

Universidad Tecnológica de México

piensa actúa avanza

PROCESOS DE TERMODINÁMICA (IM8601)

CLASE 9: Reacciones Químicas 2^a Parte

CICLO ESCOLAR: 22-2

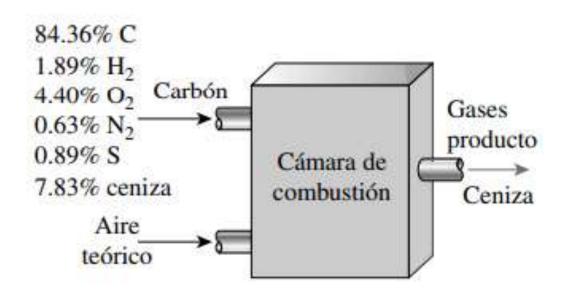
DOCENTE: M. en I. José Ulises Cedillo Rangel





Ejemplo 2. Combustión de carbón con aire teórico

Carbón de Pensilvania, con un análisis elemental (en masa) de 84.36 por ciento C, 1.89 por ciento H_2 , 4.40 por ciento O_2 , 0.63 por ciento O_2 , 0.89 por ciento S y 7.83 por ciento cenizas (no combustibles), se quema con la cantidad teórica de aire. Haciendo caso omiso del contenido de cenizas, determine las fracciones molares y la masa molar aparente de los gases producto de combustión. También determine la relación aire-combustible necesaria para este proceso de combustión.





Ejemplo. Combustión de carbón con aire teórico

Se quema carbón con análisis en masa conocido con la cantidad teórica de aire. Se deben determinar las fracciones molares de los gases productos, su masa molar aparente y la relación aire-combustible.

Supuestos:

- La combustión es estequiométrica y, por lo tanto, completa.
- Los productos de combustión contienen CO₂, H₂O, SO₂ y N₂ solamente (la ceniza se ignora).
- Los gases de combustión son gases ideales.

Las masas molares del C, H_2 , O_2 , S y aire son 12, 2, 32, 32 y 29 kg/kmol, respectivamente Ahora consideramos una base de 100 kg de carbón por simplicidad. Observando que los porcentajes másicos en este caso corresponden a las masas de los constituyentes, los números de moles de los constituyentes del carbón se determinan como

$$N_{\rm C} = \frac{m_{\rm C}}{M_{\rm C}} = \frac{84.36 \text{ kg}}{12 \text{ kg/kmol}} = 7.030 \text{ kmol} \qquad N_{\rm O_2} = \frac{m_{\rm O_2}}{M_{\rm O_2}} = \frac{4.40 \text{ kg}}{32 \text{ kg/kmol}} = 0.1375 \text{ kmol} \qquad N_{\rm S} = \frac{m_{\rm S}}{M_{\rm S}} = \frac{0.89 \text{ kg}}{32 \text{ kg/kmol}} = 0.0278 \text{ kmol}$$

$$N_{\rm H_2} = \frac{m_{\rm H_2}}{M_{\rm H_2}} = \frac{1.89 \text{ kg}}{2 \text{ kg/kmol}} = 0.9450 \text{ kmol} \qquad N_{\rm N_2} = \frac{m_{\rm N_2}}{M_{\rm N_3}} = \frac{0.63 \text{ kg}}{28 \text{ kg/kmol}} = 0.0225 \text{ kmol} = 0.0278 \text{ kmol}$$



La ceniza consiste en el material no combustible en el carbón. Por lo tanto, la masa del contenido de ceniza que entra a la cámara de combustión es igual al contenido másico que sale. Haciendo caso omiso, por simplicidad, de este componente no reactivo, la ecuación de combustión se puede escribir como:

$$7.03C + 0.945H_2 + 0.1375O_2 + 0.0225N_2 + 0.0278S + A_{TEO}(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow xCO_2 + yH_2O + zSO_2 + wN_2$$

Realizando el balance de masa para los constituyentes, se obtiene:

C:
$$7.03 = x \rightarrow x = 7.03$$

H: $0.945 = y \rightarrow y = 0.945$
S: $0.0278 = z \rightarrow z = 0.0278$
O: $0.1375 + A_{TEO} = x + (1/2)y + z \rightarrow 0.1375 + A_{TEO} = 7.03 + (0.5)(0.945) + 0.0278;$
 $A_{TEO} = 7.393$
N: $0.0225 + A_{TEO}(3.76) = w \rightarrow w = 27.82$

Entonces la reacción se escribe con estos coeficientes estequiométricos:

$$7.03C + 0.945H_2 + 0.1375O_2 + 0.0225N_2 + 0.0278S + 7.393(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 7.03CO_2 + 0.945H_2O + 0.0278SO_2 + 27.82N_2$$



$$7.03C + 0.945H_2 + 0.1375O_2 + 0.0225N_2 + 0.0278S + 7.393(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 7.03CO_2 + 0.945H_2O + 0.0278SO_2 + 27.82N_2$$

Las fracciones molares de los gases producto se determinan como sigue:

$$N_{PRODUCTOS} = 7.03 + 0.945 + 0.0278 + 27.82 = 35.823 \, kmol$$

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{N_{\text{CO}_2}}{N_{\text{prod}}} = \frac{7.03 \text{ kmol}}{35.82 \text{ kmol}} = 0.1963$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{prod}}} = \frac{0.945 \text{ kmol}}{35.82 \text{ kmol}} = 0.02638$$

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{N_{\text{CO}_2}}{N_{\text{prod}}} = \frac{7.03 \text{ kmol}}{35.82 \text{ kmol}} = 0.1963$$

$$y_{\text{SO}_2} = \frac{N_{\text{SO}_2}}{N_{\text{prod}}} = \frac{0.0278 \text{ kmol}}{35.82 \text{ kmol}} = 0.000776$$

$$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{N_{\text{H}_2\text{O}}}{N_{\text{prod}}} = \frac{0.945 \text{ kmol}}{35.82 \text{ kmol}} = 0.02638$$

$$y_{\text{N}_2} = \frac{N_{\text{N}_2}}{N_{\text{prod}}} = \frac{27.82 \text{ kmol}}{35.82 \text{ kmol}} = 0.7767$$

$$M_{PRODUCTOS} = \frac{m_{PRODUCTOS}}{N_{PRODUCTOS}} = \frac{(7.03x44 + 0.945x18 + 0.0278x64 + 27.82x28)kg}{35.82 \ mol} = 30.9 \frac{kg}{kmol}$$

La relación másica aire-combustible se determina por:

$$AC = \frac{m_{AIRE}}{m_{COMBUSTIBLE}} = \frac{(7.393x4.76kmol)\left(29\frac{kg}{kmol}\right)}{100 \ kg} = \mathbf{10.2} \frac{\mathbf{kg \ aire}}{\mathbf{kg \ combustible}}$$

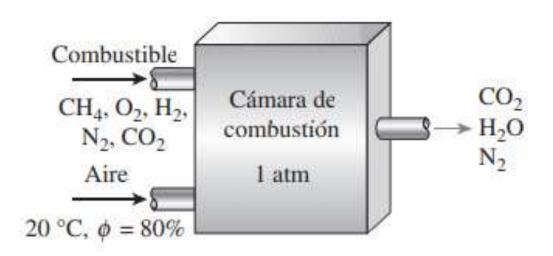
Por lo tanto se suministran 10.2 kg de aire por cada kg de carbón en el horno.



Ejemplo 3. Combustión de un combustible gaseoso con aire húmedo

Cierto gas natural tiene el siguiente análisis volumétrico: 72 por ciento de CH_4 , 9 por ciento de H_2 , 14 por ciento de H_2 , 2 por ciento de H_2 , 3 por ciento de H_2 . Este gas se quema con la cantidad estequiométrica de aire que entra a la cámara de combustión a 20 °C, 1 atm y 80 por ciento de humedad relativa. Suponga una combustión completa. Determine el número de moles en cada gas en los productos y la relación aire-combustible.

Considere que la presión de saturación del agua a 20 °C es 2.3392 kPa, 1 atmósfera = 101.325 kPa





Ejemplo 3. Combustión de un combustible gaseoso con aire húmedo

Un combustible gaseoso es quemado con la cantidad estequiométrica de aire húmedo. Se determinará la temperatura de punto de rocío de los productos.

Supuestos:

- El combustible es quemado completamente y por lo tanto, todo el carbono en el combustible se quemará en CO₂ y todo el hidrógeno en H₂O.
- El combustible es quemado con la cantidad estequiométrica de aire y así no habrá O₂ libre en los gases producidos.
- Los gases de combustión son gases ideales.
- La humedad en el aire no reacciona con nada; simplemente se muestra como H₂O adicional en los productos. En consecuencia, por simplicidad se balanceará la ecuación de combustión usando aire seco y luego se agregará la humedad a ambos lados de la ecuación.
- Para gases ideales, las fracciones de volumen son equivalentes a las fracciones molares.

$$\left\{ \langle 0.72CH_4 + 0.09H_2 + 0.14N_2 + 0.02O_2 + 0.03CO_2 \rangle \right\} + \left\{ A_{TEORICO}(O_2 + 3.76N_2) \right\} \rightarrow xCO_2 + yH_2O + zN_2$$

$$\text{COMBUSTIBLE}$$
AIRE SECO



Ejemplo 3. Combustión de un combustible gaseoso con aire húmedo

$$\langle 0.72CH_4 + 0.09H_2 + 0.14N_2 + 0.02O_2 + 0.03CO_2 \rangle \ + \ A_{TEORICO}(O_2 + 3.76N_2) \ \rightarrow \ xCO_2 \ + \ yH_2O \ + \ zN_2$$

Se determinan los coeficientes desconocidos en la ecuación anterior a partir de balances de masa:

C:
$$0.72 + 0.03 = x \rightarrow x = 0.75$$

H:
$$0.72(4) + 0.09(2) = 2y \rightarrow y = 1.53$$

O:
$$0.02(2) + 0.03(2) + A_{TEO}(2) = 2x + y \rightarrow 0.04 + 0.06 + A_{TEO}(2) = 2(0.75) + 1.53$$

$$A_{TEO}(2) = 2.93$$

$$A_{TEO} = 1.465$$

N:
$$0.14(2) + A_{TEO}(3.76)(2) = 2z \rightarrow 0.14(2) + 1.465(3.76)(2) = 2z$$

 $z = 5.6484$

$$\langle 0.72CH_4 + 0.09H_2 + 0.14N_2 + 0.02O_2 + 0.03CO_2 \rangle + 1.465(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 0.75CO_2 + 1.53H_2O + 5.65N_2$$



Ejemplo 3. Combustión de un combustible gaseoso con aire húmedo

Se determina la cantidad de humedad que acompaña al aire seco:

$$4.76 A_{TEO} = (4.76)(1.465)$$

= 6.97 kmol de aire seco

La presión parcial de la humedad en el aire es:

$$P_{v,aire} = \emptyset_{aire} P_{sat @ 20^{\circ}C} = (0.80)(2.3392 \ kPa) = 1.8713 \ kPa$$

Con el supuesto de un comportamiento de gas ideal, el número de moles de humedad en el aire es:

$$N_{v,aire} = \left(\frac{P_{v,aire}}{P_{total}}\right) N_{total} = \left(\frac{1.871 \, kPa}{101.325 \, kPa}\right) (6.97) = 0.128 \, \text{kmol}$$

Agregando de ambos lados la cantidad de humedad:

$$\left\{ \begin{array}{c} \langle 0.72CH_4 + 0.09H_2 + 0.14N_2 + 0.02O_2 + 0.03CO_2 \rangle \\ \text{COMBUSTIBLE} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} 1.465(O_2 + 3.76N_2) \\ \text{AIRE SECO} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} 0.72CH_2 \\ \text{HUMEDAD} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} 1.658H_2O \\ \text{HUMEDAD} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} 5.65N_2 \\ \text{HUMEDAD} \end{array} \right\}$$



Ejemplo 3. Combustión de un combustible gaseoso con aire húmedo

$$\langle 0.72CH_4 + 0.09H_2 + 0.14N_2 + 0.02O_2 + 0.03CO_2 \rangle + 1.465(O_2 + 3.76N_2) + 0.128H_2O \rightarrow 0.75CO_2 + 1.658H_2O + 5.65N_2 + 1.465(O_2 + 3.76N_2) + 0.128H_2O \rightarrow 0.75CO_2 + 1.658H_2O + 5.65N_2 + 1.465(O_2 + 3.76N_2) + 0.128H_2O \rightarrow 0.75CO_2 + 1.658H_2O + 5.65N_2 + 1.465(O_2 + 3.76N_2) + 0.128H_2O \rightarrow 0.75CO_2 + 1.658H_2O + 5.65N_2 + 1.465(O_2 + 3.76N_2) + 0.128H_2O \rightarrow 0.75CO_2 + 1.658H_2O + 5.65N_2 + 1.465(O_2 + 3.76N_2) + 0.128H_2O \rightarrow 0.75CO_2 + 1.658H_2O + 5.65N_2 + 1.465(O_2 + 3.76N_2) + 0.128H_2O \rightarrow 0.75CO_2 + 1.658H_2O + 5.65N_2 + 1.465(O_2 + 3.76N_2) + 0.128H_2O \rightarrow 0.75CO_2 + 1.658H_2O + 5.65N_2 + 1.465(O_2 + 3.76N_2) + 0.128H_2O \rightarrow 0.75CO_2 + 1.658H_2O + 5.65N_2 + 1.465(O_2 + 3.76N_2) + 0.128H_2O + 0.03CO_2 +$$

Se determine el número de moles en cada gas en los productos y la masa aparente:

$$N_{PRODUCTOS} = 0.75 + 1.658 + 5.65 = 8.058 \, kmol$$

$$M_{PRODUCTOS} = \frac{m_{PRODUCTOS}}{N_{PRODUCTOS}} = \frac{(0.75x44 + 1.658x18 + 5.65x28)kg}{8.058 \ mol} = 27.43 \frac{kg}{kmol}$$

Se determina la relación aire- combustible:

$$AC = \frac{m_{AIRE}}{m_{COMBUSTIBLE}}$$

$$= \frac{\left(1.465x4.76kmol\right)\left(29\frac{kg}{kmol}\right) + \left(0.128\ kmol\right)\left(18\frac{kg}{kmol}\right)}{\left(0.72\text{kmol}\right)\left(16\frac{kg}{kmol}\right) + \left(0.09kmol\right)\left(2\frac{kg}{kmol}\right) + \left(0.14kmol\right)\left(28\frac{kg}{kmol}\right) + \left(0.02kmol\right)\left(16\frac{kg}{kmol}\right) + \left(0.03kmol\right)\left(44\frac{kg}{kmol}\right)}$$

$$AC = 11.85 \frac{kg \ aire}{kg \ combustible}$$

Por lo tanto se suministran 11.85 kg de aire húmedo por cada kg de gas natural.



ACTIVIDAD CLASE 9

Se quema combustible de propano (C_3H_8) en presencia de aire. Suponiendo que la combustión es teórica —es decir, sólo están presentes en los productos nitrógeno (N_2), vapor de agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2)— determine a) la fracción másica de dióxido de carbono y b) las fracciones molar y másica del vapor de agua en los productos

$$C_3H_8 + A_{TEO}(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow \times CO_2 + yH_2O + zN_2$$
 $C: 3=X \rightarrow X=3$
 $H: 8=2y \rightarrow y=4$
 $O: A_{TEO}(2) = 2x+y \rightarrow A_{TEO}(2) = 2(3)+4$
 $A_{TEO} = 5$
 $N: A_{TEO}(3.76) = z \rightarrow z = 5(3.76)$
 $Z= 18.8$
 $C_3H_8 + 5(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 3CO_2 + 9H_2O + 18.8N_2$



ACTIVIDAD CLASE 9

Por lo tanto se suministran 6.9 kg de aire por cada kg de propano.



Ejemplo 4. Análisis inverso de combustión

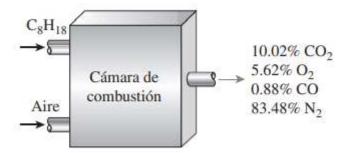
Se quema octano (C₈H₁₈) con aire seco. El análisis volumétrico de los productos en una base seca es:

CO₂: 10.02 por ciento

 O_2 : 5.62 por ciento

CO: 0.88 por ciento

 N_2 : 83.48 por ciento



Determine: a) la relación aire-combustible, b) el porcentaje de aire teórico utilizado

Suposiciones

Los gases de combustión son gases ideales. Propiedades La presión de saturación del agua a 25 °C es 3.1698 kPa. El H_2O en los gases de combustión comenzará a condensarse cuando la temperatura caiga a la temperatura de punto de rocío.

Para gases ideales, las fracciones de volumen son equivalentes a las fracciones molares. Si se considera 100 kmol de productos secos, por conveniencia.



Ejemplo 4. Análisis inverso de combustión

La ecuación de combustión se escribe como:

$$xC_8H_{18} + A_{TEO}(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 10.02CO_2 + 0.88CO + 5.62O_2 + 83.48N_2 + bH_2O$$

Los coeficientes desconocidos x, $A_{TEORICO}$ y b se determinan de los balances de masa:

C:
$$x(8) = 10.02 + 0.88 \rightarrow x = 1.36$$

H: $x(18) = 2b \rightarrow (1.36)(18) = 2b$
 $b = 12.24$

N:
$$A_{TEO}(3.76)(2) = 83.48(2) \rightarrow A_{TEO} = 22.20$$

O:
$$A_{TEO}(2) = (10.02)(2) + (0.88) + (5.62)(2) + b \rightarrow 44.4 = 44.4$$

$$1.36C_8H_{18} + 22.2(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 10.02CO_2 + 0.88CO + 5.62O_2 + 83.48N_2 + 12.24H_2O_2$$



Ejemplo 4. Análisis inverso de combustión

$$1.36C_8H_{18} + 22.2(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 10.02CO_2 + 0.88CO + 5.62O_2 + 83.48N_2 + 12.24H_2O$$

 La relación aire-combustible se determina tomando la proporción entre la masa del aire y la masa del combustible:

$$AC = \frac{m_{AIRE}}{m_{COMBUSTIBLE}} = \frac{(22.2x4.76kmol)\left(29\frac{kg}{kmol}\right)}{(1.36kmol)\left(114\frac{kg}{kmol}\right)} = 19.77\frac{kg\ de\ aire}{kg\ de\ combustible}$$

b. Para encontrar el porcentaje de aire teórico utilizado se necesita conocer la cantidad teórica de aire, a partir de la ecuación de combustión teórica del combustible:

$$C_8H_{18} + A_{TEO}(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow xCO_2 + yH_2O + 3.76A_{TEO}N_2$$

Balanceando el C y el H quedaría:

$$C_8H_{18} + A_{TEO}(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O + 3.76A_{TEO}N_2$$

Entonces O: (2)A_{TEORICA} = 16 + 9 \rightarrow A_{TEORICA} = 12.5
 $C_8H_{18} + 12.5(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O + 47N_2$



Ejemplo 4. Análisis inverso de combustión

Porcentaje de aire teórico, se deberán de comparar las dos reacciones, la estequiométrica y la teórica:

- Reacción de combustión estequiométrica:

$$1.36C_8H_{18} + 22.2(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 10.02CO_2 + 0.88CO + 5.62O_2 + 83.48N_2 + 12.24H_2O_2$$

- Reacción de combustión teórica:

$$C_8H_{18} + 12.5(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O + 47N_2$$

Para encontrar el porcentaje de aire teórico en ambas reacciones el combustible deberá considerarse a 1 kmol, por lo tanto la reacción de combustión estequiométrica será:

$$C_8H_{18} + 16.32(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 7.36CO_2 + 0.65CO + 4.13O_2 + 61.38N_2 + 9H_2O$$

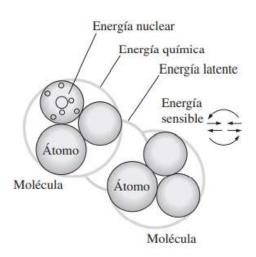
Ahora se plantea la relación:

Porcentaje de aire teórico =
$$\frac{m_{AIRE\;ESTEQ}}{m_{AIRE\;TH}} = \frac{N_{AIRE\;ESTEQ}}{N_{AIRE\;TH}} = \frac{(16.32)(4.76)}{(12.50)(4.76)} = 1.3056 \rightarrow$$
 131%

Se empleó 31% del exceso de aire durante este proceso de combustión.



Las moléculas de un sistema poseen energía en diversas formas, como la energía sensible y la latente (asociadas a un cambio de estado), la energía química (relativa a la estructura molecular) y la energía nuclear (vinculada con la estructura atómica).



La forma microscópica de la energía de una sustancia se compone de las energías sensible, latente, química y nuclear.

Durante una reacción química se rompen algunos de los enlaces químicos que unen a los átomos en las moléculas y se forman otros nuevos. En general, la energía química asociada a estos enlaces es diferente para los reactivos y los productos. Por lo tanto, un proceso que implica reacciones químicas implicará cambios en las energías químicas, los cuales deben tomarse en cuenta en un balance de energía.



Si se supone que los átomos de cada reactivo permanecen intactos (sin reacciones nucleares) y se ignora cualquier cambio en las energías cinética y potencial, el cambio de energía de un sistema durante una reacción química se deberá a un cambio en el estado, y a un cambio en la composición química. Es decir:

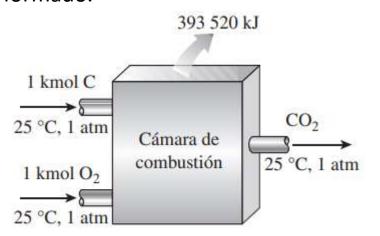
$$\Delta E_{sistema} = \Delta E_{estado} + \Delta E_{química}$$

Por consiguiente, cuando los productos formados durante una reacción química salen de la cámara de reacción en el estado de entrada de los reactivos, se tiene $\Delta E_{\rm estado} = 0$ y, en este caso, el cambio de energía del sistema se debe tan sólo a los cambios de su composición química. La termodinámica se ocupa de los cambios en la energía de un sistema durante un proceso, y no de los valores de energía en los estados particulares.

Por lo tanto, se puede elegir cualquier estado como el estado de referencia y asignar un valor cero a la energía interna o entalpía de una sustancia en ese estado. Cuando un proceso no implica cambios en la composición química, el estado de referencia elegido no tiene efecto en los resultados. Sin embargo, cuando los procesos implican reacciones químicas, la composición del sistema al final de un proceso ya no es la misma que al inicio del mismo. En este caso es necesario tener un estado de referencia común para todas las sustancias. El estado de referencia elegido es 25 °C (77 °F) y 1 atm, que se conoce como estado de referencia estándar.



Considere la formación de CO_2 a partir de sus elementos, carbono y oxígeno, durante un proceso de combustión de flujo estacionario. Tanto el carbono como el oxígeno entran a la cámara de combustión a 25 °C y 1 atm. El CO_2 formado durante este proceso abandona también la cámara de combustión a 25 °C y 1 atm. La combustión de carbono es una reacción exotérmica (una reacción durante la cual la energía química se libera en forma de calor). Por lo tanto, durante este proceso una cierta cantidad de calor se transferirá de la cámara de combustión a los alrededores, la cual equivale a 393 520 kJ/kmol del CO_2 formado.



Este proceso no incluye interacciones de trabajo. De este modo, de acuerdo con la relación de balance de energía para flujo estacionario, la transferencia de calor durante este proceso debe ser igual a la diferencia entre la entalpía de los productos y la entalpía de los reactivos. Es decir:

$$Q = H_{PRODUCTOS} - H_{REACTIVOS} = -393520 \, kJ$$

Puesto que ambos, los reactivos y los productos están en el mismo estado, el cambio de entalpía durante este proceso se debe únicamente a los cambios en la composición química del sistema.



Este cambio de entalpía será distinto para diferentes reacciones, y sería deseable tener una propiedad que representara los cambios en la energía química durante una reacción. Esta propiedad es la **entalpía de reacción h_R**, que se define como la diferencia entre la entalpía de los productos en un estado especificado y la entalpía de los reactivos en el mismo estado para una reacción completa.

En los procesos de combustión, la entalpía de reacción suele conocerse como la **entalpía de combustión** h_c , la cual representa la cantidad de calor liberado durante un proceso de combustión de flujo estacionario cuando 1 kmol (o 1 kg) de combustible se quema por completo a una temperatura y presión especificadas. Esto se expresa así:

$$h_R = h_C = H_{PRODUCTOS} - H_{REACTIVOS} = -393520 \, kJ$$

cual es -393 520 kJ/kmol para el carbono en el estado de referencia estándar. La entalpía de combustión de un combustible particular será distinta a diferentes temperaturas y presiones.

1 kmol C 25 °C, 1 atm 1 kmol CO₂ 1 kmol CO₂ 25 °C, 1 atm Proceso de combustión 25 °C, 1 atm La entalpía de combustión representa la cantidad de energía liberada cuando un combustible se quema durante un proceso de flujo estacionario a un estado especificado.



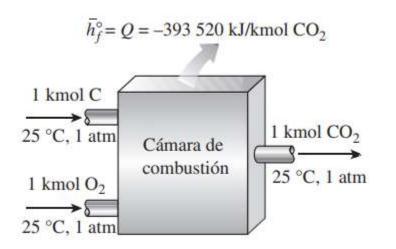
La entalpía de combustión es una propiedad muy útil en el análisis de los procesos de quema de combustibles.

Sin embargo, hay tantos diferentes combustibles y mezclas de combustibles que no es práctico hacer una lista de los valores de $h_{\rm C}$ para todos los casos posibles. Además, la entalpía de combustión no es muy útil cuando la combustión es incompleta. Así un planteamiento más práctico sería tener una propiedad fundamental para representar la energía química de un elemento o un compuesto en algún estado de referencia. Esta propiedad es la entalpía de formación $h_{\rm f}$, la cual puede considerarse como la entalpía de una sustancia en un estado especificado debida a su composición química.

Nuevamente considerando la formación de CO_2 a partir de sus elementos C y O_2 a 25 °C y 1 atm durante un proceso de flujo estacionario. Se determinó que el cambio de entalpía durante este proceso es -393 520 kJ/ kmol. Pero H_{react} = 0 puesto que ambos reactivos son elementos en el estado de referencia estándar, y los productos se componen de 1 kmol de CO_2 en el mismo estado. En consecuencia, la entalpía de formación del CO_2 en el estado de referencia estándar es -393 520 kJ/kmol. Es decir:

$$\overline{h^{\circ}_{f,CO2}} = -393\ 520 \frac{kJ}{kmol}$$





La entalpía de formación de un compuesto representa la cantidad de energía absorbida o liberada cuando el componente se forma a partir de sus elementos estables durante un proceso de flujo estacionario a un estado específico.

El signo negativo se debe al hecho de que la entalpía de 1 kmol de CO_2 a 25 °C y 1 atm es 393 520 kJ menos que la entalpía de 1 kmol de C y 1 kmol de O_2 en el mismo estado. En otras palabras, 393 520 kJ de energía química se liberan (salen del sistema como calor) cuando C y O_2 se combinan para formar 1 kmol de CO_2 . En consecuencia, una entalpía de formación negativa para un compuesto indica que se libera calor durante la formación de ese compuesto a partir de sus elementos estables. Un valor positivo indica que se absorbe calor.



Otro término empleado en conjunto con la combustión de combustibles es el poder calorífico del combustible, que se define como la cantidad de calor liberado cuando un combustible se quema por completo en un proceso de flujo estacionario y los productos vuelven al estado de los reactivos. En otras palabras, el poder calorífico de un combustible es igual al valor absoluto de la entalpía de combustión del combustible. Es decir:

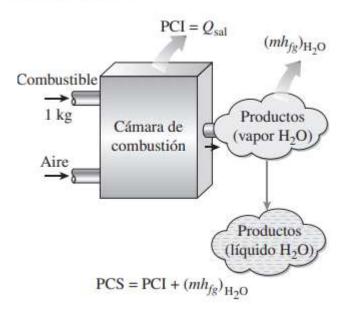
Poder calorífico =
$$|h_C|$$
 $\frac{kJ}{kg \ combustible}$

El poder calorífico depende de la fase del H₂O en los productos. El poder calorífico recibe el nombre de poder calorífico superior (PCS o HHV por sus siglas en inglés *higher heating value*) cuando el H₂O en los productos está en forma líquida, y se llama poder calorífico inferior (PCI o LHV por sus siglas en inglés, *lower heating value*) cuando el H₂O en los productos está en forma de vapor. Los dos poderes caloríficos se relacionan por medio de:

$$PCS = PCI + (mh_{fg})_{H2O} \left[\frac{kJ}{kg \ combustible} \right]$$

donde m es la masa de $\rm H_2O$ en los productos por unidad de masa de combustible y $\rm h_{fg}$ es la entalpía de vaporización del agua a la temperatura especificada. El poder calorífico o entalpía de combustión de un combustible puede determinarse a partir de conocer la entalpía de formación para los compuestos implicados.





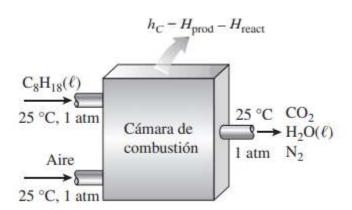
El poder calorífico superior de un combustible es igual a la suma del poder calorífico inferior del combustible y el calor latente de vaporización del H₂O en los productos.



Ejemplo. Evaluación de la entalpía de combustión

Determine la entalpía de combustión del octano líquido (C_8H_{18}) a 25 °C y 1 atm, utilizando los datos de entalpía de formación de tabla. Suponga que el agua en los productos está en forma líquida.

Propiedades: La entalpía de formación a 25 °C y 1 atm es 393 520 kJ/kmol para el C_2 , 285 830 kJ/kmol para el C_3 H₁₈(I)



Se debe determinar la entalpía de combustión de un combustible utilizando datos de entalpía de formación.



Ejemplo. Evaluación de la entalpía de combustión

La ecuación estequiométrica teórica de la reacción de combustión para esta reacción es:

$$C_8H_{18} + A_{TEO}(O_2 + 3.76N_2) \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O + 3.76A_{TEO}N_2$$

Tanto los reactivos como los productos están en el estado de referencia estándar de 25 °C y 1 atm. Además, N_2 y O_2 son elementos estables, por lo que su entalpía de formación es cero. En ese caso la entalpía de combustión del C_8H_{18} se transforma en:

$$\bar{h}_C = H_{\text{prod}} - H_{\text{react}}$$

$$\overline{h}_C = \sum N_p \overline{h}_{f,p}^{\circ} - \sum N_r \overline{h}_{f,r}^{\circ}$$

$$\overline{h}_C = (N\overline{h}_f^{\circ})_{\text{CO}_2} + (N\overline{h}_f^{\circ})_{\text{H}_2\text{O}} - (N\overline{h}_f^{\circ})_{\text{C}_8\text{H}_{18}}$$

$$\bar{h}_C = (8 \text{ kmol})(-393 520 \text{ kJ/kmol}) + (9 \text{ kmol})(-285 830 \text{ kJ/kmol}) - (1 \text{ kmol})(-249 950 \text{ kJ/kmol})$$

$$= -5 \, 471 \, 000 \, kJ/kmol \, C_8H_{18} \, = -47 \, 891 \, kJ/kg \, C_8H_{18}$$

Universidad Tecnológica de México

piensa actúa avanza