

# Clase 28 21 Sep 2015

Título de la nota

21/09/2015

Mezclado de gases ideal ó perfectos

Ley de Dalton (presiones parciales)

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

$P_i$  = Presión Parcial

Ley de Amagat (volúmenes parciales)

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

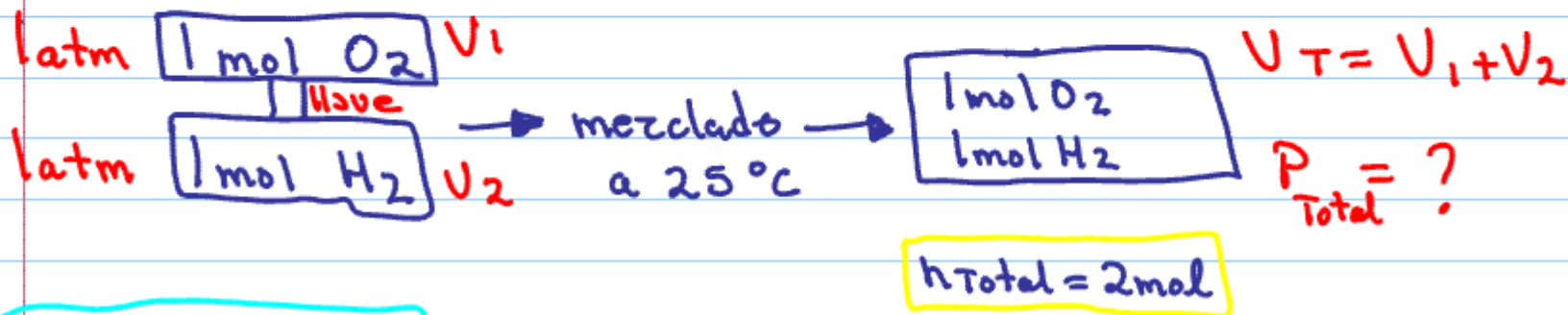
$V_i$  = Volumen Parcial

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



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

## 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

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

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

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

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

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

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

$$P_{O_2} = P_{\text{Total}} y_{O_2} \quad P_{H_2} = P_{\text{Total}} y_{H_2}$$

$$P_{O_2} = (1 \text{ atm}) (0.5) \quad P_{H_2} = (1 \text{ atm}) (0.5)$$

$$= 0.5 \text{ atm}$$

$$= 0.5 \text{ atm}$$

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

Se cumple Ley de Dalton

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

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

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

Fración molar  $\left\{ \begin{array}{l} y_i = \text{para gases (mezclas)} \\ x_i = \text{para s\u00f3lidos, l\u00edquidos (mezclas)} \end{array} \right.$   $\begin{array}{l} \rightarrow \text{Diluciones} \\ \rightarrow \text{Disoluciones} \end{array}$

Retomando el mezclado isot\u00e9rmico. (ideal)

$$\Delta U_{\text{mezclado}} = 0$$

$$\Delta V_{\text{mezclado}} = 0$$

$$\Delta H_{\text{mezclado}} = 0$$

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

(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:  $y_1 = \frac{n_1}{n_{\text{total}}}$        $y_2 = \frac{n_2}{n_{\text{total}}}$



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

$$n_1 = y_1 n_{\text{total}}$$

$$n_2 = y_2 n_{\text{total}}$$

arreglando

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

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

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

✓  
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

$$= n_{\text{total}} R T \sum_{i=1}^n y_i \ln y_i$$

✓

$$\Delta A_H = \Delta U_H - T\Delta S_H$$

$$\Delta A_H = 0 - T\Delta S_H \text{ mismo valor que } \Delta G_H$$

$$\Delta A_H < 0 \text{ mezclado espontáneo}$$

Si el mezclado es isotérmico

$$\Delta U_H = q_H - W_H \quad q_H = W_H$$

$$\frac{q}{T} = \Delta S \quad \therefore q_H = T\Delta S_H \text{ siempre positivo}$$

$W_H$  siempre positivo porque existe expansión ✓

Calcular  $\Delta G_M$  y  $\Delta S_M$  en una mezcla binaria bajo las

Siguientes condiciones:

$T = 25^\circ\text{C}$  isotérmico (Mezcla de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2$ ); obtener una gráfica de energía como  $f(y_i)$   
(1 mol total)

$y_{\text{O}_2}$	$y_{\text{H}_2}$	$\Delta G_M (\text{J})$	$\Delta S_M (\text{J/K})$	
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

$$y_{O_2} = 0.1 \quad y_{H_2} = 0.9$$

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

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

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

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

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

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

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

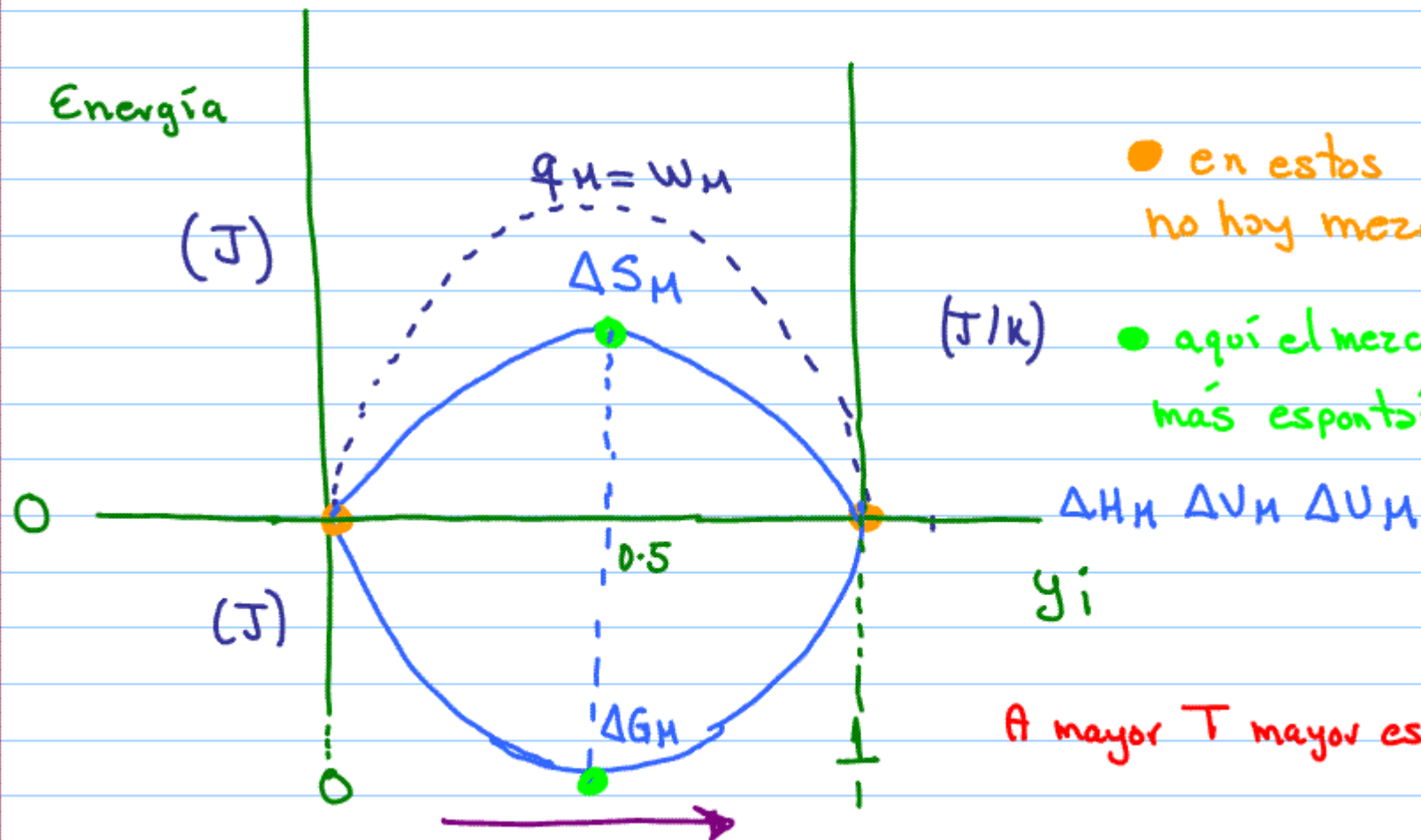
$$y_{O_2} = 0.5 \quad y_{H_2} = 0.5$$

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

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

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

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:

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

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

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

Tarea

Calcular  $\bar{C}_{pM}$ ,  $P_{FM}$  de la mezcla que conforma el aire;

tomando en cuenta solo 6 gases ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  y Ar)

a Temp de  $25^\circ C$  y  $p_{total}$  de 1 atm. Calcular  $p_i$  y  $v_i$

empleando 10 moles totales.

para el día viernes (grupo 1203) ✓