



## TERMODINAMICA

Departamento de Física - UNS  
Carreras: *Ing. Industrial y Mecánica*

### MEZCLAS NO REACTIVAS DE GASES IDEALES

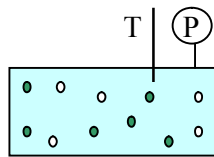
Muchos sistemas de interés incluyen mezclas gaseosas de dos o más componentes. Por ejemplo, los productos de combustión de combustibles fósiles contienen varios componentes gaseosos, incluidos el dióxido de carbono y el vapor de agua. Otro ejemplo son las mezclas de aire y vapor de agua involucradas en los procesos de acondicionamiento de aire.

Veremos aquí que hay posibilidades de determinar las propiedades de las mezclas a partir de su composición y de las propiedades de sus componentes puros. Consideraremos casos donde la mezcla y cada componente de la misma, incluido el vapor de agua, se pueden modelar como gases ideales.

### COMPOSICIÓN DE LA MEZCLA

La especificación del estado de la mezcla requiere conocer la composición y los valores de dos propiedades intensivas independientes (ej, P y T).

Considere un sistema cerrado, consistente en una mezcla gaseosa de dos o más componentes. La composición de la mezcla se puede escribir dando la *masa* ( $m_i$ ) o el *número de moles* ( $n_i$ ) de cada componente presente:



$$n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

donde  $M_i$  es la masa molecular del componente  $i$  (1)

La masa total de la mezcla,  $m$ , es la suma de la masa de sus componentes

$$m = m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_j = \sum_{i=1}^j m_j \quad (2)$$

y el número total de moles de la mezcla es la suma del número de moles de cada uno de sus componentes

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_j = \sum_{i=1}^j n_j \quad (3)$$

Las cantidades *relativas* de los componentes presentes en la mezcla se pueden describir en términos de:

fracciones de masa  $g_i = \frac{m_i}{m}$  (4)

o de fracciones molares  $y_i = \frac{n_i}{n}$  (5)

Dividiendo cada término de la Ec. (2) por  $m$ , y utilizando la Ec. (4)

$$1 = \frac{m_1}{m} + \frac{m_2}{m} + \frac{m_3}{m} + \dots + \frac{m_j}{m} = \sum_{i=1}^j g_j \quad \text{o sea} \quad \boxed{\sum_{i=1}^j g_j = 1}$$

y dividiendo cada término de la Ec. (3) por  $n$ , y utilizando la Ec. (5)

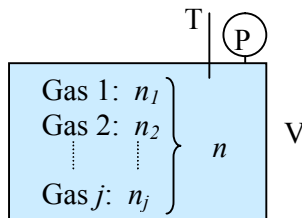
$$1 = \frac{n_1}{n} + \frac{n_2}{n} + \frac{n_3}{n} + \dots + \frac{n_j}{n} = \sum_{i=1}^j y_j \quad \text{o sea} \quad \boxed{\sum_{i=1}^j y_j = 1}$$

La masa molecular aparente (o promedio) de la mezcla,  $M_m$ , se define como

$$M_m = \frac{m}{n} = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_j}{n} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots + n_j M_j}{n} \quad \text{o sea} \quad \boxed{M_m = \sum_{i=1}^j y_i M_i}$$

### RELACIONES P-V-T EN MEZCLAS DE GASES IDEALES

Considérese un sistema consistente en un cierto número de gases contenidos en un recipiente cerrado de volumen  $V$ . La temperatura de la mezcla de gases es  $T$  y la presión  $P$ . El número total de moles de la mezcla,  $n$ , está dado por



$$P = \frac{nRT}{V} \quad (6)$$

**Modelo de Dalton.** Este modelo es consistente con el concepto de gas ideal formado por moléculas que ejercen fuerzas despreciables entre ellas y cuyo volumen es despreciable frente al que ocupa el gas. En ausencia de fuerzas intermoleculares apreciables, el comportamiento de cada componente no está afectado por la presencia de otros componentes. Además, si el volumen ocupado por las moléculas es una fracción muy pequeña del volumen total, las moléculas de cada gas presente son libres de moverse por todo el volumen.

De esta forma, el modelo de Dalton establece que cada componente de la mezcla se comporta como un gas ideal que ocupará él solo todo el volumen V a la temperatura T de la mezcla.

Por lo tanto, cada componente no ejercerá la presión P de la mezcla sino una *presión parcial*. La presión parcial del componente *i*,  $P_i$ , es la que ejercerían  $n_i$  moles del componente *i* si estuviera solo en el volumen V a la temperatura T:

$$P_i = \frac{n_i \bar{R}T}{V} \quad (7)$$

dividiendo por la Ec. (6)

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i \bar{R}T/V}{n \bar{R}T/V} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

por lo tanto

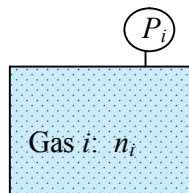
$$P_i = y_i P \quad (8)$$

además, sumando ambos miembros de la ecuación anterior

$$\sum_{i=1}^j P_i = \sum_{i=1}^j y_i P = P \sum_{i=1}^j y_i = P$$

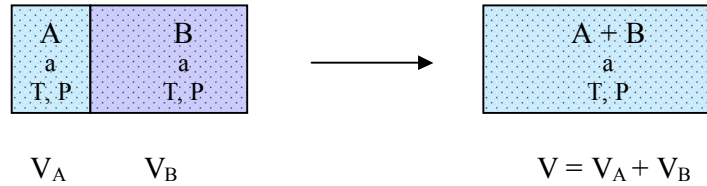
por lo tanto

$$P = \sum_{i=1}^j P_i \quad (9)$$



$(T, V)_{\text{mezcla}}$  La suma de las presiones parciales es igual a la presión de la mezcla.

**Modelo de Amagat.** La suposición subyacente en el modelo de Amagat es que cada componente de la mezcla se comporta como un gas ideal que existiera separadamente a la presión P y a la temperatura T de la mezcla.



$$V_i = \frac{n_i \bar{R}T}{P} \quad (10)$$

donde  $V_i$  es el *volumen parcial* del componente  $i$ . Dividiendo la Ec. (10) por el volumen total  $V$

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i \bar{R}T/P}{n \bar{R}T/P} = \frac{n_i}{n} = y_i$$

Así, el volumen parcial del componente  $i$  se puede evaluar también en función de su fracción molar  $y_i$ , y del volumen total

$$V_i = y_i V \quad (11)$$

Esta relación entre fracción volumétrica y fracción molar es la razón del uso del término *análisis volumétrico* por cuanto significa análisis de una mezcla en términos de sus fracciones molares.

Para demostrar que la suma de los volúmenes parciales es igual al volumen total, hay que sumar ambos miembros de la Ec. (11)

$$\sum_{i=1}^j V_i = \sum_{i=1}^j y_i V = V \sum_{i=1}^j y_i = V$$

por lo tanto,

$$V = \sum_{i=1}^j V_i \quad (12)$$

## PROPIEDADES DE MEZCLA DE GASES IDEALES

Considere un sistema cerrado consistente en una mezcla de gases ideales. Las propiedades extensivas de la mezcla, tales como  $U$ ,  $H$  o  $S$ , se pueden obtener sumando la contribución de cada componente *en la condición en la que éste existe en la mezcla*.

$$U = U_1 + U_2 + \dots + U_j = \sum_{i=1}^j U_i \quad (13)$$

$$H = H_1 + H_2 + \dots + H_j = \sum_{i=1}^j H_i \quad (14)$$

Puesto que la energía interna y la entalpía de los gases ideales son función exclusivas de la temperatura, los valores de estas propiedades para cada componente de la mezcla quedan determinados solamente por la temperatura de la mezcla.

Las Ecs.(13) y (14) pueden describirse en base molar como

$$n\bar{u} = n_1\bar{u}_1 + n_2\bar{u}_2 + \dots + n_j\bar{u}_j = \sum_{i=1}^j n_i\bar{u}_i \quad (15)$$

$$n\bar{h} = n_1\bar{h}_1 + n_2\bar{h}_2 + \dots + n_j\bar{h}_j = \sum_{i=1}^j n_i\bar{h}_i \quad (16)$$

donde  $\bar{u}$  y  $\bar{h}$  son la energía interna y la entalpía de la mezcla por mol de mezcla y  $\bar{u}_i$  y  $\bar{h}_i$  son la energía interna y la entalpía del componente  $i$  por mol de  $i$ . Dividiendo por el número total de moles de la mezcla  $n$  se obtienen respectivamente expresiones para la energía interna y la entalpía de la mezcla por mol de mezcla

$$\bar{u} = \sum_{i=1}^j y_i \bar{u}_i \quad (17)$$

$$\bar{h} = \sum_{i=1}^j y_i \bar{h}_i \quad (18)$$

Cada uno de los términos de energía interna y entalpía molar de las Ecs.(15) a (18) se calcula a la temperatura de la mezcla.

Recordando que para un gas ideal  $c_V(T) = du/dT$  y  $c_P(T) = dh/dT$ , la diferenciación de las Ecs. (17) y (18) con respecto a la temperatura conduce, respectivamente a

$$\bar{c}_V = \sum_{i=1}^j y_i \bar{c}_{V,i} \quad (19)$$

$$\bar{c}_P = \sum_{i=1}^j y_i \bar{c}_{P,i} \quad (20)$$

Es decir, los calores específicos de la mezcla  $\bar{c}_V$  y  $\bar{c}_P$  son promedios en fracciones molares de los respectivos calores específicos de los componentes.

La entropía de una mezcla se puede encontrar, al igual que U y H, sumando la contribución de cada componente en la condición en que existe en la mezcla. La entropía de un gas ideal depende de dos propiedades, no solo de la temperatura como ocurre con la energía interna y la entalpía. Por lo tanto, para la mezcla

$$S = S_1 + S_2 + \dots + S_j = \sum_{i=1}^j S_i \quad (21)$$

donde  $S_i$  es la entropía del componente  $i$  evaluado a la temperatura de la mezcla T a su presión parcial  $P_i$  (o a la temperatura T y al volumen total V).

La Ec. (21) se puede escribir en base molar como

$$n\bar{s} = n_1 \bar{s}_1 + n_2 \bar{s}_2 + \dots + n_j \bar{s}_j = \sum_{i=1}^j n_i \bar{s}_i$$

donde  $\bar{s}$  es la entropía de la *mezcla* por mol de la misma y  $\bar{s}_i$  es la entropía del *componente*  $i$  por mol de  $i$ . Dividiendo por el número total de moles de la mezcla se obtiene una expresión para la entropía de la mezcla por mol de mezcla.

$$\bar{s} = \sum_{i=1}^j y_i \bar{s}_i \quad (22)$$

Las entropías molares  $\bar{s}_i$  se evalúan a la temperatura de la mezcla, T, y a la presión parcial,  $P_i$ , del componente respectivo.