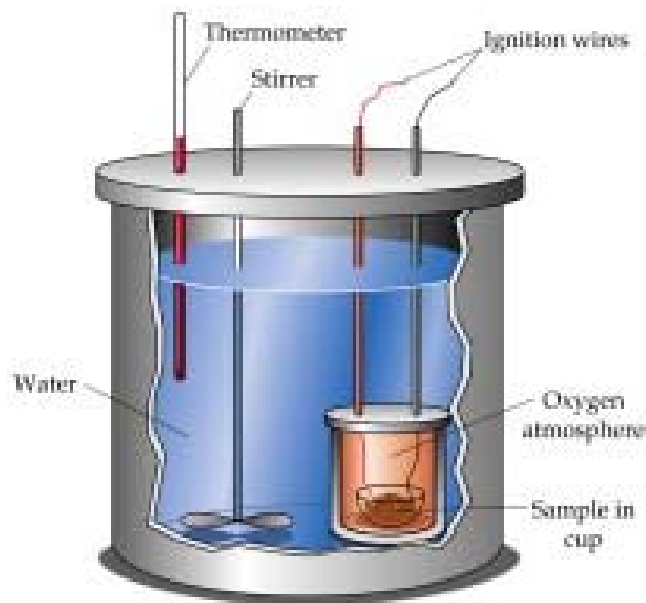




**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL**  
FACULTAD REGIONAL ROSARIO

CÁTEDRA DE “Balances de Materia y Energía”



Termoquímica.

MMXXV

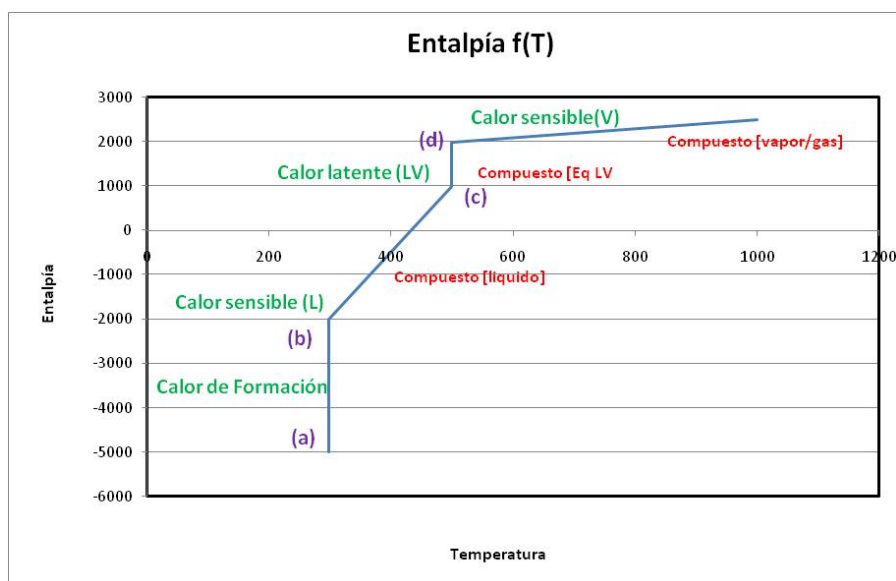
## Termoquímica.

### Estado normales

Para un sólido o líquido a una determinada temperatura (T), su estado normal es aquél a P=1 atm y dicha temperatura y se denota:

$$\bar{X}^0 \quad \text{siendo X una propiedad}$$

Para un gas puro, su estado normal es a dicha temperatura, presión de 1 atm y se considera como gas ideal.



En ocasiones se toma como estado de referencia a los elementos que lo conforman (ejemplo H y O para el H<sub>2</sub>O). En este caso los calores de formación quedan incluidos en el propio valor de entalpía, cosa que facilita los balances cuando intervienen varias reacciones.

En general, suele partirse directamente desde el compuesto ya formado en sus condiciones normales de presión y temperatura (a partir del punto b). Los cambios de estados no se pueden calcular con simples CP como ya se vio oportunamente.

### Entalpías normales de reacción

Se define la entalpía normal de reacción (o calor normal de reacción  $\Delta\bar{H}_T^0$ , como la variación de entalpía al transformarse estequiométricamente los reactivos puros, separados y en sus estados normales a la temperatura T; en los productos puros, separados, cada uno en su estado normal a la temperatura T.

$$\Delta\bar{H}_T^0 = \sum_{i=1}^{NC} \nu_i \times \Delta\bar{H}_{T,i}^0$$

Donde los  $v_i$ , son los coeficientes estequiométricos (+ para productos, - para reactivos) que multiplica a la entalpía molar de la sustancia en su estado normal a la temperatura T.

En la denotación termoquímica, es indispensable la indicación del estado de agregación de dicho compuesto (s, l, g) e incluso de su estado alotrópico, en caso de presentar varios (ej.: grafito o diamante par el carbono cristalino).

### **Entalpía normal de formación.**

La entalpía o calor normal de formación  $\Delta \bar{H}_f^0$  es el cambio de entalpía en el proceso que forma un mol de sustancia en su estado normal a la temperatura T a partir de sus elementos separados, en sus formas de referencia a la temperatura T.

La entalpía normal de formación de cualquier elemento en su forma y temperatura de referencia, T, es cero.

El cambio de entalpía normal de una reacción química es:

$$\Delta \bar{H}_T^0 = \sum_{i=1}^{NC} v_i \times \Delta \bar{H}_{f,i}^0 \quad \text{a T de referencia}$$

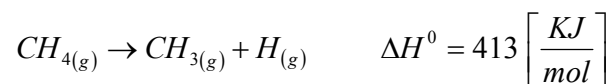
Siendo  $v_i$  el coeficiente estequiométrico de la sustancia i y es  $\Delta \bar{H}_{f,i}^0$  la entalpía normal de formación de dicha sustancia a la temperatura de referencia T.

### **Entalpía de enlace**

Los cambios químicos ocurren cuando se forman o se rompen los enlaces entre los átomos. Cada vez que se forma o se rompe un enlace, hay un cambio en la entalpía del sistema.

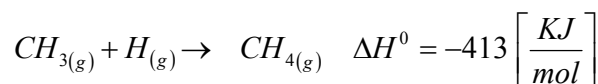
Se conoce como entalpía de enlace al cambio en la entalpía que se produce cuando se rompe un enlace. La entalpía de enlace es siempre positiva, porque para romper enlaces siempre hay que darle energía al sistema.

La entalpía de enlace estándar del C-H en el metano, por ejemplo, es 413 [kJ/mol], es decir, se mide el cambio de entalpía estándar de la reacción:



Esto se mide por mol, con lo cual este valor es la energía necesaria para que se rompa un mol de enlaces C-H, o lo que es lo mismo, se rompan  $6,023 \times 10^{23}$  enlaces C-H.

También se puede conocer la energía que se libera cada vez que se forma un mol de enlaces C-H, porque recuerda que si invertimos la reacción el valor del cambio en la entalpía es el mismo, pero con signo contrario, es decir,

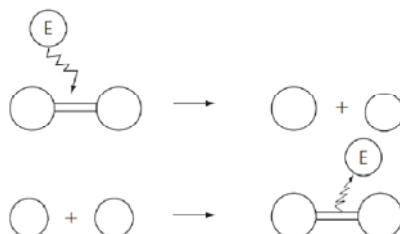


Para conocer la entalpía de enlace se mide la energía que se le tiene que dar al sistema para romper un cierto tipo de enlace, en cientos de compuestos distintos. La entalpía del enlace C-H se ha medido con los siguientes compuestos, entre otros: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CHF<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CHBr<sub>3</sub>. Para todos ellos en fase gaseosa, la entalpía del enlace C-H es más o menos la misma.

	H-	C-	C=	C≡	N-	N=	N≡	O-	O=
H	436	413	-	-	391	-	-	463	-
C	413	348	615	812	292	615	891	351	728
N	391	292	615	891	161	418	945	-	-
O	463	351	728	-	-	-	-	139	498
S	339	259	477	-	-	-	-	-	-
F	563	441	-	-	270	-	-	185	-
Cl	432	328	-	-	200	-	-	203	-
Br	366	276	-	-	-	-	-	-	-
I	299	240	-	-	-	-	-	-	-

Entalpía de enlace promedio (en kJ/mol, medidas en fase gaseosa) para distintos tipos de enlaces.

La entalpía de enlace se puede utilizar para estimar el cambio en la entalpía estándar de las reacciones en fase gaseosa. Se determinan los enlaces que se rompen y los enlaces que se forman durante la reacción. La entalpía de enlace se utiliza para estimar la energía necesaria para romper los enlaces. Para conocer la energía que se libera de la formación de cada enlace se utiliza la entalpía de enlace pero con signo contrario.



### **Determinación de las entalpías normales de formación y de reacción**

- 1) si alguno de los elementos implicados es un gas a T y 1 bar, se calcula  $\Delta\bar{H}$  de la transformación hipotética desde el gas ideal a T y 1 atm al gas real en las mismas condiciones.
- 2) se mide  $\Delta\bar{H}$  al mezclar los elementos puros a T y 1 atm.
- 3) Mediante  $\Delta\bar{H} = \int_1^2 Cp \times dT + \int_1^2 (V - TV\alpha) \times dP_e$  calcula  $\Delta\bar{H}$  para llevar la mezcla de T y 1 atm a las condiciones en las que se piensa llevar a cabo la reacción en la que se forma la sustancia i siendo  $\alpha$  el coeficiente de dilatación isobárica.
- 4) se usa un calorímetro para medir  $\Delta H$  de la reacción.
- 5) se utiliza la ecuación del punto 3 para calcular el  $\Delta\bar{H}$  correspondiente al cambio de estado del compuesto (condiciones de formación: T y 1 atm).
- 6) Si el compuesto es un gas, se calcula  $\Delta\bar{H}$  de la transformación hipotética desde el gas real al ideal a T y 1 bar.

La entalpía normal de formación es la de los 6  $\Delta\bar{H}$ . La principal contribución se da en el paso 4, pero todos deben considerarse.

### Calorimetría

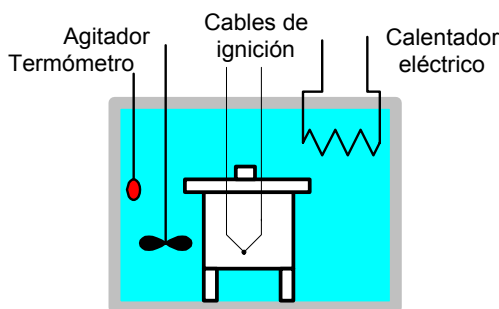
Este sistema permite resolver el 4º paso. La reacción, para ser medible su  $\Delta\bar{H}$ , debe estar totalmente desplazada hacia los productos, debe ser extraordinariamente rápida y no debe dar más de un producto (reacción única).

Generalmente se miden calores de combustión, pero pueden medirse calores de hidrogenación, halogenación, neutralización, disolución, mezcla, transiciones de fase, etc. (también capacidades caloríficas). En los gases se realiza a volumen constante; si no intervienen gases, entonces se hace a presión constante.

### La entalpía normal de combustión.

Se emplea la bomba calorimétrica adiabática. Se aprecia que  $q=0$ ,  $\Sigma w=0$  y  $\Delta u=0$ . Se inicia a 25 °C y luego de la combustión se toma la temperatura final. Se enfría a 25°C y luego con un mecanismo eléctrico se precisió se vuelve a calentar hasta la misma temperatura final. De este modo se mide la cantidad de calor aportado por la electricidad que es igual al calor de combustión:  $\Delta U_{r_{298}} = -U_{el}$

$$\Delta U_{r_{298}} = -C_p \times \Delta T$$



Otra forma sería combustionando alguna sustancia conocida y determinando la capacidad calorífica del calorímetro y usar esta información para sucesivos ensayos. Para trabajos más precisos se deben considerar los  $C_p$  de los productos.

Cuando en la reacción intervienen gases, líquido y/o sólidos, la variación de éstos últimos es despreciable frente al volumen molar de los gases:

$$\Delta H_T^0 = \Delta U_T^0 + \frac{\Delta n_g \times R \times T}{mol}$$

En las reacciones que no implican gases  $\Delta n_g = 0$  y  $\Delta H^0 = \Delta U^0$   
Para los gases estos valores son relativamente cercanos.

### La ley de Lavoisier y Laplace

Los calores de dos modificaciones recíprocas a volumen o a presión

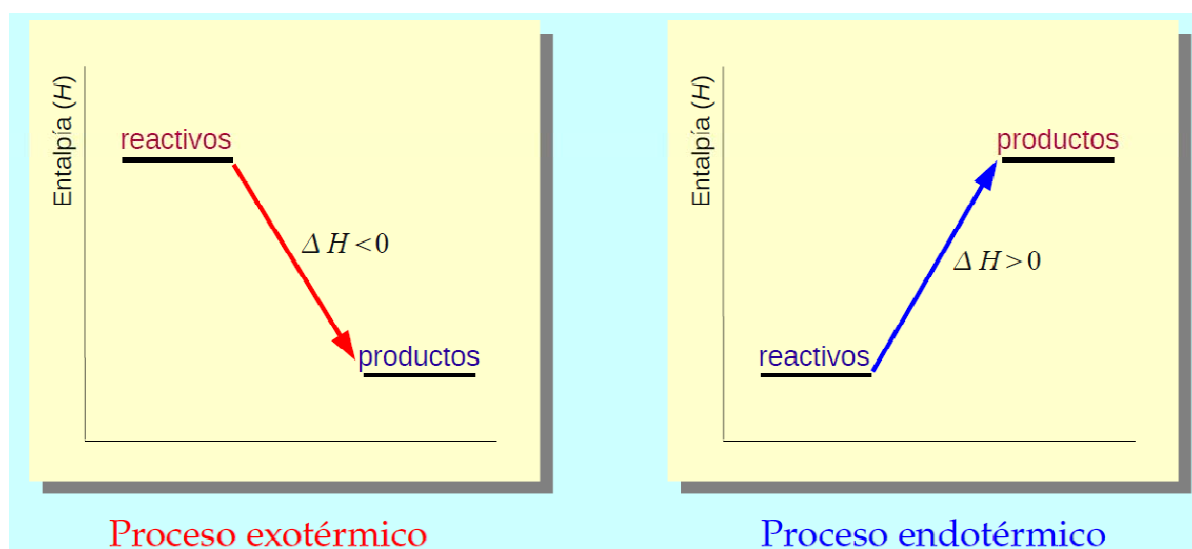
constante, son iguales y de signo opuesto.

## La ley de Hess

Si de las sustancias iniciales dadas se pueden obtener los productos finales dados por diferentes trayectorias, entonces el calor total del proceso por cierta trayectoria es igual al calor total del proceso por otra trayectoria cualquiera, es decir que no depende de la trayectoria del paso desde las sustancias iniciales hasta los productos de reacción.

Aquellas reacciones en las que  $\Delta H$  es menor que cero son exotérmicas y si  $\Delta H$  es mayor que cero son endotérmicas.

Si en la reacción intervienen sustancias combustibles el calor de reacción es igual a la suma de los calores de combustión de las sustancias iniciales, menos la suma de los calores de combustión de los productos de la reacción.

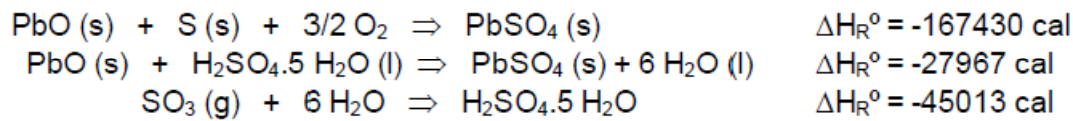


## Cálculo de valores de transformación

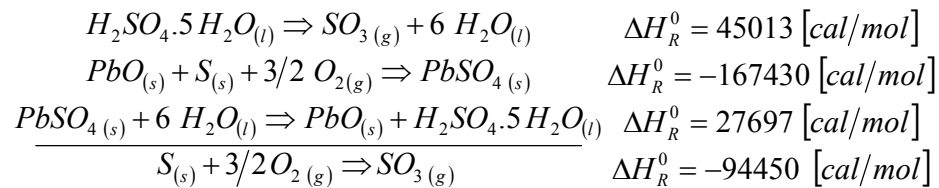
### a) *Por sumas y restas de ecuaciones termoquímicas.*

Mediante la aplicación de las leyes de Lavoisier y Laplace y de Hess se puede calcular el calor de una reacción mediante una combinación lineal de otras cuyos calores sean conocidos y cuya resultante sea la reacción que se está estudiando.

Ejemplo (temario, unidad 5, problema 1): Calcular el calor de formación en calorías por mol-gramo del  $\text{SO}_3$  (g) a partir de los siguientes datos experimentales de calores normales de reacción:



Solución:

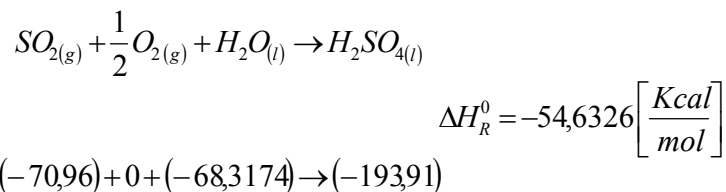
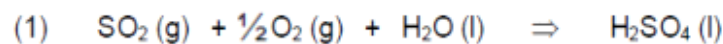


Según Perry = -94390 [cal/mol] ←

**b) Mediante los calores de formación.**

Los calores de formación se encuentran tabulados en diversa bibliografía (Perry, Himelblau, etc.)

Ejemplo (temario, unidad 5, problema 4-1)



**c) Mediante los calores de combustión.**

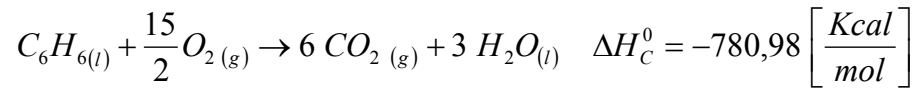
Los calores de combustión son otra fuente de información para el cálculo de calores de reacción:

$$\Delta \bar{H}_T^0 = \sum_{i=1}^{NC} \nu_i \times \Delta \bar{H}_{f,i}^0$$

Para ello se deben conocer los calores de formación de todos los compuestos que intervienen en la reacción (excepto el que se está estudiando) y el calor de la combustión.

Ejemplo (temario, unidad 5, problema 5-1)

(1) Benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>(l)</sub>



$$\Delta H_{f_{C_6H_6}}^0 + 0 \rightarrow 6 \times \Delta H_{f_{CO_2}}^0 + 3 \times \Delta H_{f_{H_2O}}^0$$

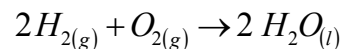
$$\Delta H_{f_{C_6H_6}}^0 = 6 \times (-94,052) + 3 \times (-68,3164) + 780,98 = 11,716 \left[ \frac{Kcal}{mol} \right]$$

Según Perry= 11,718 [Kcal/mol]

#### d) Mediante la entalpía de enlace

Mediante los datos de entalpía de enlaces y conociendo la estructura de la molécula, se puede estimar la energía de reacción.

Calcular la entalpía estándar de la siguiente reacción, a partir de los valores de entalpía de enlace



Determinamos los enlaces que se rompen. El H<sub>2</sub> está formado por un enlace sencillo H-H. De la tabla sabemos que la entalpía de enlace es 436 [kJ/mol]. Debido al coeficiente estequiométrico sabemos que necesitamos dos moles de H<sub>2</sub>, por lo que se rompen dos moles de enlaces H-H, con un cambio en la entalpía de enlace igual a 2(436) = 872 kJ.

El O<sub>2</sub> está formado por un enlace doble, O=O. De la tabla observamos que la entalpía de enlace del O<sub>2</sub> es 498 [kJ/mol]. Sólo se tiene un mol de O<sub>2</sub>, por lo que sólo se rompe un mol de enlaces dobles O=O.

En total, se necesitan 872 + 498 = 1370 [kJ] para romper los enlaces en los reactivos. Ahora analizamos los enlaces que se forman. Por cada molécula de agua se forman dos enlaces H-O. La formación de cada mol de enlaces H-O tiene un cambio en la entalpía igual a -463 [kJ/mol] (obtenemos este dato cambiando de signo a la energía del enlace O-H). Como cada molécula de agua tiene dos enlaces O-H, tenemos -926 [kJ] por cada molécula de agua que se forma. Dado que se forman dos moles de moléculas de agua, tenemos que se liberan -1852 [kJ].

El cambio total en la entalpía es la suma algebraica de lo que se requiere para romper y lo que se libera al formar todos los enlaces involucrados. En el ejemplo, se requieren 1370 [kJ], se liberan -1852 [kJ], en total el cambio de entalpía es 1370 [kJ] - 1852 [kJ] = -482 [kJ] = -115,12 [Kcal] para 2 moles de H<sub>2</sub>O. Para un mol: 57,561 [Kcal/mol] valor cercano al tabulado para el agua gas (-57,7979 [Kcal/mol]). La reacción es, por tanto, exotérmica.



**Efecto de la temperatura en los calores de reacción.** Ley de Kirchhoff.

$$\Delta H_R^0 = \sum_{i=1}^{NC} \nu_i \times \Delta \bar{H}_f^0$$

Se deriva respecto de T

$$\frac{d\Delta H_R^0}{dT} = \sum_{i=1}^{NC} \nu_i \times \frac{d\Delta \bar{H}_f^0}{dT}$$

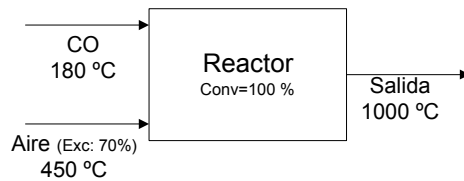
$$\frac{d\Delta H_f^0}{dT} = \sum_{i=1}^{NC} \nu_i \times \bar{C}_{p_i}^0 = \Delta C_p^0$$

$$\Delta H_{T_2}^0 - \Delta H_{T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta \bar{C}_p^0 \times dT$$

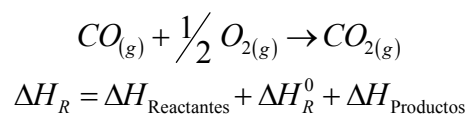
Que es la conocida ley de Kirchhoff . Como los Cp dependen de la temperatura se deben encontrar la relación entre Cp y T, que generalmente es una ecuación polinómica

Ejemplo: Se quema CO a 180 °C a presión atmosférica con aire seco a 450 °C y en un exceso del 70 % del necesario teóricamente. Los productos abandonan la cámara de combustión a 1000 °C. Calcular el calor desprendido por la reacción en Kcal/mol de CO quemado, supuesta la combustión completa.

**Solución:**



Variable	Entrada		Aire		Salida	
F [mol/hr]	1,000		4,047		4,547	
P [atm]	1,000		1,000		1,000	
T [° K]	453		723		1273	
Comp.	n [mol/hr]	X [molar]	n [mol/hr]	X [molar]	n [mol/hr]	X [molar]
CO	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
O <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,850	0,210	0,350	0,077
N <sub>2</sub>	0,000	0,000	3,197	0,790	3,197	0,703
CO <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,220



$$\Delta H_R^0 = (-94,052) - (-26,416) = -67,636 \left[ \frac{kcal}{mol} \right]$$

Para una mol:  $\Delta H_R^0 = -67636 [cal]$

Entrada)

CO: 1 mol

O<sub>2</sub>: teórico= 0,5 mol, con 70 % exceso= 0,85 [mol]

N<sub>2</sub>: 0,85x79/21= 3,197 [mol]

Gas combustible:

Comp	n[moles]	Cp $\left[ \frac{cal}{mol \cdot K} \right]$	T[°K]
CO	1	6,60 + 0,0012 × T	
O <sub>2</sub>	0	8,27 + 0,000258 × T	
N <sub>2</sub>	0	6,50 + 0,0010 × T	
CO <sub>2</sub>	0	10,34 + 0,00274 × T	
Total	1	6,60 + 0,0012 × T	

Aire)

Comp	n[moles]	Cp $\left[ \frac{cal}{mol \cdot K} \right]$	T[°K]
CO	0	6,60 + 0,0012 × T	
O <sub>2</sub>	0,85	8,27 + 0,000258 × T	
N <sub>2</sub>	3,197	6,50 + 0,0010 × T	
CO <sub>2</sub>	0	10,34 + 0,00274 × T	
Total	4,047	27,81 + 3,416 × 10 <sup>-3</sup> × T	

$$\Delta H_{\text{Reactante}} = \int_{453}^{298} (6,60 + 0,0012 \times T) dT = \left[ 6,60 \times T + \frac{0,0012}{2} \times T^2 \right]_{453}^{298}$$

$$\Delta H_{\text{Reactante}} = 6,60 \times (298 - 453) + \frac{0,0012}{2} \times (298^2 - 453^2) = -1093 [cal]$$

$$\Delta H_{\text{Aire}} = \int_{723}^{298} (27,81 + 3,416 \times 10^{-3} \times T) dT = \left[ 27,81 \times T + \frac{3,416 \times 10^{-3}}{2} \times T^2 \right]_{723}^{298}$$

$$\Delta H_{\text{Aire}} = 27,81 \times (298 - 723) + \frac{3,416 \times 10^{-3}}{2} \times (298^2 - 723^2) = -12560 [cal]$$

Salida)

CO: 0

CO<sub>2</sub>: 1 [mol]

O<sub>2</sub>: 0,85 (entrada) - 0,5 (teórico) = 0,35 [mol]

N<sub>2</sub>: 3,197 [mol]

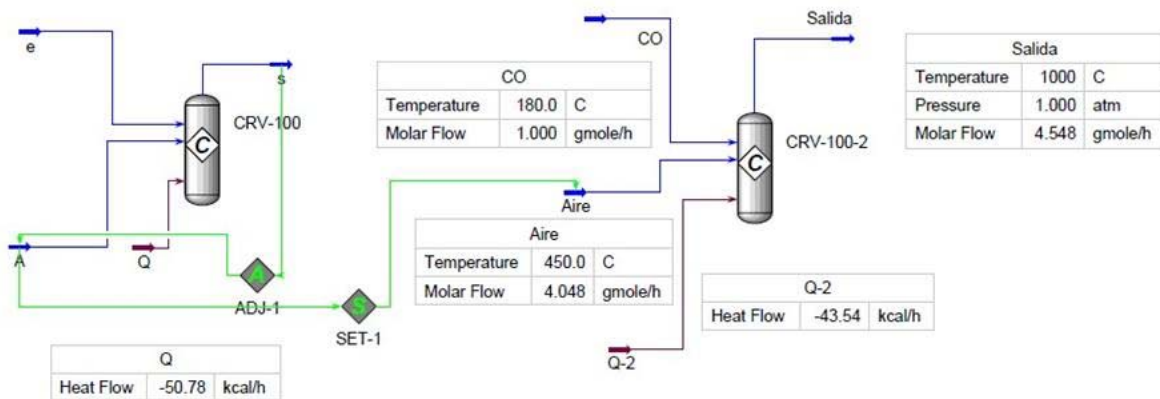
Comp	n [moles]	$C_p \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{K}} \right] T [^\circ\text{K}]$
CO	0	$6,60 + 0,0012 \times T$
O <sub>2</sub>	0,35	$8,27 + 0,000258 \times T$
N <sub>2</sub>	3,197	$6,50 + 0,0010 \times T$
CO <sub>2</sub>	1	$10,34 + 0,00274 \times T$
Total	4,547	$34,015 + 6,027 \times 10^{-3} \times T$

$$\Delta H_{\text{Productos}} = \int_{298}^{1273} (34,015 + 6,027 \times 10^{-3} \times T) dT = \left[ 34,015 \times T + \frac{6,027 \times 10^{-3}}{2} \times T^2 \right]_{298}^{1273}$$

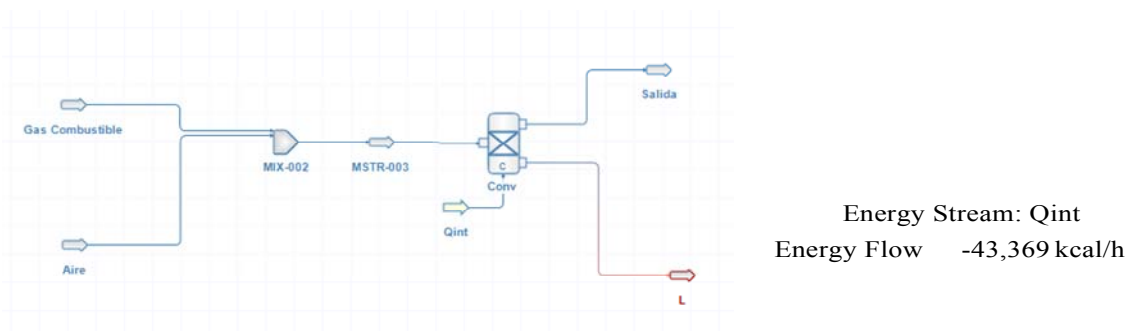
$$\Delta H_{\text{Productos}} = 34,015 \times (1273 - 298) + \frac{6,027 \times 10^{-3}}{2} \times (1273^2 - 298^2) = 37780 \text{ [cal]}$$

$$\Delta H_R = \Delta H_{\text{Reactante}} + \Delta H_{\text{Aire}} + \Delta H_R^0 + \Delta H_{\text{Productos}}$$

$$\Delta H_R = -1093 - 12560 - 67636 + 37780 = -43508 \text{ [cal]} = -43,51 \text{ [Kcal]}$$



Resolución con el simulador HYSYS™



Resolución con el simulador DWSIM

## Entropía normal de reacción

$$\Delta S_{T_2}^0 - \Delta S_{T_1}^0 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta \overline{Cp}^0}{T} \times dT$$

## Energía libre normal de reacción.

$$\Delta G_T^0 = \sum_{i=1}^{NC} \nu_i \times \Delta G_{T,i}^0 = \sum_{i=1}^{NC} \nu_i \times \Delta G_{f,T,i}^0$$

Como:  $G=H-TS$  a  $T$ :cte  $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$

$$\Delta G_{f,T,i}^0 = \Delta H_{f,T,i}^0 - T \times \Delta S_{f,T,i}^0$$

## Estimación de las propiedades termodinámicas.

### Calor de neutralización.



El calor de neutralización es igual para todo ácido fuerte más una base fuerte y es el de formación del agua a partir de sus iones. Este calor es distinto al de formación del agua a partir de sus elementos.

Si el ácido o la base o ambos son débiles el  $\Delta H$  de neutralización es el mismo; pero el calor medido es menor, porque una parte del mismo se consume al disociar al electrolito débil.

### Temperatura adiabática de llama.

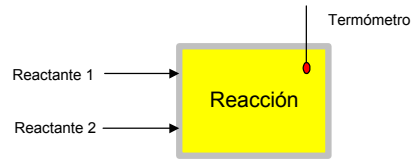
Sea una reacción que se verifica en un reactor adiabático de tal modo que todo el calor generado en la misma se emplea para calentar los productos de la reacción. La temperatura que se alcanza se llama temperatura de llama adiabática.

Si los reactantes ingresan a temperatura distinta a  $25^\circ\text{C}$ , se calcula el cambio de entalpía (a través del  $C_p$  de mezcla), para llevarlos desde dicha temperatura a  $25^\circ\text{C}$ . Luego se calcula el calor normal de reacción. La suma de éstos es igual al cambio de entalpía de los productos para pasar de  $25^\circ$  a un cierto  $T$  que se puede calcular a través del  $C_p$  de mezcla de los productos.

Esta temperatura es teórica ya que las condiciones adiabáticas son difíciles de alcanzar, pero aun así, su cálculo es útil para saber la temperatura máxima sabiendo que la misma no va a alcanzarse nunca.

Esta temperatura depende del grado de conversión de la reacción, pudiendo encontrarse entre los productos  $\text{CO}$ , sin quemar. Un exceso de aire asegura la total combustión pero incrementa en contenido de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  sin reaccionar entre los productos, por lo que la temperatura alcanzada es menor.

Conviene, pues, un ligero contenido de  $\text{CO}$  ya que el aire en exceso disminuiría más la temperatura que lo que la elevaría la combustión de dicho  $\text{CO}$ .



Tomemos el ejemplo anterior y calculemos la temperatura de llama adiabática. Sólo cambia el cálculo de la entalpía de la corriente de salida ya que ahora su temperatura es desconocida, además de que el calor de reacción ahora se hace cero:

$$\Delta H_{\text{Productos}} = \int_{298}^T (34,015 + 6,027 \times 10^{-3} \times T) dT = \left| 34,015 \times T + \frac{6,027 \times 10^{-3}}{2} \times T^2 \right|_{298}^T$$

$$\Delta H_{\text{Productos}} = 34,015 \times (T - 298) + \frac{6,027 \times 10^{-3}}{2} \times (T^2 - 298^2)$$

$$\Delta H_{\text{Productos}} = 34,015 \times T - 1,013 \times 10^4 + 3,013 \times 10^{-3} \times T^2 - 267,6$$

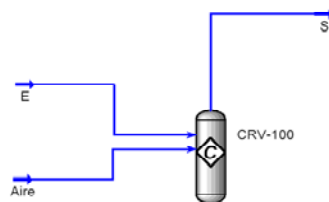
$$\Delta H_{\text{Productos}} = 3,013 \times 10^{-3} \times T^2 + 34,015 \times T - 1,040 \times 10^4$$

$$0 = -1093 - 12560 - 67636 + 3,013 \times 10^{-3} \times T^2 + 34,015 \times T - 1,040 \times 10^4$$

$$0 = 3,013 \times 10^{-3} \times T^2 + 34,015 \times T - 9,169 \times 10^4$$

Cuya raíz es 2248 [°K] o 1975 [°C]

E	
Temperature	453.1 K
Pressure	1.000 atm
Molar Flow	1.000 kgmole/h
Comp Molar Flow (CO)	1.0000 kgmole/h



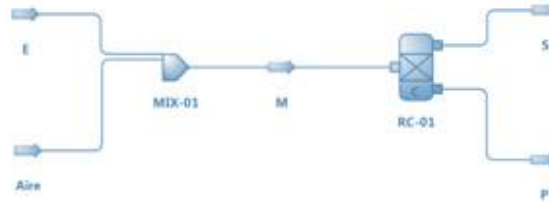
S	
Temperature	2231 K
Pressure	1.000 atm
Molar Flow	4.547 kgmole/h
Comp Molar Flow (CO)	0.0000 kgmole/h
Comp Molar Flow (Oxygen)	0.3500 kgmole/h
Comp Molar Flow (Nitrogen)	3.1970 kgmole/h
Comp Molar Flow (CO2)	1.0000 kgmole/h

Aire	
Temperature	723.1 K
Pressure	1.000 atm
Molar Flow	4.047 kgmole/h
Comp Molar Flow (Oxygen)	0.8500 kgmole/h
Comp Molar Flow (Nitrogen)	3.1970 kgmole/h

CRV-100	
Act. % Conversion (Act. % Conversion_1)	100.0
Heat Flow	0.0000 kcal/h

Entrada CO		
E Temperature	453.15	K
E Pressure	1	atm
E Molar Flow	1	kmol/h
E Molar Flow (Mixture) / Carbon monoxide	1	kmol/h

Reactor	
RC-01 Conv: Extent	100 %



Entrada Aire		
Aire Temperature	723.15	K
Aire Pressure	1	atm
Aire Molar Flow	4.047	kmol/h
Aire Molar Flow (Mixture) / Oxygen	0.85	kmol/h
Aire Molar Flow (Mixture) / Nitrogen	3.197	kmol/h

Salida		
S Temperature	2261.52	K
S Pressure	1	atm
S Molar Flow	4.547	kmol/h
S Molar Flow (Mixture) / Carbon monoxide	0	kmol/h
S Molar Flow (Mixture) / Oxygen	0.35	kmol/h
S Molar Flow (Mixture) / Nitrogen	3.197	kmol/h
S Molar Flow (Mixture) / Carbon dioxide	1	kmol/h

## ANEXO:

## Energía de enlaces químicos (Curso de química física) YA Gerasimov

Enlace	Molécula	Energía enlace [Kcal/mol]	Enlace	Molécula	Energía enlace [Kcal/mol]
C-H	Alcanos	98,7	C-N	Aminas, nitroalcanos	65,9
C-H	Alquenos	99,4	C≡N	HCN; (CN) <sub>2</sub>	207,9
C-H	Alquinos, HCN, CHCl <sub>3</sub>	96,3	O-H	H <sub>2</sub> O	109,4
C-H	Benceno	100,7	O-H	Alcoholes	104,7
C-Cl	Cl de alq	76,0	O-F	F <sub>2</sub> O	45,0
C-Cl	CCl <sub>4</sub> y CHCl <sub>3</sub>	75,8	O-Cl	Cl <sub>2</sub> O	48,9
C-Cl	COCl <sub>2</sub>	74,4	O-O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	33,3
C-Br	Br de alq	63,3	S-H	H <sub>2</sub> S	86,8
C-I	I de alq	47,2	S-Cl	S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	71,0
C-C	Alcanos, (CN) <sub>2</sub>	79,3	S=O	SO <sub>2</sub>	125,9
C-C	RCHO; RRCO	83,8	S-S	S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	69,0
C-C	An bencénico	116,4	N-H	NH <sub>3</sub> , aminas	92,0
C=C	Alquenos	140,5	N=O	Nitroalcanos	103,9
C≡C	Alquinos	196,7	N≡O	NO	149,4
C-O	Alcohol, éter	79,6	N-N	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	42,5
C=O	RCHO; RRCO	168,7	As-H	AsH <sub>3</sub>	47,5
C=O	CO <sub>2</sub>	191,0	As-Cl	AsCl <sub>3</sub>	60,3
C≡O	CO	255,8	As-Br	AsBr <sub>3</sub>	51,8
			As-I	AsI <sub>3</sub>	33,1
			As-As	As <sub>4</sub>	15,1

## Referencia:

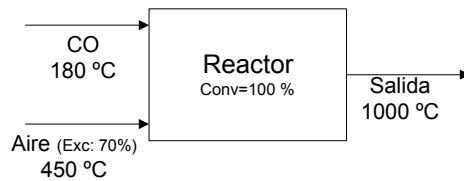
1- Garritz-Gasque-MartinezCapitulo8\_25230

## Balance de calor a partir de la expresión de diferencias de entalpías

Se tomará como referencia a los componentes de las sustancias en su estado fundamental y temperatura estándar de 25 °C (298 °K).

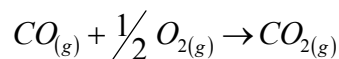
Ejemplo: Se quema CO a 180 °C a presión atmosférica con aire seco a 450 °C y en un exceso del 70 % del necesario teóricamente. Los productos abandonan la cámara de combustión a 1000 °C. Calcular el calor desprendido por la reacción en Kcal/mol de CO quemado, supuesta la combustión completa.

### Solución:



Comp	$\overline{\Delta H}_f^0 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right]$	$C_p \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] T [^\circ \text{K}]$	$\overline{\Delta H}_i \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right] T [^\circ \text{K}]$
CO	-26416	$6,60 + 0,0012 \times T$	$-28436 + 6,6 \times T + 6,0 \times 10^{-4} \times T^2$
O <sub>2</sub>	0	$8,27 + 0,000258 \times T$	$-2475,9 + 8,27 \times T + 1,29 \times 10^{-4} \times T^2$
N <sub>2</sub>	0	$6,50 + 0,0010 \times T$	$-1981 + 6,5 \times T + 5,0 \times 10^{-4} \times T^2$
CO <sub>2</sub>	-94052	$10,34 + 0,00274 \times T$	$-97255 + 10,34 \times T + 1,370 \times 10^{-3} \times T^2$

Variable	Entrada		Aire		Salida	
F [mol/hr]	1,000		4,047		4,547	
P [atm]	1,000		1,000		1,000	
T [° K]	453		723		1273	
$\Delta H$ [cal/mol]	$-2,5323 \times 10^4$		$3,104 \times 10^3$		$-1,2383 \times 10^4$	
Comp.	n [mol/hr]	X [molar]	n [mol/hr]	X [molar]	n [mol/hr]	X [molar]
CO	1,000	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
O <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,850	0,210	0,350	0,077
N <sub>2</sub>	0,000	0,000	3,197	0,790	3,197	0,703
CO <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,220



$$F_{\text{GAS COMBUSTIBLE}} \times \overline{\Delta H}_{\text{GAS COMBUSTIBLE}} + F_{\text{AIRE}} \times \overline{\Delta H}_{\text{AIRE}} = F_{\text{SALIDA}} \times \overline{\Delta H}_{\text{SALIDA}} + Q$$

Entradas)

CO: 1 mol

O<sub>2</sub>: teórico= 0,5 mol, con 70 % exceso= 0,85 [mol]

N<sub>2</sub>:  $0,85 \times 79/21 = 3,197$  [mol]



Gas combustible)

Comp	$x_i$	$\overline{\Delta H}_i \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right] T [^\circ \text{K}]$	$x_i \times \overline{\Delta H}_i \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right] T [^\circ \text{K}]$
CO	1,000	$-28436 + 6,6 \times T + 6,0 \times 10^{-4} \times T^2$	$-28436 + 6,6 \times T + 6,0 \times 10^{-4} \times T^2$
O <sub>2</sub>	0,000	$2475,9 + 8,27 \times T + 1,29 \times 10^{-4} \times T^2$	0
N <sub>2</sub>	0,000	$-2475,9 + 8,27 \times T + 1,29 \times 10^{-4} \times T^2$	0
CO <sub>2</sub>	0,000	$-97255 + 10,34 \times T + 1,370 \times 10^{-3} \times T^2$	0
			$-28436 + 6,6 \times T + 6,0 \times 10^{-4} \times T^2$

$$\overline{\Delta H}_{\text{GAS COMBUSTIBLE}}(453^\circ \text{K}) = -28436 + 6,6 \times 453 + 6,0 \times 10^{-4} \times 453^2 = -25323 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right]$$

Aire)

Comp	$x_i$	$\overline{\Delta H}_i \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right] T [^\circ \text{K}]$	$x_i \times \overline{\Delta H}_i \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right] T [^\circ \text{K}]$
CO	0,000	$-28436 + 6,6 \times T + 6,0 \times 10^{-4} \times T^2$	0
O <sub>2</sub>	0,210	$-2475,9 + 8,27 \times T + 1,29 \times 10^{-4} \times T^2$	$-519,9 + 1,737 \times T + 2,709 \times 10^{-5} \times T^2$
N <sub>2</sub>	0,790	$-2475,9 + 8,27 \times T + 1,29 \times 10^{-4} \times T^2$	$-1565 + 5,135 \times T + 3,95 \times 10^{-4} \times T^2$
CO <sub>2</sub>	0,000	$-97255 + 10,34 \times T + 1,370 \times 10^{-3} \times T^2$	0
			$-2085 + 6,872 \times T + 4,221 \times 10^{-4} \times T^2$

$$\overline{\Delta H}_{\text{AIRE}}(723^\circ \text{K}) = -2085 + 6,872 \times 723 + 4,221 \times 10^{-4} \times 723^2 = 3104 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right]$$

Salida)

CO: 0

CO<sub>2</sub>: 1 [mol]

O<sub>2</sub>: 0,85 (entrada) - 0,5 (teórico) = 0,35 [mol]

N<sub>2</sub>: 3,197 [mol]

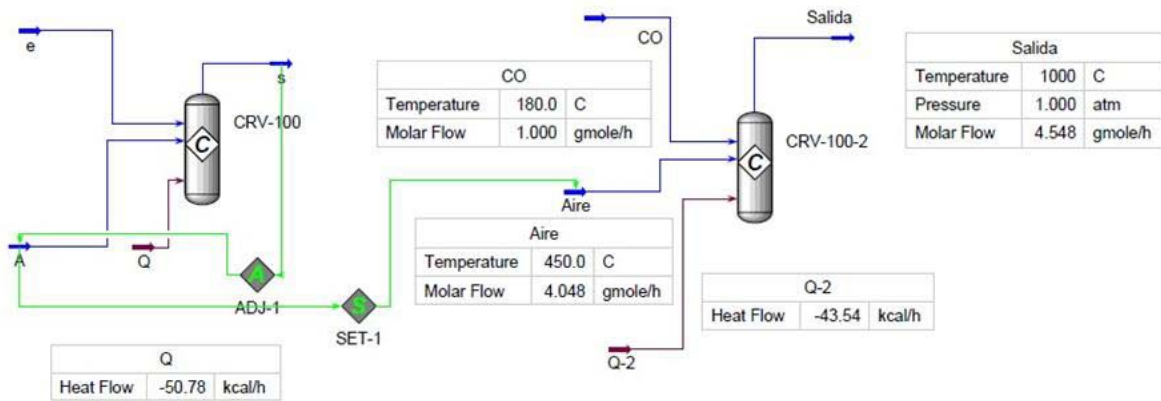
Comp	$x_i$	$\overline{\Delta H}_i \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right] T [^\circ \text{K}]$	$x_i \times \overline{\Delta H}_i \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right] T [^\circ \text{K}]$
CO	0,000	$-28436 + 6,6 \times T + 6,0 \times 10^{-4} \times T^2$	0
O <sub>2</sub>	0,077	$-2475,9 + 8,27 \times T + 1,29 \times 10^{-4} \times T^2$	$-190,6 + 0,6368 \times T + 9,933 \times 10^{-6} \times T^2$
N <sub>2</sub>	0,703	$-2475,9 + 8,27 \times T + 1,29 \times 10^{-4} \times T^2$	$-1393 + 4,569 \times T + 3,515 \times 10^{-4} \times T^2$
CO <sub>2</sub>	0,220	$-97255 + 10,34 \times T + 1,370 \times 10^{-3} \times T^2$	$-21397 + 2,275 \times T + 3,014 \times 10^{-4} \times T^2$
			$-22980 + 7,481 \times T + 6,628 \times 10^{-4} \times T^2$

$$\overline{\Delta H}_{\text{SALIDA}}(1273^\circ \text{K}) = -22980 + 7,481 \times 1273 + 6,628 \times 10^{-4} \times 1273^2 = -12383 \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right]$$

$$Q = F_{GAS\ COMBUSTIBLE} \times \overline{\Delta H}_{GAS\ COMBUSTIBLE} + F_{AIRE} \times \overline{\Delta H}_{AIRE} - F_{SALIDA} \times \overline{\Delta H}_{SALIDA}$$

$$Q = 1,000 \times (-25323) + 4,047 \times 3104 - 4,547 \times (-12383) = 43544 \text{ [cal]} = 43,54 \text{ [Kcal]}$$

Como se trata de una salida resulta -43,54 [Kcal]

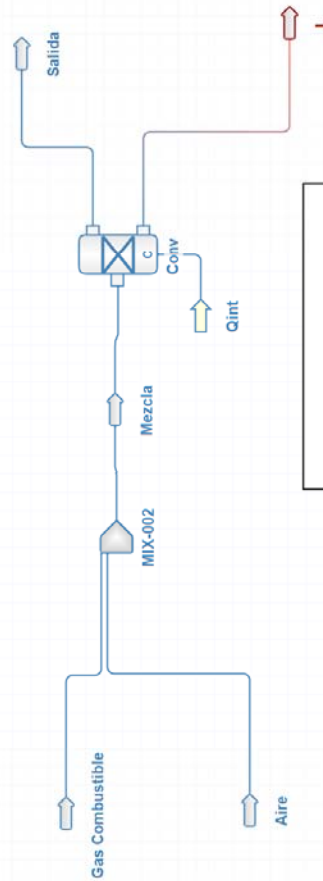


Resolución con el simulador HYSYS™

con

Gas Combustible	Temperature	453	K
Gas Combustible	Pressure	1	atm
Gas Combustible	Molar Flow	1	mol/h
Gas Combustible	Molar Fraction (Vapor Phase) / Carbon monoxide	1	1

Salida	Temperature	1273	K
Salida	Pressure	1	atm
Salida	Molar Flow	4,547	mol/h
Salida	Molar Fraction (Mixture) / Carbon monoxide	0	
Salida	Molar Fraction (Mixture) / Oxygen	0,076945239	
Salida	Molar Fraction (Vapor Phase) / Nitrogen	0,70312954	
Salida	Molar Fraction (Vapor Phase) / Carbon dioxide	0,21992523	



Aire	Temperature	723	K
Aire	Pressure	1	atm
Aire	Molar Flow	4,047	mol/h
Aire	Molar Fraction (Vapor Phase) / Oxygen	0,21	
Aire	Molar Fraction (Vapor Phase) / Nitrogen	0,79	

Qint	Energy Flow	-43.368995	kcal/h
------	-------------	------------	--------

Resolución  
del simulador  
DWSIM

## Símbolos del capítulo:

Letras Latinas	Descripción
P	Presión
n	moles
V	Volumen
R	Constante de los gases
T	Temperatura absoluta
t	Temperatura en °C
PM	Peso molecular
$\Delta H$	Entalpía (siempre relativa a un estado de referencia)
C <sub>p</sub>	Capacidad calorífica a presión constante
n	moles
Q	Calor
x	Fracción molar (fase líquida)
$\Delta U$	Energía Interna (siempre relativa a un estado de referencia)
NC	Número de componentes
$\Delta S$	Variación de Entropía
$\Delta G$	Variación de la energía libre de Gibbs

Subíndices	Descripción
G	Gas
T	Total
f	de formación
1, 2, ...	Estado 1, Estado2 ,..
R	de reacción

Letras griegas	Descripción
$\Delta$	Variación discreta
v	Coefficiente estequiométrico
$\alpha$	coeficiente de dilatación isobárica

Especiales	Descripción
$\bar{P}$	Propiedad "P" específica