0000	0.9977	0.9931	0.9863	0.9727	0.9594	0.9440	0.9311
1.01	1.0000	0.9977	0.9931	0.9885	0.9772	0.9638	0.9528	0.9462

$$\ln \phi = \ln \phi^0 + \omega \ln \phi^1$$

Oss.: Esistono diagrammi generalizzati di fugacità o del coefficiente di fugacità

Valutazione della fugacità di una specie pura

$$dG = TRd(\ln f)$$ a T costante

$$\frac{f}{P} = \phi \qquad \lim_{P \to 0} \frac{f}{P} = 1$$

- Per un liquido puro

$$dG = VdP - SdT$$

$$G_i(T,P) = RT\ln(f_i) + \Gamma_i(T)$$

$$G_i - G_i^{sat} = RT\ln\left(\frac{f_i}{f_i^{sat}}\right) = \int_{P_i^{sat}}^{P} V_i dP \qquad a \;\; T = cost$$

$$f_i = f_i^{sat} \exp\left(\frac{1}{RT}\int_{P_i^{sat}}^{P} V_i dP\right) \approx f_i^{sat} \exp\left[\frac{V_i^L\left(P - P_i^{sat}\right)}{RT}\right] \qquad a \;\; T = cost$$

- Ovviamente f_i^{sat} si può riferire al gas

$$f_i^{sat} = P_i^{sat} \exp\left(\int_{P=0}^{P_i^{sat}} \frac{V_i^R}{RT} dP\right) \qquad T = cost$$

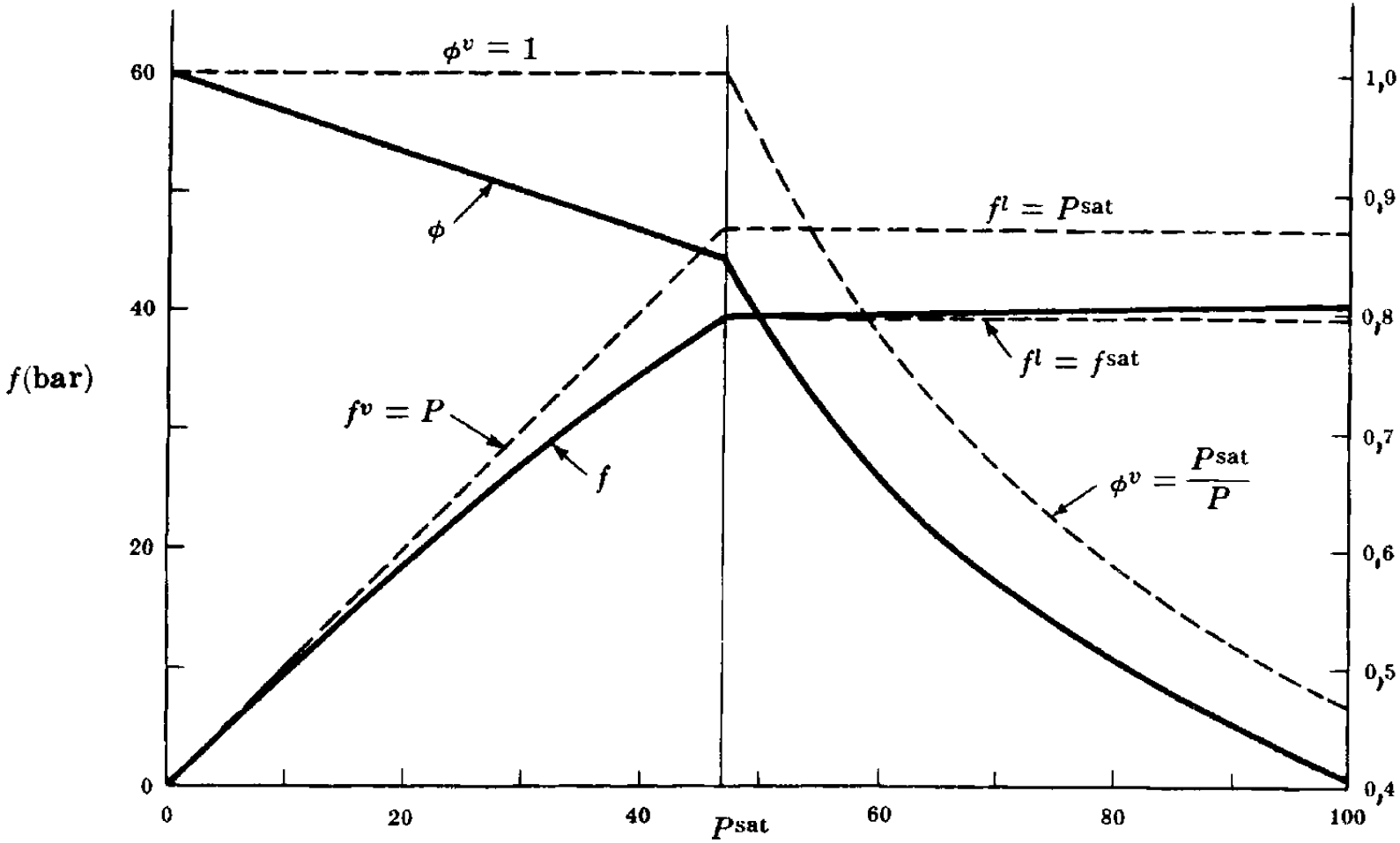
Fattore di Poynting

Valutazione della fugacità di una specie pura

$$dG = TRd(\ln f)$$ a T costante

$$\frac{f}{P} = \phi \qquad \lim_{P \to 0} \frac{f}{P} = 1$$

Fugacità del vapor d'acqua a 260°C



Valutazione della fugacità di una specie pura

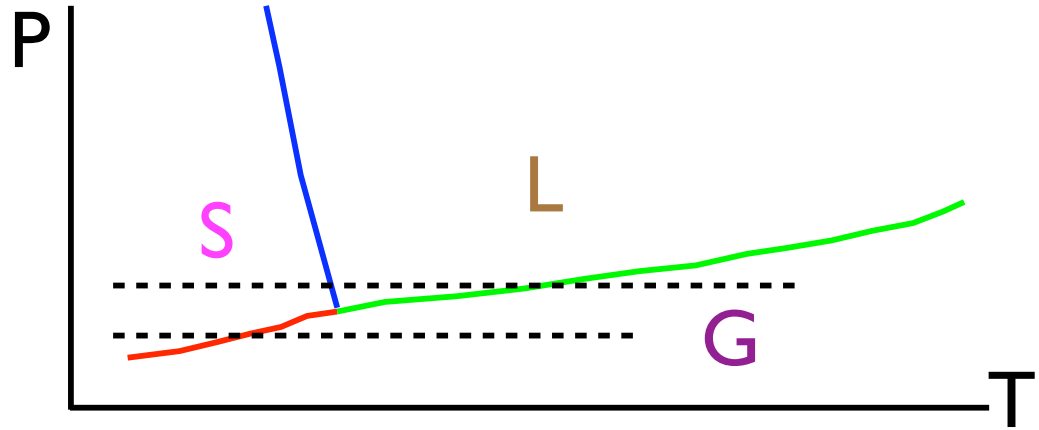
- Per un solido $f_i = P_i^{sat}\left(\frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}}\right)\exp\left[\frac{V_i^S\left(P - P_i^{sat}\right)}{RT}\right]$ a $T = cost$

$$\left(\frac{f_i^{sat}}{P_i^{sat}}\right) \approx 1 \text{ perchè per un solido } P_i^{sat} \text{ è bassa}$$

$$f_i \approx P_i^{sat}\exp\left[\frac{V_i^S\left(P - P_i^{sat}\right)}{RT}\right] \quad \text{a } T = cost$$

1 se a basse pressioni

P^{sat} è la pressione di sublimazione (se sotto il punto triplo) o la tensione di vapore del liquido (se c'è prima una fusione)



Valutazione della fugacità di una specie in soluzione

- L'energia libera di Gibbs parziale molare (cioè il potenziale chimico) per una specie "i" in una miscela di gas ideali si scrive

$$\overline{G}_i^{igm}(T,P,y) \equiv \mu_i^{igm}(T,P,y) = \Gamma_i(T) + TR\ln(p_i)$$

- Per analogia con questa definizione, introduciamo la funzione "fugacità" della specie "i" in una soluzione

$$\mu_i\left(T,P,y\right) = RT\ln\left(\hat{f}_i\right) + \Gamma_i(T)$$

- Ed introduciamo anche il "coefficiente di fugacità" della specie "i" in una soluzione

$$\hat{\phi}_i\left(T,P,y\right) = \frac{\hat{f}_i}{y_i P}$$

- Dalla definizione discende che $\mu_i^R = RT\ln\left(\frac{\hat{f}_i}{y_i P}\right) = RT\ln\left(\hat{\phi}_i\right)$

Fugacità come criterio di equilibrio

Se T, P, n = cost

$$d(nG) = 0 = \sum_i \left(\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta\right) dn_i^\alpha \Rightarrow \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

$$\mu_i(T,P,y) = RT\ln\left(\hat{f}_i\right) + \Gamma_i(T)$$

$$\hat{f}_i^\alpha = \hat{f}_i^\beta$$

- Quando, per ogni specie, la "tendenza a fuggire" da una fase è uguale alla "tendenza a fuggire" da un'altra fase, le due fasi sono all'equilibrio

La fugacità in una miscela ideale: la regola di Lewis e Randall

- Abbiamo definito il potenziale chimico per una specie in una soluzione ideale

$$\mu_i^{id}(T,P,x) \equiv \overline{G}_i^{id}(T,P,x) = G_i(T,P) + TR\ln(x_i)$$

$$G_i(T,P) = RT\ln(f_i) + \Gamma_i(T)$$

$$\Rightarrow \quad \mu_i^{id}(T,P,x) = \Gamma_i(T) + TR\ln(f_i x_i)$$

- Utilizzando la definizione della fugacità della specie in soluzione

$$\mu_i^{id}(T,P,y) = RT\ln\left(\hat{f}_i^{id}\right) + \Gamma_i(T) \Longrightarrow \hat{f}_i^{id} = f_i\, x_i$$

regola di Lewis e Randall

$$\frac{\hat{f}_i^{id}}{x_i P} \equiv \hat{\phi}_i^{id} = \phi_i$$

Dipendenza della fugacità dalla composizione, a T e P costanti

- Per $x_1 \to 0$, anche $\hat{f}_1 \to 0$ (perchè è la fugacità che fa equilibrio ad una pressione parziale nulla)

$$\lim_{x_i \to 0} \frac{\hat{f}_i}{x_i} = \left(\frac{d\hat{f}_i}{dx_i}\right)_{x_i=0} = H_i$$ costante di Henry

- Dall'eq. di Gibbs/Duhem

$$\sum_i x_i d\ln\left(\hat{f}_i\right) = 0 \quad \text{a} \quad T,P = \text{cost.}$$

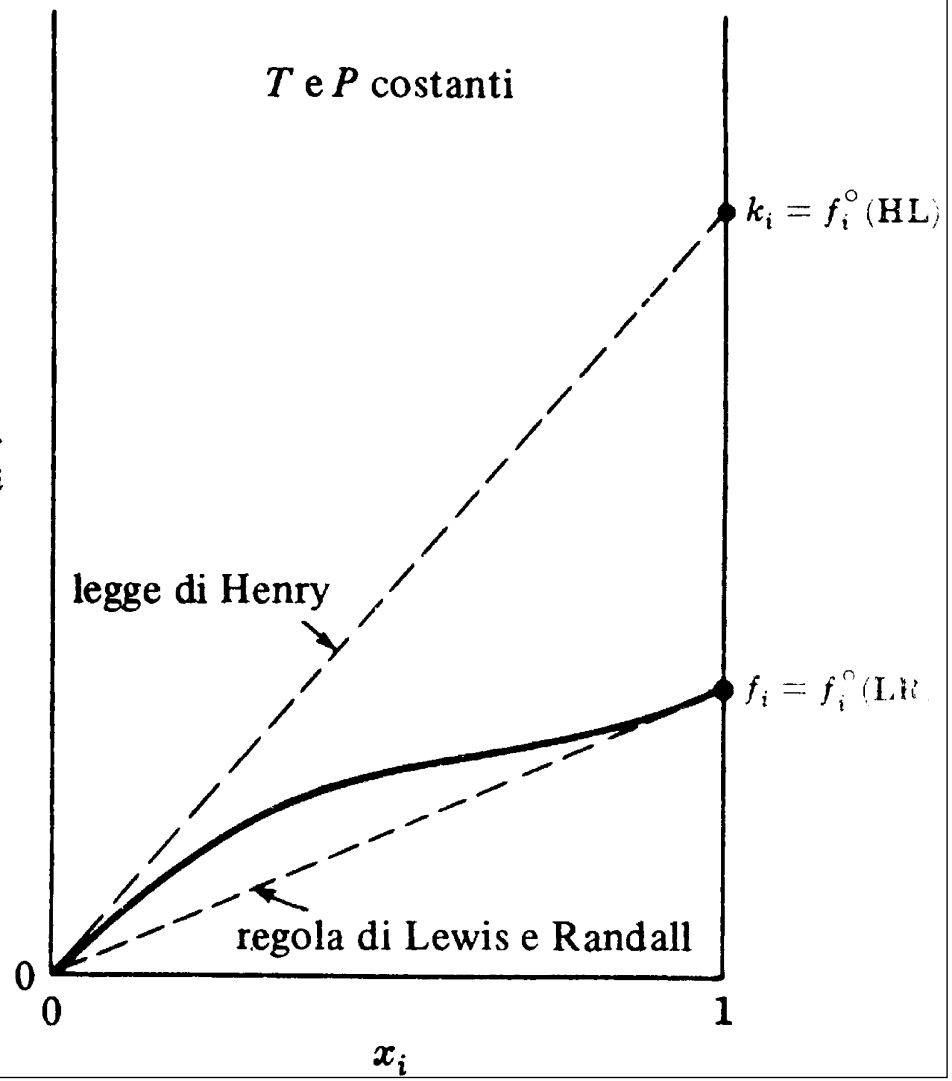
$$x_1 \frac{d\ln\hat{f}_1}{dx_1} = x_2 \frac{d\ln\hat{f}_2}{dx_2} \Rightarrow \frac{d\hat{f}_1/dx_1}{\hat{f}_1/x_1} = \frac{d\hat{f}_2/dx_2}{\hat{f}_2/x_2}$$

- Per $x_1 \to 1$, $x_2 \to 0$

$$\left.\frac{d\hat{f}_1/dx_1}{\hat{f}_1/x_1}\right|_{x_1=1} = \lim_{x_2 \to 0} \frac{d\hat{f}_2/dx_2}{\hat{f}_2/x_2} = 1$$

$$\left.\frac{d\hat{f}_1}{dx_1}\right|_{x_1=1} = f_1 \Rightarrow \hat{f}_1 = f_1 x_1$$

Siccome, per $x_1 \to 0$, $\hat{f}_2 = H_2 x_2$



Valutazione della fugacità di un solido in soluzione

- Una miscela di solidi viene generalmente considerata come un agglomerato di specie pure

$$\hat{f}_i^S = f_i^S$$

L'energia libera di eccesso: il coefficiente di attività

- Abbiamo definito le proprietà di eccesso come

$$M^E = M - M^{id}$$

$$\mu_i^{id}(T,P,x) = \Gamma_i(T) + TR\ln(f_i x_i)$$
$$\mu_i(T,P,y) = RT\ln\left(\hat{f}_i\right) + \Gamma_i(T)$$

$$\Rightarrow \quad \mu_i^E(T,P,x) = TR\ln\left(\frac{\hat{f}_i}{f_i x_i}\right)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i^E}{\partial P}\right)_T = \overline{V}_i^E = \overline{V}_i - \overline{V}_i^{id} = \overline{V}_i - V_i$$

Coefficiente di attività γ_i

$$\mu_i^E(T,P,x) \equiv \overline{G_i^E}(T,P,x) = TR\ln(\gamma_i)$$

$\ln(\gamma_i)$ è la propr. parz. mol. di $\dfrac{G^E}{RT}$

Relazioni fondamentali per il coefficiente di attività

$$M^E = \sum_i x_i \overline{M_i^E}$$

$$\sum_i x_i d\overline{M_i^E} = 0 \quad \text{a} \quad T,P = \text{cost}$$

$$\frac{G^E(T,P,x)}{RT} = \sum_i x_i \ln(\gamma_i) = \sum_i x_i \ln\left(\frac{\hat{f}_i}{f_i x_i}\right)$$

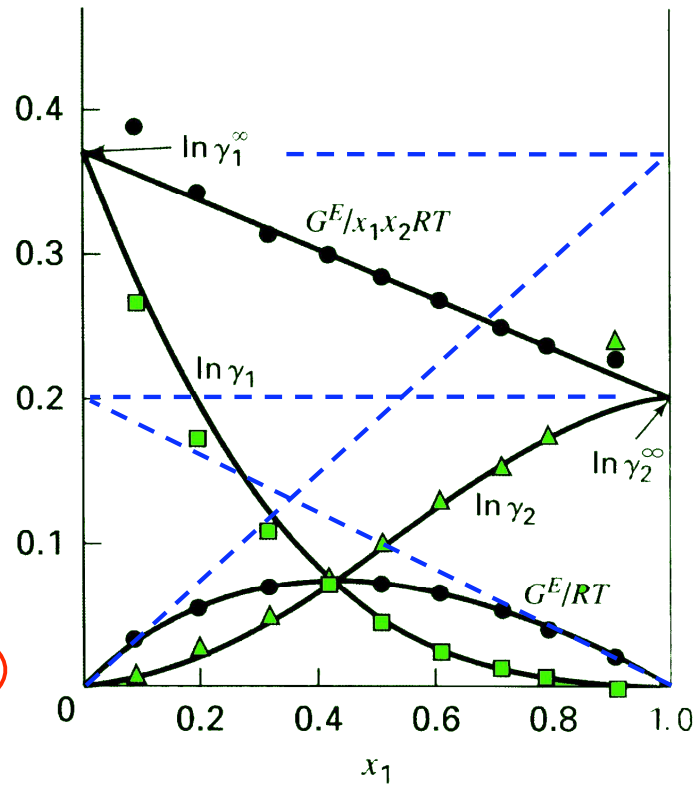
$$\sum_i x_i d\ln(\gamma_i) = \sum_i x_i d\ln\left(\frac{\hat{f}_i}{f_i x_i}\right) = 0$$

$$\lim_{x_i \to 1} \frac{G^E}{RT} = 0 \qquad \lim_{x_i \to 1} \ln(\gamma_i) = 0$$

$$\frac{d\ln(\gamma_1)}{dx_1} = -\frac{x_2}{x_1}\frac{d\ln(\gamma_2)}{dx_1} \qquad \lim_{x_1 \to 1} \frac{d\ln(\gamma_1)}{dx_1} = 0$$

$$\frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) \Rightarrow \lim_{x_1 \to 0} \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \ln \gamma_1^\infty$$

$$\lim_{x_1 \to 0} \frac{G^E}{RTx_1x_2} = \lim_{x_1 \to 0} \frac{G^E}{RTx_1} = \lim_{x_1 \to 0} \frac{d(G^E/RT)}{dx_1} = \ln \gamma_1^\infty$$



Gli equilibri liquido-vapore

Fase vapore

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i P$$

Fase liquida

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i f_i$$

$$f_i = f_i^{sat} \exp\left(\frac{1}{RT}\int_{P_i^{sat}}^{P} V_i dP\right) \approx f_i^{sat} \exp\left[\frac{V_i^L\left(P - P_i^{sat}\right)}{RT}\right] \quad a \;\; T = cost$$

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \Longrightarrow y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat}$$

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat} \exp\left[\frac{V_i^L\left(P - P_i^{sat}\right)}{RT}\right]}$$

$$\hat{\phi}_i = \exp\left[\int_{P=0}^{P} \frac{\overline{V_i} - V_i^{ig}}{RT} dP\right] \quad T = cost$$

$$\phi_i^{sat} = \exp\left(\int_{P=0}^{P_i^{sat}} \frac{V_i^R}{RT} dP\right) \quad T = cost$$

se $\Phi_i = 1 \Rightarrow$ Legge di Raoult modificata

se $\Phi_i = \gamma_i = 1 \Rightarrow$ Legge di Raoult

Gli equilibri liquido-vapore

caso diluito: $x_1 \to 0$

Fase vapore

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i P$$

$$\hat{\phi}_i = \exp\left[\int_{P=0}^{P} \frac{\overline{V}_i - V_i^{ig}}{RT} dP\right] \quad T = cost$$

Fase liquida

$$\hat{f}_1^L = x_1 H_1 \qquad \hat{f}_2^L = x_2 f_2$$

$$f_i = f_i^{sat} \exp\left(\frac{1}{RT}\int_{P_i^{sat}}^{P} V_i dP\right) \approx f_i^{sat} \exp\left[\frac{V_i^L\left(P - P_i^{sat}\right)}{RT}\right] \quad a \;\; T = cost$$

$$\hat{f}_i^V = \hat{f}_i^L \Longrightarrow y_2 \Phi_2 P = x_2 P_2^{sat} \qquad y_1 \hat{\phi}_1 P = x_1 H_1$$

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat} \exp\left[\frac{V_i^L\left(P - P_i^{sat}\right)}{RT}\right]}$$

$$\hat{\phi}_i = \exp\left[\int_{P=0}^{P} \frac{\overline{V}_i - V_i^{ig}}{RT} dP\right] \quad T = cost$$

$$\phi_i^{sat} = \exp\left(\int_{P=0}^{P_i^{sat}} \frac{V_i^R}{RT} dP\right) \quad T = cost$$

se $\Phi_2 = 1$ e $\hat{\phi}_1 = 1 \Rightarrow$ $\quad y_2 P = x_2 P_2^{sat} \qquad y_1 P = x_1 H_1$

la specie diluita nel liquido segue la legge di Henry, quella concentrata segue la legge di Raoult