CAPÍTULO

13

MEZCLA DE GASES

Hasta aquí, el estudio se ha limitado a sistemas termodinámicos que incluyen una sola sustancia pura como el agua. Sin embargo, muchas aplicaciones termodinámicas importantes implican *mezclas* de varias sustancias puras en vez de una sola. Por consiguiente, es importante desarrollar una comprensión de las mezclas y aprender cómo manejarlas.

En este capítulo se trabaja con mezclas de gases no reactivas. Una mezcla de gas no reactiva puede tratarse como una sustancia pura porque casi siempre es una mezcla homogénea de diferentes gases. Por supuesto, las propiedades de una mezcla de gases dependen de las propiedades de los gases individuales (llamados *componentes* o *constituyentes*), así como de la cantidad de gas en cada mezcla. En consecuencia, es posible elaborar tablas de propiedades para mezclas. Esto se ha hecho para mezclas comunes, como el aire. No obstante, resulta impráctico preparar tablas de propiedades para cada mezcla que pueda concebirse, puesto que el número de composiciones posibles es interminable. Por lo tanto, es necesario desarrollar reglas para determinar propiedades de mezclas a partir del conocimiento de la composición de la mezcla y de las propiedades de los componentes individuales. Esto se efectúa, primero, para mezclas de gases ideales, y después, para mezclas de gases reales. Los principios básicos involucrados se aplican también a mezclas líquidas o sólidas, llamadas *soluciones*.

OBJETIVOS

En el capítulo 13, los objetivos son:

- Desarrollar reglas para determinar las propiedades de una mezcla de gases no reactiva a partir del conocimiento de la composición de la mezcla y de las propiedades de los componentes individuales.
- Definir las cantidades que se utilizan para describir la composición de una mezcla, tales como la fracción de masa, la fracción molar y la fracción volumétrica.
- Aplicar las reglas para determinar las propiedades de la mezcla a mezclas de gases ideales y mezclas de gases reales.
- Predecir el comportamiento *P*-*υ*-*T* de las mezclas de gas con base en la ley de presiones aditivas de Dalton y en la de volúmenes aditivos de Amagat.

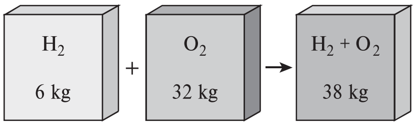

FIGURA 13-1
La masa de una mezcla es igual a la suma de las masas de sus componentes.

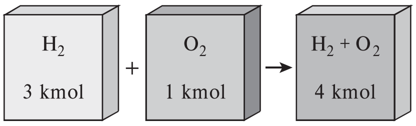

FIGURA 13-2
El número de moles de una mezcla no reactiva es igual a la suma del número de moles de sus componentes.

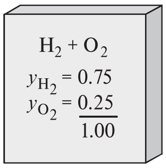

FIGURA 13-3
La suma de las fracciones molares de una mezcla es igual a 1.

13-1 ▪ COMPOSICIÓN DE UNA MEZCLA DE GASES: FRACCIONES MOLARES Y DE MASA

Para determinar las propiedades de una mezcla es necesario conocer su *composición*, así como las propiedades de los componentes individuales. Hay dos maneras de describir la composición de una mezcla: ya sea mediante la especificación del número de moles de cada componente, método que recibe el nombre de **análisis molar**, o mediante la especificación de la masa de cada componente, denominado **análisis gravimétrico**.

Considere una mezcla de gases compuesta de k componentes. La masa de la mezcla m_m es la suma de las masas de los componentes individuales, y el número de moles de la mezcla N_m es la suma del número de moles de los componentes individuales* (Figs. 13-1 y 13-2). Esto es

$$m_m = \sum_{i=1}^{k} m_i \quad \text{y} \quad N_m = \sum_{i=1}^{k} N_i \tag{13-1a, b}$$

La relación entre la masa de un componente y la masa de la mezcla se conoce como **fracción de masa** (o másica) (*fm*), y la relación entre el número de moles de un componente y el número de moles de la mezcla se denomina **fracción molar** (o mol) y:

$$\text{fm}_i = \frac{m_i}{m_m} \quad \text{y} \quad y_i = \frac{N_i}{N_m} \tag{13-2a, b}$$

Si se divide la ecuación 13-1*a*) entre m_m o la ecuación 13-1*b*) entre N_m se puede demostrar fácilmente que la suma de las fracciones de masa o de las fracciones molares para una mezcla es igual a 1 (Fig. 13-3):

$$\sum_{i=1}^{k} \text{fm}_i = 1 \quad \text{y} \quad \sum_{i=1}^{k} y_i = 1$$

La masa de una sustancia puede expresarse en términos del número de moles N y la masa molar M de la sustancia como $m = NM$. Entonces, la **masa molar aparente** (o **promedio**) y la **constante del gas** de una mezcla se expresan como

$$M_m = \frac{m_m}{N_m} = \frac{\sum m_i}{N_m} = \frac{\sum N_i M_i}{N_m} = \sum_{i=1}^{k} y_i M_i \quad \text{y} \quad R_m = \frac{R_u}{M_m} \tag{13-3a, b}$$

La masa molar de una mezcla también se puede expresar como

$$M_m = \frac{m_m}{N_m} = \frac{m_m}{\sum m_i/M_i} = \frac{1}{\sum m_i/(m_m M_i)} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{k} \frac{\text{fm}_i}{M_i}} \tag{13-4}$$

Las fracciones de masa y molar de una mezcla están relacionadas por medio de

$$\text{fm}_i = \frac{m_i}{m_m} = \frac{N_i M_i}{N_m M_m} = y_i \frac{M_i}{M_m} \tag{13-5}$$

* En todo este capítulo, el subíndice m denota la mezcla de gases y el subíndice i, cualquier componente individual de la mezcla.

EJEMPLO 13-1 **Constante de gas de una mezcla de gases**

Una mezcla de gases consiste en 5 lbmol de H_2 y 4 lbmol de N_2 como se muestra en la figura 13-4. Determine la masa de cada gas y la constante de gas aparente de la mezcla.

SOLUCIÓN Se dan los números molares de los constituyentes de una mezcla de gases. Se va a determinar la masa de cada gas y la constante de gas aparente.

Propiedades Las masas molares de H_2 y N_2 son 2.0 y 28.0 lbm/lbmol, respectivamente (Tabla A-1E).

Análisis La masa de cada componente se determina como sigue

$$N_{H_2} = 5 \text{ lbmol} \rightarrow m_{H_2} = N_{H_2}M_{H_2} = (5 \text{ lbmol})(2.0 \text{ lbm/lbmol}) = \mathbf{10\ lbm}$$

$$N_{H_2} = 5 \text{ lbmol} \rightarrow m_{H_2} = N_{H_2}M_{H_2} = (4 \text{ lbmol})(28 \text{ lbm/lbmol}) = \mathbf{112\ lbm}$$

La masa total y el número total de moles son

$$m_m = m_{H_2} + m_{N_2} = 10 \text{ lbm} + 112 \text{ lbm} = 122 \text{ lbm}$$

$$N_m = N_{H_2} + N_{N_2} = 5 \text{ lbmol} + 4 \text{ lbmol} = 9 \text{ lbmol}$$

La masa molar y la constante de gas de la mezcla se determinan a partir de sus definiciones,

$$M_m = \frac{m_m}{N_m} = \frac{122 \text{ lbm}}{9 \text{ lbmol}} = 13.56 \text{ lbm/lbmol}$$

y

$$R_m = \frac{R_u}{M_m} = \frac{1.986 \text{ Btu/lbmol·R}}{13.56 \text{ lbm/lbmol}} = \mathbf{0.1465\ Btu/lbm·R}$$

Comentario Las fracciones molares de H_2 y N_2 se pueden calcular como 0.556 y 0.444, y las fracciones molares correspondientes son 0.082 y 0.918, respectivamente.

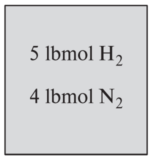

FIGURA 13-4
Esquema para el ejemplo 13-1.

13-2 ▪ COMPORTAMIENTO *P-υ-T* DE MEZCLAS DE GASES: GASES IDEALES Y REALES

Un gas ideal se define como aquel cuyas moléculas se encuentran lo suficientemente alejadas, de forma tal que el comportamiento de una molécula no resulta afectado por la presencia de otras: una situación hallada a densidades bajas. También se mencionó que los gases reales se aproximan mucho a este comportamiento cuando se encuentran a baja presión o a altas temperaturas respecto de sus valores de punto crítico. El comportamiento *P-υ-T* de un gas ideal se expresa por medio de la relación $P\upsilon = RT$, que recibe el nombre de *ecuación de estado de gas ideal.* El comportamiento *P-υ-T* de gases reales se expresa con ecuaciones de estado más complejas o por medio de $P\upsilon = ZRT$, donde Z es el factor de compresibilidad.

Cuando se mezclan dos o más gases ideales, el comportamiento de una molécula no es afectado por la presencia de otras moléculas similares o diferentes y, en consecuencia, una mezcla no reactiva de gases ideales se comporta también como un gas ideal. El aire, por ejemplo, se trata convenientemente como un gas ideal en el intervalo donde el nitrógeno y el oxígeno se comportan como gases ideales. Sin embargo, cuando una mezcla de gases está compuesta por gases reales (no ideales), la predicción del comportamiento *P-υ-T* de la mezcla se vuelve bastante ardua.

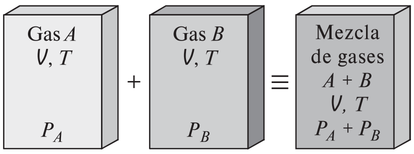

FIGURA 13-5

Ley de Dalton de las presiones aditivas para una mezcla de dos gases ideales.

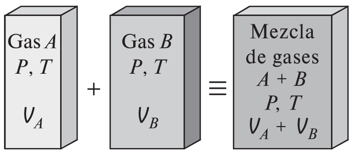

FIGURA 13-6

Ley de Amagat de volúmenes aditivos para una mezcla de dos gases ideales.

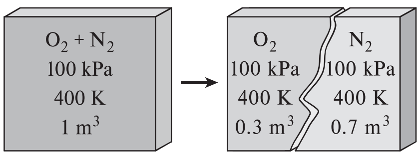

FIGURA 13-7

El volumen que un componente ocuparía si existiera sólo a la T y P de la mezcla se llama *volumen de componente* (para gases ideales, es igual al volumen parcial $y_i V_m$).

La predicción del comportamiento P-V-T de mezclas de gas suele basarse en dos modelos: la *ley de Dalton de las presiones aditivas,* y la *ley de Amagat de volúmenes aditivos.* Ambos modelos se describen y analizan enseguida.

Ley de Dalton de presiones aditivas: *La presión de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones que cada gas ejercería si existiera sólo a la temperatura y volumen de la mezcla* (Fig. 13-5).

Ley de Amagat de volúmenes aditivos: *El volumen de una mezcla de gases es igual a la suma de los volúmenes que cada gas ocuparía si existiera sólo a la temperatura y presión de la mezcla* (Fig. 13-6).

Las leyes de Dalton y Amagat se cumplen con exactitud en mezclas de gases ideales, pero sólo como aproximación en mezclas de gases reales. Esto se debe a las fuerzas intermoleculares que pueden ser considerables en gases reales a densidades elevadas. En el caso de gases ideales, estas dos leyes son idénticas y proporcionan resultados idénticos.

Las leyes de Dalton y Amagat se expresan como sigue:

$$\left.\begin{aligned} &\textit{Ley de Dalton:} \quad P_m = \sum_{i=1}^{k} P_i(T_m, V_m) \qquad (13\text{-}6)\\ &\textit{Ley de Amagat:} \quad V_m = \sum_{i=1}^{k} V_i(T_m, P_m) \qquad (13\text{-}7)\end{aligned}\right\} \text{exacta para gases ideales, aproximada para gases reales}$$

En estas relaciones, P_i recibe el nombre de **presión de componente**, y V_i se denomina **volumen de componente** (Fig. 13-7). Advierta que V_i es el volumen que un componente *ocuparía* si existiera aislado a T_m y P_m, no el volumen real ocupado por el componente de la mezcla. (En un recipiente que contiene una mezcla de gases, cada componente llena todo el volumen del recipiente. Por lo tanto, el volumen de cada componente es igual al volumen del recipiente.) Además, la relación P_i/P_m se conoce como **fracción de presión**, y la relación V_i/V_m recibe el nombre de **fracción de volumen** del componente i.

Mezclas de gases ideales

Para gases ideales, P_i y V_i pueden relacionarse con y_i mediante la relación de gas ideal, tanto para los componentes como para la mezcla de gases:

$$\frac{P_i(T_m, V_m)}{P_m} = \frac{N_i R_u T_m / V_m}{N_m R_u T_m / V_m} = \frac{N_i}{N_m} = y_i$$

$$\frac{V_i(T_m, P_m)}{V_m} = \frac{N_i R_u T_m / P_m}{N_m R_u T_m / P_m} = \frac{N_i}{N_m} = y_i$$

Por ende,

$$\frac{P_i}{P_m} = \frac{V_i}{V_m} = \frac{N_i}{N_m} = y_i \qquad \textbf{(13-8)}$$

La ecuación 13-8 sólo es válida para mezclas de gases ideales, dado que se dedujo al considerar el comportamiento del gas ideal para la mezcla de gases y cada uno de sus componentes. La cantidad $y_i P_m$ se denomina **presión parcial** (idéntica a la *presión del componente* para gases ideales) y la cantidad $y_i V_m$ se denomina **volumen parcial** (idéntica al *volumen del componente* para gases ideales). *Advierta que en una mezcla de gases ideales, resultan idénticas la fracción molar, la fracción de presión y la fracción de volumen de un componente*.

La composición de una mezcla de gases ideales (como los gases de escape que salen de una cámara de combustión) se determina mediante un análisis volumétrico (denominado análisis Orsat) y con la ecuación 13-8. Una muestra de gas a volumen, presión y temperatura conocidos, se hace pasar al interior de un recipiente que contiene reactivos que absorben uno de los gases. El volumen de gas restante se mide más tarde a la presión y temperatura originales. La relación de la reducción de volumen respecto del volumen original (fracción de volumen) representa la fracción molar de ese gas particular.

Mezclas de gases reales

La ley de Dalton de las presiones aditivas y la ley de Amagat de los volúmenes aditivos pueden emplearse también en gases reales, a menudo con una precisión razonable. Sin embargo, en este caso las presiones de componentes o los volúmenes de componentes deben evaluarse a partir de relaciones que consideran la desviación de cada componente del comportamiento de gas ideal. Una manera de hacerlo es utilizar ecuaciones de estado más exactas (Van der Waals, Beattie-Bridgeman, Benedict-Webb-Rubin, y otros) en lugar de la ecuación de estado de gas ideal. Otra manera es empleando el factor de compresibilidad (Fig. 13-8) como

$$PV = ZNR_uT \tag{13-9}$$

El factor de compresibilidad de la mezcla Z_m puede expresarse en términos de los factores de compresibilidad de los gases individuales Z_i, al aplicar la ecuación 13-9 en ambos lados de la expresión de la ley de Dalton o de Amagat y simplificando. Se obtiene

$$Z_m = \sum_{i=1}^{k} y_i Z_i \tag{13-10}$$

donde Z_i se determina ya sea a T_m y V_m (ley de Dalton) o a T_m y P_m (ley de Amagat) para cada gas individual. En apariencia, al emplear cualquiera de las leyes se obtendrá el mismo resultado, pero no sucede así.

En general, el enfoque del factor de compresibilidad proporciona resultados más precisos cuando las Z_i en la ecuación 13-10 se evalúan con la ley de Amagat en lugar de la ley de Dalton. Esto se debe a que la ley de Amagat implica el uso de la presión de la mezcla P_m, que toma en cuenta la influencia de las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de gases diferentes. La ley de Dalton ignora la influencia de moléculas diferentes entre sí en una mezcla. En consecuencia, tiende a subestimar la presión de una mezcla de gases para un determinado V_m y T_m. Por consiguiente, la ley de Dalton es más apropiada para mezclas de gases a bajas presiones. La ley de Amagat es más adecuada a presiones altas.

Observe una importante diferencia entre emplear el factor de compresibilidad para un único gas y para una mezcla de gases. El factor de compresibilidad predice el comportamiento P-V-T de gases simples con bastante precisión, como se estudió en el capítulo 3, pero no el correspondiente a mezclas de gases. Cuando se usan factores de compresibilidad para los componentes de una mezcla de gases, se toma en cuenta la influencia de moléculas similares entre sí; la influencia de moléculas diferentes no se considera. Por ese motivo, un valor de una propiedad predicho mediante este enfoque puede ser muy distinto de otro valor determinado en forma experimental.

Otro enfoque para predecir el comportamiento P-V-T de una mezcla de gases es tratarla como una sustancia pseudopura (Fig. 13-9). Un método de este tipo, propuesto por W. B. Kay en 1936 y llamado la **regla de Kay**, implica el uso de una *presión pseudocrítica* $P'_{\text{cr},m}$ y una *temperatura pseudocrítica* $T'_{\text{cr},m}$ para la mezcla, definidas en términos de las presiones y temperaturas de los componentes de la mezcla como

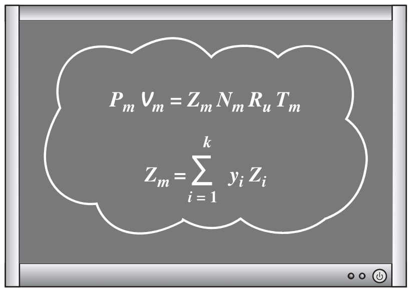

FIGURA 13-8

Una manera de predecir el comportamiento P-V-T de una mezcla de gas real es usar factores de compresibilidad.

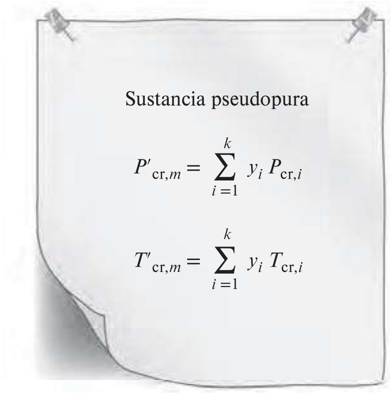

FIGURA 13-9

Otra manera de predecir el comportamiento P-V-T de una mezcla de gas real es tratarla como una sustancia pseudopura con propiedades críticas P'_{cr} y T'_{cr}.

$$P'_{\mathrm{cr},m} = \sum_{i=1}^{k} y_i P_{\mathrm{cr},i} \quad \text{y} \quad T'_{\mathrm{cr},m} = \sum_{i=1}^{k} y_i T_{\mathrm{cr},i} \qquad \textbf{(13-11}a, b\textbf{)}$$

El factor de compresibilidad de la mezcla Z_m se determina luego con facilidad con estas propiedades pseudocríticas. El resultado obtenido al utilizar la regla de Kay está dentro de aproximadamente 10 por ciento de precisión sobre un amplio intervalo de temperaturas y presiones, lo que resulta aceptable para la mayor parte de los propósitos de la ingeniería.

Otra manera de tratar una mezcla de gases como una sustancia pseudopura es utilizar una ecuación de estado más exacta, como las ecuaciones de Van der Waals, de Beattie-Bridgeman o de Benedict-Webb-Rubin para la mezcla, y determinar los coeficientes constantes en términos de los coeficientes de los componentes. En la ecuación de Van der Waals, por ejemplo, las dos constantes para la mezcla se determinan a partir de

$$a_m = \left(\sum_{i=1}^{k} y_i a_i^{1/2}\right)^2 \quad \text{y} \quad b_m = \sum_{i=1}^{k} y_i b_i \qquad \textbf{(13-12}a, b\textbf{)}$$

donde las expresiones para a_i y b_i están dadas en el capítulo 3.

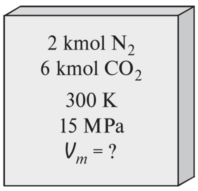

FIGURA 13-10
Esquema para el ejemplo 13-2.

EJEMPLO 13-2 **Comportamiento *P-v-T* de mezclas de gases no ideales**

Un recipiente rígido contiene 2 kmol de gas N_2 y 6 kmol de gas CO_2 a 300 K y 15 MPa (Fig. 13-10). Calcule el volumen del recipiente con base en *a*) la ecuación de estado de gas ideal, *b*) la regla de Kay, *c*) factores de compresibilidad y la ley de Amagat, y *d*) factores de compresibilidad y la ley de Dalton.

SOLUCIÓN Se proporciona la composición de la mezcla en el recipiente rígido. El volumen del recipiente se determinará utilizando cuatro métodos diferentes.

Suposición Establecida en cada sección.

Análisis *a*) Cuando se supone que la mezcla se comporta como un gas ideal, su volumen se determina sin dificultades a partir de la relación de gas ideal para la mezcla:

$$V_m = \frac{N_m R_u T_m}{P_m} = \frac{(8\text{ kmol})(8.314\text{ kPa}\cdot\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{K})(300\text{ K})}{15\,000\text{ kPa}} = \mathbf{1.330\ m^3}$$

puesto que

$$N_m = N_{N_2} + N_{CO_2} = 2 + 6 = 8\text{ kmol}$$

b) Para utilizar la regla de Kay, es necesario determinar la temperatura y la presión pseudocríticas de la mezcla mediante las propiedades del punto crítico del N_2 y del CO_2 de la tabla A-1. Pero primero se debe encontrar la fracción molar de cada componente:

$$y_{N_2} = \frac{N_{N_2}}{N_m} = \frac{2\text{ kmol}}{8\text{ kmol}} = 0.25 \quad \text{y} \quad y_{CO_2} = \frac{N_{CO_2}}{N_m} = \frac{6\text{ kmol}}{8\text{ kmol}} = 0.75$$

$$\begin{aligned} T'_{\mathrm{cr},m} &= \sum y_i T_{\mathrm{cr},i} = y_{N_2} T_{\mathrm{cr},N_2} + y_{CO_2} T_{\mathrm{cr},CO_2} \\ &= (0.25)(126.2\text{ K}) + (0.75)(304.2\text{ K}) = 259.7\text{ K} \\ P'_{\mathrm{cr},m} &= \sum y_i P_{\mathrm{cr},i} = y_{N_2} P_{\mathrm{cr},N_2} + y_{CO_2} P_{\mathrm{cr},CO_2} \\ &= (0.25)(3.39\text{ MPa}) + (0.75)(7.39\text{ MPa}) = 6.39\text{ MPa} \end{aligned}$$

Entonces,

$$\left.\begin{aligned} T_R &= \frac{T_m}{T'_{cr,m}} = \frac{300 \text{ K}}{259.7 \text{ K}} = 1.16 \\ P_R &= \frac{P_m}{P'_{cr,m}} = \frac{15 \text{ MPa}}{6.39 \text{ MPa}} = 2.35 \end{aligned}\right\} Z_m = 0.49 \qquad \textbf{(Fig. A-15}\boldsymbol{b}\textbf{)}$$

Por lo tanto,

$$V_m = \frac{Z_m N_m R_u T_m}{P_m} = Z_m V_{ideal} = (0.49)(1.330 \text{ m}^3) = \mathbf{0.652\ m^3}$$

c) Cuando se utiliza la ley de Amagat en conjunción con los factores de compresibilidad, Z_m se encuentra a partir de la ecuación 13-10. Pero es necesario determinar primero la Z de cada componente de acuerdo con la ley de Amagat:

$$N_2: \quad \left.\begin{aligned} T_{R,N_2} &= \frac{T_m}{T_{cr,N_2}} = \frac{300 \text{ K}}{126.2 \text{ K}} = 2.38 \\ P_{R,N_2} &= \frac{P_m}{P_{cr,N_2}} = \frac{15 \text{ MPa}}{3.39 \text{ MPa}} = 4.42 \end{aligned}\right\} Z_{N_2} = 1.02 \qquad \textbf{(Fig. A-15}\boldsymbol{b}\textbf{)}$$

$$CO_2: \quad \left.\begin{aligned} T_{R,CO_2} &= \frac{T_m}{T_{cr,CO_2}} = \frac{300 \text{ K}}{304.2 \text{ K}} = 0.99 \\ P_{R,CO_2} &= \frac{P_m}{P_{cr,CO_2}} = \frac{15 \text{ MPa}}{7.39 \text{ MPa}} = 2.03 \end{aligned}\right\} Z_{CO_2} = 0.30 \qquad \textbf{(Fig. A-15}\boldsymbol{b}\textbf{)}$$

Mezcla:

$$\begin{aligned} Z_m &= \sum y_i Z_i = y_{N_2} Z_{N_2} + y_{CO_2} Z_{CO_2} \\ &= (0.25)(1.02) + (0.75)(0.30) = 0.48 \end{aligned}$$

Por lo tanto,

$$V_m = \frac{Z_m N_m R_u T_m}{P_m} = Z_m V_{ideal} = (0.48)(1.330 \text{ m}^3) = \mathbf{0.638\ m^3}$$

En este caso, el factor de compresibilidad llega a ser aproximadamente igual al determinado con la regla de Kay.

d) Cuando se utiliza la ley de Dalton junto a los factores de compresibilidad, Z_m también se determina de acuerdo con la ecuación 13-10. Sin embargo, esta vez la Z de cada componente se va a determinar a la temperatura y volumen de la mezcla, datos que se desconocen. Por lo tanto, se requiere una solución iterativa. Inicie los cálculos con la suposición de que el volumen de la mezcla de gases es 1.330 m^3, el valor determinado en la suposición del comportamiento de gas ideal.

Los valores de T_R en este caso son idénticos a los obtenidos en el inciso *c*) y permanecen constantes. El volumen pseudorreducido se encuentra a partir de su definición en el capítulo 3:

$$\begin{aligned} v_{R,N_2} &= \frac{\bar{v}_{N_2}}{R_u T_{cr,N_2}/P_{cr,N_2}} = \frac{V_m/N_{N_2}}{R_u T_{cr,N_2}/P_{cr,N_2}} \\ &= \frac{(1.33 \text{ m}^3)/(2 \text{ kmol})}{(8.314 \text{ kPa}\cdot\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{K})(126.2 \text{ K})/(3\,390 \text{ kPa})} = 2.15 \end{aligned}$$

De modo similar,

$$v_{R,CO_2} = \frac{(1.33 \text{ m}^3)/(6 \text{ kmol})}{(8.314 \text{ kPa}\cdot\text{m}^3/\text{kmol}\cdot\text{K})(304.2 \text{ K})/(7\,390 \text{ kPa})} = 0.648$$

De la figura A-15 se lee $Z_{N_2} = 0.99$ y $Z_{CO_2} = 0.56$. Por ende,

$$Z_m = y_{N_2}Z_{N_2} + y_{CO_2}Z_{CO_2} = (0.25)(0.99) + (0.75)(0.56) = 0.67$$

y

$$V_m = \frac{Z_m N_m R T_m}{P_m} = Z_m V_{\text{ideal}} = (0.67)(1.330 \text{ m}^3) = 0.891 \text{ m}^3$$

Este valor es 33 por ciento menor que el supuesto. Por consiguiente, se deben repetir los cálculos con un nuevo valor de V_m. Cuando se repiten los cálculos, se obtiene: 0.738 m^3 después de la segunda iteración, 0.678 m^3 después de la tercera y 0.648 m^3 después de la cuarta. Este valor no cambia con más iteraciones. Por lo tanto,

$$V_m = \mathbf{0.648\ m^3}$$

Comentario Advierta que los resultados obtenidos en los incisos *b*), *c*) y *d*) son muy cercanos. No obstante, difieren mucho de los valores de gas ideal. De modo que tratar una mezcla de gases como un gas ideal puede producir errores inaceptables a presión elevada.

13-3 ▪ PROPIEDADES DE MEZCLAS DE GASES: GASES IDEALES Y REALES

Considere una mezcla de gases que contiene 2 kg de N_2 y 3 kg de CO_2. La masa total (una *propiedad extensiva*) de esta mezcla es 5 kg. ¿Cómo se encuentra el resultado? Bueno, sólo se suma la masa de cada componente. Este ejemplo sugiere una manera simple de evaluar las **propiedades extensivas** de una mezcla no reactiva de gases ideales o gases reales: *únicamente se suman las contribuciones de cada componente mezclado* (Fig. 13-11). Así, la energía interna, la entalpía y la entropía totales de una mezcla de gases se expresan respectivamente como

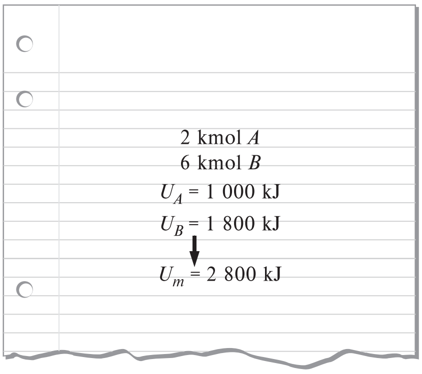

FIGURA 13-11

Las propiedades extensivas de una mezcla están determinadas por la suma de las propiedades de sus componentes.

$$U_m = \sum_{i=1}^{k} U_i = \sum_{i=1}^{k} m_i u_i = \sum_{i=1}^{k} N_i \bar{u}_i \qquad \text{(kJ)} \tag{13-13}$$

$$H_m = \sum_{i=1}^{k} H_i = \sum_{i=1}^{k} m_i h_i = \sum_{i=1}^{k} N_i \bar{h}_i \qquad \text{(kJ)} \tag{13-14}$$

$$S_m = \sum_{i=1}^{k} S_i = \sum_{i=1}^{k} m_i s_i = \sum_{i=1}^{k} N_i \bar{s}_i \qquad \text{(kJ/K)} \tag{13-15}$$

Con una lógica similar, los cambios en la energía interna, la entalpía y la entropía de una mezcla de gases durante un proceso se expresan, respectivamente, como

$$\Delta U_m = \sum_{i=1}^{k} \Delta U_i = \sum_{i=1}^{k} m_i\, \Delta u_i = \sum_{i=1}^{k} N_i\, \Delta \bar{u}_i \qquad \text{(kJ)} \tag{13-16}$$

$$\Delta H_m = \sum_{i=1}^{k} \Delta H_i = \sum_{i=1}^{k} m_i\, \Delta h_i = \sum_{i=1}^{k} N_i\, \Delta \bar{h}_i \qquad \text{(kJ)} \tag{13-17}$$

$$\Delta S_m = \sum_{i=1}^{k} \Delta S_i = \sum_{i=1}^{k} m_i\, \Delta s_i = \sum_{i=1}^{k} N_i\, \Delta \bar{s}_i \qquad \text{(kJ/K)} \tag{13-18}$$

Reconsidere ahora la misma mezcla y suponga que tanto el N_2 como el CO_2 están a 25 °C. La temperatura (una propiedad *intensiva*) de la mezcla es, como se supone, también de 25 °C. Advierta que no se suman las temperaturas de los componentes para determinar la temperatura de la mezcla. En lugar de esto, se emplea algún tipo de esquema para promediar un planteamiento característico al determinar las **propiedades intensivas** de una mezcla de gases. La energía interna, la entalpía y la entropía de una mezcla *por unidad de masa* o *por unidad de mol* de la mezcla, puede determinarse si se dividen las ecuaciones anteriores entre la masa o el número de moles de la mezcla (m_m o N_m). Así se obtiene (Fig. 13-12)

$$u_m = \sum_{i=1}^{k} \mathrm{fm}_i u_i \quad (\mathrm{kJ/kg}) \qquad \text{y} \qquad \bar{u}_m = \sum_{i=1}^{k} y_i \bar{u}_i \quad (\mathrm{kJ/kmol}) \tag{13-19}$$

$$h_m = \sum_{i=1}^{k} \mathrm{fm}_i h_i \quad (\mathrm{kJ/kg}) \qquad \text{y} \qquad \bar{h}_m = \sum_{i=1}^{k} y_i \bar{h}_i \quad (\mathrm{kJ/kmol}) \tag{13-20}$$

$$s_m = \sum_{i=1}^{k} \mathrm{fm}_i s_i \quad (\mathrm{kJ/kg \cdot K}) \qquad \text{y} \qquad \bar{s}_m = \sum_{i=1}^{k} y_i \bar{s}_i \quad (\mathrm{kJ/kmol \cdot K}) \tag{13-21}$$

De manera similar, los calores específicos de una mezcla de gases se expresan como

$$c_{\mathrm{v},m} = \sum_{i=1}^{k} \mathrm{fm}_i c_{\mathrm{v},i} \quad (\mathrm{kJ/kg \cdot K}) \qquad \text{y} \qquad \bar{c}_{\mathrm{v},m} = \sum_{i=1}^{k} y_i \bar{c}_{\mathrm{v},i} \quad (\mathrm{kJ/kmol \cdot K}) \tag{13-22}$$

$$c_{p,m} = \sum_{i=1}^{k} \mathrm{fm}_i c_{p,i} \quad (\mathrm{kJ/kg \cdot K}) \qquad \text{y} \qquad \bar{c}_{p,m} = \sum_{i=1}^{k} y_i \bar{c}_{p,i} \quad (\mathrm{kJ/kmol \cdot K}) \tag{13-23}$$

Advierta que *las propiedades por unidad de masa se calculan por medio de las fracciones másicas* (fm_i)*, y las propiedades por unidad de mol se calculan por medio de las fracciones molares* (y_i).

Las relaciones que acaban de darse por lo general son exactas para mezclas de gas ideal, y aproximadas para mezclas de gas real. (De hecho, también se aplican a soluciones líquidas y sólidas no reactivas, especialmente cuando forman una "solución ideal".) La única gran dificultad asociada con estas relaciones es la determinación de las propiedades de cada gas individual en la mezcla. Sin embargo, el análisis puede simplificarse considerablemente al tratar a los gases individuales como gases ideales, si al hacerlo no se introduce un error significativo.

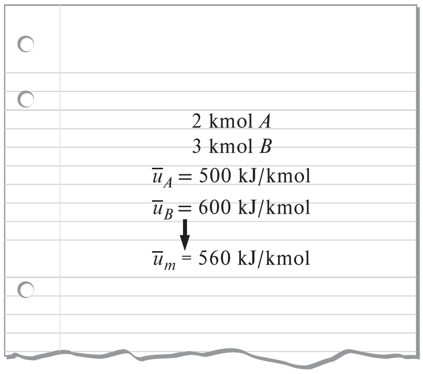

FIGURA 13-12
Las propiedades intensivas de una mezcla se determinan mediante el promedio ponderado.

Mezclas de gases ideales

Los gases que componen una mezcla con frecuencia se encuentran a alta temperatura y baja presión respecto de los valores del punto crítico de los gases individuales. En esos casos, la mezcla de gases y sus componentes pueden tratarse como gases ideales con un error despreciable. Bajo la aproximación de gas ideal, las propiedades de un gas no son afectadas por la presencia de otros gases, y cada componente de gas en la mezcla se comporta como si existiera aislado a la temperatura de la mezcla T_m y al volumen de la mezcla V_m. Este principio se conoce como **ley de Gibbs-Dalton**, que es una extensión de la ley de Dalton de las presiones aditivas. Además, las h, u, c_v y c_p de un gas ideal dependen sólo de la temperatura y son independientes de la presión o el volumen de la mezcla de gases ideales. La presión parcial de un componente en una mezcla de gases ideales es simplemente $P_i = y_i P_m$, donde P_m es la presión de la mezcla.

La evaluación de Δu o de Δh de los componentes de una mezcla de gases ideales durante un proceso es relativamente fácil porque sólo requiere conocer las temperaturas inicial y final. Sin embargo, es necesario tener cuidado al evaluar la Δs de los componentes, ya que la entropía de un gas ideal depende de la presión o el volumen del componente, así como de su temperatura. El cambio de entropía de gases individuales en una mezcla de gases ideales durante un proceso se determina por

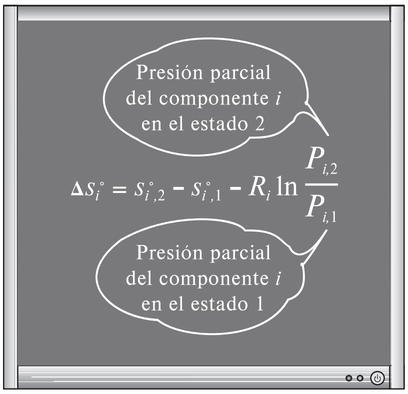

FIGURA 13-13

Se usan presiones parciales (no la presión de la mezcla) en la evaluación de cambios de entropía de mezclas de gases ideales.

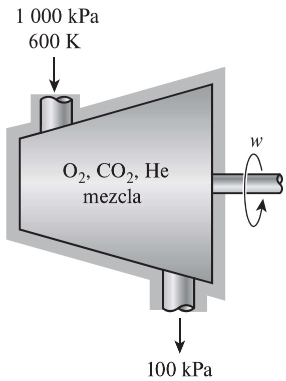

FIGURA 13-14

Esquema para el ejemplo 13-3.

$$\Delta s_i = s_{i,2}^\circ - s_{i,1}^\circ - R_i \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}} \cong c_{p,i} \ln \frac{T_{i,2}}{T_{i,1}} - R_i \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}} \qquad \textbf{(13-24)}$$

o

$$\Delta \bar{s}_i = \bar{s}_{i,2}^\circ - \bar{s}_{i,1}^\circ - R_u \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}} \cong \bar{c}_{p,i} \ln \frac{T_{i,2}}{T_{i,1}} - R_u \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}} \qquad \textbf{(13-25)}$$

donde $P_{i,2} = y_{i,2}P_{m,2}$ y $P_{i,1} = y_{i,1}P_{m,1}$. Observe que la presión parcial P_i de cada componente se utiliza en la evaluación del cambio de entropía, no así la presión de la mezcla P_m (Fig. 13-13).

EJEMPLO 13-3 Expansión de una mezcla de gases ideales en una turbina

Una mezcla de oxígeno (O_2), dióxido de carbono (CO_2) y helio (He) con fracciones másicas 0.0625, 0.625 y 0.3125, respectivamente, entra a una turbina adiabática a 1 000 kPa y 600 K, de manera estacionaria, y se expande a una presión de 100 kPa (Fig. 13-14). La eficiencia isentrópica de la turbina es de 90 por ciento. Para los gases componentes suponga calores específicos constantes a temperatura ambiente y determine *a*) la producción de trabajo por unidad de masa de mezcla, y *b*) la destrucción de exergía y la eficiencia de la turbina, según la segunda ley. Considere la temperatura ambiente como $T_0 = 25$ °C.

SOLUCIÓN Se dan las fracciones másicas de los componentes de una mezcla de gases que se expande en una turbina adiabática. Se deben determinar la producción de trabajo, la destrucción de exergía y la eficiencia según la segunda ley.

Suposición Todos los gases se modelarán como gases ideales con calores específicos constantes.

Análisis *a*) Las fracciones másicas de los componentes de la mezcla están dadas como $fm_{O_2} = 0.0625$, $fm_{CO_2} = 0.625$ y $fm_{He} = 0.3125$. Los calores específicos de estos gases a temperatura ambiente son (tabla A-2*a*):

	c_v, kJ/kg · K	c_p, kJ/kg · K
O_2:	0.658	0.918
CO_2:	0.657	0.846
He:	3.1156	5.1926

Entonces, los calores específicos a presión constante y a volumen constante de la mezcla resultan

$$\begin{aligned} c_p &= fm_{O_2}c_{p,O_2} + fm_{CO_2}c_{p,CO_2} + fm_{He}c_{p,He} \\ &= 0.0625 \times 0.918 + 0.625 \times 0.846 + 0.3125 \times 5.1926 \\ &= 2.209 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_v &= fm_{O_2}c_{v,O_2} + fm_{CO_2}c_{v,CO_2} + fm_{He}c_{v,He} \\ &= 0.0625 \times 0.658 + 0.625 \times 0.657 + 0.3125 \times 3.1156 \\ &= 1.425 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K} \end{aligned}$$

La constante de gases aparente de la mezcla y la relación de calores específicos son

$$R = c_p - c_v = 2.209 - 1.425 = 0.7836 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}$$

$$k = \frac{c_p}{c_v} = \frac{2.209 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}}{1.425 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K}} = 1.550$$

La temperatura al final de la expansión para el proceso isentrópico es

$$T_{2s} = T_1\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(k-1)/k} = (600\text{ K})\left(\frac{100\text{ kPa}}{1\,000\text{ kPa}}\right)^{0.55/1.55} = 265.0\text{ K}$$

Usando la definición de eficiencia isentrópica de turbina, la temperatura real de salida es

$$T_2 = T_1 - \eta_{\text{turb}}(T_1 - T_{2s}) = (600\text{ K}) - (0.90)(600 - 265)\text{ K} = 298.5\text{ K}$$

Al observar que la turbina es adiabática y por lo tanto no hay transferencia de calor, la producción real de trabajo se determina como

$$\begin{aligned} w_{\text{sal}} &= h_1 - h_2 = c_p(T_1 - T_2) = (2.209\text{ kJ/kg}\cdot\text{K})(600 - 298.5) \\ &= \mathbf{666.0\ kJ/kg} \end{aligned}$$

b) El cambio en la entropía de la mezcla de gases y la destrucción de exergía en la turbina son

$$\begin{aligned} s_2 - s_1 &= c_p \ln\frac{T_2}{T_1} - R\ln\frac{P_2}{P_1} = (2.209\text{ kJ/kg}\cdot\text{K})\ln\frac{298.5\text{ K}}{600\text{ K}} \\ &- (0.7836\text{ kJ/kg}\cdot\text{K})\ln\frac{100\text{ kPa}}{1\,000\text{ kPa}} = 0.2658\text{ kJ/kg}\cdot\text{K} \end{aligned}$$

$$x_{\text{dest}} = T_0 s_{\text{gen}} = T_0(s_2 - s_1) = (298\text{ K})(0.2658\text{ kJ/kg}\cdot\text{K}) = \mathbf{79.2\ kJ/kg}$$

La exergía gastada es la suma de la producción de trabajo de la turbina (exergía recuperada) y la destrucción de exergía (exergía desperdiciada),

$$x_{\text{gastada}} = x_{\text{recuperada}} + x_{\text{dest}} = w_{\text{sal}} + x_{\text{dest}} = 666.0 + 79.2 = 745.2\text{ kJ/kg}$$

La eficiencia de la segunda ley es la relación de la exergía recuperada a la gastada,

$$\eta_{\text{II}} = \frac{x_{\text{recuperada}}}{x_{\text{gastada}}} = \frac{w_{\text{sal}}}{x_{\text{gastada}}} = \frac{666.0\text{ kJ/kg}}{745.2\text{ kJ/kg}} = \mathbf{0.894}\ \text{u}\ \mathbf{89.4\ por\ ciento}$$

Comentario La eficiencia de la segunda ley es una medida de la perfección termodinámica. Un proceso que no genera entropía y por lo tanto no destruye exergía tiene siempre una eficiencia de la segunda ley de 100 por ciento.

EJEMPLO 13-4 Destrucción de exergía durante el mezclado de gases ideales

Un recipiente rígido aislado se divide en dos compartimientos mediante un separador, como se observa en la figura 13-15. Un compartimiento contiene 3 kmol de O_2 y el otro compartimiento contiene 5 kmol de CO_2. Al inicio ambos gases están a 25 °C y 200 kPa. Después se quita el separador y se deja que los dos gases se mezclen. Suponga que los alrededores están a 25 °C y que ambos gases se comportan como gases ideales, y determine el cambio de entropía y la destrucción de exergía asociados con este proceso.

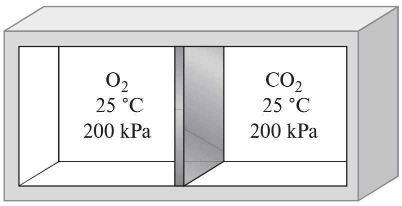

FIGURA 13-15
Esquema para el ejemplo 13-4.

SOLUCIÓN Un recipiente rígido contiene dos gases separados por una división. Se desea determinar el cambio de entropía y la destrucción de exergía después de que se ha quitado la división.
Suposición Ambos gases y su mezcla son gases ideales.
Análisis Se considera todo el contenido del recipiente (ambos compartimientos) como el sistema. Éste es un *sistema cerrado* puesto que la masa no cruza las fronteras durante el proceso. Observe que el volumen del recipiente rígido es constante y que no existe transferencia de energía en forma de calor o trabajo. Asimismo, ambos gases se encuentran inicialmente a la misma temperatura y presión.

Cuando dos gases ideales inicialmente a la misma temperatura y presión se mezclan al quitar una división entre ellos, la mezcla queda a la misma temperatura y presión. (¿Puede demostrarse esto? ¿Será esto cierto para gases no ideales?) Por consiguiente, la temperatura y la presión en el recipiente seguirán siendo 25 °C y 200 kPa, respectivamente, luego de la mezcla. El cambio de entropía de cada componente de gas se determinará por las ecuaciones 13-18 y 13-25:

$$\Delta S_m = \sum \Delta S_i = \sum N_i \, \Delta \bar{s}_i = \sum N_i \left(\bar{c}_{p,i} \ln \overbrace{\frac{T_{i,2}}{T_{i,1}}}^{0} - R_u \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}} \right)$$

$$= -R_u \sum N_i \ln \frac{y_{i,2} P_{m,2}}{P_{i,1}} = -R_u \sum N_i \ln y_{i,2}$$

puesto que $P_{m,2} = P_{i,1} = 200$ kPa. Es obvio que el cambio de entropía es independiente de la composición de la mezcla en este caso y que depende sólo de la fracción molar de los gases en la mezcla. Lo que no es tan obvio es que si el mismo gas en las dos cámaras diferentes se mezcla a temperatura y presión constantes, el cambio de entropía es cero.

Al sustituir los valores conocidos, el cambio en la entropía es

$$N_m = N_{O_2} + N_{CO_2} = (3 + 5) \text{ kmol} = 8 \text{ kmol}$$

$$y_{O_2} = \frac{N_{O_2}}{N_m} = \frac{3 \text{ kmol}}{8 \text{ kmol}} = 0.375$$

$$y_{CO_2} = \frac{N_{CO_2}}{N_m} = \frac{5 \text{ kmol}}{8 \text{ kmol}} = 0.625$$

$$\Delta S_m = -R_u (N_{O_2} \ln y_{O_2} + N_{CO_2} \ln y_{CO_2})$$

$$= -(8.314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K})[(3 \text{ kmol})(\ln 0.375) + (5 \text{ kmol})(\ln 0.625)]$$

$$= \mathbf{44.0 \text{ kJ/K}}$$

La destrucción de exergía asociada con este proceso de mezcla se determina así

$$X_{\text{destruido}} = T_0 S_{\text{gen}} = T_0 \, \Delta S_{\text{sistema}}$$

$$= (298 \text{ K})(44.0 \text{ kJ/K})$$

$$= \mathbf{13.1 \text{ MJ}}$$

Comentario Este resultado muestra que los procesos de mezcla son altamente irreversibles.

Mezclas de gases reales

Cuando los componentes de una mezcla de gases no se comportan como gases ideales, el análisis se vuelve más complejo porque las propiedades de los gases reales (no ideales) como u, h, c_υ y c_p dependen de la presión (o volumen específico), así como de la temperatura. En tales casos, los efectos de la desviación con respecto al comportamiento de gas ideal en las propiedades de la mezcla deben tomarse en cuenta.

Considere dos gases no ideales contenidos en dos compartimientos independientes de un recipiente rígido adiabático a 100 kPa y 25 °C. Se elimina el separador y se deja que ambos gases se mezclen. ¿Cuál será la presión final en el recipiente? Es probable que usted esté tentado a decir que será de 100 kPa, lo cual sería cierto para gases ideales. Sin embargo, esto es falso para gases no ideales debido a la influencia entre sí de las moléculas de los gases diferentes (desviación de la ley de Dalton, Fig. 13-16).

Cuando se trata de mezclas de gases reales, tal vez sea necesario considerar el efecto del comportamiento no ideal en las propiedades de la mezcla tales como la entalpía y la entropía. Una manera de hacerlo es usar factores de compresibilidad en conjunción con las ecuaciones y cartas generalizadas que se desarrollaron en el capítulo 12 para gases reales.

Considere la siguiente relación $T\,ds$ para una mezcla de gases:

$$dh_m = T_m\,ds_m + \upsilon_m\,dP_m$$

Esto también puede expresarse como

$$d\left(\sum \mathrm{fm}_i h_i\right) = T_m\,d\left(\sum \mathrm{fm}_i s_i\right) + \left(\sum \mathrm{fm}_i \upsilon_i\right) dP_m$$

o

$$\sum \mathrm{fm}_i\,(dh_i - T_m\,ds_i - \upsilon_i\,dP_m) = 0$$

lo que produce

$$dh_i = T_m\,ds_i + \upsilon_i\,dP_m \tag{13-26}$$

Éste es un resultado importante porque la ecuación 13-26 es la primera en el desarrollo de las relaciones y cartas generalizadas para la entalpía y la entropía. Lo anterior sugiere que las relaciones y cartas generalizadas de propiedades para gases reales que se desarrollaron en el capítulo 12, también pueden utilizarse para los componentes de mezclas de gases reales. Pero la temperatura reducida T_R y la presión reducida P_R para cada componente deben evaluarse mediante la temperatura de la mezcla T_m y la presión de la mezcla P_m. Esto se debe a que la ecuación 13-26 implica la presión de la mezcla P_m, y no la presión del componente P_i.

El enfoque recién descrito es de algún modo parecido a la ley de Amagat de los volúmenes aditivos (en tanto se evalúan las propiedades de la mezcla a la presión y temperatura de la mezcla), que se cumple con exactitud para mezclas de gases ideales y con aproximación para mezclas de gases reales. Por lo tanto, las propiedades de mezcla determinadas con este enfoque no serán exactas, aunque sí tendrán la suficiente precisión.

¿Qué pasa si se especifican el volumen y la temperatura de la mezcla en lugar de su presión y temperatura? Bien, no hay por qué sentir pánico. Sólo hay que evaluar la presión de la mezcla con la ley de Dalton de las presiones aditivas, y después considerar este valor (que es sólo aproximado) como la presión de la mezcla.

Otro modo de evaluar las propiedades de una mezcla de gases reales es tratar la mezcla como una sustancia pseudopura que tiene propiedades pseudocríticas, determinadas en términos de las propiedades críticas de los gases componentes mediante la regla de Kay. El planteamiento es bastante simple y la precisión suele ser aceptable.

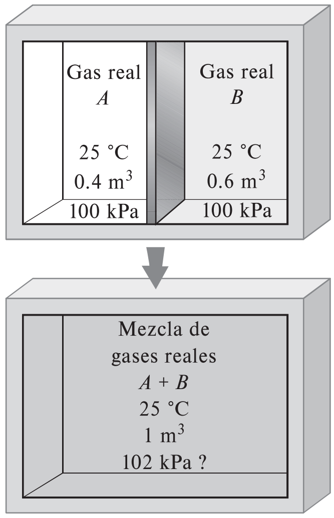

FIGURA 13-16

Es difícil predecir el comportamiento de mezclas de gases no ideales debido a la influencia que ejercen entre sí las moléculas gaseosas diferentes.

EJEMPLO 13-5 Enfriamiento de una mezcla de gases no ideales

El aire es una mezcla de N_2, O_2 y pequeñas cantidades de otros gases y su proporción puede acercarse a un 79 por ciento de N_2 y 21 por ciento de O_2 en una base molar. Durante un proceso de flujo estacionario, el aire se enfría de 220 a 160 K a una presión constante de 10 MPa (Fig. 13-17). Determine la transferencia de calor durante este proceso por kmol de aire, utilizando *a*) la aproximación de gas ideal, *b*) la regla de Kay y *c*) la ley de Amagat.

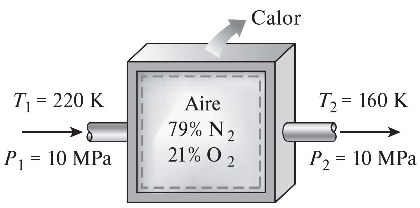

FIGURA 13-17

Esquema para el ejemplo 13-5.

SOLUCIÓN El aire a temperatura baja y presión alta es enfriado a presión constante. Se va a determinar la transferencia de calor utilizando tres métodos distintos.

Suposiciones **1** Es un proceso de flujo estacionario dado que no existe cambio en función del tiempo en cualquier punto y, por lo tanto, $\Delta m_{VC} = 0$ y $\Delta E_{VC} = 0$. **2** Los cambios en las energías cinética y potencial son insignificantes.

Análisis Se considera como sistema la *sección de enfriamiento*. Esto es un *volumen de control* puesto que la masa cruza las fronteras del sistema durante el proceso. Observe que el calor se transfiere fuera del sistema.

Las propiedades críticas son $T_{cr} = 126.2$ K y $P_{cr} = 3.39$ MPa para el N_2 y $T_{cr} = 154.8$ K y $P_{cr} = 5.08$ MPa para el O_2. Ambos gases se encuentran arriba de sus temperaturas críticas, aunque los dos tienen valores de presión también por encima de las críticas. En consecuencia, el aire probablemente se desviará del comportamiento del gas ideal, por lo que debe tratarse como una mezcla de gases reales.

El balance de energía de este sistema de flujo estacionario está expresado sobre una base molar unitaria como

$$e_{\text{entrada}} - e_{\text{salida}} = \Delta e_{\text{sistema}}^{\nearrow 0} = 0 \quad \rightarrow \quad e_{\text{entrada}} = e_{\text{salida}} \quad \rightarrow \quad \bar{h}_1 = \bar{h}_2 + \bar{q}_{\text{salida}}$$

$$\bar{q}_{\text{salida}} = \bar{h}_1 - \bar{h}_2 = y_{N_2}(\bar{h}_1 - \bar{h}_2)_{N_2} + y_{O_2}(\bar{h}_1 - \bar{h}_2)_{O_2}$$

donde el cambio de entalpía para cualquiera de los componentes se determina a partir de la carta de entalpía generalizada (Fig. A-29) y de la ecuación 12-58:

$$\bar{h}_1 - \bar{h}_2 = \bar{h}_{1,\text{ideal}} - \bar{h}_{2,\text{ideal}} - R_u T_{cr}(Z_{h_1} - Z_{h_2})$$

Los primeros dos términos del lado derecho de esta ecuación representan el cambio de entalpía de gas ideal del componente. Los términos entre paréntesis representan la desviación del comportamiento de gas ideal, y su evaluación requiere un conocimiento de la presión reducida P_R y de la temperatura reducida T_R, que se calculan a la temperatura de la mezcla de T_m y a la presión de la mezcla P_m.

a) Si se supone que la mezcla de N_2 y O_2 se va a comportar como un gas ideal, la entalpía de la mezcla dependerá sólo de la temperatura, y los valores de la entalpía a las temperaturas inicial y final pueden determinarse a partir de las tablas de gas ideal del N_2 y del O_2 (tablas A-18 y A-19):

$$T_1 = 220 \text{ K} \rightarrow \bar{h}_{1,\text{ideal},N_2} = 6\,391 \text{ kJ/kmol}$$
$$\bar{h}_{1,\text{ideal},O_2} = 6\,404 \text{ kJ/kmol}$$
$$T_2 = 160 \text{ K} \rightarrow \bar{h}_{2,\text{ideal},N_2} = 4\,648 \text{ kJ/kmol}$$
$$\bar{h}_{2,\text{ideal},O_2} = 4\,657 \text{ kJ/kmol}$$

$$\begin{aligned}\bar{q}_{\text{salida}} &= y_{N_2}(\bar{h}_1 - \bar{h}_2)_{N_2} + y_{O_2}(\bar{h}_1 - \bar{h}_2)_{O_2}\\ &= (0.79)(6\,391 - 4\,648) \text{ kJ/kmol} + (0.21)(6\,404 - 4\,657) \text{ kJ/kmol}\\ &= \mathbf{1\,744\ kJ/kmol}\end{aligned}$$

b) La regla de Kay se basa en la consideración de una mezcla de gases como una sustancia pseudopura cuyas temperatura y presión crítica son

$$\begin{aligned}T'_{cr,m} &= \sum y_i T_{cr,i} = y_{N_2} T_{cr,N_2} + y_{O_2} T_{cr,O_2}\\ &= (0.79)(126.2 \text{ K}) + (0.21)(154.8 \text{ K}) = 132.2 \text{ K}\end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned}P'_{cr,m} &= \sum y_i P_{cr,i} = y_{N_2} P_{cr,N_2} + y_{O_2} P_{cr,O_2}\\ &= (0.79)(3.39 \text{ MPa}) + (0.21)(5.08 \text{ MPa}) = 3.74 \text{ MPa}\end{aligned}$$

Entonces,

$$\left.\begin{aligned} T_{R,1} &= \frac{T_{m,1}}{T'_{\text{cr},m}} = \frac{220\text{ K}}{132.2\text{ K}} = 1.66 \\ P_R &= \frac{P_m}{P'_{\text{cr},m}} = \frac{10\text{ MPa}}{3.74\text{ MPa}} = 2.67 \end{aligned}\right\} Z_{h_1,m} = 1.0$$

$$\left. T_{R,2} = \frac{T_{m,2}}{T'_{\text{cr},m}} = \frac{160\text{ K}}{132.2\text{ K}} = 1.21 \right\} Z_{h_2,m} = 2.6$$

Además,

$$\begin{aligned} \bar{h}_{m_1,\text{ideal}} &= y_{N_2}\bar{h}_{1,\text{ideal},N_2} + y_{O_2}\bar{h}_{1,\text{ideal},O_2} \\ &= (0.79)(6\,391\text{ kJ/kmol}) + (0.21)(6\,404\text{ kJ/kmol}) \\ &= 6\,394\text{ kJ/kmol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{h}_{m_2,\text{ideal}} &= y_{N_2}\bar{h}_{2,\text{ideal},N_2} + y_{O_2}\bar{h}_{2,\text{ideal},O_2} \\ &= (0.79)(4\,648\text{ kJ/kmol}) + (0.21)(4\,657\text{ kJ/kmol}) \\ &= 4\,650\text{ kJ/kmol} \end{aligned}$$

Por consiguiente,

$$\begin{aligned} \bar{q}_{\text{salida}} &= (\bar{h}_{m_1,\text{ideal}} - \bar{h}_{m_2,\text{ideal}}) - R_u T_{\text{cr}}(Z_{h_1} - Z_{h_2})_m \\ &= [(6\,394 - 4\,650)\text{ kJ/kmol}] - (8.314\text{ kJ/kmol}\cdot\text{K})(132.2\text{ K})(1.0 - 2.6) \\ &= \mathbf{3\,503\ kJ/kmol} \end{aligned}$$

c) Las temperaturas y presiones reducidas tanto para el N_2 como para el O_2 en los estados inicial y final, y los factores de desviación de entalpía correspondiente son, a partir de la figura A-29,

N_2:

$$\left.\begin{aligned} T_{R_1,N_2} &= \frac{T_{m,1}}{T_{\text{cr},N_2}} = \frac{220\text{ K}}{126.2\text{ K}} = 1.74 \\ P_{R,N_2} &= \frac{P_m}{P_{\text{cr},N_2}} = \frac{10\text{ MPa}}{3.39\text{ MPa}} = 2.95 \end{aligned}\right\} Z_{h_1,N_2} = 0.9$$

$$\left.\begin{aligned} P_{R,N_2} &= 2.95 \\ T_{R_2,N_2} &= \frac{T_{m,2}}{T_{\text{cr},N_2}} = \frac{160\text{ K}}{126.2\text{ K}} = 1.27 \end{aligned}\right\} Z_{h_1,N_2} = 2.4$$

O_2:

$$\left.\begin{aligned} T_{R_1,O_2} &= \frac{T_{m,1}}{T_{\text{cr},O_2}} = \frac{220\text{ K}}{154.8\text{ K}} = 1.42 \\ P_{R,O_2} &= \frac{P_m}{P_{\text{cr},O_2}} = \frac{10\text{ MPa}}{5.08\text{ MPa}} = 1.97 \end{aligned}\right\} Z_{h_1,O_2} = 1.3$$

$$\left.\begin{aligned} P_{R,O_2} &= 1.97 \\ T_{R_1,O_2} &= \frac{T_{m,2}}{T_{\text{cr},O_2}} = \frac{160\text{ K}}{154.8\text{ K}} = 1.03 \end{aligned}\right\} Z_{h_1,O_1} = 4.0$$

De la ecuación 12-58,

$$\begin{aligned} (\bar{h}_1 - \bar{h}_2)_{N_2} &= (\bar{h}_{1,\text{ideal}} - \bar{h}_{2,\text{ideal}})_{N_2} - R_u T_{\text{cr}}(Z_{h_1} - Z_{h_2})_{N_2} \\ &= (6\,391 - 4\,648)\text{ kJ/kmol} - (8.314\text{ kJ/kmol}\cdot\text{K})(126.2\text{ K})(0.9 - 2.4) \\ &= 3\,317\text{ kJ/kmol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\bar{h}_1 - \bar{h}_2)_{O_2} &= (\bar{h}_{1,\text{ideal}} - \bar{h}_{2,\text{ideal}})_{O_2} - R_u T_{\text{cr}}(Z_{h_1} - Z_{h_2})_{O_2} \\ &= (6\,404 - 4\,657)\text{ kJ/kmol} - (8.314\text{ kJ/kmol}\cdot\text{K})(154.8\text{ K})(1.3 - 4.0) \\ &= 5\,222\text{ kJ/kmol} \end{aligned}$$

En consecuencia,

$$\bar{q}_{\text{salida}} = y_{N_2}(\bar{h}_1 - \bar{h}_2)_{N_2} + y_{O_2}(\bar{h}_1 - \bar{h}_2)_{O_2}$$
$$= (0.79)(3\ 317\ \text{kJ/kmol}) + (0.21)(5\ 222\ \text{kJ/kmol})$$
$$= \mathbf{3\ 717\ kJ/kmol}$$

Comentario Este resultado es casi 6 por ciento mayor que el obtenido en el inciso *b*) utilizando la regla de Kay. Aunque es más de dos veces el resultado obtenido cuando se supuso la mezcla como un gas ideal.

TEMA DE INTERÉS ESPECIAL* Potencial químico y el trabajo de separación de mezclas

Cuando dos gases o dos líquidos miscibles se ponen en contacto, se mezclan y forman una solución o mezcla homogénea sin que se requiera ninguna entrada de trabajo. Es decir, la tendencia natural de las sustancias miscibles que se ponen en contacto es mezclarse entre sí. Éstos son procesos irreversibles y, en consecuencia, es imposible que ocurra de manera espontánea el proceso de separación. Por ejemplo, los gases puros nitrógeno y oxígeno fácilmente se mezclan cuando se ponen en contacto, pero una mezcla de nitrógeno y oxígeno (como el aire) nunca se separa en nitrógeno y oxígeno puros cuando se les deja solos.

Los procesos de mezcla y separación se usan con frecuencia en la práctica. Los procesos de separación requieren una entrada de trabajo (o, más generalmente, energía), y reducir esta entrada de trabajo requerida es una parte importante del proceso de diseño de las plantas de separación. La presencia de moléculas disímiles en una mezcla afecta a cada una de ellas y, por lo tanto, la influencia de la composición sobre las propiedades debe tomarse en cuenta en cualquier análisis termodinámico. En esta sección se analizarán los procesos generales de mezcla, con particular énfasis en soluciones ideales, y se determinarán la generación de entropía y la destrucción de exergía. Luego se considerará el proceso inverso de separación y se determinará la entrada de trabajo mínima (o reversible) necesaria para la separación.

La *función de Gibbs específica* (o *energía libre de Gibbs*) g se define como la propiedad de combinación $g = h - Ts$. Usando la relación $dh = \upsilon\ dP = T\ ds$, el cambio diferencial de la función de Gibbs de una sustancia pura que se obtiene tomando diferenciales es

$$dg = \upsilon\, dP - s\, dT \quad \text{o} \quad dG = V\, dP - S\, dT \qquad \text{(sustancia pura)} \tag{13-27}$$

Para una mezcla, la función total de Gibbs es una función de dos propiedades intensivas independientes así como de la composición, por lo cual se expresa como $G = G(P, T, N_1, N_2, \ldots, N_i)$. Su diferencial es

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} dT + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{P,T,N_j} dN_i \qquad \text{(mezcla)} \tag{13-28}$$

donde el subíndice N_j indica que los números molares de todos los componentes en la mezcla distintos al componente i deben mantenerse constantes durante la derivación. Para una sustancia pura, el último término se deja fuera debido a que la composición es fija, y la ecuación anterior debe reducirse a aquella para una sustancia pura. Comparando las ecuaciones 13-27 y 13-28 se obtiene

* Se puede omitir esta sección sin que se pierda continuidad.

$$dG = \mathcal{V}\,dP - S\,dT + \sum_i \mu_i\,dN_i \quad \text{o} \quad d\bar{g} = \bar{\upsilon}\,dP - \bar{s}\,dT + \sum_i \mu_i\,dy_i \tag{13-29}$$

donde $y_i = N_i/N_m$ es la fracción molar del componente i (N_m es el número total de moles de la mezcla) y

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{P,T,N_j} = \tilde{g}_i = \tilde{h}_i - T\tilde{s}_i \qquad \text{(para el componente } i \text{ de una mezcla)} \tag{13-30}$$

es el **potencial químico**, que es *el cambio en la función de Gibbs de la mezcla en una fase especificada cuando una cantidad unitaria del componente i en la misma fase se agrega, mientras que la presión, la temperatura y las cantidades de todos los otros componentes se mantienen constantes*. El símbolo tilde (como en $\tilde{\upsilon}$, $\tilde{h}$ y $\tilde{s}$) se usa para denotar las **propiedades molares parciales** de los componentes. Advierta que el término de sumatoria en la ecuación 13-29 es cero para un sistema de componente simple, y por ende, el potencial químico de un sistema puro en una fase dada es equivalente a la función molar de Gibbs (Fig. 13-18) puesto que $G = Ng = N\mu$, donde

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} = \bar{g} = \bar{h} - T\bar{s} \qquad \text{(sustancia pura)} \tag{13-31}$$

En consecuencia, la diferencia entre el potencial químico y la función de Gibbs se debe al efecto de las moléculas disímiles en una mezcla entre ellas. Debido a este efecto molecular, el volumen de la mezcla de dos líquidos miscibles puede ser mayor o menor que la suma de los volúmenes iniciales de los líquidos individuales. Del mismo modo, la entalpía total de la mezcla de dos componentes a la misma presión y temperatura, en general, no es igual a la suma de las entalpías totales de los componentes individuales antes del mezclado; la diferencia es la entalpía (o calor) de mezclado, que es el calor liberado o absorbido conforme dos o más componentes son mezclados de manera isotérmica. Por ejemplo, el volumen de una mezcla de alcohol etílico y agua es, porcentualmente, un poco menor que la suma de los volúmenes de los líquidos individuales antes del mezclado. Además, cuando el agua y la harina se mezclan para hacer masa, la temperatura de la masa se eleva notoriamente debido a la entalpía de mezclado liberada.

Por las razones anteriores, las propiedades molares parciales de los componentes (denotadas por una tilde) deberían emplearse en la evaluación de las propiedades extensivas de una mezcla, en vez de las propiedades específicas de los componentes puros. Por ejemplo, el volumen total, la entalpía y la entropía de una mezcla deberían determinarse, respectivamente, a partir de

$$\mathcal{V} = \sum_i N_i\tilde{\upsilon}_i \quad H = \sum_i N_i\tilde{h}_i \quad \text{y} \quad S = \sum_i N_i\tilde{s}_i \qquad \text{(mezcla)} \tag{13-32}$$

en lugar de

$$\mathcal{V}^* = \sum_i N_i\bar{\upsilon}_i \quad H^* = \sum_i N_i\bar{h}_i \quad \text{y} \quad S^* = \sum_i N_i\bar{s}_i \tag{13-33}$$

Entonces los cambios en estas propiedades extensivas durante el mezclado se convierten en

$$\Delta\mathcal{V}_{\text{mezclado}} = \sum_i N_i(\tilde{\upsilon}_i - \bar{\upsilon}_i),$$

$$\Delta H_{\text{mezclado}} = \sum_i N_i(\tilde{h}_i - \bar{h}_i),$$

$$\Delta S_{\text{mezclado}} = \sum_i N_i(\tilde{h}_i - \bar{h}_i), \tag{13-34}$$

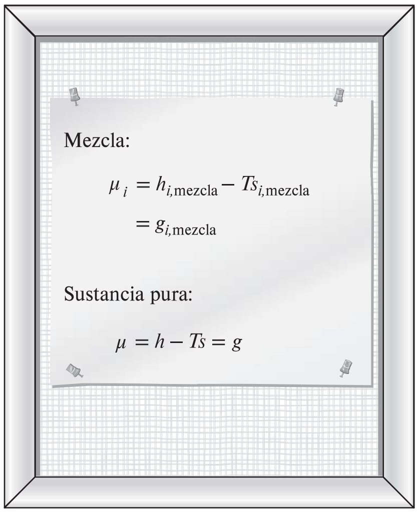

FIGURA 13-18

Para una sustancia pura, el potencial químico es equivalente a la función de Gibbs.

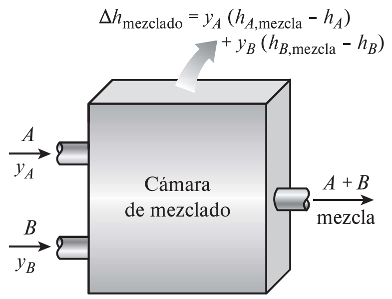

FIGURA 13-19

La cantidad de calor liberado o absorbido durante un proceso de mezclado se conoce como la entalpía (o calor) de mezclado, que es cero para soluciones ideales.

donde $\Delta H_{\text{mezclado}}$ es la **entalpía de mezclado** y $\Delta S_{\text{mezclado}}$ es la **entropía de mezclado** (Fig. 13-19). La entalpía de mezclado es positiva para procesos de mezclado exotérmico, negativa para procesos de mezclado endotérmico, y nula para procesos de mezclado isotérmico durante los cuales ni se absorbe ni se libera calor. Advierta que el mezclado es un proceso irreversible y, por ende, la entropía de mezclado debe ser una cantidad positiva durante un proceso adiabático. El volumen específico, la entalpía y la entropía de una mezcla se determinan a partir de

$$\overline{v} = \sum_i y_i \tilde{v}_i \qquad \overline{h} = \sum_i y_i \tilde{h}_i \quad \text{y} \quad \overline{s} = \sum_i y_i \tilde{s}_i \tag{13-35}$$

donde y_i es la fracción molar del componente i en la mezcla.

Reconsidere la ecuación 13-29 para dG. Recuérdese que las propiedades son funciones puntuales y que tienen diferenciales exactas. En consecuencia, la prueba de exactitud se puede aplicar al lado derecho de la ecuación 13-29 para obtener algunas relaciones importantes. Para la diferencial $dz = M\,dx + N\,dy$ de una función $z(x, y)$, la prueba de exactitud se expresa como $(\partial M/\partial y)_x = (\partial N/\partial x)_y$. Cuando la cantidad de componente i en una mezcla varía a presión o temperatura constantes mientras que otros componentes (indicados por j) se mantienen constantes, la ecuación 13-29 se simplifica a

$$dG = -S\,dT + \mu_i\,dN_i \qquad (\text{para } P = \text{constante y } N_j = \text{constante}) \tag{13-36}$$

$$dG = V\,dP + \mu_i\,dN_i \qquad (\text{para } T = \text{constante y } N_j = \text{constante}) \tag{13-37}$$

Al aplicar la prueba de exactitud a ambas relaciones se obtiene

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_j} = -\tilde{s}_i \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_j} = \tilde{v}_i \tag{13-38}$$

donde el subíndice N indica que los números molares de todos los componentes (y, por lo tanto, la composición de la mezcla) permanecerán constantes. Si se toma el potencial químico de un componente como una función de la temperatura, la presión y la composición, entonces $\mu_i = \mu_i\,(P, T, y_1, y_2, \ldots, y_j, \ldots)$, y su diferencial total puede expresarse como

$$d\mu_i = d\tilde{g}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,y} dP + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,y} dT + \sum_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial y_i}\right)_{P,T,y_j} dy_i \tag{13-39}$$

donde el subíndice y indica que las fracciones molares de todos los componentes (y por ello, la composición de la mezcla) permanecerán constantes. Al sustituir las ecuaciones 13-38 en la relación anterior se obtiene

$$d\mu_i = \tilde{v}_i\,dP - \tilde{s}_i\,dT + \sum_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial y_i}\right)_{P,T,y_j} dy_i \tag{13-40}$$

Para una mezcla de composición fija sometida a un proceso isotérmico, la relación se simplifica a

$$d\mu_i = \tilde{v}_i\,dP \qquad (T = \text{constante}, y_i = \text{constante}) \tag{13-41}$$

Mezclas de gases ideales y soluciones ideales

Cuando el efecto entre las moléculas disímiles en una mezcla es insignificante, se dice que la mezcla es una **mezcla ideal** o **solución ideal** y el *potencial químico de un componente en tal mezcla es igual a la función de Gibbs del componente puro.* Muchas soluciones líquidas encontradas en la práctica, especialmente las diluidas, satisfacen esta condición de manera muy cercana, y se consideran soluciones ideales con error despreciable. Como se esperaba, la aproximación de solución ideal simplifica enormemente el análisis termodinámico de las mezclas. En una solución ideal, una molécula trata a las moléculas de todos los componentes en la mezcla de la misma manera: sin atracción o repulsión adicional para las moléculas de otros componentes. Generalmente éste es el caso para las mezclas de sustancias similares tales como los productos de petróleo. Las sustancias muy disímiles como el agua y el aceite nunca se mezclarán en absoluto para formar una solución.

Para una mezcla de gases ideales a temperatura T y presión total P, el volumen molar parcial de un componente i es $\tilde{v}_i = v_i = R_uT/P$. Al sustituir esta relación en la ecuación 13-41 se obtiene

$$d\mu_i = \frac{R_uT}{P}dP = R_uTd\ln P = R_uTd\ln P_i \; (T = \text{constante}, \; y_i = \text{constante, gas ideal}) \tag{13-42}$$

dado que, a partir de la ley de presiones aditivas de Dalton, $P_i = y_i P$ para una mezcla de gases ideales, y

$$d\ln P_i = d\ln(y_iP) = d(\ln y_i + \ln P) = d\ln P \qquad (y_i = \text{constante}) \tag{13-43}$$

Al integrar la ecuación 13-42 a temperatura constante desde la presión P de la mezcla total hasta la presión componente P_i del componente i, se obtiene

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i(T, P) + R_uT\ln\frac{P_i}{P} = \mu_i(T, P) + R_uT\ln y_i \quad \text{(gas ideal)} \tag{13-44}$$

Para $y_i = 1$ (esto es, una sustancia pura de componente i solo), el último término en la ecuación anterior desaparece y se termina con $\mu_i(T, P_i) = \mu_i(T, P)$, que es el valor para la sustancia pura i. En consecuencia, el término $\mu_i(T, P)$ es simplemente el potencial químico de la sustancia pura i cuando existe sola a presión y temperatura de mezcla total, lo cual es equivalente a la función de Gibbs pues el potencial químico y la función de Gibbs son idénticas para sustancias puras. También advierta que el término $\mu_i(T, P)$ es independiente de la composición de la mezcla y las fracciones molares, y su valor puede ser determinado a partir de las tablas de propiedades de las sustancias puras. Entonces la ecuación 13-44 puede reescribirse de forma más explícita como

$$\mu_{i,\text{mezcla,ideal}}(T, P_i) = \mu_{i,\text{puro}}(T, P) + R_uT\ln y_i \tag{13-45}$$

Advierta que *el potencial químico de un componente de una mezcla de gases ideales depende de la fracción molar de los componentes, así como de la temperatura y presión de la mezcla, y es independiente de la identidad de los otros gases constituyentes.* Esto no es sorprendente ya que las moléculas de un gas ideal se comportan como si existiesen solas y no fueran influidas por la presencia de otras moléculas.

La ecuación 13-45 se desarrolló para una mezcla de gases ideales, pero también es aplicable a mezclas o soluciones que se comportan de la misma forma; esto es, mezclas o soluciones en las cuales los efectos recíprocos entre las moléculas de diferentes componentes son insignificantes. La clase de tales mezclas se denomina *soluciones ideales* (o *mezclas ideales*), como se explicó antes. La mezcla de gases ideales descrita líneas antes, sólo es una categoría de soluciones ideales. Otra gran categoría de estas soluciones es la de las *soluciones líquidas diluidas*, como el agua salada. Es posible demostrar que la entalpía de mezclado y el cambio de volumen debido al mezclado son iguales a cero para soluciones ideales (véase Wark, 1995). Esto es

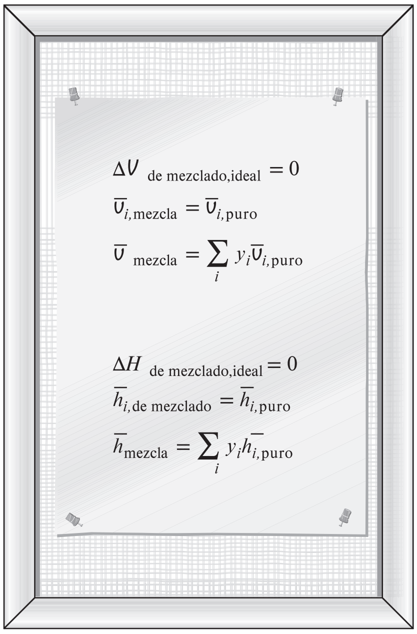

FIGURA 13-20

El volumen y la entalpía específicos de los componentes individuales no cambian durante el mezclado si ellos forman una solución ideal (éste no es el caso de la entropía).

$$\Delta V_{\text{de mezclado,ideal}} = \sum_i N_i(\tilde{v}_i - \bar{v}_i) = 0 \quad \text{y} \quad \Delta H_{\text{de mezclado,ideal}} = \sum_i N_i(\tilde{h}_i - \bar{h}_i) = 0 \tag{13-46}$$

Entonces se desprende que $\tilde{v}_i = \bar{v}_i$ y $\tilde{h}_i = \bar{h}_i$. Es decir, el volumen molar parcial y la entalpía molar parcial de un componente en una solución es igual al volumen y la entalpía específicos de dicho componente cuando éste existió aislado como una sustancia pura a temperatura y presión de la mezcla. Por lo tanto, el volumen y la entalpía específicos de componentes individuales no cambian durante el mezclado si ellos forman una solución ideal. Entonces, el volumen y la entalpía específicos de una solución ideal se expresan como (Fig. 13-20)

$$\bar{v}_{\text{de mezclado,ideal}} = \sum_i y_i \tilde{v}_i = \sum_i y_i \bar{v}_{i,\text{puro}} \quad \text{y} \quad \bar{h}_{\text{de mezclado,ideal}} = \sum_i y_i \tilde{h}_i = \sum_i y_i \bar{h}_{i,\text{puro}} \tag{13-47}$$

Observe que éste no es el caso para la entropía y las propiedades que involucran entropía, tales como la función de Gibbs, incluso para soluciones ideales. Para obtener una relación para la entropía de una mezcla, se necesita derivar la ecuación 13-45 con respecto a la temperatura, a presión constante y fracción molar,

$$\left(\frac{\partial \mu_{i,\text{de mezclado}}(T, P_i)}{\partial T}\right)_{P,y} = \left(\frac{\partial \mu_{i,\text{puro}}(T, P)}{\partial T}\right)_{P,y} + R_u \ln y_i \tag{13-48}$$

Se observa a partir de la ecuación 13-38 que las dos derivadas parciales anteriores simplemente son el negativo de las entropías molares parciales. Al sustituir,

$$\bar{s}_{i,\text{de mezclado,ideal}}(T, P_i) = \bar{s}_{i,\text{puro}}(T, P) - R_u \ln y_i \qquad \text{(solución ideal)} \tag{13-49}$$

Se aprecia que ln y_i es una cantidad negativa pues $y_i < 1$, y entonces $-R_u$ ln y_i siempre es positivo. De este modo, la entropía de un componente en una mezcla siempre es mayor que la entropía de dicho componente cuando éste se manifiesta sólo a la temperatura y presión de mezcla. Por ello, la entropía de mezclado de una solución ideal se determina al sustituir la ecuación 13-49 en la ecuación 13-34:

$$\Delta S_{\text{de mezclado,ideal}} = \sum_i N_i(\tilde{s}_i - \bar{s}_i) = -R_u \sum_i N_i \ln y_i \qquad \text{(solución ideal)} \tag{13-50a}$$

o dividiendo entre el número total de moles de la mezcla N_m,

$$\Delta \bar{s}_{\text{de mezclado,ideal}} = \sum_i y_i(\tilde{s}_i - \bar{s}_i) = -R_u \sum_i y_i \ln y_i \quad \text{(por unidad molar de mezcla)} \tag{13-50b}$$

Trabajo mínimo de separación de mezclas

El balance de entropía para un sistema de flujo estacionario se simplifica a $S_{\text{ent}} - S_{\text{sal}} + S_{\text{gen}} = 0$. Se advierte que la entropía puede ser transferida por calor y masa solamente, así que la generación de entropía durante un proceso de mezclado adiabático que forma una solución ideal se convierte en

$$S_{\text{gen}} = S_{\text{sal}} - S_{\text{ent}} = \Delta S_{\text{de mezclado}} = -R_u \sum_i N_i \ln y_i \qquad \text{(solución ideal)} \tag{13-51a}$$

o

$$\bar{s}_{\text{gen}} = \bar{s}_{\text{sal}} - \bar{s}_{\text{ent}} = \Delta \bar{s}_{\text{de mezclado}} = -R_u \sum_i y_i \ln y_i \quad \text{(por unidad molar de mezcla)} \tag{13-51b}$$

Además, al notar que $X_{\text{destruida}} = T_0 S_{\text{gen}}$, la exergía destruida durante este proceso (y durante cualquier otro) se obtiene al multiplicar la generación de entropía por la temperatura del ambiente T_0. Esto produce

$$X_{\text{destruida}} = T_0 S_{\text{gen}} = -R_u T_0 \sum_i N_i \ln y_i \qquad \text{(solución ideal)} \tag{13-52a}$$

o

$$\overline{x}_{\text{destruida}} = T_0 \overline{s}_{\text{gen}} = -R_u T_0 \sum_i y_i \ln y_i \qquad \text{(por unidad molar de mezcla)} \tag{13-52b}$$

La exergía destruida representa el potencial de trabajo desperdiciado: el trabajo que sería producido si el proceso de mezclado ocurriese de manera reversible. Para un proceso reversible o "termodinámicamente perfecto", la generación de entropía y, por ende, la exergía destruida es cero. Además, para procesos reversibles, la salida de trabajo es un máximo (o la entrada de trabajo es un mínimo si el proceso no ocurre de manera natural y requiere entrada). La diferencia entre el trabajo reversible y el verdadero trabajo útil se debe a irreversibilidades, y es igual a la destrucción de exergía. En consecuencia, $X_{\text{destruida}} = W_{\text{rev}} - W_{\text{verdadero}}$. Entonces se sigue que para un proceso que ocurre de manera natural, durante el cual no se produce trabajo, el trabajo reversible es igual a la destrucción de exergía (Fig. 13-21). Por lo tanto, para el proceso de mezclado adiabático que forma una solución ideal, el trabajo reversible (total y por unidad molar de mezcla) es, de acuerdo con la ecuación 13-52,

$$W_{\text{rev}} = -R_u T_0 \sum N_i \ln y_i \quad \text{y} \quad \overline{w}_{\text{rev}} = -R_u T_0 \sum y_i \ln y_i \tag{13-53}$$

Un proceso reversible, por definición, es aquel que puede ser revertido sin dejar un efecto neto en los entornos. Esto requiere que la dirección de todas las interacciones sea revertida mientras sus magnitudes permanecen iguales cuando el proceso es revertido. En consecuencia, la entrada de trabajo durante un proceso de separación reversible debe ser igual a la salida de trabajo durante el proceso revertido de mezclado. Una violación de este principio sería una violación de la segunda ley de la termodinámica. La entrada de trabajo requerido para un proceso de separación reversible es la entrada de trabajo mínimo requerido para lograr dicha separación, ya que la entrada de trabajo para los procesos reversibles siempre es menor que la entrada de trabajo de los correspondientes procesos irreversibles. Entonces, la entrada de trabajo mínimo requerido para el proceso de separación se expresa como

$$W_{\text{mín,ent}} = -R_u T_0 \sum_i N_i \ln y_i \quad \text{y} \quad \overline{w}_{\text{mín,ent}} = -R_u T_0 \sum_i y_i \ln y_i \tag{13-54}$$

También puede expresarse en la forma de tasa como

$$\dot{W}_{\text{mín,ent}} = -R_u T_0 \sum_i \dot{N}_i \ln y_i = -\dot{N}_m R_u T_0 \sum_i y_i \ln y_i \qquad \text{(kW)} \tag{13-55}$$

donde $\dot{W}_{\text{mín,ent}}$ es la entrada de potencia mínima requerida para separar una solución a una razón de $\dot{N}_m$ kmol/s (o $\dot{m}_m = \dot{N}_m M_m$ kg/s) en sus componentes. El trabajo de separación por unidad de masa de mezcla se determina a partir de $w_{\text{mín,ent}} = \overline{w}_{\text{mín,ent}}/M_m$, donde M_m es la masa molar aparente de la mezcla.

Las anteriores relaciones de trabajo mínimo son para la separación completa de los componentes en la mezcla. La entrada de trabajo requerido será menor si los flujos a la salida no son puros. El trabajo reversible para separación incompleta puede determinarse mediante el cálculo del trabajo mínimo de separación para la mezcla de entrada y los trabajos mínimos de separación para las mezclas salientes, y luego tomando sus diferencias.

Procesos de mezclado reversibles

Los procesos de mezclado que ocurren naturalmente son irreversibles, y todo el trabajo potencial se desperdicia durante dichos procesos. Por ejemplo, cuando

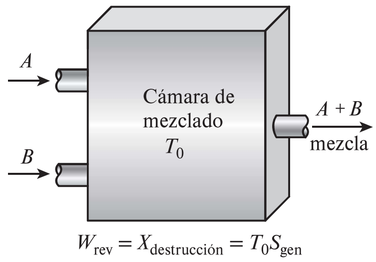

FIGURA 13-21

Para un proceso que ocurre naturalmente, durante el cual no se produce ni se consume trabajo, el trabajo reversible es igual a la destrucción de exergía.

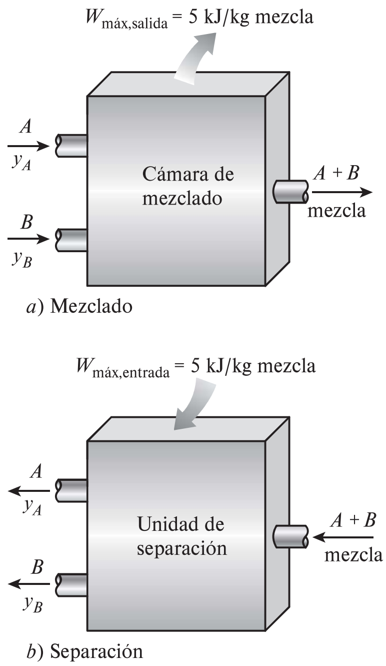

FIGURA 13-22

Bajo condiciones reversibles, el trabajo consumido durante la separación es igual al trabajo producido durante el proceso inverso de mezclado.

el agua dulce de un río se mezcla con el agua salina en un océano, se pierde una oportunidad para producir trabajo. Si este mezclado se realiza reversiblemente (mediante el uso de membranas semipermeables, por ejemplo) puede producirse cierto trabajo. La cantidad máxima de trabajo que puede obtenerse durante un proceso de mezclado es igual a la cantidad mínima de entrada de trabajo necesaria para el correspondiente proceso de separación (Fig. 13-22). Esto es,

$$W_{\text{máx,sal,de mezclado}} = W_{\text{mín,ent,separación}} \tag{13-56}$$

Por lo tanto, las relaciones de entrada de trabajo mínimo expuestas con anterioridad para la separación, también pueden emplearse para determinar la salida de trabajo máximo para mezclado.

Las relaciones de entrada de trabajo mínimo son independientes de cualquier equipo o proceso. Por ende, las relaciones desarrolladas anteriormente son aplicables para cualquier proceso de separación sin importar el equipo, sistema o proceso reales, y se utilizan para una amplia gama de procesos de separación, incluyendo la desalinización del mar o agua salobre.

Eficiencia según la segunda ley

La eficiencia según la segunda ley es una medida de cuán cercanamente un proceso se aproxima a un proceso reversible correspondiente, y ello indica el rango disponible para mejorías potenciales. Advierta que los rangos de eficiencia según la segunda ley varían desde 0 por ciento para procesos totalmente irreversibles hasta 100 por ciento para procesos totalmente reversibles; por ello, la eficiencia según la segunda ley para los procesos de separación y mezclado se define como

$$\eta_{\text{II,separación}} = \frac{\dot{W}_{\text{mín,ent}}}{\dot{W}_{\text{real,ent}}} = \frac{w_{\text{mín,ent}}}{w_{\text{real,ent}}} \quad \text{y} \quad \eta_{\text{II, mezclado}} = \frac{\dot{W}_{\text{real,sal}}}{\dot{W}_{\text{máx,sal}}} = \frac{w_{\text{real,sal}}}{w_{\text{máx,sal}}} \tag{13-57}$$

donde $\dot{W}_{\text{real,ent}}$ es la entrada de potencia real (o consumo de exergía) de la planta de separación; y $\dot{W}_{\text{real,sal}}$ es la potencia real producida durante el mezclado. Advierta que la eficiencia según la segunda ley siempre es menor que 1 dado que el proceso de separación real requerirá una mayor cantidad de entrada de trabajo debido a irreversibilidades. Por lo tanto, la entrada de trabajo mínimo y la eficiencia según la segunda ley proporcionan una base para comparar los procesos de separación reales de los “idealizados”, y para valorar el rendimiento termodinámico de las plantas de separación.

Una eficiencia según la segunda ley para procesos de mezclado también puede definirse como el trabajo real producido durante el mezclado dividido entre el potencial de trabajo máximo disponible. Sin embargo, esta definición no tiene mucho valor práctico, puesto que no se realiza esfuerzo para producir trabajo durante la mayor parte de los procesos de mezclado y, por ello, la eficiencia según la segunda ley es cero.

Caso especial: separación de una mezcla de dos componentes

Considere una mezcla de dos componentes, A y B, cuyas fracciones molares son y_A y y_B. Advierta que $y_B = 1 - y_A$, la entrada de trabajo mínimo requerido para separar por completo 1 kmol de esta mezcla, a temperatura T_0, en A puro y B puro es, a partir de la ecuación 13-54,

$$\overline{w}_{\text{mín,ent}} = -R_u T_0 (y_A \ln y_A + y_B \ln y_B) \qquad \text{(kJ/kmol mezcla)} \tag{13-58a}$$

o

$$W_{\text{mín,ent}} = -R_u T_0 (N_A \ln y_A + N_B \ln y_B) \qquad \text{(kJ)} \qquad \textbf{(13-58b)}$$

o, a partir de la ecuación 13-55,

$$\dot{W}_{\text{mín,ent}} = -\dot{N}_m R_u T_0 (y_A \ln y_A + y_B \ln y_B)$$
$$= -\dot{m}_m R_m T_0 (y_A \ln y_A + y_B \ln y_B) \qquad \text{(kW)} \qquad \textbf{(13-58c)}$$

Ciertos procesos de separación involucran la extracción de tan sólo uno de los componentes de una gran cantidad de mezcla, de modo que la composición de la mezcla restante permanece prácticamente igual. Considere una mezcla de dos componentes A y B cuyas fracciones molares son y_A y y_B, respectivamente. El trabajo mínimo requerido para separar 1 kmol de componente puro A de la mezcla de $N_m = N_A + N_B$ kmol (con $N_A \gg 1$) está determinado por la sustracción del trabajo mínimo requerido para separar la mezcla restante $-R_u T_0[(N_A - 1)\ln y_A + N_B \ln y_B]$ del trabajo mínimo requerido para separar la mezcla inicial $W_{\text{mín,ent}} = -R_u T_0(N_A \ln y_A + N_B \ln y_B)$. Esto produce (Fig. 13-23)

$$\overline{w}_{\text{mín,ent}} = -R_u T_0 \ln y_A = R_u T_0 \ln(1/y_A) \qquad \text{(kJ/kmol } A) \qquad \textbf{(13-59)}$$

El trabajo mínimo necesario para separar una masa unitaria (1 kg) de componente A se determina a partir de la ecuación 13-59 mediante la sustitución de R_u por R_A (o al dividir la relación entre la masa molar del componente A) ya que $R_A = R_u/M_A$. La ecuación 13-59 también proporciona la cantidad máxima de trabajo que puede realizarse conforme una unidad de componente A puro se mezcla con una gran cantidad de mezcla $A + B$.

Una aplicación: procesos de desalinización

Las necesidades de agua potable del mundo están aumentando de manera constante debido a: el crecimiento poblacional, elevados estándares de vida, la industrialización y la irrigación en agricultura. Existen más de 10 mil plantas desalinizadoras en el mundo, con una capacidad total de agua dulce de 5 mil millones de galones al día. Arabia Saudita es el mayor usuario de la desalinización, con aproximadamente 25 por ciento de la capacidad mundial, y Estados Unidos es el segundo mayor usuario, con 10 por ciento. Los principales métodos de desalinización son la destilación y la ósmosis inversa. Las relaciones anteriores se pueden usar directamente para procesos de desalinización, considerando el agua (el solvente) como el componente A y las sales disueltas (el soluto) como el componente B. Entonces, el trabajo mínimo necesario para producir 1 kg de agua pura a partir de un gran depósito de agua de mar o salobre a temperatura T_0 en un ambiente a T_0 es, a partir de la ecuación 13-59,

Desalinización:

$$w_{\text{mín,ent}} = -R_w T_0 \ln(1/y_w) \qquad \text{(kJ/kg agua pura)} \qquad \textbf{(13-60)}$$

donde $R_w = 0.4615$ kJ/kg · K es la constante del gas del agua y y_w es la fracción molar de agua en el agua de mar o salobre. La relación anterior también brinda la cantidad máxima de trabajo que puede producirse conforme 1 kg de agua dulce (de un río, por ejemplo) se mezcla con agua de mar cuya fracción molar de agua es y_w.

El trabajo reversible asociado con el flujo líquido también puede expresarse en términos de diferencia de presión ΔP y diferencia de elevación Δz (energía

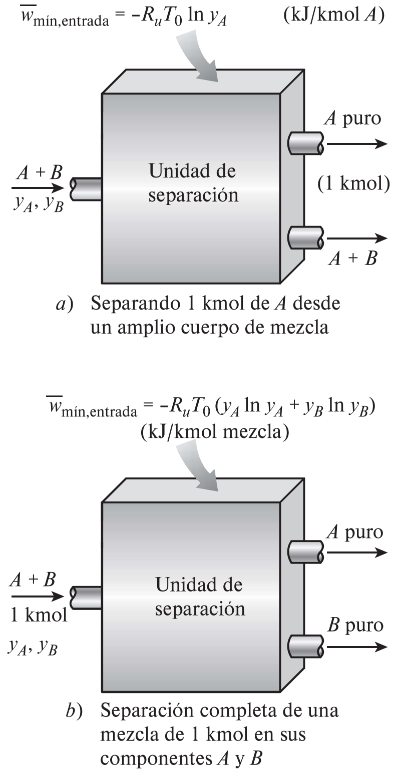

FIGURA 13-23

El trabajo mínimo requerido para separar una mezcla de dos componentes para los dos casos límite.

potencial) como $w_{\text{mín,ent}} = \Delta P/\rho = g\ \Delta z$ donde ρ es la densidad del líquido. Al combinar estas relaciones con la ecuación 13-60 se obtiene

$$\Delta P_{\min} = \rho w_{\min,\text{ent}} = \rho R_w T_0 \ln(1/y_w) \qquad (\text{kPa}) \tag{13-61}$$

y

$$\Delta z_{\min} = w_{\min,\text{ent}}/g = R_w T_0 \ln(1/y_w/\ g) \qquad (\text{m}) \tag{13-62}$$

donde $\Delta P_{\text{mín}}$ es la **presión osmótica**, que representa la diferencia de presión a través de una membrana semipermeable que separa agua dulce de agua salina bajo condiciones de equilibrio; ρ es la densidad del agua salada, y $\Delta z_{\text{mín}}$ es la **elevación osmótica**, la cual representa la distancia vertical que el agua salina se elevaría al separarla del agua dulce por medio de una membrana que es permeable a las moléculas de agua solas (de nuevo en equilibrio). Para procesos de desalinización, ΔP_{min} representa la presión mínima a que el agua salina debe ser comprimida para forzar las moléculas de agua en el agua salina a pasar a través de la membrana hacia el lado del agua dulce durante un proceso de desalinización por ósmosis inversa. De manera alterna $\Delta z_{\text{mín}}$ representa la altura mínima sobre el nivel del agua dulce a que el agua salina debe elevarse para producir la diferencia de presión osmótica requerida a través de la membrana para obtener agua dulce. Δz_{min} también representa la altura que el agua con materia orgánica disuelta dentro de las raíces alcanzará a través del árbol cuando las raíces estén rodeadas con agua dulce, con las raíces actuando como membranas semipermeables. El proceso de ósmosis inversa con membranas semipermeables también se emplea en máquinas de diálisis para purificar la sangre de los pacientes con riñones dañados.

EJEMPLO 13-6 Obtención de agua dulce a partir de agua de mar

Se va a obtener agua dulce a partir de agua de mar a 15 °C con una salinidad de 3.48 por ciento sobre base de masa (o TDS = 34 800 ppm). Determine *a*) las fracciones molares de agua y las sales en el agua de mar, *b*) la entrada de trabajo mínimo requerido para separar completamente 1 kg de agua de mar en agua pura y sales puras, *c*) la entrada de trabajo mínimo requerido para obtener 1 kg de agua dulce usando la del mar y *d*) la presión estimada mínima a la que el agua de mar debe elevarse si el agua dulce debe obtenerse por ósmosis inversa usando membranas semipermeables.

SOLUCIÓN Se debe obtener agua dulce a partir de agua de mar. Deben determinarse las fracciones molares del agua de mar, los trabajos mínimos de separación necesarios para los dos casos límite y la presurización requerida de agua de mar para ósmosis inversa.

Suposiciones **1** El agua de mar es una solución ideal dado que está diluida. **2** El total de sólidos disueltos en agua puede tratarse como sal de mesa (NaCl). **3** La temperatura ambiente también es de 15 °C.

Propiedades Las masas molares del agua y la sal son M_w = 18.0 kg/kmol y M_s = 58.44 kg/kmol, respectivamente. La constante de gas del agua pura es R_w = 0.4615 kJ/kg · K (tabla A-1). La densidad del agua de mar es 1 028 kg/m^3.

Análisis *a*) Advierta que las fracciones de masa de las sales y el agua en el agua de mar son fm_s = 0.0348 y $\text{fm}_w = 1 - \text{fm}_s$ = 0.9652, respectivamente; las fracciones molares están determinadas a partir de las ecuaciones 13-4 y 13-5 como

$$M_m = \frac{1}{\sum \dfrac{\text{fm}_i}{M_i}} = \frac{1}{\dfrac{\text{fm}_s}{M_s} + \dfrac{\text{fm}_w}{M_w}} = \frac{1}{\dfrac{0.0348}{58.44} + \dfrac{0.9652}{18.0}} = 18.44 \text{ kg/kmol}$$

$$y_w = \text{fm}_w \frac{M_m}{M_w} = 0.9652 \frac{18.44 \text{ kg/kmol}}{18.0 \text{ kg/kmol}} = \mathbf{0.9888}$$

$$y_s = 1 - y_w = 1 - 0.9888 = \mathbf{0.0112} = 1.12 \text{ por ciento}$$

b) La entrada mínima de trabajo requerida para separar completamente 1 kg de agua de mar en agua pura y sales puras es

$$\begin{aligned}\overline{w}_{\text{mín,ent}} &= -R_u T_0 (y_A \ln y_A + y_B \ln y_B) = -R_u T_0 (y_w \ln y_w + y_s \ln y_s)\\ &= -(8.314 \text{ kJ/kmol}\cdot\text{K})(288.15 \text{ K})(0.9888 \ln 0.9888 + 0.0112 \ln 0.0112)\\ &= 147.2 \text{ kJ/kmol}\end{aligned}$$

$$w_{\text{mín,ent}} = \frac{\overline{w}_{\text{mín,ent}}}{M_m} = \frac{147.2 \text{ kJ/kmol}}{18.44 \text{ kg/kmol}} = \mathbf{7.98\ kJ/kg\ agua\ de\ mar}$$

Por lo tanto, toma un mínimo de 7.98 kJ de entrada de trabajo separar 1 kg de agua de mar en 0.0348 kg de sal y 0.9652 kg (aproximadamente 1 kg) de agua dulce.

c) La entrada mínima de trabajo requerida para producir 1 kg de agua dulce a partir del agua de mar es

$$\begin{aligned}w_{\text{mín,ent}} &= R_w T_0 \ln(1/y_w)\\ &= (0.4615 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K})(288.15 \text{ K})\ln(1/0.9888)\\ &= \mathbf{1.50\ kJ/kg\ agua\ dulce}\end{aligned}$$

Observe que toma aproximadamente 5 veces más trabajo separar de manera completa 1 kg de agua de mar en agua dulce y sal, de los que toma producir 1 kg de agua dulce a partir de una gran cantidad de agua de mar.

d) La presión osmótica en este caso es

$$\begin{aligned}\Delta P_{\text{mín}} &= \rho_m R_w T_0 \ln(1/y_w)\\ &= (1\,028 \text{ kg/m}^3)(0.4615 \text{ kPa}\cdot\text{m}^3/\text{kg}\cdot\text{K})(288.15 \text{ K})\ln(1/0.9888)\\ &= \mathbf{1\,540\ kPa}\end{aligned}$$

que es igual a la presión manométrica mínima a la cual el agua de mar debe comprimirse si el agua dulce va a ser descargada a la presión atmosférica local. Como una opción para presurización, la altura mínima sobre el nivel de agua dulce a la que debe ser elevada el agua de mar para producir agua dulce es (Fig. 13-24)

$$\Delta z_{\text{mín}} = \frac{w_{\text{mín,ent}}}{g} = \frac{1.50 \text{ kJ/kg}}{9.81 \text{ m/s}^2}\left(\frac{1 \text{ kg}\cdot\text{m/s}^2}{1 \text{ N}}\right)\left(\frac{1\,000 \text{ N}\cdot\text{m}}{1 \text{ kJ}}\right) = 153 \text{ m}$$

Comentario Los trabajos de separación mínimos determinados en el párrafo anterior también representan los trabajos máximos que pueden producirse durante el proceso inverso de mezclado. En consecuencia, se producen 7.98 kJ de trabajo cuando 0.0348 kg de sal se mezclan reversiblemente con 0.9652 kg de agua para producir 1 kg de agua salina, y se producen 1.50 kJ de trabajo conforme 1 kg de agua dulce se mezcla reversiblemente con agua de mar. Por lo tanto, la potencia que puede ser generada conforme un río con una tasa de flujo de 10^5 m^3/s se mezcla reversiblemente con agua de mar a través de una membrana semipermeable, es (Fig. 13-25)

$$\begin{aligned}\dot{W}_{\text{máx,sal}} &= \rho\dot{V} w_{\text{máx,sal}} = (1\,000 \text{ kg/m}^3)(10^5 \text{ m}^3\text{/s})(1.50 \text{ kJ/kg})\left(\frac{1 \text{ MW}}{10^3 \text{ kJ/s}}\right)\\ &= 1.5 \times 10^5 \text{ MW}\end{aligned}$$

lo que muestra la tremenda cantidad de potencia disipada cuando los ríos desembocan en los mares.

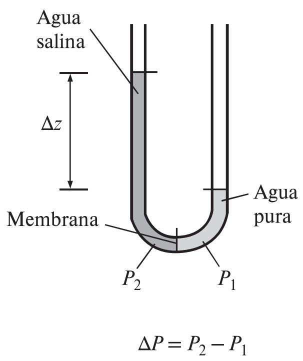

FIGURA 13-24

La presión osmótica y la elevación del agua salina.

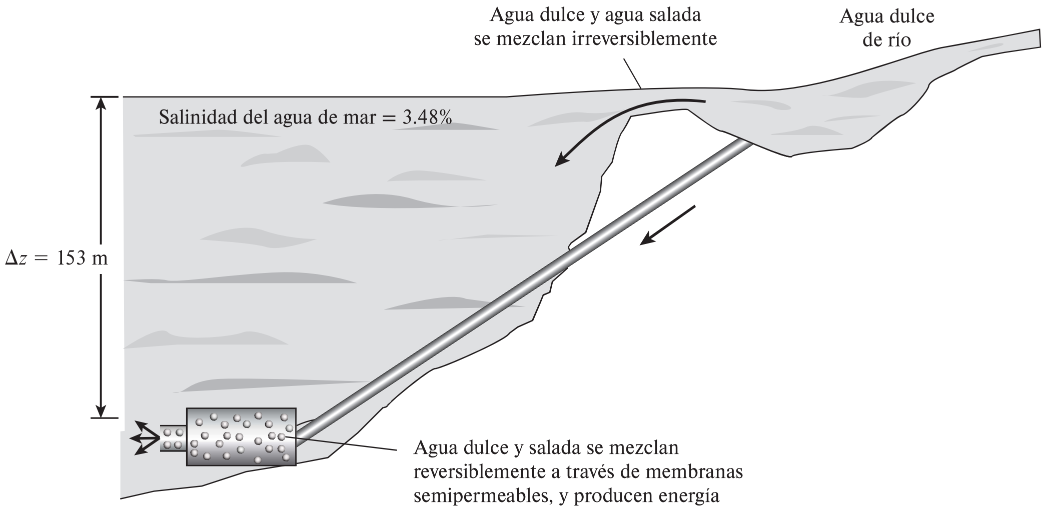

FIGURA 13-25

Se puede producir potencia al mezclar reversiblemente soluciones de diferentes concentraciones.

RESUMEN

Una mezcla de dos o más gases de una composición química fija se llama *mezcla de gases no reactiva.* La composición de una mezcla de gases se describe especificando la *fracción másica* o la *fracción molar* de cada componente, definidas como:

$$\mathrm{fm}_i = \frac{m_i}{m_m} \quad \text{y} \quad y_i = \frac{N_i}{N_m}$$

donde

$$m_m = \sum_{i=1}^{k} m_i \quad \text{y} \quad N_m = \sum_{i=1}^{k} N_i$$

La *masa molar aparente* (o promedio) y la *constante del gas* para una mezcla se expresan como

$$M_m = \frac{m_m}{N_m} = \sum_{i=1}^{k} y_i M_i \quad \text{y} \quad R_m = \frac{R_u}{M_m}$$

También

$$\mathrm{fm}_i = y_i \frac{M_i}{M_m} \quad \text{y} \quad M_m = \frac{1}{\sum_{i=1}^{k} \frac{\mathrm{fm}_i}{M_i}}$$

La *ley de presiones aditivas de Dalton* dice que la presión de una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones que cada gas ejercería si existiera sólo a la temperatura y al volumen de la mezcla. La *ley de Amagat de volúmenes aditivos* dice que el volumen de una mezcla de gases es igual a la suma de los volúmenes que cada gas ocuparía si existiera sólo a la temperatura y presión de la mezcla. Las leyes de Dalton y Amagat son exactamente válidas para mezclas de gases ideales, pero sólo lo son aproximadamente para mezclas de gases reales. Se pueden expresar como

Ley de Dalton:

$$P_m = \sum_{i=1}^{k} P_i(T_m, V_m)$$

Ley de Amagat:

$$V_m = \sum_{i=1}^{k} V_i(T_m, P_m)$$

Aquí P_i se llama *presión del componente*, y V_i se llama *volumen del componente*. Asimismo, la relación P_i/P_m se llama *fracción de presión* y la razón V_i/V_m se llama *fracción de volumen* del componente *i*. Para *gases ideales*, P_i y V_i se pueden relacionar con y_i por

$$\frac{P_i}{P_m} = \frac{V_i}{V_m} = \frac{N_i}{N_m} = y_i$$

La cantidad $y_i P_m$ se llama *presión parcial* y la cantidad $y_i V_m$ se llama *volumen parcial.* El comportamiento P-V-T de las mezclas de gases reales se puede predecir usando la carta generalizada de compresibilidad. El factor de compresibilidad de la mezcla se puede expresar en términos de los factores de compresibilidad de los gases individuales como

$$Z_m = \sum_{i=1}^{k} y_i Z_i$$

donde Z_i se determina ya sea a T_m y V_m (ley de Dalton) o a T_m y P_m (ley de Amagat) para cada gas individual. El comportamiento P-V-T de una mezcla de gases se puede predecir también aproximadamente por la regla de Kay, que se basa en tratar una mezcla de gases como si fuera una sustancia pura, con propiedades pseudocríticas determinadas por

$$P'_{\text{cr},m} = \sum_{i=1}^{k} y_i P_{\text{cr},i} \quad \text{y} \quad T'_{\text{cr},m} = \sum_{i=1}^{k} y_i T_{\text{cr},i}$$

Las *propiedades extensivas* de una mezcla de gases, en general, se pueden determinar sumando las contribuciones de cada componente de la mezcla. Para la evaluación de las *propiedades intensivas* de una mezcla de gases, sin embargo, se necesita promediar en términos de fracciones de masa o molares:

$$U_m = \sum_{i=1}^{k} U_i = \sum_{i=1}^{k} m_i u_i = \sum_{i=1}^{k} N_i \overline{u}_i$$

$$H_m = \sum_{i=1}^{k} H_i = \sum_{i=1}^{k} m_i h_i = \sum_{i=1}^{k} N_i \overline{h}_i$$

$$S_m = \sum_{i=1}^{k} S_i = \sum_{i=1}^{k} m_i s_i = \sum_{i=1}^{k} N_i \overline{s}_i$$

y

$$u_m = \sum_{i=1}^{k} \text{fm}_i u_i \quad \text{y} \quad \overline{u}_m = \sum_{i=1}^{k} y_i \overline{u}_i$$

$$h_m = \sum_{i=1}^{k} \text{fm}_i h_i \quad \text{y} \quad \overline{h}_m = \sum_{i=1}^{k} y_i \overline{h}_i$$

$$s_m = \sum_{i=1}^{k} \text{fm}_i s_i \quad \text{y} \quad \overline{s}_m = \sum_{i=1}^{k} y_i \overline{s}_i$$

$$c_{\upsilon,m} = \sum_{i=1}^{k} \text{fm}_i c_{\upsilon,i} \quad \text{y} \quad \overline{c}_{\upsilon,m} = \sum_{i=1}^{k} y_i \overline{c}_{\upsilon,i}$$

$$c_{p,m} = \sum_{i=1}^{k} \text{fm}_i c_{p,i} \quad \text{y} \quad \overline{c}_{p,m} = \sum_{i=1}^{k} y_i \overline{c}_{p,i}$$

Estas relaciones son exactas para mezclas de gases ideales, y aproximadas para mezclas de gases reales. Las propiedades o los cambios de propiedades de los componentes individuales se pueden determinar usando las relaciones para gases ideales o reales que se desarrollaron en capítulos anteriores.

REFERENCIAS Y LECTURAS RECOMENDADAS

1. A. Bejan, *Advanced Engineering Thermodynamics*, 3a. ed., Nueva York, Wiley Interscience, 2006.
2. Y. A. Çengel, Y. Cerci y B. Wood, "Second Law Analysis of Separation Processes of Mixtures", *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, Nashville, Tennessee, 1999.
3. Y. Cerci, Y. A. Çengel y B. Wood, "The Minimum Separation Work for Desalination Processes", *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, Nashville, Tennessee, 1999.
4. K. Wark, Jr., *Advanced Thermodynamics for Engineers*, Nueva York, McGraw-Hill, 1995.

PROBLEMAS*

Composición de una mezcla de gases

13-1C ¿Qué son las fracciones de masa y molar?

13-2C Considere una mezcla de varios gases de masas idénticas. ¿Serán idénticas todas las fracciones másicas? ¿Y las fracciones molares?

13-3C La suma de las fracciones molares para una mezcla de gases ideales es igual a 1. ¿Esto también es verdad para una mezcla de gases reales?

13-4C Alguien afirma que las fracciones másica y molar de una mezcla de CO_2 y N_2O son idénticas. ¿Es cierto? ¿Por qué?

13-5C Considere una mezcla de dos gases. ¿La masa molar aparente de esta mezcla se puede determinar simplemente tomando el promedio aritmético de las masas molares de los gases individuales? ¿Cuándo será éste el caso?

13-6C ¿Cuál es la *masa molar aparente* para una mezcla de gases? ¿La masa de cada molécula en la mezcla es igual a la masa molar aparente?

13-7C ¿Cuál es la constante de gas aparente para una mezcla de gases? ¿Puede ser mayor que la constante de gas más grande en la mezcla?

13-8 La composición del aire húmedo se da sobre una base molar como 78 por ciento de N_2, 20 por ciento de O_2 y 2 por ciento de vapor de agua. Determine las fracciones másicas de los constituyentes del aire.

13-9 Una mezcla de gas tiene la siguiente composición sobre una base molar: 60 por ciento de N_2, 40 por ciento de CO_2. Determine el análisis gravimétrico de la mezcla, su masa molar y la constante de gas.

13-10 Repita el problema 13-9 reemplazando el N_2 con O_2.

13-11 Una mezcla de gases consiste en 20 por ciento de O_2 30 por ciento de N_2 y 50 por ciento de CO_2 sobre una base molar. Determine el análisis volumétrico de la mezcla y la constante de gas aparente.

13-12 Una mezcla de gases consiste en 4 kg de O_2, 5 kg de N_2 y 7 kg de CO_2. Determine *a*) la fracción másica de cada compo-

* Los problemas marcados con "C" son preguntas de concepto, y se exhorta a los alumnos a contestarlas todas. Los problemas marcados con una "E" están en unidades inglesas, y quienes utilizan unidades SI pueden ignorarlos. Los problemas con un ícono  son extensos y se recomienda emplear un software apropiado para resolverlos.

nente, *b*) la fracción molar de cada componente, y *c*) la masa molar promedio y la constante de gas de la mezcla.

13-13 Utilizando las definiciones de fracciones de masa y molar, deduzca una relación entre ellas.

13-14 Considere una mezcla de dos gases *A* y *B*. Demuestre que, cuando se conocen las fracciones másicas fm_A y fm_B, las fracciones molares se pueden determinar como sigue

$$y_A = \frac{M_B}{M_A(1/\mathrm{fm}_A - 1) + M_B} \quad \text{y} \quad y_B = 1 - y_A$$

donde M_A y M_B son las masas molares de *A* y de *B*.

Comportamiento *P*-υ-*T* de mezclas de gases

13-15C ¿Una mezcla de gases ideales es también un gas ideal? Dé un ejemplo.

13-16C Exprese la ley de Dalton de presiones aditivas. ¿Esta ley es exactamente válida para mezclas de gases ideales? ¿Y para mezclas de gases no ideales?

13-17C Exprese la ley de Amagat de volúmenes aditivos. ¿Esta ley es exactamente válida para mezclas de gases ideales? ¿Y para mezclas de gases no ideales?

13-18C Explique de qué manera se puede tratar una mezcla de gases reales como una sustancia pseudopura utilizando la regla de Kay.

13-19C ¿Cómo se expresa el comportamiento *P*-υ-*T* de un componente en una mezcla de gases ideales? ¿Cómo se expresa el comportamiento *P*-υ-*T* del componente en una mezcla de gases reales?

13-20C ¿Cuál es la diferencia entre la *presión del componente* y la *presión parcial*? ¿Cuándo son equivalentes las dos?

13-21C ¿Cuál es la diferencia entre el *volumen del componente* y el *volumen parcial*? ¿Cuándo son equivalentes los dos?

13-22C En una mezcla de gases, ¿cuál componente tendrá la presión parcial más alta, el que tiene un número mayor de moles o el que tiene una masa molar mayor?

13-23C Considere un recipiente rígido que contiene una mezcla de dos gases ideales. Se abre una válvula y escapa algo de gas. Como resultado, la presión del recipiente cae. ¿La presión parcial de cada componente cambiará? ¿Y la fracción de presión de cada componente?

13-24C Considere un recipiente rígido que contiene una mezcla de dos gases ideales. La mezcla de gases se calienta y la presión y la temperatura del recipiente suben. ¿La presión parcial de cada componente cambiará? ¿Y la fracción de presión de cada componente?

13-25C ¿Es correcta la siguiente afirmación: *La temperatura de una mezcla de gases ideales es igual a la suma de las temperaturas de cada gas individual en la mezcla*? Si no, ¿cómo la corregiría?

13-26C ¿Es correcta la siguiente afirmación: *El volumen de una mezcla de gases ideales es igual a la suma de los volúmenes de cada gas individual en la mezcla*? Si no, ¿cómo la corregiría?

13-27C ¿Es correcta la siguiente afirmación: *La presión de una mezcla de gases ideales es igual a la suma de las presiones parciales de cada gas individual en la mezcla*? Si no, ¿cómo la corregiría?

13-28 Una mezcla de gas a 300 K y 200 kPa consiste en 1 kg de CO_2 y 3 kg de CH_4. Determine la presión parcial de cada gas y la masa molar aparente de la mezcla de gases.

13-29 Un tanque rígido de 0.3 m^3 contiene 0.6 kg de N_2 y 0.4 kg de O_2 a 300 K. Determine la presión parcial de cada gas y la presión total de la mezcla.
Respuestas: 178 kPa, 104 kPa, 282 kPa

13-30 Las unidades de separación con frecuencia utilizan membranas, absorbedores y otros dispositivos para reducir la fracción molar de constituyentes seleccionados en mezclas gaseosas. Considere una mezcla de hidrocarburos que consiste en 60 por ciento (en volumen) de metano, 30 por ciento de etano y 10 por ciento de propano. Después de pasar a través de un separador, la fracción molar del propano se reduce a 1 por ciento. La presión de la mezcla antes y después de la separación es de 100 kPa. Determine el cambio de las presiones parciales de todos los constituyentes de la mezcla.

13-31 Una mezcla de gases consiste en 30 por ciento de hidrógeno, 40 por ciento de helio y 30 por ciento de nitrógeno por volumen. Calcule las fracciones másicas y el peso molecular aparente de esta mezcla.

13-32 Las fracciones molares de una mezcla de gases son 15 por ciento de hidrógeno, 5 por ciento de helio, 60 por ciento de metano y 20 por ciento de etano. Determine las fracciones molares de cada constituyente, el peso molecular aparente de la mezcla, la presión parcial de cada constituyente cuando la presión de la mezcla es de 1 200 kPa y los calores específicos de la mezcla cuando está a temperatura ambiente.

13-33 El análisis volumétrico de una mezcla de gases es 30 por ciento de oxígeno, 40 por ciento de nitrógeno 10 por ciento de dióxido de carbono y 20 por ciento de metano. Calcule los calores específicos aparentes y el peso molecular de esta mezcla de gases. *Repuestas:* 1.105 kJ/kg·K, 0.812 kJ/kg·K, 28.40 kg/mol

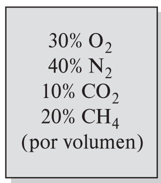

FIGURA P13-33

13-34 Un ingeniero ha propuesto mezclar oxígeno adicional con el aire normal en motores de combustión interna para controlar algunos de los productos de escape. Si se mezcla una cantidad adicional de 5 por ciento (por volumen) de oxígeno con el aire normal atmosférico, ¿cómo cambiará esto el peso molecular de la mezcla?

13-35 Un tanque rígido contiene 0.5 kmol de Ar y 2 kmol de N_2 a 250 kPa y 280 K, y esta mezcla se calienta a 400 K. Determine el volumen del tanque y la presión final de la mezcla.

13-36 Una mezcla de gases consiste en 0.9 kg de oxígeno, 0.7 kg de dióxido de carbono y 0.2 kg de helio. Esta mezcla se

mantiene a 100 kPa y 27 °C. Determine el peso molecular aparente de esta mezcla, el volumen que ocupa, el volumen parcial del oxígeno y la presión parcial del helio.
Respuestas: 19.1 kg/kmol, 2.35 m^3, 0.702 m^3, 53.2 kPa

13-37 Se mezcla 1 litro de un líquido cuyo volumen específico es 0.0003 m^3/kg con 2 litros de un líquido cuyo volumen específico es 0.00023 m^3/kg en un recipiente cuyo volumen total es 3 litros. ¿Cuál es la densidad de la mezcla resultante, en kg/m^3?

13-38E Una libra de masa de un gas cuya densidad es 0.001 lbm/pie^3 se mezcla con 2 lbm de un gas cuya densidad es 0.002 lbm/pie^3 de modo que la presión y temperatura de los gases no cambian. Determine el volumen resultante de la mezcla, en $pies^3$, y el volumen específico, en $pies^3$/lbm.

13-39 Un tanque de 100 m^3 contiene una mezcla de 30 por ciento (por masa) de etano, 70 por ciento de metano a 130 kPa y 25 °C. Si el tanque al principio está vacío, ¿a qué presión debe agregarse el etano antes de agregar el metano?

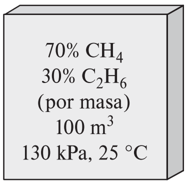

FIGURA P13-39

13-40E El gas de chimenea seco de la caldera de una central eléctrica tiene el siguiente análisis de Orsat: 15 por ciento de CO_2, 15 por ciento de O_2 y 1 por ciento de CO. Estos gases pasan a través de una sección transversal de 10 $pies^2$ de un ducto de medición a 20 pies/s a presión atmosférica estándar y 200 °F. Determine la tasa de flujo másico de la mezcla. *Respuesta:* 12.9 lbm/s

13-41 Se forma una mezcla de aire y metano a la entrada de un colector de escape de un motor de combustión interna de gas natural. La fracción molar del metano es 15 por ciento. Este motor opera a 3 000 rpm y tiene 5 L de desplazamiento. Determine la tasa de flujo másico de esta mezcla en el colector donde la presión y temperatura son 80 kPa y 20 °C.
Respuesta: 6.65 kg/min

13-42 Un recipiente rígido que contiene 2 kg de N_2 a 25 °C y 550 kPa está conectado a otro recipiente rígido que contiene 4 kg de O_2 a 25 °C y 150 kPa. Se abre la válvula que conecta los dos recipientes y se permite que los dos gases se mezclen. Si la temperatura final de la mezcla es de 25 °C, determine el volumen de cada recipiente y la presión final de la mezcla.
Respuestas: 0.322 m^3, 2.07 m^3, 204 kPa

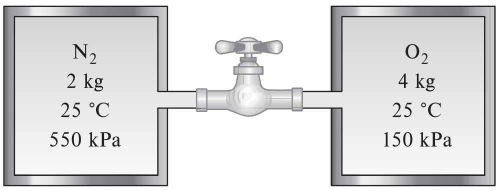

FIGURA P13-42

13-43E Un tanque rígido contiene 1 lbmol de gas argón a 400 R y 750 psia. Ahora se abre una válvula y se permite que 3 lbmol de gas N_2 entren al tanque a 340 R y 1 200 psia. La temperatura final de la mezcla es de 360 R. Determine la presión de la mezcla, utilizando *a*) la ecuación de estado de gas ideal y *b*) la carta de compresibilidad y la ley de Dalton.
Respuestas: a) 2 700 psia, *b*) 2 472 psia

13-44 Un volumen de 0.3 m^3 de O_2 a 200 K y 8 MPa se mezcla con 0.5 m^3 de N_2 a la misma temperatura y presión y temperatura, y se forma una mezcla a 200 K y 8 MPa. Determine el volumen de la mezcla, utilizando *a*) la ecuación de estado de gas ideal, *b*) la regla de Kay y *c*) la carta de compresibilidad y la ley de Amagat.

13-45E El análisis volumétrico de una mezcla de gases es 30 por ciento de oxígeno, 40 por ciento de nitrógeno, 10 por ciento de dióxido de carbono y 20 por ciento de metano. Esta mezcla fluye a través de una tubería de 1 pulg de diámetro a 1 500 psia y 70 °F a una velocidad de 10 pies/s. Determine las tasas de flujo volumétrico y másico de esta mezcla *a*) considerándola como una mezcla de gases ideales, *b*) utilizando un factor de compresibilidad basado en la ley aditiva de Amagat de volúmenes y *c*) utilizando la temperatura y presión pseudocríticas de Kay.

Propiedades de mezclas de gases

13-46C ¿La energía interna total de una mezcla de gases ideales es igual a la suma de las energías internas de cada gas individual en la mezcla? Responda a la misma pregunta para una mezcla de gases reales.

13-47C ¿La energía interna específica de una mezcla de gases es igual a la suma de las energías internas específicas de cada gas individual en la mezcla?

13-48C Responda los problemas 13-46C y 13-47C para entropía.

13-49C Cuando se evalúa el cambio de entropía de los componentes de una mezcla de gases ideales, ¿se tiene que usar la presión parcial de cada componente o la presión total de la mezcla?

13-50C Suponga que se quiere determinar el cambio de entalpía de una mezcla de gases reales que sufre un proceso. El cambio de entalpía de cada gas individual se determina usando el diagrama generalizado de entalpía, y el cambio de entalpía de la mezcla se determina sumando los cambios individuales. ¿Este método es exacto? Explique.

13-51 Una mezcla que se compone de 15 por ciento de dióxido de carbono, 5 por ciento de monóxido de carbono, 10 por ciento de oxígeno y 70 por ciento de nitrógeno por volumen experimenta un proceso de compresión adiabática que tiene una relación de compresión de 8. Si el estado inicial de la mezcla es 300 K y 100 kPa, determine la composición de la mezcla sobre la base de masa y el cambio de la energía interna por unidad de masa de la mezcla.

13-52 El análisis volumétrico de una mezcla de gases es 30 por ciento de oxígeno, 40 por ciento de nitrógeno, 10 por ciento de dióxido de carbono y 20 por ciento de metano. Esta mezcla se calienta de 20 °C a 200 °C mientras fluye por un tubo donde la presión se mantiene a 150 kPa. Determine la transferencia de calor a la mezcla por unidad de masa de la mezcla.

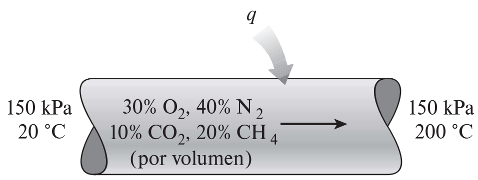

FIGURA P13-52

13-53 Una mezcla de nitrógeno y dióxido de carbono tiene una fracción másica de dióxido de carbono de 50 por ciento, y se calienta a presión constante en un sistema cerrado de 120 kPa y 30 °C a 200 °C. Calcule el trabajo producido durante este calentamiento en kJ/kg. *Respuesta:* 41.3 kJ/kg

13-54E Las fracciones másicas de una mezcla de gases son 15 por ciento de nitrógeno, 5 por ciento de helio, 60 por ciento de metano y 20 por ciento de etano. La mezcla se comprime desde 20 psia y 100 °F en un proceso isotrópico hasta 200 psia. Determine la temperatura final de la mezcla y el trabajo requerido por unidad de masa de la mezcla.

13-55 Una mezcla de gases consiste en 0.1 kg de oxígeno, 1 kg de dióxido de carbono y 0.5 kg de helio, y se calienta de 10 °C a 260 °C mientras su presión se mantiene constante a 350 kPa. Determine el cambio del volumen de la mezcla y el calor total transferido a la mezcla. *Respuestas:* 0.896 m^3, 552 kJ/kg

13-56 Un tanque aislado que contiene 1 kg de O_2 a 15 °C y 300 kPa se conecta a un tanque no aislado de 2 m^3 que contiene N_2 a 50 °C y 500 kPa. Se abre la válvula que conecta los dos tanques, y los dos gases forman una mezcla homogénea a 25 °C. Determine *a*) la presión final en el tanque, *b*) la transferencia de calor y *c*) la entropía generada durante este proceso. Suponga que T_0 = 25 °C.
Respuestas: a) 445 kPa, *b*) 187 kJ, *c*) 0.962 kJ/K

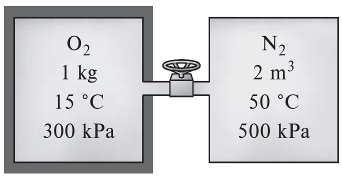

FIGURA P13-56

13-57 Reconsidere el problema 13-56 y con un software apropiado compare los resultados obtenidos suponiendo un comportamiento de gas ideal con calores específicos constantes a la temperatura promedio, y utilizando los datos de gas real del software suponiendo calores específicos variables dentro del rango de temperatura.

13-58 Un tanque aislado se divide en dos compartimientos mediante una división. Un compartimiento contiene 7 kg de gas oxígeno a 40 °C y 100 kPa, y el otro contiene 4 kg de gas nitrógeno a 20 °C y 150 kPa. Luego se quita la división, y se permite que los dos gases se mezclen. Determine *a*) la temperatura de la mezcla y *b*) la presión de la mezcla una vez que se establece el equilibrio.

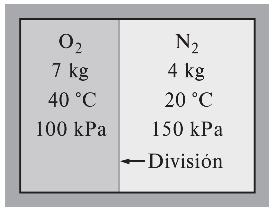

FIGURA P13-58

13-59 Una mezcla de gases de hidrocarburos se compone de 60 por ciento de metano, 25 por ciento de propano y 15 por ciento de butano (por peso). Esta mezcla se comprime de 100 kPa y 20 °C a 800 kPa en un compresor reversible, isotérmico, de flujo estacionario. Calcule el trabajo y la transferencia de calor para esta compresión por unidad de masa de la mezcla.

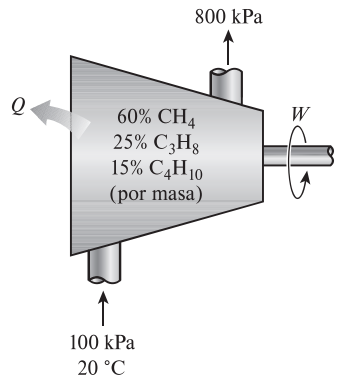

FIGURA P13-59

13-60E Una mezcla de gases de 65 por ciento de N_2 y 35 por ciento de CO_2 (sobre la base de masa) entra a la tobera aceleradora de un motor turborreactor a 60 psia y 1 400 R a baja velocidad y se expande a una presión de 12 psia. Si la eficiencia isentrópica de la tobera es de 88 por ciento, determine *a*) la temperatura de salida y *b*) la velocidad de salida de esta mezcla. Suponga calores específicos constantes a temperatura ambiente.

13-61E Reconsidere el problema 13-60E y con un software apropiado primero resuelva el problema enunciado y luego, con todas las demás condiciones iguales, resuelva el problema para determinar la composición del nitrógeno y el dióxido de carbono que se requiere para tener una velocidad de salida de 2 200 pies/s a la salida de la tobera.

13-62 Una mezcla equimolar de gases helio y argón se utilizará como fluido de trabajo en una turbina de gas de ciclo cerrado. La mezcla entra a la turbina a 2.5 MPa y 1 300 K y se expande isentrópicamente a una presión de 200 kPa. Determine el trabajo producido por la turbina por unidad de masa de la mezcla.

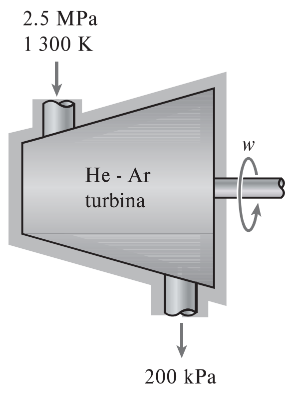

FIGURA P13-62

13-63 La combustión de un combustible fósil con aire produce una mezcla de productos de combustión que tiene la siguiente composición sobre una base de volumen: 4.89 por ciento de dióxido de carbono, 6.50 por ciento de vapor de agua. 12.20 por ciento de oxígeno y 76.41 por ciento de nitrógeno. Determine la masa molar promedio de la mezcla, el calor específico promedio a presión constante de la mezcla a 600 K en kJ/kmol·K y la presión parcial del vapor de agua en la mezcla a una presión en ésta de 200 kPa.

13-64 En una planta de oxígeno líquido, se propone que la presión y la temperatura del aire que inicialmente están a 9 000 kPa y 10 °C se reduzcan adiabáticamente a 50 kPa y –73 °C. Utilizando la regla de Kay y las cartas de desviación, determine si esto es posible y, de ser así, ¿cuánto trabajo producirá este proceso por unidad de masa?

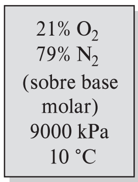

FIGURA P13-64

13-65E Una mezcla gaseosa consiste en 75 por ciento de metano y 25 por ciento de etano, sobre la base de masa. Dos millones de pies cúbicos de esta mezcla están atrapados en una formación geológica como gas natural a 300 °F y 1 300 psia. Este gas natural se bombea desde la profundidad de 6 000 pies hasta la superficie, donde la presión del gas es de 20 psia y su temperatura es de 200 °F. Usando la regla de Kay y el diagrama de desviación de entalpía, calcule el trabajo necesario para bombear este gas. *Respuesta:* 1.86×10^8 Btu

13-66 Una mezcla de hidrógeno y oxígeno tiene una fracción másica de hidrógeno de 0.33. Determine la diferencia de la entalpía de la mezcla entre un estado a 750 kPa, 150 °C, y otro estado a 150 kPa, 150 °C, en kJ/kg·K.

13-67 Un dispositivo de cilindro-émbolo contiene una mezcla de 0.5 kg de H^2 y 1.2 kg de N^2 a 100 kPa y 300 K. Ahora se transfiere calor a la mezcla a presión constante hasta que el volumen se duplica. Suponiendo calores específicos constantes a la temperatura promedio, determine *a*) la transferencia de calor, y *b*) el cambio de entropía de la mezcla.

13-68E Durante el proceso de expansión del ciclo Otto ideal, el gas es una mezcla cuya composición volumétrica es 25 por ciento de nitrógeno, 7 por ciento de oxígeno, 28 por ciento de agua y 40 por ciento de dióxido de carbono. Calcule la eficiencia térmica de este ciclo cuando el aire al principio de la compresión está a 12 psia y 55 °F, la relación de compresión es 7, y la temperatura máxima del ciclo es de 1 600 °F. Modele los procesos de adición y rechazo de calor utilizando propiedades de gas constantes que son el promedio de las propiedades del aire y del gas expandido.

13-69E Reconsidere el problema 13-68E. ¿Cómo se compara la eficiencia térmica del ciclo con la pronosticada por el análisis de aire estándar?

13-70 El gas que pasa a través de la turbina de un ciclo de Brayton ideal simple tiene la composición volumétrica de 10 por ciento de nitrógeno, 10 por ciento de oxígeno, 40 por ciento de dióxido de carbono y 20 por ciento de agua. Calcule la eficiencia térmica de este ciclo cuando entra aire al compresor a 100 kPa y 20 °C, la relación de presiones es 8 y la temperatura a la entrada de la turbina es 1 000 °C. Modele los procesos de adición y rechazo de calor utilizando propiedades constantes que son el promedio de las propiedades del aire y del gas expandido.
Respuestas: 37.3 por ciento

13-71 Reconsidere el problema 13-70. ¿Cómo se compara la eficiencia térmica del ciclo con la pronosticada por el análisis de aire estándar?

13-72 Un dispositivo de cilindro-émbolo contiene 6 kg de H_2 y 21 kg de N_2 a 160 K y 5 MPa. Ahora se transfiere calor al dispositivo y la mezcla se expande a presión constante hasta que la temperatura se eleva a 200 K. Determine la transferencia de calor durante este proceso tratando la mezcla *a*) como gas ideal y *b*) como gas no ideal, y usando la ley de Amagat.
Respuestas: a) 4 273 kJ, *b*) 4 745 kJ

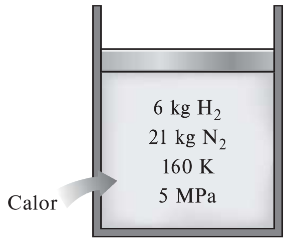

FIGURA P13-72

13-73 Reconsidere el problema 13-72. Determine el cambio de entropía total y la destrucción de exergía asociados con el proceso tratando la mezcla *a*) como un gas ideal y *b*) como un gas no ideal, utilizando la ley de Amagat. Suponga calores específicos constantes a temperatura ambiente y considere $T_0 = 20$ °C.

Tema especial: Potencial químico y el trabajo de separación de mezclas

13-74C ¿Qué es una solución ideal? Comente sobre el cambio de volumen, cambio de entalpía, cambio de entropía y potencial químico durante la formación de soluciones ideales y no ideales.

13-75C Es experiencia común que dos gases que se ponen en contacto se mezclan por sí mismos. En el futuro, ¿podría ser posible inventar un proceso que permitiera a una mezcla separarse en sus componentes por sí misma sin ningún suministro de trabajo (ni exergía)?

13-76C Dos litros de un líquido se mezclan con 3 litros de otro líquido, y se forma una solución líquida homogénea a la misma temperatura y presión ¿El volumen de la solución puede ser más o menos que los 5 L? Explique.

13-77C Dos litros de un líquido a 20 °C se mezclan con 3 litros de otro líquido a la misma temperatura y presión en un contenedor adiabático y se forma una solución líquida homogénea. Alguien afirma que la temperatura de la mezcla se elevó a

22 °C después del mezclado. Otra persona refuta esta afirmación diciendo que ésta sería una violación de la primera ley de la termodinámica. ¿Quién cree usted que tiene razón?

13-78 Se va a usar agua salobre a 12 °C con contenido total de sólidos disueltos (TDS, por sus siglas en inglés) = 780 ppm (una salinidad de 0.078 por ciento a base másica), para producir agua dulce con contenido despreciable de sal, a razón de 175 L/s. Determine el mínimo suministro de potencia necesario. También determine la altura mínima a la que el agua salobre se debe bombear si el agua dulce se va a obtener por ósmosis inversa usando membranas semipermeables.

13-79 Un río descarga en el mar a razón de 150 000 m^3/s. Determine la cantidad de potencia que se puede generar si el agua del río se mezcla reversiblemente con el agua de mar. Tome la salinidad del mar como 2.5 por ciento a base másica, y suponga que tanto el río como el mar están a 15 °C.

13-80 Reconsidere el problema 13-79, y con un software apropiado investigue el efecto de la salinidad del mar en la potencia máxima generada. Suponga que la salinidad varía de 0 a 5 por ciento. Grafique la potencia producida contra la salinidad del mar, y explique los resultados.

13-81E Se va a obtener agua dulce a partir de agua salobre a 65 °F con una salinidad de 0.12 por ciento a base másica (o TDS = 1 200 ppm). Determine *a*) las fracciones molares del agua y las sales en el agua salada, *b*) la mínima entrada de trabajo necesaria para separar 1 lbm de agua salobre completamente en agua pura y sales puras y *c*) la entrada mínima de trabajo necesaria para obtener 1 lbm de agua dulce.

13-82 Se obtiene agua dulce a partir de agua de mar a razón de 1.5 m^3/s mediante una planta de desalinización que consume 11.5 MW de potencia y tiene una eficiencia según la segunda ley de 20 por ciento. Determine la potencia que se puede producir si el agua dulce producida se mezcla con el agua de mar reversiblemente.

13-83E ¿Es posible que un separador adiabático de fases líquida y de vapor separe vapor húmedo a 100 psia y 90 por ciento de calidad, de modo que la presión de los flujos de salida sean mayores que 100 psia?

13-84 Una planta de desalinización produce agua dulce a partir de agua de mar a 10 °C con una salinidad de 3.2 por ciento a base másica, a razón de 1.2 m^3/s, mientras consume 8.5 MW de potencia. El contenido de sal del agua dulce es despreciable, y la cantidad de agua dulce producida es una pequeña fracción del agua de mar que se usa. Determine la eficiencia de esta planta según la segunda ley.

Problemas de repaso

13-85 El aire tiene la siguiente composición molar: 21 por ciento de O_2, 78 por ciento de N_2 y 1 por ciento de Ar. Determine el análisis gravimétrico del aire y su masa molar.
Respuestas: 23.2 por ciento de O_2, 75.4 por ciento de N_2, 1.4 por ciento de Ar, 28.96 kg/kmol

13-86 Los productos de combustión de un combustible de hidrocarburos y aire están compuestos de 8 kmol de CO_2, 9 kmol de H_2O, 4 kmol de O_2 y 94 kmol de N_2. Si la presión de la mezcla es de 101 kPa, determine la presión parcial del vapor de agua en la mezcla de los gases producto de la combustión y la temperatura a la cual el vapor de agua se comenzaría a condensar cuando los productos se enfrían a presión constante.

13-87 Se forma una mezcla de gases llenando primero un tanque vacío de 0.15 m^3 con neón hasta que su presión es de 35 kPa. En seguida se agrega oxígeno hasta que la presión se eleva a 105 kPa. Por último, se agrega nitrógeno hasta que la presión se eleva a 140 kPa. Durante cada paso de llenado del tanque, el contenido se ha mantenido a 60 °C. Determine la masa de cada constituyente en la mezcla resultante, el peso molecular aparente de la mezcla y la fracción del tanque ocupada por el nitrógeno.

13-88 A través de una tobera convergente fluye una mezcla de dióxido de carbono y nitrógeno a una temperatura de 500 K a 360 m/s. Si la velocidad es igual a la velocidad del sonido a la temperatura de salida, determine la composición másica requerida de la mezcla.

13-89 Un dispositivo cilindro-émbolo contiene productos de la combustión de un combustible de hidrocarburo con aire. El proceso de combustión genera una mezcla que tiene la composición volumétrica siguiente: 4.89 por ciento de dióxido de carbono, 6.50 por ciento de vapor de agua, 12.20 por ciento de oxígeno y 76.41 por ciento de nitrógeno. Esta mezcla inicialmente está a 1 800 K y 1 MPa y se expande en un proceso adiabático reversible a 200 kPa. Determine el trabajo realizado contra el émbolo por el gas, en kJ/kg de mezcla. Trate el vapor de agua como un gas ideal.

13-90 Una mezcla de gases se compone de 1 kmol de dióxido de carbono, 1 kmol de nitrógeno, y 0.3 kmol de oxígeno. Determine la cantidad total de trabajo requerido para comprimir esta mezcla isotérmicamente de 10 kPa y 27 °C a 100 kPa.

13-91 Un tanque rígido contiene 2 kmol de gas N_2 y 6 kmol de gas CH_4 a 200 K y 12 MPa. Estime el volumen del tanque utilizando *a*) la ecuación de estado de gas ideal, *b*) la regla de Kay, y *c*) la carga de compresibilidad y la ley de Amagat.

13-92 Una mezcla de gases ideales tiene una relación de calores específicos de k = 1.35, y un peso molecular aparente de M = 32 kg/kmol. Determine el trabajo, en kJ/kg, que se necesita para comprimir isentrópicamente la mezcla en un sistema cerrado de 100 kPa y 35 °C a 700 kPa. *Respuesta:* 150 kJ/kg

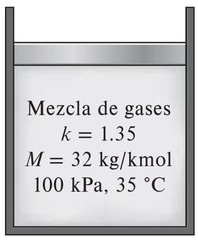

FIGURA P13-92

13-93 Un recipiente rígido contiene una mezcla de 4 kg de He y 8 kg de O_2 a 170 K y 7 MPa. Ahora se transfiere calor al recipiente y la temperatura de la mezcla se eleva a 220 K. Tratando el He como gas ideal y el O_2 como gas no ideal, determine *a*) la presión final de la mezcla y *b*) la transferencia de calor.

13-94 Un dispositivo de cilindro-émbolo actuado por resorte contiene una mezcla de gases cuyas fracciones de presión son: 25 por ciento de Ne, 50 por ciento de O_2 y 25 por ciento de N_2. El diámetro del pistón y el resorte se seleccionan para este dispositivo de tal manera que el volumen es de 0.1 m^3 cuando la presión es de 200 kPa, y 1.0 m^3 cuando la presión es de 1 000 kPa. Inicialmente, el gas se agrega a este dispositivo hasta que la presión es de 200 kPa y la temperatura es de 10 °C. Ahora se calienta el dispositivo hasta que la presión es de 500 kPa. Calcule el trabajo total y la transferencia de calor para este proceso. *Respuestas:* 118 kJ, 569 kJ

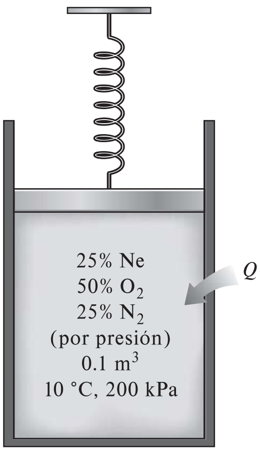

FIGURA P13-94

13-95 Reconsidere el problema 13-94. El dispositivo de cilindro-émbolo se llena con una mezcla cuya masa es 55 por ciento de nitrógeno y 45 de dióxido de carbono. Inicialmente esta mezcla está a 200 kPa y 45 °C. El gas se calienta hasta que el volumen se duplica. Calcule el trabajo total y la transferencia de calor para este proceso.

13-96 Reconsidere el problema 13-95. Calcule el trabajo total y la transferencia de calor requeridos para triplicar la presión inicial de la mezcla conforme se calienta en el dispositivo de cilindro-émbolo actuado por resorte.

13-97 Una mezcla de gases consiste en 0.1 kg de oxígeno, 1 kg de dióxido de carbono y 0.5 kg de helio. Esta mezcla se expande de 1 000 kPa y 327 °C a 100 kPa una turbina adiabática de flujo estacionario de 90 por ciento de eficiencia isentrópica. Calcule la eficiencia según la segunda ley y la destrucción de exergía durante este proceso de expansión. Considere T_0 = 25 °C. *Respuestas:* 89.4 por ciento, 79 kJ/kg

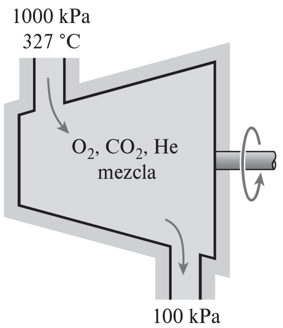

FIGURA P13-97

13-98 Usando un software apropiado, escriba un programa para determinar las fracciones molares de los componentes de una mezcla de tres gases con masas molares conocidas cuando las fracciones másicas se conocen y para determinar las fracciones másicas de los componentes cuando se conocen las fracciones molares. Ejecute el programa para un caso muestra y dé los resultados.

13-99 Usando un software apropiado escriba un programa para determinar la constante de gas aparente, el calor específico a volumen constante y la energía interna de la mezcla de tres gases ideales cuando las fracciones másicas y otras propiedades de los gases constituyentes se conocen. Ejecute el programa para un caso muestra, dé los resultados.

13-100 Utilizando la ley de Amagat, demuestre que

$$Z_m = \sum_{i=1}^{k} y_i Z_i$$

para una mezcla de *k* gases reales donde *Z* es el factor de compresibilidad.

13-101 Dos flujos másicos de dos gases ideales diferentes se mezclan en una cámara de flujo estacionario mientras reciben energía por la transferencia de calor de los alrededores. El proceso de mezclado ocurre a presión constante sin trabajo y con cambios insignificantes de las energías cinética y potencial. Suponga que los gases tienen calores específicos constantes.

a) Determine la expresión para la temperatura final de la mezcla en términos de la tasa de transferencia de calor hacia la cámara de mezclado y las tasas de flujo másico, los calores específicos y la temperatura de los tres flujos másicos.

b) Obtenga una expresión para la tasa de flujo volumétrico de salida en función de la tasa de transferencia de calor hacia la cámara de mezclado, la presión de la mezcla, la constante de gas universal y los calores específicos y masas molares de los gases de entrada y la mezcla de salida.

c) Para el caso especial de mezclado adiabático, demuestre que la tasa de flujo volumétrico de salida es una función de las dos tasas de flujo volumétrico de entrada y los calores específicos y masas molares de las entradas y salida.

d) Para el caso especial de mezclado adiabático de los mismos gases ideales, demuestre que la tasa de flujo volumétrico de salida es una función de las dos tasas de flujo volumétrico de entrada.

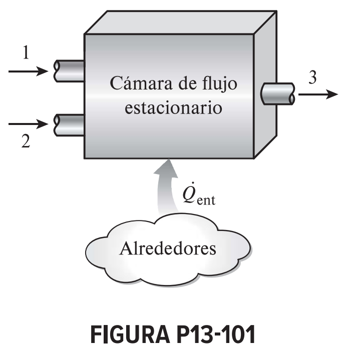

FIGURA P13-101

Problemas para el examen de fundamentos de ingeniería

13-102 Una mezcla de gases ideales consiste en 3 kmol de N_2 y 6 kmol de CO_2. La fracción másica de CO_2 en la mezcla es

a) 0.241 *b*) 0.333 *c*) 0.500
d) 0.667 *e*) 0.759

13-103 Una mezcla de gases ideales cuya masa molar aparente es de 20 kg/kmol consiste en N_2 y otros tres gases. Si la fracción molar de nitrógeno es de 0.55, su fracción másica es

a) 0.15 *b*) 0.23 *c*) 0.39
d) 0.55 *e*) 0.77

13-104 Una mezcla de gases ideales consiste en 2 kmol de N_2 y 4 kmol de CO_2. La constante del gas aparente de la mezcla es

a) 0.215 kJ/kg·K *b*) 0.225 kJ/kg·K *c*) 0.243 kJ/kg·K
d) 0.875 kJ/kg·K *e*) 1.24 kJ/kg·K

13-105 Un recipiente rígido está dividido en dos compartimientos por una mampara. Un compartimiento contiene 3 kmol de N_2 a 400 kPa, y el otro contiene 7 kmol de CO_2 a 200 kPa. Ahora se quita la mampara y los dos gases forman una mezcla homogénea a 250 kPa. La presión parcial del N_2 en la mezcla es

a) 75 kPa *b*) 90 kPa *c*) 125 kPa
d) 175 kPa *e*) 250 kPa

13-106 Un recipiente rígido de 60 L contiene una mezcla de gases ideales de 5 g de N_2 y 5 g de CO_2 a una presión y una temperatura especificadas. Si el N_2 se separara de la mezcla y se almacenara a la temperatura y la presión de la mezcla su volumen sería

a) 30 L *b*) 37 L *c*) 42 L
d) 49 L *e*) 60 L

13-107 Una mezcla de gases ideales consiste en 3 kg de Ar y 6 kg de CO_2. La mezcla se calienta ahora a volumen constante de 250 K a 350 K. La cantidad de calor transferida es

a) 374 kJ *b*) 436 kJ *c*) 488 kJ
d) 525 kJ *e*) 664 kJ

13-108 Un compartimiento de un recipiente rígido aislado contiene 2 kmol de CO_2 a 20 °C y 150 kPa, mientras el otro compartimiento contiene 5 kmol de H_2 a 35 °C y 300 kPa. Ahora se quita la mampara entre los dos gases y éstos forman una mezcla homogénea de gases ideales. La temperatura de la mezcla es

a) 25 °C *b*) 30 °C *c*) 22 °C
d) 32 °C *e*) 34 °C

13-109 Un dispositivo de cilindro-émbolo contiene una mezcla de gases ideales de 3 kmol de gas He y 7 kmol de gas Ar a 70 °C y 400 kPa. Ahora se expande el gas a presión constante hasta que su volumen se duplica. La cantidad de transferencia de calor a la mezcla de gases es

a) 286 MJ *b*) 71 MJ *c*) 30 MJ
d) 15 MJ *e*) 6.6 MJ

13-110 Una mezcla de gases ideales de helio y argón con fracciones másicas idénticas entra a una turbina a 1 500 K y 1 MPa, a razón de 0.12 kg/s, y se expande isentrópicamente a 100 kPa. La producción de potencia de la turbina es

a) 253 kW *b*) 310 kW *c*) 341 KW
d) 463 kW *e*) 550 kW

13-111 Una mezcla de gases ideales consiste en 60 por ciento de helio y 40 por ciento de argón, a base másica. La mezcla se expande ahora isentrópicamente en una turbina, de 400 °C y 1.2 MPa a una presión de 200 kPa. La temperatura de la mezcla a la salida de la turbina es

a) 56 °C *b*) 195 °C *c*) 130 °C
d) 112 °C *e*) 400 °C

Problemas de diseño y ensayo

13-112 La regla aditiva simple puede no ser adecuada para el volumen de mezclas binarias de gases. Demuestre esto para un par de gases que usted elija, a diferentes temperaturas y presiones, usando la regla de Kay y el principio de estados correspondientes.

13-113 Dispone de un tanque rígido equipado provisto de un manómetro de presión. Describa un procedimiento mediante el cual usted podría utilizar este tanque para mezclar gases ideales en porciones prescritas de fracciones molares.

13-114 Se sabe que la exposición prolongada a las concentraciones de mercurio en el aire, incluso relativamente bajas, pero altamente tóxicas, ocasiona desórdenes mentales permanentes, insomnio, dolor y entumecimiento de las manos y los pies, entre otras cosas. Por lo tanto, la concentración máxima permisible de vapor de mercurio en el aire en lugares de trabajo está reglamentada por dependencias federales. Estos reglamentos exigen que el nivel promedio de concentración de mercurio en el aire no exceda de 0.1 mg/m^3.

Considere un derrame de mercurio que ocurre en una bodega de almacenamiento hermética al aire a 20 °C en San Francisco durante un terremoto. Calcule el nivel más alto de concentración de mercurio en el aire que puede ocurrir en la bodega, en mg/m^3, y determine si está dentro del nivel seguro. La presión de vapor del mercurio a 20 °C es de 0.173 Pa. Proponga algunos lineamientos como salvaguarda contra la formación de concentraciones tóxicas de vapor de mercurio en el aire en bodegas y laboratorios.

13-115 Se envía una mezcla presurizada de nitrógeno y argón hacia una tobera de control direccional en un satélite espacial. Trace la velocidad del gas a la salida de la tobera en función de la fracción másica de argón con la presión y temperatura fijas a la entrada y la presión a la salida. La fuerza producida por esta tobera es proporcional al producto de la tasa de flujo másico por la velocidad a la salida. ¿Hay una fracción másica óptima de argón que produzca la mayor fuerza?