

Clase 26-27 Septiembre 11-12 2014

Título de la nota

Concepto de propiedad molar parcial a partir de G

$G = f(T, P)$ sistemas cerrados

$G = f(T, P, n_1, n_2)$ sistema cerrado (mezcla binaria de gases)

es decir en un mezclado de gases

G = función del número de moles de cada uno de los componentes.

De esta forma:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{T, P, n_1} dn_2$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) = v \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -S$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_j} = \bar{G}_i = \bar{\mu}_i$$

potencial químico parcial
energía libre de Gibbs parcial
del componente i
(G. N. Lewis)

Esto quiere decir que el valor de la propiedad termodinámica se modifica por cada mol de variación en la concentración de i en un sistema binario o mayor.

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Si el proceso de mezclado es isotérmico

$$dG = Vdp + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Sin embargo se puede obtener esta variación de otra forma

Mezclado de gases ideal ó perfectos

Ley de Dalton (presiones parciales)

$$P_{\text{Total}} = \sum_{i=1}^n P_i$$

Ley de Amagat (volúmenes parciales)

$$V_{\text{Total}} = \sum_{i=1}^n V_i$$

P_i = Presión Parcial

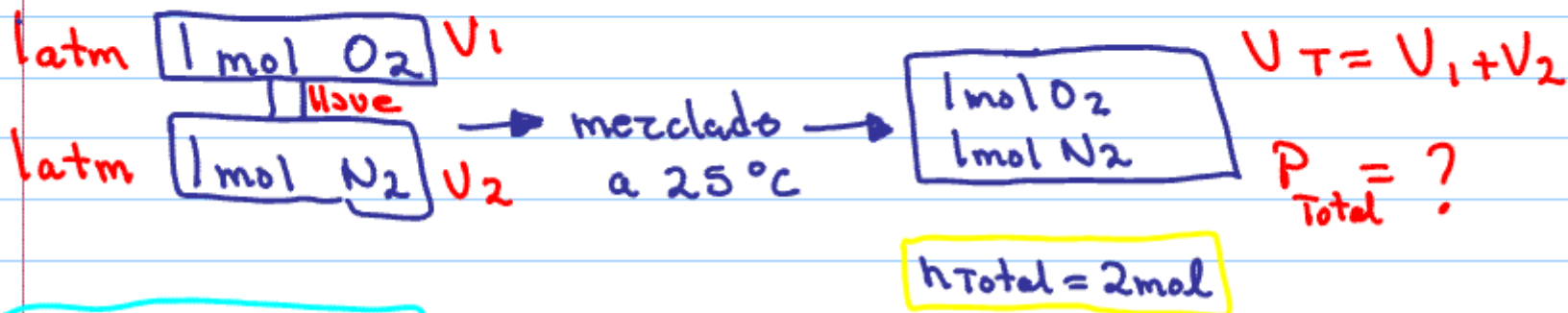
V_i = Volumen Parcial

$$PV = nRT \quad \text{ó} \quad P\bar{V} = RT$$



$$P_{\text{Total}} = \frac{n_{\text{Total}} RT}{V_{\text{Total}}}$$

Origen de presión parcial (mezcla binaria)



$$V_1 = 24.44 \text{ L}$$

$$V_2 = 24.44 \text{ L}$$

se abre la llave de paso y se mezcla

$$V_{\text{Total}} = 48.88 \text{ L}$$

$$P_{\text{Total}} = \frac{n_{\text{Total}} R T}{V_{\text{Total}}} = \frac{(2 \text{ mol}) (0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} / \text{mol} \cdot \text{K}) (298.15 \text{ K})}{(48.88 \text{ L})} = 1 \text{ atm}$$

Cálculo de Presión Parcial { concepto de Fracción molar
de mezcla de gases (y_i)

$$y_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} \quad \text{para el caso de la mezcla binaria.}$$

$$y_{O_2} = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = 0.5 \quad y_{H_2} = \frac{1 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = 0.5$$

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad \text{por lo tanto}$$

$$P_{O_2} = P_{\text{Total}} y_{O_2}$$

$$P_{N_2} = P_{\text{Total}} y_{N_2}$$

$$P_{O_2} = (1 \text{ atm}) (0.5)$$

$$P_{H_2} = (1 \text{ atm}) (0.5)$$

$$= 0.5 \text{ atm}$$

$$= 0.5 \text{ atm}$$

$$P_{\text{Total}} = \sum_{i=1}^n P_i = 0.5 \text{ atm} + 0.5 \text{ atm} = 1 \text{ atm}$$

Se cumple Ley de Dalton

$$y_i = \frac{P_i}{P_{\text{total}}}$$

$$y_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P_{\text{total}}}$$

$$y_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_{\text{total}}}$$

Fracción molar $\left\{ \begin{array}{l} y_i = \text{para gases (mezclas)} \\ x_i = \text{para sólidos, líquidos (mezclas)} \end{array} \right.$ $\begin{array}{l} \rightarrow \text{Diluciones} \\ \rightarrow \text{Disoluciones} \end{array}$

Retomando el mezclado isotérmico. (ideal)

$$\Delta U_M = 0$$

$$\Delta H_M = 0$$

$$\Delta V_M = 0$$

$$\Delta U_{\text{mezclado}} = U_{\text{mezclado}} - \sum_{i=1}^n U_i = 0$$

(los gases ocupan todo el espacio) \rightarrow gas ideal

$$\Delta H_{\text{mezclado}} = \Delta H_M = H_M - \sum_{i=1}^n H_i = 0$$

$$\Delta U_M = U_M - \sum_{i=1}^n U_i = 0$$

Cálculo de $\Delta S_M = \Delta S_{\text{Mezclado}}$ (Mezcla Binaria)

$$\Delta S_M = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

proceso isotérmico $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$ ó $nR \ln \frac{P_1}{P_2}$

$$\Delta S_M = n_1 R \ln \frac{V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$V_2 =$ volumen de mezclado

$V_1 =$ volumen inicial de cada componente por lo tanto

$$\Delta S_M = n_1 R \ln \frac{V_{\text{total}}}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_{\text{total}}}{V_2}$$

Componente 1 Componente 2

Si se sabe que $V \propto n$ Ley de Avogadro

$$\Delta S_M = n_1 R \ln \frac{n_{\text{total}}}{n_1} + n_2 R \ln \frac{n_{\text{total}}}{n_2}$$

Si se sabe que: $y_1 = \frac{n_1}{n_{\text{total}}}$ $y_2 = \frac{n_2}{n_{\text{total}}}$

$$\Delta S_H = - \left[n_1 R \ln y_1 + n_2 R \ln y_2 \right]$$

arreglando

$$\Delta S_H = - \left[R (n_1 \ln y_1 + n_2 \ln y_2) \right] \text{ por lo tanto}$$

$$\Delta S_H = - \left[R (n_{\text{total } y_1} \ln y_1 + n_{\text{total } y_2} \ln y_2) \right]$$

$$\Delta S_M = -nR \sum_{\text{total } i=1}^n y_i \ln y_i$$

Siempre positivo

Si se sabe que el mezclado es isotérmico

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \therefore \quad \Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

$$\Delta H_M = 0$$

$$\Delta G_M = -T\Delta S_M$$

Siempre negativo

$$\Delta G_M = nRT \sum_{\text{total } i=1}^n y_i \ln y_i$$

$$\Delta A_M = \Delta U_M - T\Delta S_M$$

$$\Delta A_M = 0 - T\Delta S_M \quad \text{mismo valor que } \Delta G_M$$

$$\Delta A_M < 0 \quad \text{mezclado espontáneo}$$

Si el mezclado es isotérmico

$$\Delta U_M = Q_M - W_M \quad Q_M = W_M$$

$$\frac{Q}{T} = \Delta S \quad \therefore \quad Q_M = T\Delta S_M \quad \text{siempre positivo}$$

W_M siempre positivo porque existe expansión ✓

Calcular ΔG_M y ΔS_M en una mezcla binaria bajo las

Siguientes condiciones:

$T = 25^\circ\text{C}$ isotérmico (Mezcla de O_2 e H_2); obtener una gráfica de energía como $f(y_i)$
(1 mol total)

y_{O_2}	y_{N_2}	$\Delta G_M (\text{J})$	$\Delta S_M (\text{J/K})$	
0	1.0	0	0	→ aquí se debe a que no existe mezclado
0.1	0.9	-805.79	2.70	
0.3	0.7	-1514.04	5.07	
0.5	0.5	-1718.18	5.72	→ aquí se espera que sea máximo el valor
0.7	0.3	-1514.04	5.07	
0.9	0.1	-805.79	2.70	
1.0	0.0	0	0	→ aquí se debe a que no existe mezclado

$$y_{O_2} = 0.1 \quad y_{N_2} = 0.9$$

$$\begin{aligned} \Delta G_H &= \left[(1 \text{ mol}) (8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) (298.15 \text{ K}) (0.1 \ln 0.1 + 0.9 \ln 0.9) \right] \\ &= \left[(1 \text{ mol}) (8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) (298.15 \text{ K}) (-0.23025 - 0.09482) \right] \end{aligned}$$

$$\Delta G_H = -805.79 \text{ J}$$

$$\Delta S_H = \frac{-\Delta G_H}{T} = -\left(\frac{-805.79 \text{ J}}{298.15 \text{ K}} \right) = 2.7026 \text{ J/K}$$

$$y_{O_2} = 0.3 \quad y_{H_2} = 0.7$$

$$\begin{aligned} \Delta G_M &= \left[(1 \text{ mol}) (8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) (298.15 \text{ K}) (0.3 \ln 0.3 + 0.7 \ln 0.7) \right] \\ &= \left[(1 \text{ mol}) (8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) (298.15 \text{ K}) (-0.3611 - 0.2496) \right] \end{aligned}$$

$$\Delta G_M = -1514.04 \text{ J}$$

$$\Delta S_M = \frac{-\Delta G_M}{T} = -\left(\frac{-1514.04 \text{ J}}{298.15 \text{ K}} \right) = 5.07 \text{ J/K}$$

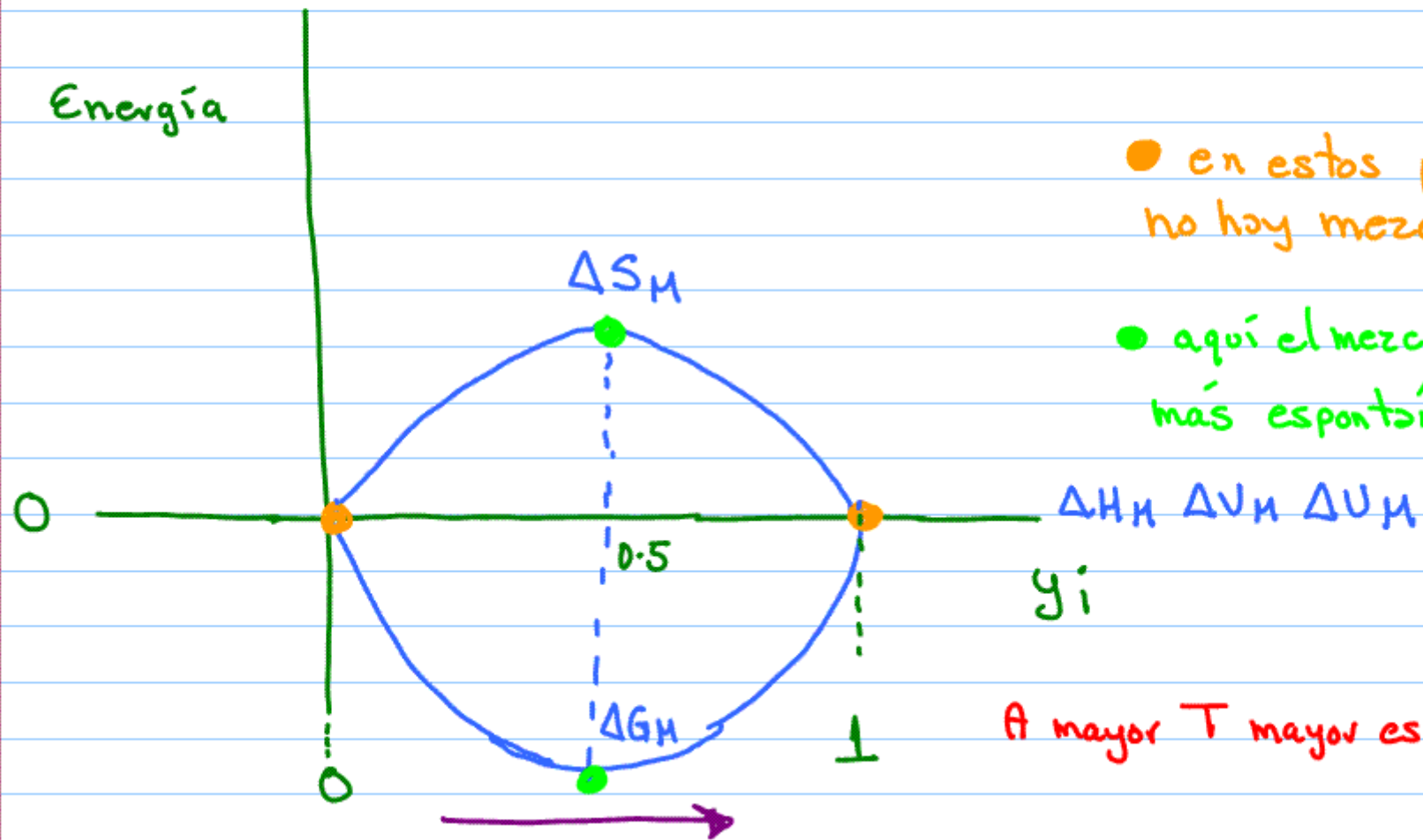
$$y_{O_2} = 0.5 \quad y_{H_2} = 0.5$$

$$\begin{aligned} \Delta G_M &= \left[(1 \text{ mol}) (8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) (298.15 \text{ K}) (0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5) \right] \\ &= \left[(1 \text{ mol}) (8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}) (298.15 \text{ K}) (-0.3465 - 0.3465) \right] \end{aligned}$$

$$\Delta G_M = -1718.18 \text{ J}$$

$$\Delta S_M = \frac{-\Delta G_M}{T} = -\left(\frac{-1718.18 \text{ J}}{298.15 \text{ K}} \right) = 5.76 \text{ J/K}$$

Si se grafica energía vs y_i



● en estos puntos no hay mezclado

● aquí el mezclado es más espontáneo

A mayor T mayor espontaneidad

Por lo tanto las propiedades del mezclado de gases se pueden enunciar así:

$$\bar{C}_{pM} = \sum_{i=1}^n \bar{C}_{pi} y_i$$

$$\bar{C}_{vM} = \sum_{i=1}^n \bar{C}_{vi} y_i \quad \text{o} \quad \bar{C}_{pM} - R$$

$$M_M = \sum_{i=1}^n M_i y_i$$

Tarea

Calcular \bar{C}_{pM} , P_{FM} de la mezcla que conforma el aire;
tomando en cuenta (6-10 gases) (N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O , CO , Ar)

Calcular \bar{C}_{pM} , \bar{C}_{vM} y M_M