

Tema-10: FUNCIONES TERMODINÁMICAS

10.1 FUNCIÓN DISCREPANCIA

10.2 FUNCIÓN FUGACIDAD

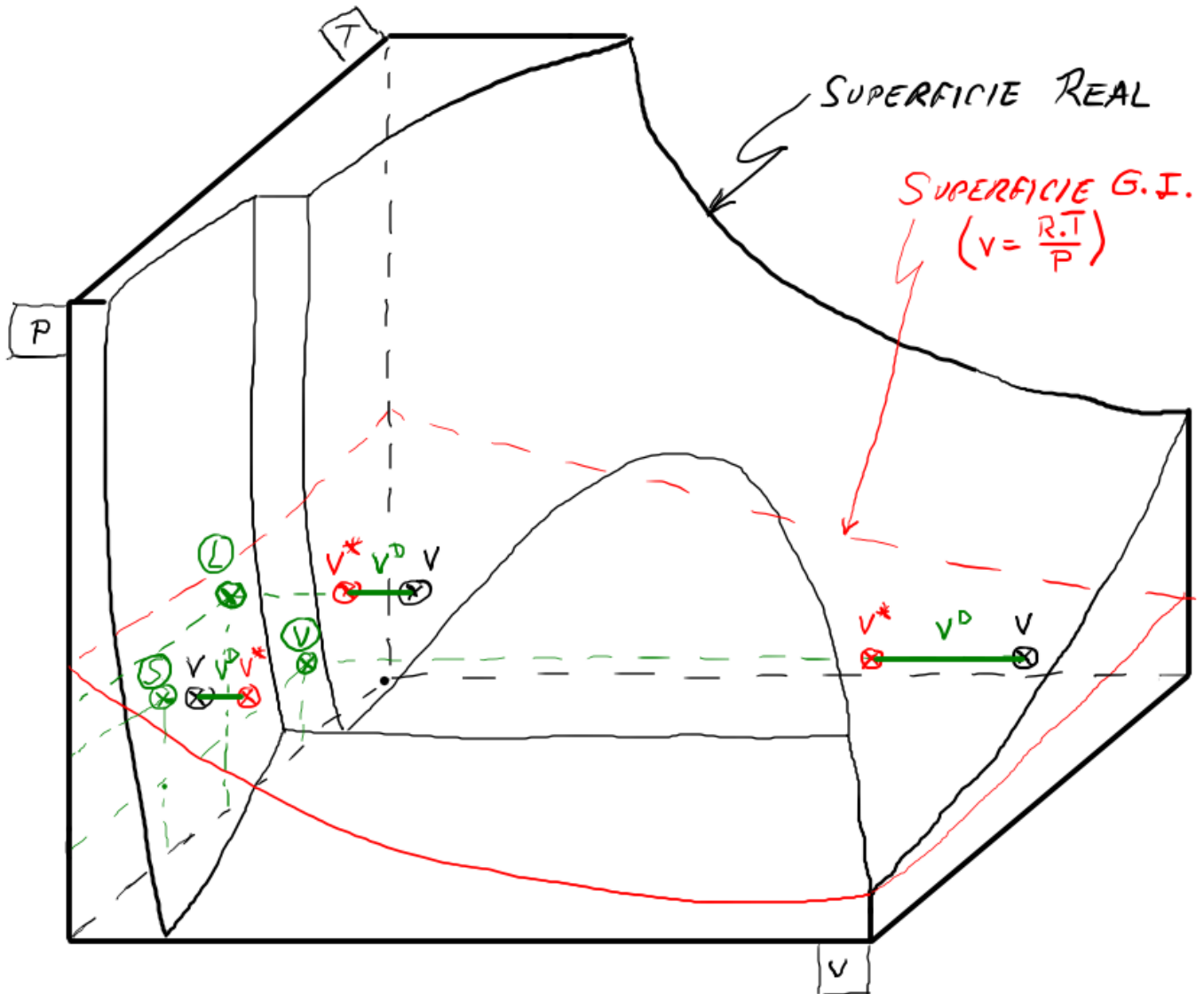
10.2.1 Definición

10.2.2 Variación de: $f(T,P)$

10.2.3 Equilibrio de fases

10.2.4 Fugacidad de las fases condensadas (Líquido o Sólido)

10.1 FUNCIÓN DISCREPANCIA



Discrepancia o desviación (y^D): “es la diferencia entre el valor de la función real (y) de cualquier propiedad específica del fluido y la que tendría en estado de G.I. (y^*), a las mismas condiciones de (T, P) ”

Sea (y) cualquier propiedad específica del fluido:

$$y^D = y(T, P) - y^*(T, P) = y(T, v) - y^*(T, v^*) \rightarrow \text{siendo: } v^* = \frac{R \cdot T}{P} \quad (10.1)$$

a/ Para la pareja: $y = y(T, P)$

$$y^D = \int_0^P \left(\left. \frac{\partial y}{\partial P} \right|_T - \left. \frac{\partial y^*}{\partial P} \right|_T \right) \cdot dP \tag{10.2}$$

Demo:

Dado que: $\lim_{P \rightarrow 0} y(T, P) = y^*(T, P) \Rightarrow y(T, 0) = y^*(T, 0)$

$$(10.1): \frac{y^D}{\bar{12}} = \underbrace{[y(T, P) - y(T, 0)]}_{\bar{02}} - \underbrace{[y^*(T, P) - y^*(T, 0)]}_{\bar{01}}$$

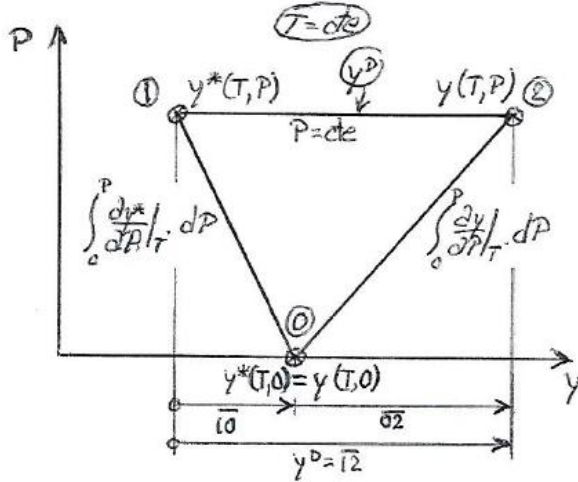


Gráfico: $T = cte$

$$y^D(T, P) = \bar{12} = \bar{10} + \bar{02} = \bar{02} - \bar{01} \tag{10.3}$$

$$\bar{02} = y(T, P) - y(T, 0) = \int_0^P dy = \int_0^P \left. \frac{\partial y}{\partial P} \right|_T \cdot dP + \int_T^T \left. \frac{\partial y}{\partial T} \right|_P \cdot dT$$

$$\bar{01} = y^*(T, P) - y^*(T, 0) = \int_0^P dy^* = \int_0^P \left. \frac{\partial y^*}{\partial P} \right|_T \cdot dP + \int_T^T \left. \frac{\partial y^*}{\partial T} \right|_P \cdot dT$$

$$(10.3): y^D = \int_0^P \left(\left. \frac{\partial y}{\partial P} \right|_T - \left. \frac{\partial y^*}{\partial P} \right|_T \right) \cdot dP$$

b/ Para la pareja: $y = y(T, v)$

$$y^D = \int_\infty^v \left(\left. \frac{\partial y}{\partial v} \right|_T - \left. \frac{\partial y^*}{\partial v} \right|_T \right) \cdot dv - \int_v^{v^*} \left. \frac{\partial y^*}{\partial v} \right|_T \cdot dv \tag{10.4}$$

Demo:

Dado que: $\lim_{P \rightarrow 0} y(T, P) = y^*(T, P) \Rightarrow v \rightarrow \infty \Rightarrow y(T, \infty) = y^*(T, \infty)$

Más cómodo usar un diagrama: $(\rho, y) \Rightarrow \rho \rightarrow 0 \Rightarrow y(T, 0) = y^*(T, 0)$

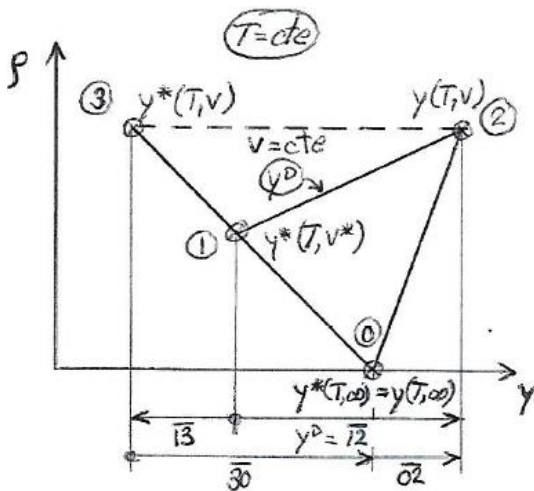


Gráfico: $T = cte$

$$y^D(T, v) = \bar{12} = \bar{13} + \bar{30} + \bar{02} \tag{10.5}$$

$$\bar{13} = \int_1^3 dy^* = \int_{v^*}^v \left. \frac{\partial y^*}{\partial v} \right|_T \cdot dv + \int_T^T \left. \frac{\partial y^*}{\partial T} \right|_v \cdot dT = - \int_v^{v^*} \left. \frac{\partial y^*}{\partial v} \right|_T \cdot dv$$

$$\bar{30} = \int_3^0 dy^* = \int_v^\infty \left. \frac{\partial y^*}{\partial v} \right|_T \cdot dv + \int_T^T \left. \frac{\partial y^*}{\partial T} \right|_v \cdot dT = - \int_\infty^v \left. \frac{\partial y^*}{\partial v} \right|_T \cdot dv$$

$$\bar{02} = \int_0^2 dy = \int_\infty^v \left. \frac{\partial y}{\partial v} \right|_T \cdot dv + \int_T^T \left. \frac{\partial y}{\partial T} \right|_v \cdot dT = \int_\infty^v \left. \frac{\partial y}{\partial v} \right|_T \cdot dv$$

$$(10.5): y^D = \int_\infty^v \left(\left. \frac{\partial y}{\partial v} \right|_T - \left. \frac{\partial y^*}{\partial v} \right|_T \right) \cdot dv - \int_v^{v^*} \left. \frac{\partial y^*}{\partial v} \right|_T \cdot dv$$

TABLAS: Resumen de todos los casos que pueden calcularse fácilmente.

En variables (T, p)	Ecuación de estado térmica: $p = p(T, v) = ZRT/v$		
z	$\left(\frac{\partial z}{\partial p}\right)_T$	$\left(\frac{\partial z^*}{\partial p}\right)_T$	z^D
u			$u^D = h^D - (Z - 1) RT$
h	$-\frac{RT^2}{p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p$	0	$-\int_0^p RT^2 \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p \frac{dp}{p}$
s	$-R \left[\frac{Z}{p} + \frac{T}{p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p \right]$	$-\frac{R}{p}$	$-R \int_0^p \left(\frac{(Z-1)}{p} + \frac{T}{p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p \right) dp$
a			$a^D = g^D - (Z - 1) RT$
g	$\frac{ZRT}{p}$	$-\frac{RT}{p}$	$\int_0^p (v - v^*) dp = RT \int_0^p \frac{(Z-1)}{p} dp$

En variables (T, v)	Ecuación de estado térmica: $v = v(T, p) = ZRT/p$		
z	$\left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_T$	$\left(\frac{\partial z^*}{\partial v}\right)_T$	z^D
u	$\frac{RT^2}{v} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v$	0	$RT^2 \int_{\infty}^v \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v \frac{dv}{v}$
h			$h^D = u^D + (Z - 1) RT$
s	$R \left[\frac{Z}{v} + \frac{T}{v} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v \right]$	$\frac{R}{v}$	$R \int_{\infty}^v \left(\frac{(Z-1)}{v} + \frac{T}{v} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_v \right) dv + R \ln Z$
a	$-\frac{ZRT}{v}$	$-\frac{RT}{v}$	$-RT \left(\ln Z + \int_{\infty}^v \frac{(Z-1)}{v} dv \right)$
g			$g^D = a^D + (Z - 1) RT$

Notas:

- para calcular las discrepancias solo hay que conocer la ec. Estado Térmica: $P \cdot v = Z \cdot R \cdot T$
 a/ para el cálculo directo de $h^D(T, P)$, $g^D(T, P)$ → se requiere la ec. térmica explícita: $Z = Z(T, P)$
 b/ para el cálculo directo de $u^D(T, v)$, $a^D(T, v)$ → se requiere la ec. térmica explícita: $Z = Z(T, v)$
- para calcular las discrepancias a partir de las ec. Estado Térmicas Tabulares podría seguirse, en principio, el mismo método que con las analíticas pero, las integrales y derivadas que se necesitan conocer resultan de cálculo tedioso.
- por eso se han tabulado las discrepancias que se corresponden con las ec. Estado Térmicas Generalizadas (tanto la que usa como tercer parámetro Z_c , como la que usa w), en forma similar a las tablas del factor de compresibilidad Z .

Tablas de Lydersen-Greenkorn-Hougen → Z_c

ENTALPÍA

	P_r		
Temp. Reduc. Sat.		T_{rs}	
Gas saturado		$\left(\frac{h^*-h}{T_c}\right)_{VS}$	
Líquido saturado		$\left(\frac{h^*-h}{T_c}\right)_{LS}$	
	D_b	$\frac{h^*-h}{T_c}$	D_a
T_r	D_b	$\left(\frac{h^*-h}{T_c}\right)_{leida}$	D_a

} Líquido
} Vapor

trazo para $P_r < 1$

• función tabulada: $\frac{h^*-h}{T_c} = -\frac{h^D}{T_c}$ [cal]
[mol.K]

- se leen valores de Z para: $Z_c = 0,27$
- corrección para: $Z_c \neq 0,27$

$\frac{h^*-h}{T_c} = \left(\frac{h^*-h}{T_c}\right)_{leida} + D \cdot (Z_c - 0,27)$ [cal] (10.14)
[mol.K]

$\left[\begin{array}{l} D_a \rightarrow \text{si: } Z_c > 0,27 \\ D_b \rightarrow \text{si: } Z_c < 0,27 \end{array} \right.$

- para $P_r < 1$: el trazo horizontal separa la zona de líquido de la zona de vapor.
- para $P_r < 1$: T_{rs} ; $\left(\frac{h^*-h}{T_c}\right)_{VS}$; $\left(\frac{h^*-h}{T_c}\right)_{LS}$:
 → son los valores a esa P_r y a $Z_c = 0,27$

ENTROPÍA

	P_r		
Temp. Reduc. Sat.		T_{rs}	
Gas saturado		$(s^* - s)_{VS}$	
Líquido saturado		$(s^* - s)_{LS}$	
	D_b	$s^* - s$	D_a
T_r	D_b	$(s^* - s)_{leida}$	D_a

} Líquido
} Vapor

trazo para $P_r < 1$

• función tabulada: $s^* - s = -s^D$ [cal]
[mol.K]

- se leen valores de Z para: $Z_c = 0,27$
- corrección para: $Z_c \neq 0,27$

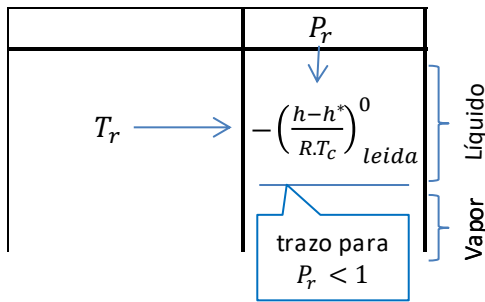
$s^* - s = (s^* - s)_{leida} + D \cdot (Z_c - 0,27)$ [cal] (10.15)
[mol.K]

$\left[\begin{array}{l} D_a \rightarrow \text{si: } Z_c > 0,27 \\ D_b \rightarrow \text{si: } Z_c < 0,27 \end{array} \right.$

- para $P_r < 1$: el trazo horizontal separa la zona de líquido de la zona de vapor.
- para $P_r < 1$: T_{rs} ; $(s^* - s)_{VS}$; $(s^* - s)_{LS}$:
 → son los valores a esa P_r y a $Z_c = 0,27$

Tablas de Lee-Kesler → w

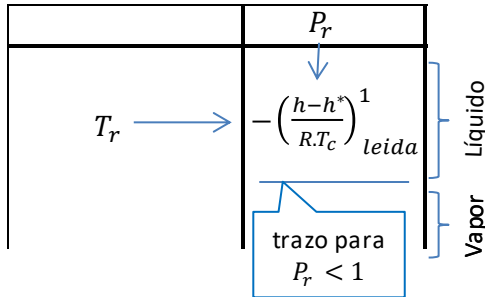
ENTALPÍA



• función tabulada: $\left(-\frac{h-h^*}{R.T_c}\right)^0$ y $\left(-\frac{h-h^*}{R.T_c}\right)^1$ [-]

• las discrepancias se calculan así:

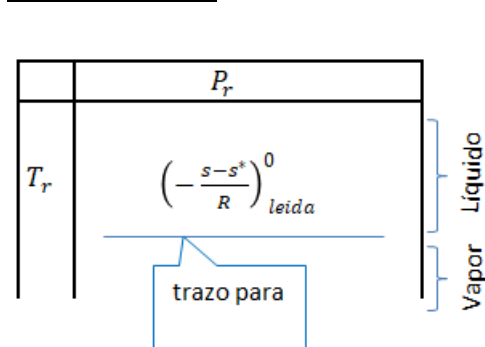
$$-\frac{h-h^*}{R.T_c} = \left(-\frac{h-h^*}{R.T_c}\right)^0 + w \cdot \left(-\frac{h-h^*}{R.T_c}\right)^1 \quad [-] \quad (10.16)$$



• para $P_r < 1$: el trazo horizontal separa la zona de líquido de la zona de vapor.

• para calcular los valores de saturación, seguir el mismo método (en general, de extrapolación) que el explicado para Z

ENTROPÍA

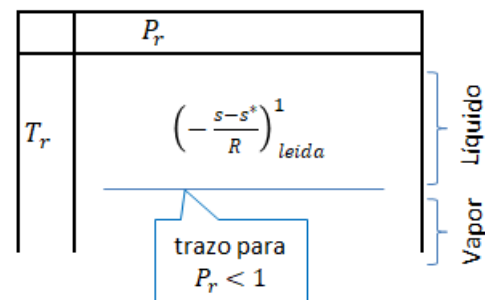


• función tabulada: $\left(-\frac{s^D}{R}\right)^0 = \left(-\frac{s-s^*}{R}\right)^0 = -\left[\frac{s-s_0^*}{R} + \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]_{leida}^0$

y $\left(-\frac{s^D}{R}\right)^1 = \left(-\frac{s-s^*}{R}\right)^1 = -\left[\frac{s-s_0^*}{R} + \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]_{leida}^1$

• las discrepancias se calculan así:

$$-\frac{s-s^*}{R} = \left(-\frac{s-s^*}{R}\right)^0 + w \cdot \left(-\frac{s-s^*}{R}\right)^1 \quad [-] \quad (10.17)$$



• para $P_r < 1$: el trazo horizontal separa la zona de líquido de la zona de vapor.

• para calcular los valores de saturación, seguir el mismo método (en general, de extrapolación) que el explicado para Z

Demo: $\left(-\frac{s^D}{R}\right) = \left(-\frac{s-s^*}{R}\right) = -\left[\frac{s-s_0^*}{R} + \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]$

(6.42) Maxwell: $\left.\frac{\partial s^*}{\partial P}\right|_T = -\left.\frac{\partial v^*}{\partial T}\right|_P$; (5.13): $v^* = \frac{R.T}{P} \Rightarrow ds^* = -\left.\frac{\partial v^*}{\partial T}\right|_P \cdot dP = -\frac{R}{P} \cdot dP$

(10.1): $s^D = s - s^* \Rightarrow ds^D = ds - ds^* = ds - \left(-\frac{R}{P} \cdot dP\right) = ds + \frac{R}{P} \cdot dP$

- integrando: $\int_{s_0^D=0}^{s^D} ds^D = \int_{s_0^*}^s ds + \int_{P_0 \rightarrow 0}^P \frac{R}{P} \cdot dP \rightarrow s^D - 0 = s - s_0^* + R \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$

- por lo que: $-\frac{s^D}{R} = -\frac{s-s^*}{R} = -\left[\frac{s-s_0^*}{R} + \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]$

10.2 FUNCIÓN FUGACIDAD

10.2.1 Definición

En aquellos casos en los que hay que expresar equilibrios isoterms del tipo físico o químico, se puede utilizar con ventaja, una expresión más simple que la función de Gibbs específica, $g = g(T, P)$

- (6.27): $dg = -s \cdot dT + v \cdot dP \Rightarrow (dg)_T = v \cdot dP$
 - integrando: $g^*(T, P) = g^*(T, P^u) + \int_{P^u}^P v^* \cdot dP = g^*(T, P^u) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P^u}\right) \quad \left[\frac{J}{mol}\right] \quad (10.18)$

- siendo: $P^u =$ presión de referencia "arbitraria"

- (10.1) y (10.18): $g(T, P) = \underbrace{g^*(T, P)}_{\textcircled{1}} + g^D(T, P) = \underbrace{g^*(T, P^u)}_{\textcircled{2}} + \underbrace{R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P^u}\right)}_{\textcircled{3}} + g^D(T, P) \quad \left[\frac{J}{mol}\right] \quad (10.19)$

① $g^*(T, P)$

- con (6.26): $g^*(T, P) = h^*(T, P) - T \cdot s^*(T, P)$

$$\begin{cases} h^*(T, P): & (3.37): \quad c_P = \frac{\delta h}{\delta T} \Big|_P \Rightarrow \int_{h_0}^h dh = \int_{T_0}^T c_P \cdot dT \Rightarrow h = h_0 + \int_{T_0}^T c_P \cdot dT \\ s^*(T, P): & (6.18): \quad dh = T \cdot ds + v \cdot dP \Rightarrow ds = \frac{1}{T} \cdot (dh - v \cdot dP) = \frac{c_P}{T} \cdot dT - \frac{R}{P} \cdot dP \\ & \Rightarrow s = s_0 + \int_{T_0}^T \frac{c_P}{T} \cdot dT - R \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \end{cases}$$

- por lo que: $g^*(T, P) = h_0^*(T_0) + \int_{T_0}^T c_P^* \cdot dT - T \cdot s_0^*(T_0, P_0) - T \cdot \left[\int_{T_0}^T \frac{c_P^*}{T} \cdot dT - R \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \right] \quad \left[\frac{J}{mol}\right] \quad (10.20)$

② $g^*(T, P^u)$

- si adoptamos: $P = P_0 = P^u$ (por practicidad: $P^u = 1[bar]$; $P^u = 1[ata]$ → valores próximos a pr. atm.)

- (10.20): $g^*(T, P^u) = h_0^*(T_0) - T \cdot s_0^*(T_0, P^u) + \int_{T_0}^T c_P^* \cdot dT - T \cdot \int_{T_0}^T \frac{c_P^*}{T} \cdot dT \quad \left[\frac{J}{mol}\right] \quad (10.21)$

es decir: solo es función de T

③ términos función de (T, P) , se pueden simplificar introduciendo una nueva función llamada "Fugacidad" (Lewis, 1901), tal que:

$$g(T, P) = g^*(T, P^u) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f(T, P)}{P^u}\right) \quad \left[\frac{J}{mol}\right] \quad (10.22)$$

- **Función Fugacidad:** $f(T, P) = P^u \cdot e^{\left[\frac{g(T, P) - g^*(T, P^u)}{R \cdot T}\right]} \quad [Pa] \quad (10.23)$

- (10.19)=(10.22): $R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f}{P^u}\right) = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P^u}\right) + \overbrace{g^D(T, P)}^{(10.13)} = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P}{P^u}\right) + \int_0^P (v - v^*) \cdot dP$

- por lo que: $\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \ln(\phi) = \frac{\int_0^P (v - v^*) \cdot dP}{R \cdot T} \quad [-] \quad (10.24)$

- **Coef. Fugacidad:** $\phi = \frac{f}{P} \quad [-] \quad (10.25)$

■ **CASO DE G.I.:** G.I. $\Rightarrow v = v^* \xrightarrow{(10.13)} \Rightarrow g^D = 0 \xrightarrow{(10.24)} \Rightarrow \ln\left(\frac{f^*}{P}\right) = 0 \Rightarrow \boxed{f^* = P} \quad [Pa] \quad (10.26)$

- (10.23): pone de manifiesto que la fugacidad puede interpretarse físicamente como una "presión corregida", que juega en el fluido real un papel similar al de la "presión en el G.I."

- (10.24): $\lim_{P \rightarrow 0} \ln \phi = \lim_{P \rightarrow 0} \ln\left(\frac{f}{P}\right) = 0 \quad [-] \Rightarrow \lim_{P \rightarrow 0} \phi = \lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P}\right) = \frac{f^*}{P} = 1 \quad [-] \quad (10.27)$

10.2.2 Variación de: $f(T, P)$

Sabemos que: $g(T, P) - g^*(T, P) \stackrel{(10.1)}{=} g^D(T, P) \stackrel{(10.13) \text{ y } (10.24)}{=} R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f}{P}\right) \stackrel{(10.25)}{=} R \cdot T \cdot \ln(\phi) \quad \left[\frac{J}{mol}\right] \quad (10.28)$

• derivando respecto a P (con $T = cte$):

(6.27), 4ª Gibbs: $\frac{\partial g}{\partial P}\bigg|_T = v \Rightarrow v - v^* = R \cdot T \cdot \frac{\partial \ln(\phi)}{\partial P}\bigg|_T \Rightarrow \frac{\partial \ln(\phi)}{\partial P}\bigg|_T = \frac{v - v^*}{R \cdot T} \quad \left[\frac{1}{Pa}\right] \quad (10.29a)$

$$\left[\begin{array}{l} \frac{\partial \ln(\phi)}{\partial P}\bigg|_T = \frac{v - v^*}{R \cdot T} = \frac{v}{R \cdot T} - \frac{1}{P} \\ \frac{\partial \ln(\phi)}{\partial P}\bigg|_T = \frac{\partial \ln\left(\frac{f}{P}\right)}{\partial P}\bigg|_T = \frac{\partial \ln(f) - \partial \ln(P)}{\partial P}\bigg|_T = \frac{\partial \ln(f)}{\partial P}\bigg|_T - \frac{1}{P} \end{array} \right] \Rightarrow \frac{\partial \ln(f)}{\partial P}\bigg|_T = \frac{v}{R \cdot T} \quad \left[\frac{1}{Pa}\right] \quad (10.29b)$$

• derivando respecto a T (con $P = cte$):

(6.38), relac. Gibbs-Helmholtz: $\frac{\partial\left(\frac{g}{T}\right)}{\partial T}\bigg|_P = -\frac{h}{T^2} \Rightarrow \frac{\partial \ln(\phi)}{\partial T}\bigg|_P = -\frac{h - h^*}{R \cdot T^2} \quad \left[\frac{1}{K}\right] \quad (10.30a)$

Demo: $-\frac{h - h^*}{T^2} \stackrel{(6.38)}{\uparrow} = \frac{\partial\left(\frac{g}{T}\right)}{\partial T}\bigg|_P - \frac{\partial\left(\frac{g^*}{T}\right)}{\partial T}\bigg|_P = \frac{\partial\left(\frac{g - g^*}{T}\right)}{\partial T}\bigg|_P \stackrel{(10.28)}{\uparrow} = \frac{\partial\left(\frac{R \cdot T \cdot \ln(\phi)}{T}\right)}{\partial T}\bigg|_P = R \cdot \frac{\partial \ln(\phi)}{\partial T}\bigg|_P$

y como: $d \ln(\phi) = \ln(\phi_2) - \ln(\phi_1) = \ln\left(\frac{\phi_2}{\phi_1}\right) = \ln\left(\frac{f_2/P}{f_1/P}\right) = \ln\left(\frac{f_2}{f_1}\right) = \ln(f_2) - \ln(f_1) = d \ln(f) \Rightarrow \frac{\partial \ln(f)}{\partial T}\bigg|_P = -\frac{h - h^*}{R \cdot T^2} \quad \left[\frac{1}{K}\right] \quad (10.30b)$

Por lo que: $d \ln(\phi) = \frac{\partial \ln(\phi)}{\partial P}\bigg|_T \cdot dP + \frac{\partial \ln(\phi)}{\partial T}\bigg|_P \cdot dT$

$$\boxed{d \ln(\phi) = \frac{v - v^*}{R \cdot T} \cdot dP - \frac{h - h^*}{R \cdot T^2} \cdot dT = \frac{v^D}{R \cdot T} \cdot dP - \frac{h^D}{R \cdot T^2} \cdot dT} \quad [-] \quad (10.31a)$$

Por lo que: $d \ln(f) = \frac{\partial \ln(f)}{\partial P}\bigg|_T \cdot dP + \frac{\partial \ln(f)}{\partial T}\bigg|_P \cdot dT$

$$\boxed{d \ln(f) = \frac{v}{R \cdot T} \cdot dP - \frac{h - h^*}{R \cdot T^2} \cdot dT = \frac{v}{R \cdot T} \cdot dP - \frac{h^D}{R \cdot T^2} \cdot dT} \quad [-] \quad (10.31b)$$

Conclusión: “la fugacidad y el coef. de fugacidad dependen solo de la Ec. Estado Térmica del fluido”

Los coef. de fugacidad, a partir de las Ec. Generalizadas, se tabulan como Z y las discrepancias.

FUGACIDAD

Tablas de Lydersen-Greenkorn-Hougen → Z_c

	P_r		
Temp. Reduc. Sat.		T_{rs}	
Gas saturado	}	$\left(\frac{f}{P}\right)_{Vs} = \left(\frac{f}{P}\right)_{Ls}$	
Líquido saturado			
	D_b	$\frac{f}{P}$	D_a
T_r	D_b	$\left(\frac{f}{P}\right)_{leida}$	D_a

} Líquido
} Vapor

trazo para $P_r < 1$

- función tabulada: $\frac{f}{P} = \phi$ [-]
 - se leen valores de Z para: $Z_c = 0,27$
 - corrección para: $Z_c \neq 0,27$
- $$\phi = \phi_{leida} \cdot 10^{D \cdot (Z_c - 0,27)} \quad [-] \quad (10.32)$$
- $$\begin{cases} D_a \rightarrow \text{si: } Z_c > 0,27 \\ D_b \rightarrow \text{si: } Z_c < 0,27 \end{cases}$$
- para $P_r < 1$: el trazo horizontal separa la zona de líquido de la zona de vapor.
 - al ser iguales las fugacidades del líquido y vapor en equilibrio, solo se dá un valor para ambos en la cabecera
 - para $P_r < 1$: T_{rs} ; $\left(\frac{f}{P}\right)_{Vs}$; $\left(\frac{f}{P}\right)_{Ls}$:
→ son los valores a esa P_r y a $Z_c = 0,27$

Tablas de Lee-Kesler → w

	P_r
T_r	$lg^0\left(\frac{f}{P}\right)$

} Líquido
} Vapor

trazo para $P_r < 1$

- función tabulada: $lg^0\left(\frac{f}{P}\right) = lg^0(\phi)$ y $lg^1\left(\frac{f}{P}\right) = lg^1(\phi)$ [-]
 - las discrepancias se calculan así:
- $$lg\left(\frac{f}{P}\right) = lg^0\left(\frac{f}{P}\right) + w \cdot lg^1\left(\frac{f}{P}\right) \quad [-]$$
- $$lg(\phi) = lg^0(\phi) + w \cdot lg^1(\phi) \quad [-] \quad (10.33)$$
- para $P_r < 1$: el trazo horizontal separa la zona de líquido de la zona de vapor.
 - ¡OJO!: logaritmo decimal (no neperiano): $\log_{10} x = \frac{\log_e x}{\log_e 10}$

	P_r
T_r	$lg^1\left(\frac{f}{P}\right)$

} Líquido
} Vapor

trazo para $P_r < 1$

10.2.3 Equilibrio de fases

La condición general de equilibrio entre fases ① y ② en un sistema monocomponente, es:

$$\left. \begin{aligned} T^{①} &= T^{②} \\ P^{①} &= P^{②} \\ g^{①} &= g^{②} \end{aligned} \right\} \rightarrow \text{se puede simplificar introduciendo la función de fugacidad:} \tag{10.34}$$

$$\left. \begin{aligned} (10.22): g^{①} &= g^*(T^{①}, P^u) + R \cdot T^{①} \cdot \ln\left(\frac{f^{①}}{P^u}\right) \\ (10.22): g^{②} &= g^*(T^{②}, P^u) + R \cdot T^{②} \cdot \ln\left(\frac{f^{②}}{P^u}\right) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &\text{como: } T^{①} = T^{②} : \\ &\Rightarrow f^{①} = f^{②} \Rightarrow \phi^{①} = \phi^{②} \quad [-] \end{aligned} \tag{10.35}$$

10.2.4 Fugacidad de las fases condensadas (Líquido o Sólido)

Para calcular la fugacidad de las fases condensadas (líquido o sólido) a una presión distinta de la $P_{\text{saturación}}$ a la temperatura T , el cálculo se simplifica recordando que v^L casi no varía con la presión P .

$$(10.29b) \quad \rightarrow \left. \frac{\delta \ln(f)}{\delta P} \right|_T = \frac{v^L}{R \cdot T} \tag{10.36}$$

- integrando (10.36) $\rightarrow \ln \frac{f^L(P)}{f^{L,Sat}(P_{sat})} = \int_{P_{sat}}^P \frac{v^L}{R \cdot T} \cdot dP \cong \frac{v^L \cdot (P - P_{sat})}{R \cdot T}$

- es decir $\rightarrow f^L(T, P) = f^{L,Sat}(P_{sat}) \cdot e^{\left[\frac{v^L \cdot (P - P_{sat})}{R \cdot T}\right]}$ (10.37)

- si se conoce $P_{sat}(T)$ $\rightarrow f^{Ls} \cong f^{Vs} \cong \phi^{Vs} \cdot P_{sat}(T)$

- (10.37) queda $\Rightarrow f^L(T, P) = \phi^{V,Sat} \cdot P_{sat}(T) \cdot e^{\left[\frac{v^L \cdot (P - P_{sat})}{R \cdot T}\right]}$ [Pa] (10.38)

