

MEZCLAS GASEOSAS

INTRODUCCION

En la Termodinámica, para poder realizar análisis de primera y segunda ley, es necesario conocer las propiedades termodinámicas de las sustancias de trabajo, como son, por ejemplo, la energía interna, la entalpía y la entropía. Por ello, existen tablas de datos termodinámicos que permiten, conocidas dos propiedades, obtener las demás. Generalmente estas tablas se crean para las sustancias más comunes, como son el agua, los refrigerantes, el oxígeno, el nitrógeno, el aire, etc. Uno de los problemas que puede presentarse es cuando se trabaja con mezclas de gases, ya que las combinaciones de gases y las proporciones en que se pueden combinar son infinitas. Pudiera pensarse en construir tablas de datos para las mezclas, lo cual se ha hecho por ejemplo con el aire, pero esto resultaría impráctico, ya que el volumen de información que habría que manejar sería inmenso.

Debido a esto, las propiedades de una mezcla gaseosa suelen determinarse a través de ciertos modelos, partiendo de las propiedades de sus componentes y de su composición.

El modelo a utilizar dependerá del comportamiento de la mezcla, es decir, si todos los componentes se comportan idealmente en la mezcla, entonces se tiene una mezcla de gases ideales, pero si algún componente está fuera de la región de comportamiento ideal, entonces se tiene una mezcla de gases reales.

COMPOSICION DE UNA MEZCLA

Uno de los factores que es necesario conocer para hallar las propiedades de una mezcla es su composición, la cual puede expresarse en base a la masa de los componentes (composición másica o gravimétrica) o en base a los números de moles de los componentes (composición molar). La masa de la mezcla es igual a la suma de las masas de los componentes y el número de moles de la mezcla es igual a la suma de los números de moles de los componentes.

$$m_m = \sum m_i \quad n_m = \sum n_i \quad (1)$$

Normalmente la composición de una mezcla se indica a través de las fracciones másicas o molares de sus componentes.

La fracción másica de un componente i de una mezcla (g_i) es la relación entre la masa del componente i y la masa de la mezcla. Así:

$$g_i = \frac{m_i}{m_m} \quad (2)$$

La fracción molar de un componente i de una mezcla (y_i) es la relación entre el número de moles del componente i y el número de moles de la mezcla. De esta forma:

$$y_i = \frac{n_i}{n_m} \quad (3)$$

Lógicamente, en una mezcla la sumatoria de las fracciones másicas y la sumatoria de las fracciones molares debe ser igual a la unidad.

$$\sum g_i = \sum y_i = 1 \quad (4)$$

MASA MOLECULAR DE UNA MEZCLA (M_m)

La masa molecular de una mezcla puede obtenerse a partir de las masas moleculares de sus componentes y de su composición de las siguientes formas:

$$M_m = \frac{m_m}{n_m} = \frac{\sum m_i}{n_m} = \frac{\sum n_i M_i}{n_m} = \sum \frac{n_i M_i}{n_m} = \sum y_i M_i \quad (5)$$

$$M_m = \frac{m_m}{n_m} = \frac{m_m}{\sum n_i} = \frac{m_m}{\sum \frac{m_i}{M_i}} = \frac{1}{\sum \frac{m_i}{m_m M_i}} = \frac{1}{\sum \frac{g_i}{M_i}} \quad (6)$$

CONVERSION DE FRACCIONES MASICAS A MOLARES Y VICEVERSA

Es conveniente contar con expresiones que permitan obtener las fracciones másicas a partir de las molares y viceversa, las cuales pueden obtenerse de la siguiente manera:

$$g_i = \frac{m_i}{m_m} = \frac{n_i M_i}{n_m M_m} = \frac{y_i M_i}{M_m} = \frac{y_i M_i}{\sum y_i M_i} \quad (7)$$

$$y_i = \frac{n_i}{n_m} = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\frac{m_m}{M_m}} = \frac{m_i M_m}{m_m M_i} = \frac{g_i M_m}{M_i} = \frac{\frac{g_i}{M_i}}{\sum \frac{g_i}{M_i}} \quad (8)$$

MEZCLAS DE GASES IDEALES

Para estudiar el comportamiento de las mezclas de gases ideales existen dos modelos, el modelo de Dalton de las presiones aditivas y el modelo de Amagat de los volúmenes aditivos.

Modelo de Dalton: El modelo de Dalton establece que la presión de una mezcla es igual a la suma de las presiones de los componentes si estos existieran solos a la temperatura de la mezcla y ocupando el volumen de la mezcla. A la presión de cada componente se le llama presión parcial. Observe la Fig. 1.

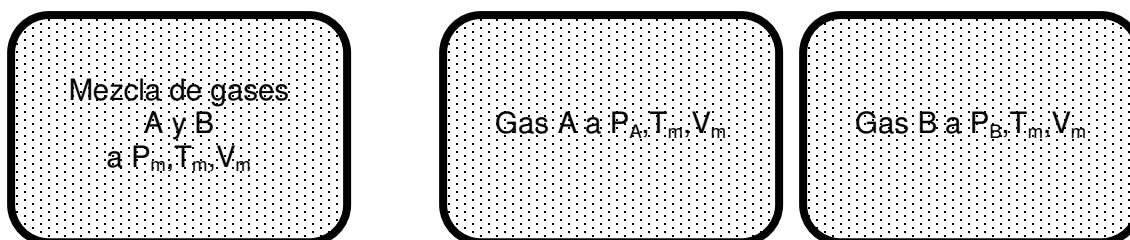


Fig. 1. Modelo de Dalton

Según el modelo de Dalton, la presión de la mezcla mostrada en la Fig. 1 es igual a la suma de las presiones que tendrían los gases A y B si existieran solos ocupando el mismo volumen de la mezcla y con la misma temperatura de la mezcla, es decir:

$$P_m = P_A + P_B$$

Y en general:

$$P_m = \sum P_i(T_m, V_m) \quad (9)$$

Esto puede demostrarse de forma bastante sencilla de la siguiente forma:

$$P_m = \frac{n_m \bar{R} T_m}{V_m} = \frac{(n_A + n_B) \bar{R} T_m}{V_m} = \frac{n_A \bar{R} T_m}{V_m} + \frac{n_B \bar{R} T_m}{V_m} = P_A + P_B = \sum P_i$$

Para cualquier componente entonces es válida la expresión $P_i V_m = n_i \bar{R} T_m$ y para la mezcla $P_m V_m = n_m \bar{R} T_m$, por lo cual, al dividir la primera de estas expresiones por la segunda, se obtiene:

$$\frac{P_i V_m}{P_m V_m} = \frac{n_i \bar{R} T_m}{n_m \bar{R} T_m} \therefore y_i = \frac{P_i}{P_m} \quad (10)$$

Modelo de Amagat: El modelo de Amagat indica que el volumen de una mezcla es igual a la suma de los volúmenes que ocuparían sus componentes si existieran solos a la presión y temperatura de la mezcla. Al volumen de cada componente se le llama volumen parcial. Observe la Fig. 2.

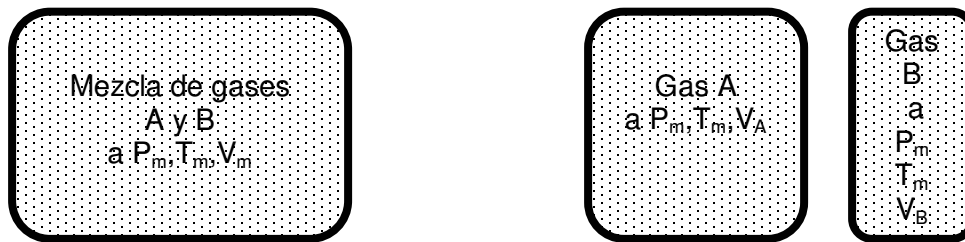


Fig. 2. Modelo de Amagat

De acuerdo al modelo de Amagat, el volumen de la mezcla mostrada en la Fig. 2 es igual a la suma de los volúmenes que ocuparían los gases A y B si existieran solos con la misma presión y temperatura de la mezcla, es decir:

$$V_m = V_A + V_B$$

Y en general:

$$V_m = \sum V_i(P_m, T_m) \quad (11)$$

Esto puede demostrarse de forma bastante sencilla de la siguiente forma:

$$V_m = \frac{n_m \bar{R} T_m}{P_m} = \frac{(n_A + n_B) \bar{R} T_m}{P_m} = \frac{n_A \bar{R} T_m}{P_m} + \frac{n_B \bar{R} T_m}{P_m} = V_A + V_B = \sum V_i$$

Para cualquier componente entonces es válida la expresión $P_m V_i = n_i \bar{R} T_m$ y para la mezcla $P_m V_m = n_m \bar{R} T_m$, por lo cual, al dividir la primera de estas expresiones por la segunda, se obtiene:

$$\frac{P_m V_i}{P_m V_m} = \frac{n_i \bar{R} T_m}{n_m \bar{R} T_m} \therefore y_i = \frac{V_i}{V_m} \quad (12)$$

La Constante Particular de una Mezcla de Gases Ideales (R_m): La constante R de una mezcla puede calcularse partiendo de su composición y de las constantes

particulares de sus componentes. Tomando como referencia lo señalado en la Fig. 1, puede señalarse lo siguiente:

$$R_m = \frac{P_m V_m}{m_m T_m} = \frac{(P_A + P_B) V_m}{m_m T_m} = \frac{P_A V_m}{m_m T_m} + \frac{P_B V_m}{m_m T_m} = \frac{m_A R_A T_m}{m_m T_m} + \frac{m_B R_B T_m}{m_m T_m}$$

$$R_m = g_A R_A + g_B R_B$$

Y en general:

$$R_m = \sum g_i R_i \quad (13)$$

Además, debe recordarse que la constante particular puede siempre calcularse como:

$$R = \frac{\bar{R}}{M} \quad (14)$$

Cambio de Energía Interna (ΔU_m): El cambio de energía interna de una mezcla de gases ideales puede calcularse a partir de los cambios de energía interna de los componentes, de la siguiente forma:

$$\Delta U_m = \sum \Delta U_i = \sum m_i \Delta u_i = \sum n_i \Delta \bar{u}_i \quad (15)$$

Dividiendo esta expresión, ya sea por la masa o el número de moles de mezcla, se obtiene el cambio de energía interna específica de la mezcla:

$$\Delta u_m = \sum \frac{m_i \Delta u_i}{m_m} = \sum g_i \Delta u_i \quad \text{y} \quad \Delta \bar{u}_m = \sum \frac{n_i \Delta \bar{u}_i}{n_m} = \sum y_i \Delta \bar{u}_i \quad (16,17)$$

El cambio de energía interna específica de cada componente (Δu_i o $\Delta \bar{u}_i$) se determina, para calores específicos variables, ubicando las energías internas inicial y final de cada componente en las tablas correspondientes o a través de las expresiones:

$$\Delta u_i = \int C_{v,o,i} dT \quad \text{y} \quad \Delta \bar{u}_i = \int \bar{C}_{v,o,i} dT \quad (18,19)$$

Para calores específicos constantes, las expresiones 18 y 19 se reducen a:

$$\Delta u_i = C_{v,o,i} \Delta T \quad \text{y} \quad \Delta \bar{u}_i = \bar{C}_{v,o,i} \Delta T \quad (20,21)$$

También el cambio de energía interna de una mezcla puede hallarse como:

$$\Delta U_m = U_{m,2} - U_{m,1} = m_m (u_{m,2} - u_{m,1}) = n_m (\bar{u}_{m,2} - \bar{u}_{m,1}) \quad (22)$$

donde cada energía interna específica para la mezcla se determina de forma análoga a lo expresado en las ecuaciones 16 y 17, es decir:

$$u_m = \sum g_i u_i \quad \text{y} \quad \bar{u}_m = \sum y_i \bar{u}_i \quad (23,24)$$

Las energías internas específicas de los componentes se leen en las tablas correspondientes. Para calores específicos constantes, la ecuación 22 se reduce a:

$$\Delta U_m = m_m C_{v,o,m} \Delta T_m = n_m \bar{C}_{v,o,m} \Delta T_m \quad (25)$$

donde los calores específicos de la mezcla se determinan a partir de los calores específicos de los componentes, cuestión que se analizará más adelante.

Cambio de Entalpía (ΔH_m): El cambio de entalpía de una mezcla de gases ideales puede calcularse a partir de los cambios de entalpía de los componentes, de la siguiente forma:

$$\Delta H_m = \sum \Delta H_i = \sum m_i \Delta h_i = \sum n_i \Delta \bar{h}_i \quad (26)$$

Dividiendo esta expresión, ya sea por la masa o el número de moles de mezcla, se obtiene el cambio de entalpía específica de la mezcla:

$$\Delta h_m = \sum \frac{m_i \Delta h_i}{m_m} = \sum g_i \Delta h_i \quad \text{y} \quad \Delta \bar{h}_m = \sum \frac{n_i \Delta \bar{h}_i}{n_m} = \sum y_i \Delta \bar{h}_i \quad (27,28)$$

El cambio de entalpía específica de cada componente (Δh_i o $\Delta \bar{h}_i$) se determina, para calores específicos variables, ubicando las entalpías inicial y final de cada componente en las tablas correspondientes o a través de las expresiones:

$$\Delta h_i = \int C_{p_{o,i}} dT \quad \text{y} \quad \Delta \bar{h}_i = \int \bar{C}_{p_{o,i}} dT \quad (29,30)$$

Para calores específicos constantes, las expresiones 29 y 30 se reducen a:

$$\Delta h_i = C_{p_{o,i}} \Delta T \quad \text{y} \quad \Delta \bar{h}_i = \bar{C}_{p_{o,i}} \Delta T \quad (31,32)$$

También el cambio de entalpía de una mezcla puede hallarse como:

$$\Delta H_m = H_{m,2} - H_{m,1} = m_m (h_{m,2} - h_{m,1}) = n_m (\bar{h}_{m,2} - \bar{h}_{m,1}) \quad (33)$$

donde cada energía interna específica para la mezcla se determina de forma análoga a lo expresado en las ecuaciones 27 y 28, es decir:

$$h_m = \sum g_i h_i \quad \text{y} \quad \bar{h}_m = \sum y_i \bar{h}_i \quad (34,35)$$

Las entalpías específicas de los componentes se leen en las tablas correspondientes. Para calores específicos constantes, la ecuación 31 se reduce a:

$$\Delta H_m = m_m C_{p_{o,m}} \Delta T_m = n_m \bar{C}_{p_{o,m}} \Delta T_m \quad (36)$$

donde los calores específicos de la mezcla se determinan a partir de los calores específicos de los componentes, cuestión que se analizará más adelante.

Calores Específicos ($C_{p_{o,m}}$ y $C_{v_{o,m}}$): Los calores específicos de una mezcla quedan expresados de la siguiente forma, por analogía con lo planteado para otras propiedades intensivas como la energía interna específica (ecuaciones 23 y 24) y la entalpía específica (ecuaciones 34 y 35):

$$C_{v_{o,m}} = \sum g_i C_{v_{o,i}} \quad \text{y} \quad \bar{C}_{v_{o,m}} = \sum y_i \bar{C}_{v_{o,i}} \quad (37,38)$$

$$C_{p_{o,m}} = \sum g_i C_{p_{o,i}} \quad \text{y} \quad \bar{C}_{p_{o,m}} = \sum y_i \bar{C}_{p_{o,i}} \quad (39,40)$$

También puede definirse la relación de calores específicos de una mezcla (K_m), la cual puede ser útil al momento de estudiar procesos isoentrópicos, de la siguiente manera:

$$K_m = \frac{C_{p_{o,m}}}{C_{v_{o,m}}} = \frac{\bar{C}_{p_{o,m}}}{\bar{C}_{v_{o,m}}} \quad (41)$$

Cambio de Entropía (ΔS_m): El cambio de entropía de una mezcla de gases ideales puede calcularse a partir de los cambios de entropía de los componentes, de la siguiente forma:

$$\Delta S_m = \sum \Delta S_i = \sum m_i \Delta s_i = \sum n_i \Delta \bar{s}_i \quad (42)$$

Dividiendo esta expresión, ya sea por la masa o el número de moles de mezcla, se obtiene el cambio de entropía específica de la mezcla:

$$\Delta s_m = \sum \frac{m_i \Delta s_i}{m_m} = \sum g_i \Delta s_i \quad y \quad \Delta \bar{s}_m = \sum \frac{n_i \Delta \bar{s}_i}{n_m} = \sum y_i \Delta \bar{s}_i \quad (43,44)$$

El cambio de entropía específica de cada componente (Δs_i o $\Delta \bar{s}_i$) se determina, para calores específicos variables, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\Delta s_i = \int_{T_1}^{T_2} C_{p_{o,i}} \frac{dT}{T} - R_i \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}} \quad y \quad \Delta \bar{s}_i = \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_{p_{o,i}} \frac{dT}{T} - \bar{R} \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}} \quad (45,46)$$

Para evaluar las expresiones anteriores es necesario conocer la relación entre el calor específico a presión constante de la sustancia y la temperatura.

Sin embargo como es sabido que:

$$\int_{T_1}^{T_2} C_{p_{o,i}} \frac{dT}{T} = s_{i,2}^o - s_{i,1}^o \quad y \quad \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_{p_{o,i}} \frac{dT}{T} = \bar{s}_{i,2}^o - \bar{s}_{i,1}^o$$

Las ecuaciones 45 y 46 pueden escribirse como:

$$\Delta s_i = s_{i,2}^o - s_{i,1}^o - R_i \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}} \quad y \quad \Delta \bar{s}_i = \bar{s}_{i,2}^o - \bar{s}_{i,1}^o - \bar{R} \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}} \quad (47,48)$$

donde $s_{i,2}^o, s_{i,1}^o, \bar{s}_{i,2}^o, \bar{s}_{i,1}^o$ son las entropías estándar del componente leídas en las tablas correspondientes y $P_{i,1}, P_{i,2}$ son las presiones parciales del componente i en la mezcla al inicio y al final del proceso (ecuación 10).

Para calores específicos constantes, las expresiones 45 y 46 se reducen a:

$$\Delta s_i = C_{p_{o,i}} \ln \frac{T_{m,2}}{T_{m,1}} - R_i \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}} \quad y \quad \Delta \bar{s}_i = \bar{C}_{p_{o,i}} \ln \frac{T_{m,2}}{T_{m,1}} - \bar{R} \ln \frac{P_{i,2}}{P_{i,1}} \quad (49,50)$$

También el cambio de entropía de una mezcla puede hallarse como:

$$\Delta S_m = S_{m,2} - S_{m,1} = m_m (s_{m,2} - s_{m,1}) = n_m (\bar{s}_{m,2} - \bar{s}_{m,1}) \quad (51)$$

donde el cambio de entropía específica de la mezcla se evalúa como:

$$s_{m,2} - s_{m,1} = s_{m,2}^o - s_{m,1}^o - R_m \ln \frac{P_{m,2}}{P_{m,1}} \quad (52)$$

$$\bar{s}_{m,2} - \bar{s}_{m,1} = \bar{s}_{m,2}^o - \bar{s}_{m,1}^o - \bar{R} \ln \frac{P_{m,2}}{P_{m,1}} \quad (53)$$

para calores específicos variables, donde la entropía estándar de la mezcla se calcula, por analogía con las otras propiedades, de la siguiente forma:

$$s_m^o = \sum g_i s_i^o \quad y \quad \bar{s}^o = \sum y_i \bar{s}_i^o \quad (54,55)$$

Para calores específicos constantes, las ecuaciones 52 y 53 quedan reducidas a lo siguiente:

$$s_{m,2} - s_{m,1} = C_{p_{o,m}} \ln \frac{T_{m,2}}{T_{m,1}} - R_m \ln \frac{P_{m,2}}{P_{m,1}} \quad (56)$$

$$\bar{s}_{m,2} - \bar{s}_{m,1} = \bar{C}_{p_{o,m}} \ln \frac{T_{m,2}}{T_{m,1}} - \bar{R} \ln \frac{P_{m,2}}{P_{m,1}} \quad (57)$$

donde el calor específico de la mezcla se obtiene de acuerdo a las ecuaciones 39 y 40.

Evaluación puntual de las propiedades: Aunque para la aplicación de la primera y la segunda ley es suficiente con conocer el cambio que experimentan las propiedades durante el proceso (ΔU , ΔH y ΔS), en algunas ocasiones es conveniente, para simplificar la solución, conocer las propiedades en estados particulares. Para ello es necesario fijar un estado de referencia en el cual se asigna valor cero a las propiedades y el cual se selecciona de acuerdo a nuestra conveniencia.

La energía interna: Para determinar la energía interna de una sustancia en un estado particular existen muchas tablas ya elaboradas, considerando la variación de los calores específicos; sin embargo, esto puede hacerse de la siguiente forma:

$$\Delta u = u - u_{\text{ref}} = \int_{T_{\text{ref}}}^T C_{v_o} dT \quad (58)$$

donde $u_{\text{ref}}=0$ para el valor de T_{ref} que halla sido seleccionado, por lo cual la ecuación anterior queda expresada como:

$$u = \int_{T_{\text{ref}}}^T C_{v_o} dT \quad (59)$$

donde es necesario conocer la ecuación que indica cómo varía el calor específico a volumen constante con la temperatura.

Si se desprecia la variación de los calores específicos con la temperatura, entonces esta expresión puede escribirse como:

$$u = C_{v_o} (T - T_{\text{ref}}) \quad (60)$$

Las dos ecuaciones anteriores en base molar son:

$$\bar{u} = \int_{T_{\text{ref}}}^T \bar{C}_{v_o} dT \quad \text{y} \quad \bar{u} = \bar{C}_{v_o} (T - T_{\text{ref}}) \quad (61,62)$$

Para la mezcla entonces, para calores específicos variables, resulta:

$$u_m = \sum g_i u_i = \sum g_i \int_{T_{\text{ref}}}^T C_{v_{o,i}} dT \quad \text{y} \quad \bar{u}_m = \sum y_i \bar{u}_i = \sum y_i \int_{T_{\text{ref}}}^T \bar{C}_{v_{o,i}} dT \quad (63,64)$$

Y para calores específicos constantes:

$$u_m = \sum g_i u_i = \sum g_i C_{v_{o,i}} (T - T_{\text{ref}}) = (T - T_{\text{ref}}) \sum g_i C_{v_{o,i}} = C_{v_{o,m}} (T - T_{\text{ref}}) \quad (65)$$

$$\bar{u}_m = \sum y_i \bar{u}_i = \sum y_i \bar{C}_{v_{o,i}} (T - T_{\text{ref}}) = (T - T_{\text{ref}}) \sum y_i \bar{C}_{v_{o,i}} = \bar{C}_{v_{o,m}} (T - T_{\text{ref}}) \quad (66)$$

La entalpía: El análisis para hallar la entalpía de una mezcla en un estado particular es similar al realizado para la energía interna y se muestra a continuación:

$$\Delta h = h - h_{\text{ref}} = \int_{T_{\text{ref}}}^T C_{p_o} dT \quad (67)$$

donde $h_{ref}=0$ para el valor de T_{ref} que halla sido seleccionado, por lo cual la ecuación anterior queda expresada como:

$$h = \int_{T_{ref}}^T C_{p_o} dT \quad (68)$$

donde es necesario conocer la ecuación que indica cómo varía el calor específico a presión constante con la temperatura.

Si se desprecia la variación de los calores específicos con la temperatura, entonces esta expresión puede escribirse como:

$$h = C_{p_o}(T - T_{ref}) \quad (69)$$

Las dos ecuaciones anteriores en base molar son:

$$\bar{h} = \int_{T_{ref}}^T \bar{C}_{p_o} dT \quad y \quad \bar{h} = \bar{C}_{p_o}(T - T_{ref}) \quad (70,71)$$

Para la mezcla entonces, para calores específicos variables, resulta:

$$h_m = \sum g_i h_i = \sum g_i \int_{T_{ref}}^T C_{p_{o,i}} dT \quad y \quad \bar{h}_m = \sum y_i \bar{h}_i = \sum y_i \int_{T_{ref}}^T \bar{C}_{p_{o,i}} dT \quad (72,73)$$

Y para calores específicos constantes:

$$h_m = \sum g_i h_i = \sum g_i C_{p_{o,i}}(T - T_{ref}) = (T - T_{ref}) \sum g_i C_{p_{o,i}} = C_{p_{o,m}}(T - T_{ref}) \quad (74)$$

$$\bar{h}_m = \sum y_i \bar{h}_i = \sum y_i \bar{C}_{p_{o,i}}(T - T_{ref}) = (T - T_{ref}) \sum y_i \bar{C}_{p_{o,i}} = \bar{C}_{p_{o,m}}(T - T_{ref}) \quad (75)$$

La entropía: Partiendo de la ecuación 46, puede escribirse lo siguiente:

$$\Delta \bar{s} = \bar{s} - \bar{s}_{ref} = \int_{T_{ref}}^T \bar{C}_{p_o} \frac{dT}{T} - \bar{R} \ln \frac{P}{P_{ref}} \quad (76)$$

donde $s_{ref}=0$ para los valores de T_{ref} y P_{ref} que hallan sido seleccionados, por lo cual la ecuación anterior queda expresada como:

$$\bar{s} = \int_{T_{ref}}^T \bar{C}_{p_o} \frac{dT}{T} - \bar{R} \ln \frac{P}{P_{ref}} = \bar{s}^0 - \bar{s}_{i,ref}^0 - \bar{R} \ln \frac{P}{P_{ref}} \quad (77)$$

Para calores específicos constantes, la entropía específica de una sustancia en un estado particular puede hallarse como:

$$\bar{s} = \bar{C}_{p_o} \ln \frac{T}{T_{ref}} - \bar{R} \ln \frac{P}{P_{ref}} \quad (78)$$

Para la mezcla, con calores específicos variables, se tiene:

$$\begin{aligned} \bar{s}_m &= \sum y_i \bar{s}_i = \sum y_i (\bar{s}_i^0 - \bar{s}_{i,ref}^0 - \bar{R} \ln \frac{P_i}{P_{ref}}) = \sum y_i (\bar{s}_i^0 - \bar{s}_{i,ref}^0) - \bar{R} \sum y_i \ln \frac{y_i P_m}{P_{ref}} \\ \bar{s}_m &= \sum y_i (\bar{s}_i^0 - \bar{s}_{i,ref}^0) - \bar{R} \ln \frac{P_m}{P_{ref}} \sum y_i - \bar{R} \sum y_i \ln y_i \\ \bar{s}_m &= \sum y_i (\bar{s}_i^0 - \bar{s}_{i,ref}^0) - \bar{R} \ln \frac{P_m}{P_{ref}} - \bar{R} \sum y_i \ln y_i \end{aligned} \quad (79)$$

Y para calores específicos constantes:

$$\begin{aligned}
\bar{s}_m &= \sum y_i \bar{s}_i = \sum y_i \left(\bar{C}_{p_{o,i}} \ln \frac{T_m}{T_{ref}} - \bar{R} \ln \frac{P_i}{P_{ref}} \right) = \ln \frac{T_m}{T_{ref}} \sum y_i \bar{C}_{p_{o,i}} - \bar{R} \sum y_i \ln \frac{y_i P_m}{P_{ref}} \\
\bar{s}_m &= \bar{C}_{p_{o,m}} \ln \frac{T_m}{T_{ref}} - \bar{R} \sum y_i \ln \frac{P_m}{P_{ref}} - \bar{R} \sum y_i \ln y_i \\
\bar{s}_m &= \bar{C}_{p_{o,m}} \ln \frac{T_m}{T_{ref}} - \bar{R} \ln \frac{P_m}{P_{ref}} \sum y_i - \bar{R} \sum y_i \ln y_i \\
\bar{s}_m &= \bar{C}_{p_{o,m}} \ln \frac{T_m}{T_{ref}} - \bar{R} \ln \frac{P_m}{P_{ref}} - \bar{R} \sum y_i \ln y_i \quad (80)
\end{aligned}$$

MEZCLAS DE GASES REALES

Cuando los componentes de una mezcla no se comportan idealmente, el análisis se hace más complejo, ya que hay que considerar la desviación del comportamiento de gas ideal que experimentan las propiedades de la mezcla. El estudio de estas mezclas va a ser enfocado a través de dos modelos:

- Los modelos de Dalton y de Amagat.
- La Regla de Kay.

Los Modelos de Dalton y Amagat: Estos modelos pueden ser utilizados también algunas veces para mezclas de gases reales, con resultados aceptables. Para ello, se usa la ecuación de estado para gases reales en función del factor de compresibilidad, la cual queda expresada para la mezcla de la siguiente manera:

$$P_m V_m = Z_m n_m \bar{R} T_m \quad (81)$$

De acuerdo a los modelos de Dalton y de Amagat, para cada componente de la mezcla puede escribirse lo siguiente:

$$P_i V_m = Z_i n_i \bar{R} T_m \text{ (Dalton)} \quad \text{y} \quad P_m V_i = Z_i n_i \bar{R} T_m \text{ (Amagat)} \quad (82,83)$$

Si se sustituyen las ecuaciones 81 y 82 en lo establecido por Dalton (es equivalente sustituir las ecuaciones 81 y 83 en lo señalado por el modelo de Amagat), se concluye que:

$$P_m = \sum P_i \quad \therefore \quad \frac{Z_m n_m \bar{R} T_m}{V_m} = \sum \frac{Z_i n_i \bar{R} T_m}{V_m} \quad \therefore \quad Z_m = \sum \frac{n_i Z_i}{n_m} \quad \therefore \quad Z_m = \sum y_i Z_i \quad (84)$$

Esto indica que el factor de compresibilidad de la mezcla puede hallarse a través de los factores de compresibilidad de los componentes (Z_i), donde estos últimos se determinan ya sea a T_m y V_m (Dalton) o a T_m y P_m (Amagat).

Cuando se usan estos modelos para mezclas de gases reales, la fuente principal de error está en considerar los componentes como si estuvieran separados de los demás, ya que no se toman en cuenta las fuerzas que se ejercen entre las moléculas de los distintos gases. Esto provoca que ellos arrojen resultados impredecibles: pueden ser precisos o imprecisos.

Aunque pudiera pensarse que ambos modelos aportan los mismos resultados, no es así. El modelo de Amagat, al trabajar con la presión de la mezcla (P_m), reduce un poco el error comentado anteriormente y, por lo tanto, es más preciso que el modelo de Dalton, el cual no es muy recomendable.

La Regla de Kay: Este método fue planteado por W.B. Kay en 1936 y consiste en tratar la mezcla de gases reales como una sustancia pseudopura, es decir, una sustancia que aunque no es pura, puede tratarse como tal con ciertas condiciones. De esta forma, para cada mezcla pueden definirse unas propiedades críticas (llamadas propiedades pseudocríticas) a partir de las propiedades críticas de los componentes, de la siguiente forma:

$$P_{c,m} = \sum y_i P_{c,i} \quad y \quad T_{c,m} = \sum y_i T_{c,i} \quad (85,86)$$

donde $P_{c,m}$ y $T_{c,m}$ son conocidas como la presión y la temperatura pseudocríticas de la mezcla.

Luego, el factor de compresibilidad de la mezcla (Z_m) puede hallarse del diagrama generalizado de compresibilidad a partir de las propiedades reducidas de la mezcla.

Este método arroja resultados cuyo error máximo oscila alrededor del 10% para un rango bastante amplio de presiones y temperaturas, lo cual es aceptable para la mayoría de los propósitos de ingeniería.

Propiedades de las Mezclas de Gases Reales: Para calcular las propiedades de una mezcla de gases reales basta realizar las correcciones correspondientes a los valores calculados para las mezclas de gases ideales. Para simplificar las expresiones, se denotará con un asterisco como superíndice los valores de las propiedades calculados considerando una mezcla de gases ideales.

Cambio de entalpía de una mezcla de gases reales.

$$\Delta h_m = \Delta h_m^* + \frac{T_{c,m}(DH_{m,1} - DH_{m,2})}{M_m} \quad o \quad \Delta \bar{h}_m = \Delta \bar{h}_m^* + T_{c,m}(DH_{m,1} - DH_{m,2}) \quad (87,88)$$

donde DH_m es la desviación de entalpía de la mezcla, es decir:

$$DH_m = \frac{\bar{h}_m^* - \bar{h}_m}{T_{c,m}} \quad (89)$$

y se obtiene de la carta generalizada de corrección de entalpía a través de las propiedades reducidas de la mezcla en cada estado.

Cambio de energía interna de una mezcla de gases reales: Este puede hallarse a partir del cambio de entalpía. Como se sabe:

$$h = u + Pv \quad \therefore \quad u = h - Pv = h - ZRT \quad (90)$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} \Delta u_m &= u_{m,2} - u_{m,1} = h_{m,2} - P_{m,2}v_{m,2} - (h_{m,1} - P_{m,1}v_{m,1}) \\ \Delta u_m &= \Delta h_m - P_{m,2}v_{m,2} + P_{m,1}v_{m,1} = \Delta h_m - R_m(Z_{m,2}T_{m,2} - Z_{m,1}T_{m,1}) \end{aligned} \quad (91)$$

Y en base molar:

$$\Delta \bar{u}_m = \Delta \bar{h}_m - P_{m,2}\bar{v}_{m,2} + P_{m,1}\bar{v}_{m,1} = \Delta \bar{h}_m - \bar{R}(Z_{m,2}T_{m,2} - Z_{m,1}T_{m,1}) \quad (92)$$

Cambio de entropía de una mezcla de gases reales:

$$\Delta s_m = \Delta s_m^* + \frac{(DS_{m,1} - DS_{m,2})}{M_m} \quad y \quad \Delta \bar{s}_m = \Delta \bar{s}_m^* + (DS_{m,1} - DS_{m,2}) \quad (93,94)$$

donde DS_m es la desviación de entropía de la mezcla, es decir:

$$DS_m = \bar{s}_m^* - \bar{s}_m \quad (95)$$

y se obtiene de la carta generalizada de corrección de entropía a través de las propiedades reducidas de la mezcla en cada estado.

Entalpía de un gas real en un estado particular:

$$h_m = h_m^* - \frac{T_{c,m} DH_m}{M_m} \quad y \quad \bar{h}_m = \bar{h}_m^* - T_{c,m} DH_m \quad (96,97)$$

Energía interna de un gas real en un estado particular:

$$u_m = h_m - P_m v_m = h_m - Z_m R_m T_m \quad y \quad \bar{u}_m = \bar{h}_m - P_m \bar{v}_m = \bar{h}_m - Z_m \bar{R} T_m \quad (98,99)$$

Entropía de un gas real en un estado particular:

$$s_m = s_m^* - \frac{DS_m}{M_m} \quad y \quad \bar{s}_m = \bar{s}_m^* - DS_m \quad (100,101)$$