

**UNIVERSIDAD NACIONAL EXPERIMENTAL  
"FRANCISCO DE MIRANDA"  
COMPLEJO ACADÉMICO "EL SABINO"  
PROGRAMA DE INGENIERÍA MECÁNICA  
AREA DE TECNOLOGÍA  
UNIDAD CURRICULAR: TERMODINÁMICA APLICADA**



**REALIZADO POR:**

**INGENIERO. JOSMERY SÁNCHEZ**

## INTRODUCCIÓN

Las leyes fundamentales de la termodinámica introducidas hasta ahora poseen validez general. Sin embargo, en la aplicación de estas leyes a sistemas cerrados y abiertos se han estudiado principalmente en sistemas con única especie química.

Las expresiones analíticas, las tablas y gráficas que se han presentado relacionan propiedades intensivas intrínsecas tales como  $P$ ,  $v$ ,  $T$ ,  $u$ ,  $h$ ,  $s$ ,  $C_v$ ,  $C_p$  para sistemas de un solo componente. Como en muchas aplicaciones propias de la ingeniería intervienen sistemas multicomponentes, es esencial conocer los métodos para evaluar las propiedades de tales sistemas.

### 1. PROPIEDADES DE MEZCLAS GASEOSAS

#### 1.1 FRACCIÓN MOLAR Y FRACCIÓN MÁSCICA

Se considera una mezcla gaseosa a presión  $P$ , temperatura  $T$ , y volumen  $V$  que contiene  $c$  componentes diferentes. Designaremos el peso molecular, la masa y el número de moles del componente  $i$  en la mezcla como  $M_i$ ,  $m_i$  y  $N_i$ , respectivamente.

La masa total de la mezcla es la suma de las masas de los componentes individuales:

$$m = m_1 + m_2 + \dots + m_i + \dots + m_c = \sum_{i=1}^c m_i$$

Análogamente, el número de moles de la mezcla es la suma del número de moles de los componentes individuales:

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_i + \dots + N_c = \sum_{i=1}^c N_i$$

Usaremos la siguiente notación: una magnitud con subíndice se refiere al componente específico; sin subíndice, se refiere a la mezcla total. **La fracción molar** del componente  $i$  se define como

$$x_i = \frac{N_i}{N} = \frac{N_i}{\sum N_i}$$

Y la **fracción másica**,  $w_i$  como

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{\sum m_i}$$

El peso molecular de la mezcla como la media ponderada de todos los componentes, se define:

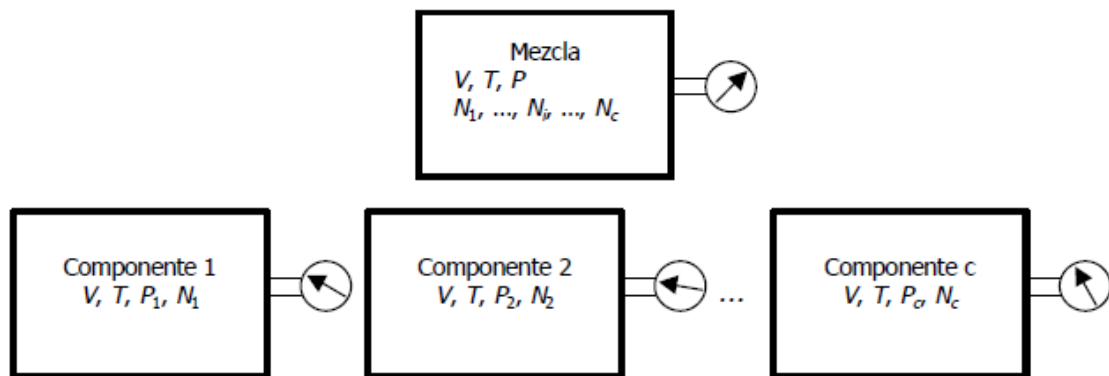
$$M = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum x_i M_i \quad [\text{kg/kmol}]$$

## 1.2 ECUACIÓN DE ESTADO DE MEZCLAS DE GASES IDEALES

Las propiedades de las mezclas se describen como una combinación (media ponderada) de las propiedades de los componentes. Hay dos modos de estudiar mezclas de gases: uno se debe a Dalton y el otro a Amagat.

### 1.2.1 Presión parcial: regla de Dalton

Se considera una mezcla de  $c$  componentes que ocupa un volumen  $V$  a presión  $P$  y temperatura  $T$ . El modelo de Dalton describe las propiedades de la mezcla en función de las propiedades de los componentes individuales, cada uno a la temperatura y volumen de la mezcla.



**Modelo de Dalton: presiones parciales.** Es la presión que ejercería cada componente si estuviera él puro a la temperatura de la mezcla, ocupando el volumen de la mezcla.

**Presión parcial** es la contribución de cada componente a la presión total de una mezcla. En mezclas de gases ideales (sin interacción entre los componentes), se mide como la presión que ejercería cada componente de una mezcla por separado, si estuviera a la temperatura de la mezcla, ocupando el volumen de la mezcla. La regla de Dalton establece que la suma de las presiones parciales de los componentes es igual a la presión total de la mezcla:

$$P = p_1 + p_2 + \dots + p_i + \dots + p_c = \sum_{i=1}^c p_i$$

La regla de Dalton no es una propiamente una ley termodinámica, pues no se aplica universalmente a todas las mezclas. Sin embargo, es exacta cuando se aplica a mezclas de gases ideales donde la mezcla es a su vez un gas ideal. Su demostración es como sigue: Aplicando la ecuación de estado térmica del GI a cada componente, la presión parcial del componente  $i$  será:

$$p_i = \frac{N_i RT}{V}$$

La presión total de la mezcla será

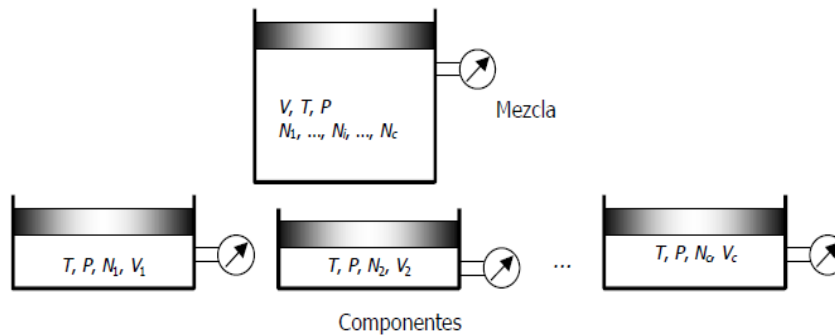
$$P = \frac{NRT}{V}$$

Dividiendo las ecuaciones

$$\frac{P_i}{P} = \frac{N_i}{N} = x_i \quad \therefore \quad p_i = x_i P \qquad \sum p_i = \left(\sum x_i\right)P = P$$

Que demuestra la regla de Dalton, válida para mezclas ideales de gases ideales. La regla de Dalton se cumple relativamente bien con mezclas de gases reales a bajas presiones. Sin embargo, da grandes errores si se aplica a mezclas gaseosas a presiones elevadas o a disoluciones líquidas.

### 1.2.2 Volumen parcial: regla de Amagat



**Modelo de Amagat: volúmenes parciales. Es el volumen que ocuparía cada componente si estuviera él puro a la temperatura y presión de la mezcla.**

Un concepto paralelo a la presión parcial es el volumen parcial  $v_i$ : volumen que ocuparía un componente de una mezcla, si estuviera él sólo a la presión y temperatura de la mezcla, Figura anterior. En mezclas de gases ideales, la suma de volúmenes parciales es el volumen total (regla de Amagat):

$$V = \sum_{i=1}^c v_i$$

Lo mismo que la regla de Dalton, la de Amagat no es una ley termodinámica, pues no se cumple universalmente en todos los sistemas. Sin embargo, se cumple exactamente en mezclas de gases ideales cuando la mezcla es también un gas ideal. La demostración es análoga a la de Dalton:

$$\sum v_i = \sum \frac{N_i RT}{P} = \frac{(\sum N_i) RT}{P} = \frac{NRT}{P} = V$$

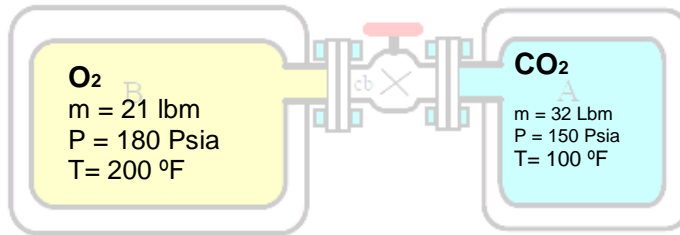
También se cumple que

$$\frac{v_i}{V} = \frac{N_i}{N} = x_i$$

Por tanto, para gases ideales, las reglas de Dalton y Amagat son completamente equivalentes. Para mezclas de gases reales a altas presiones no se cumple la equivalencia. Sin embargo, se ha comprobado que en esas condiciones la regla de Amagat da mejores resultados que la de Dalton.

**EJERCICIO RESUELTO:**

1.- Un recipiente que contiene **21 Lbm de oxígeno** a una presión de **180 psia** y a una temperatura de **200 °F**, se encuentra conectado a un segundo recipiente que contiene **32 Lbm de Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)** a una presión de **150 psia** y una temperatura de **100°F**. La válvula se abre produciéndose la mezcla adiabática de los gases. **Determine:** a. La presión y temperatura final. b. El análisis molar final.



- a) Pf y Tf = ?
- b) NO<sub>2</sub> = ? Y NCO<sub>2</sub> = ?

Para realizar el análisis de una mezcla es necesario considerar si el proceso se cumple de forma adiabática o no, ya que es indispensable analizarla en función de la primera ley de la termodinámica, expresando entropía o energía interna presente en la mezcla, en este caso se resolverá en función de la energía interna. Esto se define aplicando las derivadas de las funciones energéticas; en particular, para el calor específico de las mezclas.

$$Cp = \frac{\partial h}{\partial T} \quad \partial h = Cp * \partial T$$

$$Cv = \frac{\partial u}{\partial T} \quad \partial u = Cv * \partial T$$

En todo caso como se desea obtener es la temperatura y presión final, se plantea:

$$Q_{sum} = Q_{O_2} + Q_{CO_2}$$

$$Q_{sum} = Cv_{O_2} * (Tf - Ti) * m_{O_2} + Cv_{CO_2} * (Tf - Ti) * m_{CO_2}$$

Debido a que el proceso es adiabático:

$$Cv_{O_2} * (Tf - Ti) * m_{O_2} + Cv_{CO_2} * (Tf - Ti) * m_{CO_2} = 0$$

Se ubican las Capacidades específicas en la tabla 4. Anexa a su respectiva temperatura inicial, y sustituyendo:

$$0.161 \text{ Btu/lbm R} * (Tf - 200) \text{ R} * 21 \text{ lbm} + 0.160 \text{ Btu/lbm R} * (Tf - 100) \text{ R} * 32 \text{ lbm} = 0$$

Considerando **Q = 0**, Despejando **Tf**, se consigue la temperatura final:

$$Tf = 139.77 \text{ R}$$

Ahora se busca la Presión final de la mezcla:

$$Pf = \frac{N * Ru * T}{V} \text{ (Ec. 1)}$$

Donde: Ru: es la constante universal de los gases, N es el número de moles totales de la mezcla, T es la temperatura final de la mezcla, V total de la mezcla.

**Para conocer el número de moles totales de la mezcla, se deben conocer el numero de moles en cada contenedor, se aplica**

$$N_{O_2} = \frac{P_{O_2} * V_{O_2}}{R_u * T_{O_2}} = \text{(Ec.2)}$$

Dado que se desconoce el Volumen del contenedor, se determina

Partiendo de:  $P_{O_2} * V_{O_2} = m * R_p * T_{O_2}$  despejando  $V_{O_2} = \frac{m * R_p * T_{O_2}}{P_{O_2}}$

$$V_{O_2} = \frac{21 \text{ lbm} * 0.3353 \text{ Psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbm} \cdot R * 660 \text{ R}}{180 \text{ psia}} = 25.81 \text{ ft}^3$$

Sustituyendo en **(Ec.2)**

$$N_{O_2} = \frac{180 \text{ Psia} * 25.81 \text{ ft}^3}{10.73 \text{ Psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbmol} \cdot R * 660 \text{ R}} = 0.6560 \text{ lbmol}$$

De forma análoga, se conoce el número de moles del CO<sub>2</sub>, entonces:

$$V_{CO_2} = \frac{32 \text{ lbm} * 0.2438 \text{ Psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbm} \cdot R * 560 \text{ R}}{150 \text{ psia}} = 29.12 \text{ ft}^3$$

$$N_{CO_2} = \frac{150 \text{ Psia} * 29.12 \text{ ft}^3}{10.73 \text{ Psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbmol} \cdot R * 560 \text{ R}} = 0.7270 \text{ lbmol}$$

El numero de moles totales es  $N_m = N_{O_2} + N_{CO_2} = 0.6562 \text{ lbmol} + 0.7270 \text{ lbmol} = 1.3832 \text{ lbmol}$

El volumen total sera  $V_m = V_{O_2} + V_{CO_2} = 25.81 \text{ ft}^3 + 29.12 \text{ ft}^3 = 54.93 \text{ ft}^3$

Sustituyendo en **(Ec.1)**

**Se conoce la Presión final de la mezcla.**

$$P_f = \frac{1.38320 \text{ lbmol} * 10.73 \text{ Psia} \cdot \text{ft}^3/\text{lbmol} \cdot R * 139.77 \text{ R}}{54.93 \text{ ft}^3} = 37.76 \text{ Psia}$$

## EJERCICIOS PROPUESTOS

1. Considere una mezcla de gas que se compone de 10 Kg de Oxígeno, 8 Kg de Nitrógeno, y 12 Kg de Metano  $\text{CH}_4$ , Determine:

- Fracción de masa de cada componente.
- Fracción molar de cada componente.
- Masa molar y constante molar de la mezcla.

2. Se tienen dos depósitos interconectados por medio de una tubería y una válvula. Uno de los depósitos con un volumen de  $0,792 \text{ m}^3$ , contiene 2,8 Kg de  $\text{CO}_2$  a  $29^\circ\text{C}$ . El otro tiene un volumen de  $0,433 \text{ m}^3$  y contienen 1,4 Kg de  $\text{O}_2$  a  $130^\circ\text{C}$ . Se abre la válvula y se mezclan los gases, debido al calor transferido desde una fuente térmica, la temperatura final de la mezcla es igual  $185^\circ\text{C}$ . Determine:

- El calor transferido en KJ.
- La presión final en bar.

3. Un recipiente que contiene 11 Lbm de oxígeno a una presión de 70 psia y a una temperatura de  $210^\circ\text{F}$ , se encuentra conectado a una válvula a un segundo recipiente que contiene 22 Lbm de Monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) a una presión de 40 psia y una temperatura de  $120^\circ\text{F}$ . La válvula se abre produciéndose la mezcla adiabática de los gases. Determine:

- Calcule la presión y temperatura final.
- Determine el análisis molar final.
- halle la presión parcial de cada gas

4. El análisis Gravimétrico de la mezcla de gases ideales es el siguiente: 56 % de Nitrógeno  $\text{N}_2$ , 28% de Monóxido de carbono  $\text{CO}$ , y 16% de oxígeno  $\text{O}_2$ . Determine: a) Análisis Volumétrico.

- La masa molar aparente de la mezcla.
- El volumen en  $\text{m}^3$ , de 0,20 Kg de mezcla a  $67^\circ\text{C}$  y 140 kpa.

5. **Otros:** ¿La suma de las fracciones de molares de una mezcla de gases ideales es igual a 1? La composición del aire húmedo está dada sobre la base molar como 78% de  $\text{N}_2$ , 20% de  $\text{O}_2$  y 2% de vapor de agua. Determine las fracciones de masa de los constituyentes del aire. Una mezcla gaseosa se compone de 8 Lmol de  $\text{H}_2$  y 5 Lmol de  $\text{N}_2$ . Determine la masa de cada gas y la constante molar aparente de la mezcla Un tanque rígido de  $0.6 \text{ m}^3$  contiene 0.8 Kg de  $\text{N}_2$  y 0.4 Kg de  $\text{O}_2$  a  $300^\circ\text{K}$ . Determine la presión parcial de cada gas y la presión total de la mezcla. Una mezcla de gases se compone de 8 Kg de  $\text{O}_2$ , 11 Kg de  $\text{N}_2$  y 15 Kg de  $\text{CO}_2$ . Determine: a) Fracción de masa de cada componente. b) Fracción molar de cada componente. c) Masa molar promedio. d) Constante de gas de la mezcla

TABLA.1. MASA MOLAR,CONSTANTE DE GAS Y PROPIEDADES DEL PUNTO CRÍTICO

SUSTANCIA	FÓRMULA	MASA MOLAR (M) kg/kmol o lbm/lbmol	CONSTANTE DE GAS, Rp		
			SISTEMA INTERNACIONAL	SISTEMA INGLÉS	
				kJ/kg K	Btu/lbm R
Agua	H <sub>2</sub> O	18,015	0,4615	0,1102	0,5956
Aire	-----	28,97	0,287	0,06855	0,3704
Alcohol etílico	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07	0,1805	0,04311	0,2329
Alcohol metílico	CH <sub>3</sub> OH	32,042	0,2595	0,06198	0,3349
Amoniaco	NH <sub>3</sub>	17,03	0,4882	0,1166	0,6301
Argón	Ar	39,948	0,2081	0,04971	0,2686
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,115	0,1064	0,02542	0,1374
Bromo	Br <sub>2</sub>	159,808	0,052	0,0143	0,06714
Cloro	Cl <sub>2</sub>	70,906	0,1173	0,02801	0,1517
Cloroformo	CHCl <sub>3</sub>	119,38	0,06964	0,01664	0,08988
Cloruro metílico	CH <sub>3</sub> Cl	50,488	0,1647	0,03934	0,2125
Diclorodifluormetano R-12	CCL <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	120,91	0,06876	0,01643	0,08874
Diclorofluormetano R-21	CHCl <sub>2</sub> F	102,92	0,08078	0,0193	0,1043
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	44,01	0,1889	0,04513	0,2438
Dióxido de sulfuro	SO <sub>2</sub>	64,063	0,1298	0,03100	1,1675
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30,07	0,2765	0,06616	0,3574
Etileno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28,054	0,2964	0,07079	0,3825
Helio	He	4,003	2,0769	0,4961	2,6809
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	2,016	4,124	0,9851	5,3224
Kriptón	Kr	83,8	0,09921	0,0237	0,128
Metano	CH <sub>4</sub>	16,043	0,5182	0,1238	0,6688
Monóxido de Carbono	CO	28,011	0,2968	0,0709	0,3831
n-Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58,124	0,143	0,03417	0,1846
Neón	Ne	20,183	0,4119	0,0984	0,5316
n-hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86,179	0,09647	0,02305	0,1245
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	28,013	0,2968	0,07090	0,3830
Oxido Nitroso	N <sub>2</sub> O	44,013	0,1889	0,04512	0,2438
Oxígeno	O <sub>2</sub>	31,999	0,2598	0,06206	0,3353
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,097	0,1885	0,04504	0,2433
Propileno	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42,081	0,1976	0,04719	0,255
Tetracloruro de carbono	CCL <sub>4</sub>	153,83	0,05405	0,01291	0,06976
Tetrafluoretano (R-134a)	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F	102,03	0,08149	0,01946	0,1052
Triclorofluorometano (R-11)	CCL <sub>3</sub> F	137,37	0,06052	0,01446	0,07811
Xenón	XE	131,30	0,06332	0,01513	0,08172
RP = RU/M	Donde Ru para el Sistema Internacional es 8,314 KJ/kmol K y en el Sistema Inglés es 1,986 Btu/lbmol R y 10.73 Psia ft <sup>3</sup> / lbmol R y M es la Masa Molar				

Fuente: K.A. Kobe y R. E. Lynn, Jr., Chemical Review 52 (1953), pp. 117-236, ASHRAE, Handbook of Fundamentals (Atlanta, GA: American Society of Heating, Refrigerating, and Air- Conditioning, Inc., 1993, pp. 16,4 y 36,1



**TABLA.2. CALORES ESPECÍFICOS DE GAS IDEAL DE VARIOS GASES COMUNES**

GAS	FÓRMULA	SISTEMA INTERNACIONAL		SISTEMA INGLÉS	
		<i>a 300 Kelvin</i>		<i>a 80 Fahrenheit</i>	
		CP kj/kg K	CV kj/kg K	CP Btu/lbm R	CV Btu/lbm R
AIRE	-----	1,005	0,718	0,240	0,178
DIÓXIDO DE CARBONO	CO <sub>2</sub>	0,846	0,657	0,203	0,158
MONÓXIDO DE CARBONO	CO	1,040	0,744	0,249	0,178
HIDRÓGENO	H <sub>2</sub>	14,307	10,183	3,430	2,440
NITRÓGENO	N <sub>2</sub>	1,039	0,743	0,248	0,177
OXÍGENO	O <sub>2</sub>	0,918	0,658	0,219	0,157

Fuente: Gordon J, Van Wylen y Richard E. Sonntag, Fundamentals of Classical Thermodynamics, version Inglés/SI, 3era edición, (Nueva York, John Wiley & Sons, 1986, p,687).

**TABLA.3. CALORES ESPECÍFICOS DE GAS IDEAL DE VARIOS GASES COMUNES**

<i>A diversas temperaturas</i>				<i>SISTEMA INTERNACIONAL</i>		
TEMPERATURA	CP kj/kg K	CV kj/kg K	CP kj/kg K	CV kj/kg K	CP kj/kg K	CV kj/kg K
KELVIN	AIRE		DIOXIDO DE CARBONO		MONÓXIDO DE CARBONO	
250	1,003	0,716	0,791	0,602	1,039	0,743
300	1,005	0,718	0,846	0,657	1,040	0,744
350	1,008	0,721	0,895	0,706	1,043	0,746
400	1,013	0,726	0,939	0,75	1,047	0,751
450	1,020	0,733	0,978	0,79	1,054	0,757
500	1,029	0,742	1,014	0,825	1,063	0,767
550	1,040	0,753	1,046	0,857	1,075	0,778
600	1,051	0,764	1,075	0,886	1,087	0,790
650	1,063	0,776	1,102	0,913	1,100	0,803
700	1,075	0,788	1,126	0,937	1,113	0,816
750	1,087	0,800	1,148	0,959	1,126	0,829
800	1,099	0,812	1,690	0,980	1,139	0,842
900	1,121	0,834	1,204	1,015	1,163	0,866
1000	1,142	0,855	1,234	1,045	1,185	0,888
TEMPERATURA	HIDRÓGENO		NITRÓGENO		OXÍGENO	
250	14,051	9,927	1,039	0,742	0,913	0,653
300	14,307	10,183	1,039	0,743	0,918	0,658
350	14,427	10,302	1,410	0,744	0,928	0,668
400	14,476	10,352	1,044	0,747	0,941	0,681
450	14,501	10,377	1,049	0,752	0,956	0,696
500	14,513	10,389	1,056	0,759	0,972	0,712
550	14,530	10,405	1,065	0,768	0,988	0,728
600	14,546	10,422	1,075	0,778	1,003	0,743
650	14,571	10,447	1,086	0,789	1,017	0,758
700	14,604	10,480	1,098	0,801	1,031	0,771
750	14,645	10,521	1,110	0,813	1,043	0,783
800	14,695	10,570	1,121	0,250	1,054	0,794
900	14,822	10,698	1,145	0,849	1,074	0,814
1000	14,983	10,859	1,167	0,870	1,090	0,830

*La unidad kj/kg K es equivalente a kj/kg C*

Fuente: Kenneth Wark, Thermodynamics, 4ta. Edi. (Nueva York, Mc. Graw-Hill, 1983),p.783.  
 tabla A-4M. Publicada originalmente en Tables of Thermal Properties of Gases, NBS Circular 564,  
 1955

**TABLA.4. CALORES ESPECÍFICOS DE GAS IDEAL DE VARIOS GASES COMUNES**

<i>A diversas temperaturas</i>				<i>SISTEMA INGLÉS</i>		
TEMPERATURA	CP Btu/lbm R	CV Btu/lbm R	CP Btu/lbm R	CV Btu/lbm R	CP Btu/lbm R	CV Btu/lbm R
°F	AIRE		DIOXIDO DE CARBONO		MONÓXIDO DE CARBONO	
40	0,240	0,171	0,195	0,150	0,248	0,177
100	0,240	0,172	0,205	0,160	0,249	0,178
200	0,241	0,173	0,217	0,172	0,249	0,179
300	0,243	0,174	0,229	0,184	0,251	0,180
400	0,245	0,176	0,239	0,193	0,253	0,182
500	0,248	0,179	0,247	0,202	0,256	0,185
600	0,250	0,182	0,255	0,210	0,259	0,188
700	0,254	0,185	0,262	0,217	0,262	0,191
800	0,257	0,188	0,269	0,224	0,266	0,195
900	0,259	0,191	0,275	0,230	0,269	0,198
1000	0,263	0,195	0,280	0,235	0,273	0,202
1500	0,276	0,208	0,298	0,253	0,287	0,216
2000	0,286	0,217	0,312	0,267	0,297	0,226
TEMPERATURA	HIDRÓGENO		NITRÓGENO		OXÍGENO	
40	3,397	2,412	0,248	0,177	0,219	0,156
100	3,426	2,441	0,248	0,178	0,220	0,158
200	3,451	2,466	0,249	0,178	0,230	0,161
300	3,461	2,476	0,250	0,179	0,226	0,164
400	3,466	2,480	0,251	0,180	0,230	0,168
500	3,469	2,484	0,254	0,183	0,235	0,173
600	3,473	2,488	0,256	0,185	0,239	0,177
700	3,477	2,492	0,260	0,189	0,242	0,181
800	3,494	2,509	0,262	0,191	0,246	0,184
900	3,502	2,519	0,265	0,194	0,249	0,187
1000	3,513	2,528	0,269	0,198	0,252	0,190
1500	3,618	2,633	0,283	0,212	0,263	0,201
2000	3,758	2,773	0,293	0,222	0,270	0,208

*La unidad Btu/lbm R es equivalente a Btu/lbm F*

Fuente: Kenneth Wark, Thermodynamics, 4ta. Edi. (Nueva York, Mc. Graw-Hill, 1983),p.783.  
 tabla A-4M. Publicada originalmente en Tables of Thermal Properties of Gases, NBS Circular 564,  
 1955