

# **UNIDAD 5 :**

# **TERMOQUÍMICA**

1

**Bibliografía: Capítulo 5 – Apuntes Ing. L. Calderón**

## **UNIDAD 5: TERMOQUIMICA**

**5.A. Sistemas Químicos Reactivos.** Calor de reacción. Descripción de los sistemas químicos reactivos. Variable grado de avance de la reacción. El primer principio de la termodinámica aplicada a las reacciones químicas. Reacción a presión constante. Entalpía normal de formación. Reacciones a volumen constante. Relación entre  $\Delta H_{pT}$  y  $\Delta U_{VT}$ . Bomba calorimétrica

**5.B. Leyes Termoquímicas.** Ley de Lavoisier Laplace. Ley de Hess. Dependencia de los calores de reacción con la temperatura. Ecuación de Kirchhoff. Resolución por integral definida.

**5.C. Combustión.** La Combustión. Combustibles. Proceso de la combustión. Calor normal de combustión. Poder calorífico superior e inferior de un combustible. Punto de rocío de los humos. Análisis de los productos de la combustión. Temperatura máxima de reacción. Temperaturas reales de llama.

# **TERMOQUÍMICA**

**BUSCA "MEDIR" O "CALCULAR" EL  
CALOR INTERCAMBIADO**

**CUANDO SE TRANSFORMAN**

**SISTEMAS QUÍMICOS "REACTIVOS"**



**CAMBIAN SU COMPOSICIÓN  
O SEA, SISTEMAS  
DE "COMPOSICIÓN VARIABLE"**

# CALOR INTERCAMBIADO:

**TIENE DIFERENTE VALOR SEGÚN CÓMO SEA  
LA TRANSFORMACIÓN**

**SEGÚN EL PRIMER PRINCIPIO PARA  
SISTEMAS CERRADOS (masa fija):**

The diagram illustrates the first law of thermodynamics for closed systems. It features the equation  $dQ = dU + P dV$  with each term enclosed in a colored circle and an arrow pointing to a descriptive text block. The term  $dQ$  is in an orange circle with an arrow pointing to the text 'Calor intercambiado entre sistema y medio'. The term  $dU$  is in a blue circle with an arrow pointing to the text 'Variación de energía interna del sistema'. The term  $P dV$  is in a green circle with an arrow pointing to the text 'Trabajo que realiza el sistema contra la presión P del medio cuando su volumen varía un dV.'

$$dQ = dU + P dV$$

Calor intercambiado entre sistema y medio

Variación de energía interna del sistema

Trabajo que realiza el sistema contra la presión P del medio cuando su volumen varía un dV.

$$dQ = dU + P dV$$

Si la transformación  
es a  $V = \text{ctte}$ :

$$dQ_v = dU$$

$$Q_v = U_{\text{final}} - U_{\text{inicial}}$$

Depende sólo de los  
estados inicial y final  
del sist. reactivo

$$H = U + P V$$

$$dU = dH - P dV - V dP$$

$$dQ = dH - V dP$$

Si la transf. es a  $P = \text{ctte}$ :

$$dQ_p = dH$$

$$Q_p = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$$

Depende sólo de los estados  
inicial y final del sist.  
reactivo

**Los conceptos que desarrollaremos se aplican no sólo a sistemas reactivos, sino también a otros casos de sistemas cuya composición varía durante la transformación como:**

- **Disolución (Solute en un solvente)**
- **Mezclado (Dos líquidos)**
- **Dilución (más solvente a una soluc.)**
- **Cambio de fase**

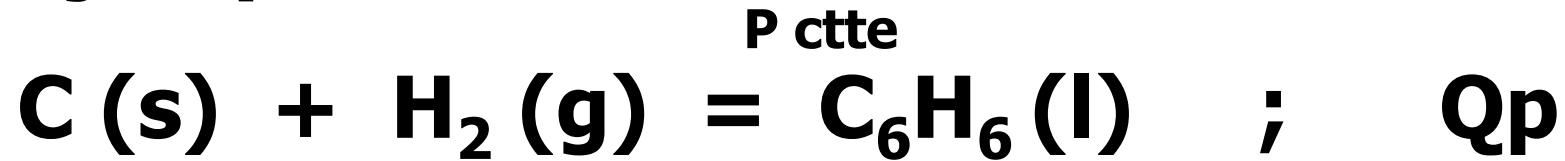
**Cambio en la  
energía potencial  
microscópica**

**Por su importancia, nos centraremos en sistemas químicos REACTIVOS: Cambian de composición por reacciones químicas, principalmente por combustión.**

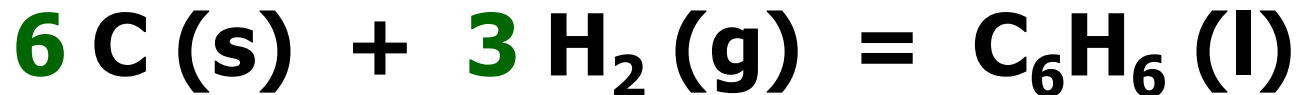
# Reacción química:

**REACTIVOS  $\longrightarrow$  PRODUCTOS ; "Q"**

**Ejemplo:**



**Balance de masa: Coef. estequiométricos**



# Balance de energía: Cambian los enlaces entre átomos y las energías de enlace

$$Q_{p, 25^{\circ}\text{C}} = 11,7 \text{ kcal/mol}$$

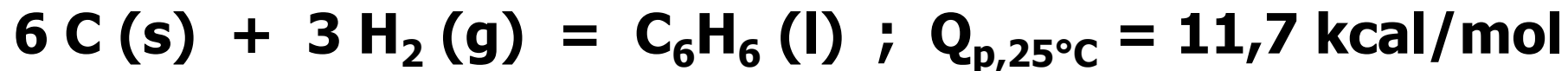
Calor intercambiado al producirse la reacción a P=ctte

$$Q_p = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$$

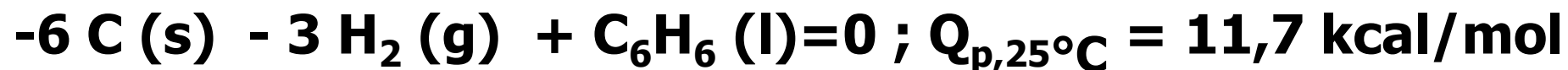
$Q_p > 0$  : ingresa

$Q_p < 0$  : sale

Luego:



O también:



ECUACIÓN "TERMOQUÍMICA"



# DESCRIPCIÓN DE SISTEMAS QUÍMICOS REACTIVOS

Grado de avance de la reacción:

$$\lambda = (n_i - n_i^o) / a_i$$

$n_i^o$ : Número de moles de "i" inicial

$n_i$ : Número de moles de "i" en un instante posterior

$a_i$ : Coeficiente estequiométrico de "i",

Reactivos:  $a_i < 0$

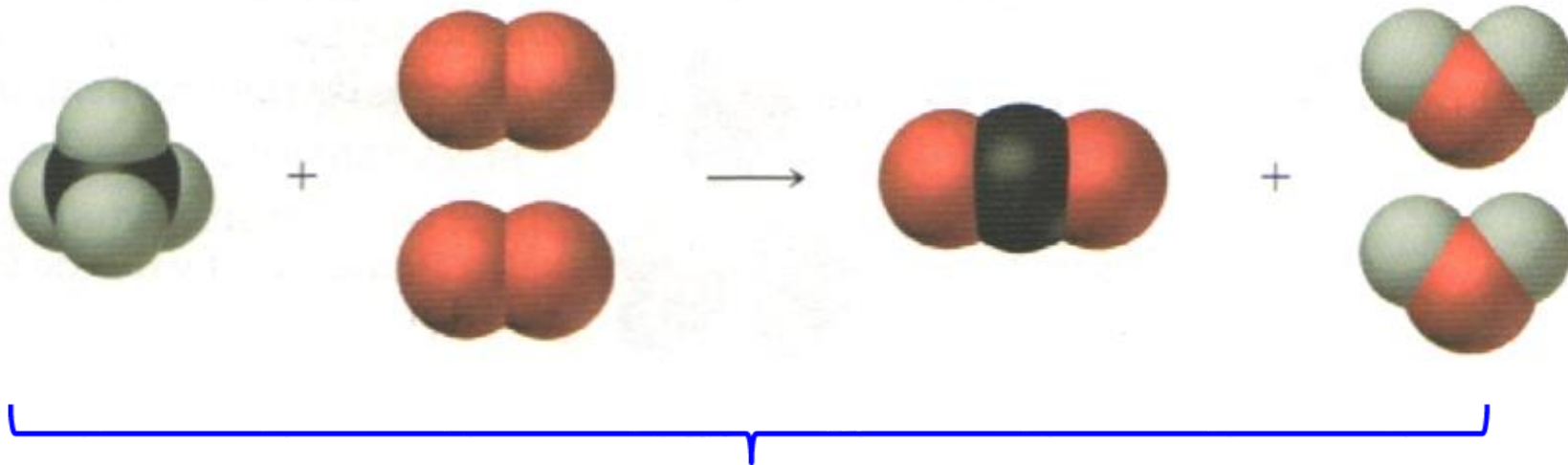
Productos:  $a_i > 0$

$\lambda$  indica cuántas veces se ha producido la reacción, a un cierto "t" contado a partir de que se pusieron en contacto los reactivos ( $t_0 = 0$ )

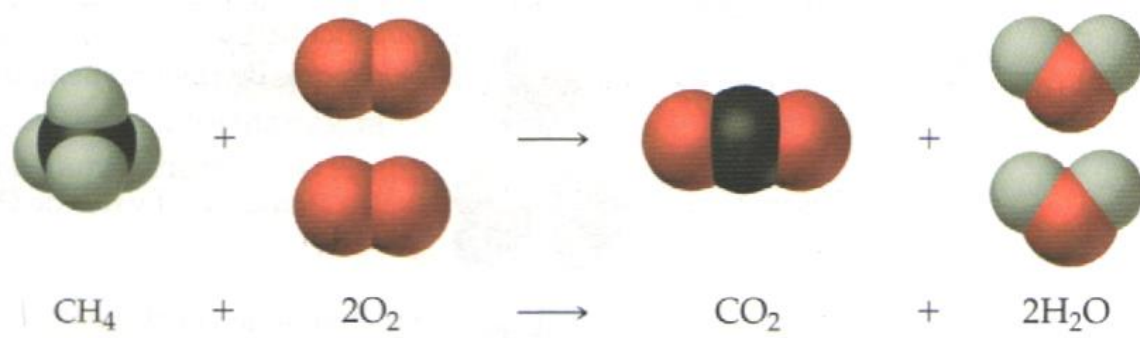
Grado de avance de la reacción:

$$\lambda = (n_i - n_i^o) / a_i \quad ; \quad n_i = n_i^o + a_i \lambda$$

Ejemplo:

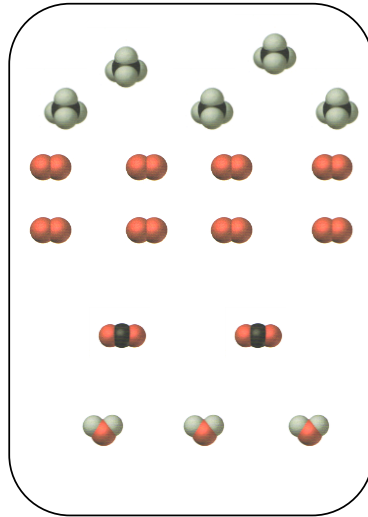


Esto sucede cada vez que la reacción se produce 1 vez



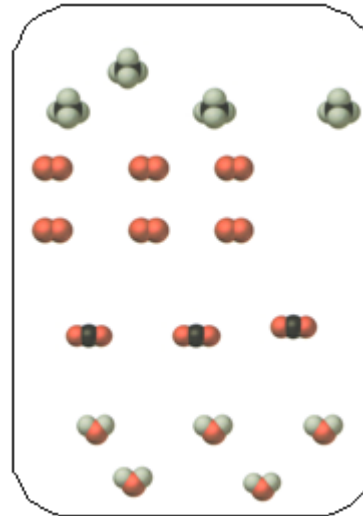
$$\lambda = (n_i - n_i^{\circ}) / a_i \quad ; \quad n_i = n_i^{\circ} + a_i \lambda$$

(Ejemplo gráfico a  $V=\text{ctte}$ )



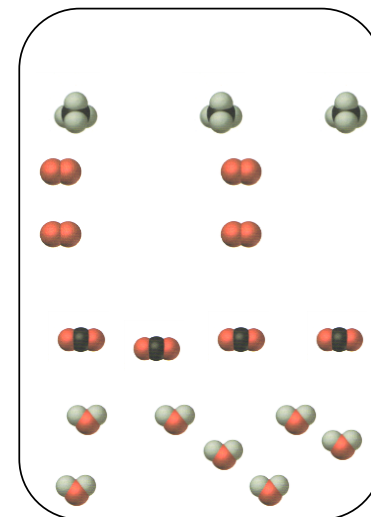
$$\lambda = 0$$

Ejemplo:  $n_{\text{CH}_4}^{\circ} = 5$   
 $n_{\text{O}_2}^{\circ} = 8$   
 $n_{\text{CO}_2}^{\circ} = 2$   
 $n_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 3$



$$\lambda = 1$$

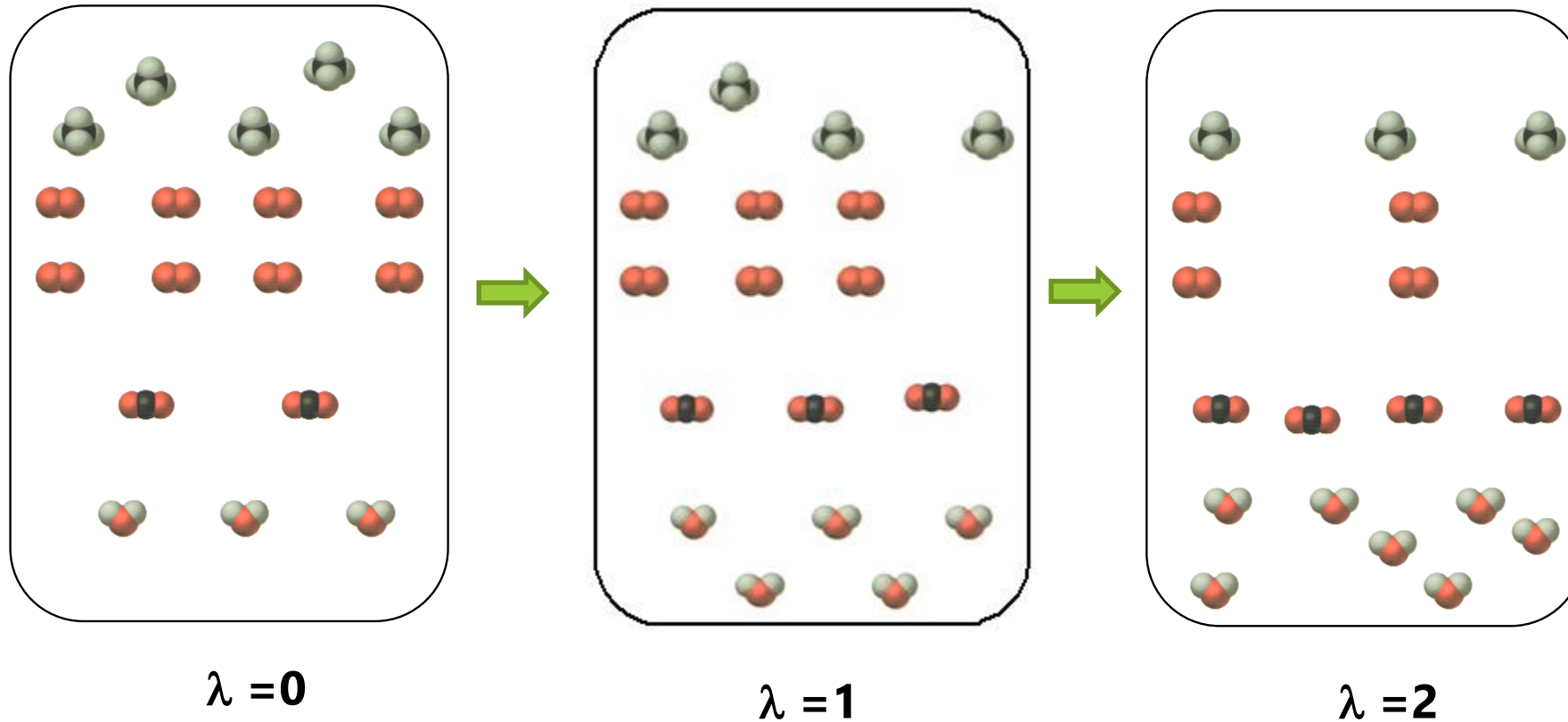
$n_{\text{CH}_4}^1 = 5 - 1 = 4$   
 $n_{\text{O}_2}^1 = 8 - 2 = 6$   
 $n_{\text{CO}_2}^1 = 2 + 1 = 3$   
 $n_{\text{H}_2\text{O}}^1 = 3 + 2 = 5$



$$\lambda = 2$$

$n_{\text{CH}_4}^2 = 5 - 1 \times 2 = 3$   
 $n_{\text{O}_2}^2 = 8 - 2 \times 2 = 4$   
 $n_{\text{CO}_2}^2 = 2 + 1 \times 2 = 4$   
 $n_{\text{H}_2\text{O}}^2 = 3 + 2 \times 2 = 7$

**Grado de avance de la reacción:** (Ejemplo gráfico a  $V=cte$ )



**A medida que transcurre la reacción → aumenta  $\lambda$**

**El sistema MULTICOMPONENTE cambia su composición**

**Por lo tanto CAMBIAN SUS PROPIEDADES ( U, H, etc)**

# PRIMER PRINCIPIO APLICADO A REACCIONES QUÍMICAS

VIMOS QUE:

$$dQ_p = dH$$

$$dQ_v = dU$$

PARA SISTEMAS QUÍMICOS

$$H = f(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots, n_m)$$

$$U = f(T, V, n_1, n_2, n_3, \dots, n_m)$$

Como

$$n_i = n_i^0 + a_i \lambda$$

$$H = f(T, P, \lambda)$$

$$U = f(T, V, \lambda)$$

$$H = f(T, P, \lambda)$$

$$U = f(T, V, \lambda)$$

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \lambda} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \lambda} dP + \left( \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{T, P} d\lambda$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \lambda} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \lambda} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_{T, V} d\lambda$$

Si la transf. es a  $P = \text{ctte}$ ;  $dP = 0$

$$dQ_P = dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \lambda} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{T, P} d\lambda$$

Si la transf. es a  $V = \text{ctte}$ ;  $dV = 0$

$$dQ_V = dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \lambda} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_{T, V} d\lambda$$

# REACCIONES A PRESIÓN CONSTANTE

$$dQ_P = dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\lambda} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{T,P} d\lambda$$

Si  $\lambda = \text{ctte}$   
(composición  
constante);  $d\lambda=0$

$$dQ_{P\lambda} = C_{P\lambda} dT$$

Capacidad calorífica de la mezcla reactiva  
para una cierta composición ( $\lambda = \text{ctte}$ ) y a  
 $P=\text{ctte}$

$$C_{P\lambda} = n_1 c_{p1} + n_2 c_{p2} + \dots + n_m c_{pm}$$



**De igual forma:**

$$H = n_1 \bar{h}_1 + n_2 \bar{h}_2 + \dots + n_m \bar{h}_m$$

**Siendo**

**$\bar{h}_i$  : “entalpía molar parcial”  
contribución a la entalpía total  $H$   
por cada mol de los componentes  
presentes en la mezcla reactiva,  
a la  $P$  y  $T$  de la mezcla**

Volviendo a la expresión del 1º Ppio:

$$dQ_P = dH = C_{P\lambda} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{PT} d\lambda$$

$\Delta H_{PT}$ : Calor de reacción.

Coincide con el calor intercambiado con el medio cuando:

- Además de P es también **T constante**
- $\lambda$  varía de 0 a 1: La reacción se produjo en forma completa una vez.

# VEAMOS CÓMO SE PUEDE CALCULAR EL CALOR DE REACCIÓN “ $\Delta H_{PT}$ ”

$$\Delta H_{PT} = \left( \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{PT}$$

$$H_{PT} = n_1 \bar{h}_{1PT} + n_2 \bar{h}_{2PT} + \dots + n_m \bar{h}_{mPT}$$

$$\Delta H_{PT} = \left( \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{PT} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{PTn_j} \frac{dn_1}{d\lambda} + \left( \frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{PTn_j} \frac{dn_2}{d\lambda} + \dots + \left( \frac{\partial H}{\partial n_m} \right)_{PTn_j} \frac{dn_m}{d\lambda}$$

Como  $n_i = n_i^o + a_i \lambda$  ;  $\frac{\partial n_i}{\partial \lambda} = a_i$

Y además:  $\left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{PTn_j} = \overline{h_{iPT}}$

$\Delta H_{PT} = \sum a_i \overline{h_{iPT}}$

$$\Delta H_{PT} = \sum a_i \overline{h_{iPT}}$$

Si la mezcla se considera "ideal":  $\overline{h_{iPT}} = h_{iPT}$

$h_{iPT}$ : Entalpía molar del componente "i" **puro** a la P y T de la mezcla

$$\Delta H_{PT} = \sum a_i \overline{h_{iPT}}$$

$$= \sum_{\text{Productos}} a_i h_{iPT} - \sum_{\text{Reactivos}} |a_i| h_{i,PT}$$

Entalpía de formación del componente "i" a P y T

Si  $T = 25^{\circ}\text{C} = 298^{\circ}\text{K}$  y  $P = 1\text{atm}$   
"Condiciones standard"

$\Delta H_{298}^{\circ}$  = Calor de reacción estándar 

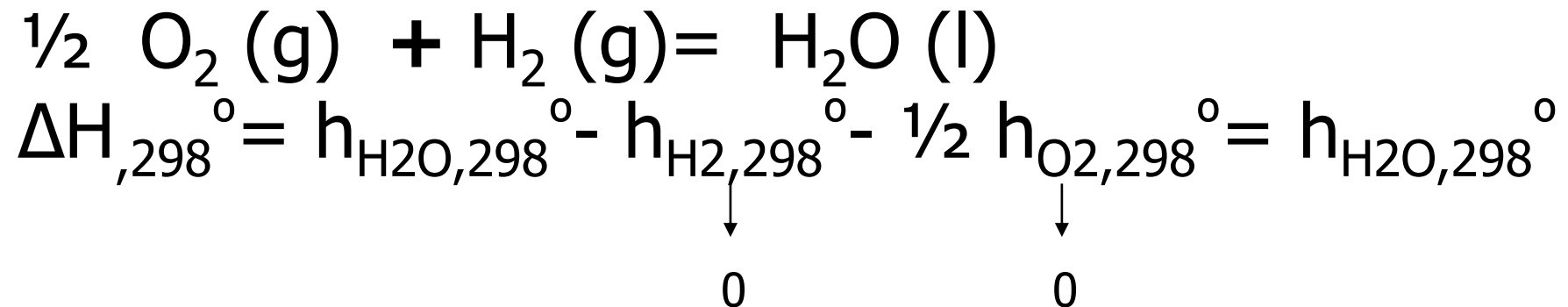
$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum a_i h_{i,298}^{\circ}$$
$$= \sum_{\text{Productos}} a_i h_{i,298}^{\circ} - \sum_{\text{Reactivos}} |a_i| h_{i,298}^{\circ}$$

$h_{i,298}^{\circ}$  = Entalpías "normales" de formación

$h_{i,298}^{\circ}$  = Entalpías "normales" de formación

Estado de referencia: Elementos puros a 25°C y 1atm, en el estado de agregación en que se encuentren. (Se le atribuye valor cero)

Para los compuestos: La entalpía normal de formación se obtiene a partir del calor de reacción para la formación del compuesto a partir de los elementos puros



Si  $P=1\text{atm}$  pero  $T \neq 25^\circ\text{C}$

$$h_T^o = h_{298}^o + \int_{298}^T c_p dT$$

Si entre  $25^\circ\text{C}$  y  $T$  hay un cambio de fase a  $T_i$ :

$$h_T^o = h_{298}^o + \int_{298}^{T_i} c'_p dT + L + \int_{T_i}^T c''_p dT$$

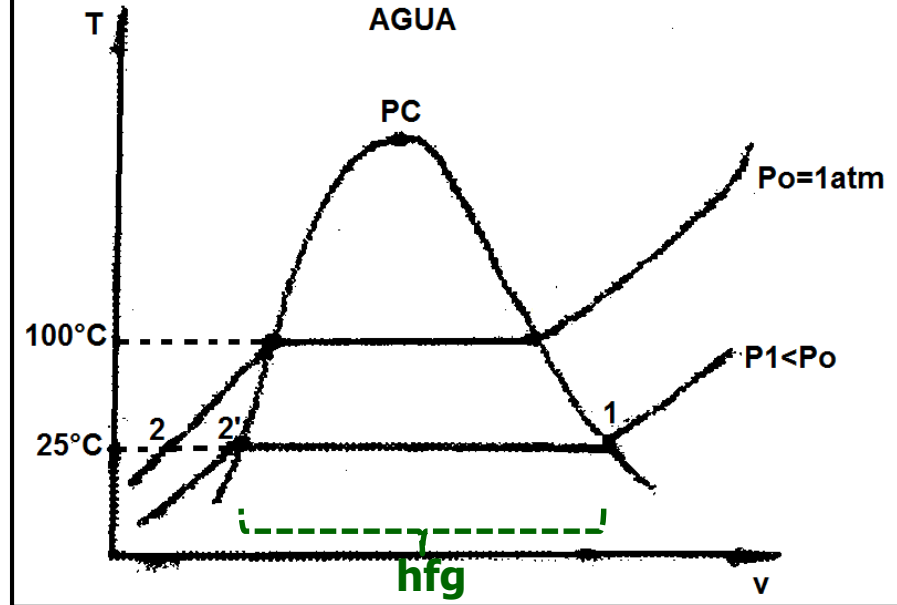
## CALORES Y ENERGÍAS LIBRES DE FORMACIÓN

Tabla 3-202. Calores y energías libres de formación de compuestos orgánicos e inorgánicos  
— (Continuación)

Compuesto	Estado †	Calor de formación ‡ § $\Delta H$ (formación) a 25 ° C. Kcal./mol	Energía libre de formación       $\Delta F$ (formación) a 25 ° C. Kcal./mol
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . . . . .	l	—116.2	—93.56
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . . . . .	aq, 400	—116.74	—96.8
	c	—196.7	
$\text{HCOOH}$ . . . . .	aq, 300	—194.6	—165.64
	l	—97.8	—82.7
$\text{H}_2\text{CO}_3$ . . . . .	aq, 200	—98.0	—85.1
$\text{HF}$ . . . . .	aq	—167.19	—149.0
	g	—64.2	—64.7
$\text{HI}$ . . . . .	aq, 200	—75.75	
	g	6.27	0.365
$\text{HIO}$ . . . . .	aq, 400	—13.47	—12.35
$\text{HIO}_3$ . . . . .	aq	—38	—23.33
	c	—56.77	
$\text{HN}_3$ . . . . .	aq	—54.8	—32.25
$\text{HNO}_3$ . . . . .	g	70.3	78.50
	l	—31.99	—17.57
	aq, 400	—41.35	—19.05
$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	l	—49.210	
$\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	l	—112.91	—78.36
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	g	—57.7979	—193.70
	l	—68.3174	—54.6351
$\text{H}_2\text{O}_2$ . . . . .	l	—45.16	—56.6899
	aq, 200	—45.80	—28.23
$\text{H}_3\text{PO}_2$ . . . . .	c	—145.5	—31.47
	aq	—145.6	
$\text{H}_3\text{PO}_3$ . . . . .	c	—232.2	—120.0
	aq	—232.2	
$\text{H}_3\text{PO}_4$ . . . . .	c	—306.2	—204.0
	aq, 400	—309.32	
$\text{H}_2\text{S}$ . . . . .	g	—4.77	—270.0
	aq, 2 000	—9.38	—7.85
$\text{H}_2\text{S}_2$ . . . . .	l	—3.6	



**Para el  
agua:**



**En 2:** Líquido ligeramente comprimido a  $T=25^\circ\text{C}$  y  $P_o=1\text{atm}$

- Se cumple para este líquido que  $h_2 \sim h_{f2'}$  (a  $T=25^\circ\text{C}$ )

**Estado hipotético:** vapor , con comportamiento de gas ideal, a  $T=25^\circ\text{C}$  y  $P_o=1\text{atm}$  (no se puede ubicar en el diagrama)

- Se cumple para este vapor que

$$h_{v,25^\circ\text{C},1\text{atm}} \sim h_1 = h_{g1} \text{ a } T=25^\circ\text{C}, \text{ por considerarse gas ideal con } h=f(T).$$

**Luego:**

$$h_{v,25^\circ\text{C},1\text{atm}} = h_{f2'} + h_{fg, 25^\circ\text{C}}$$

# CALOR DE REACCIÓN A VOLUMEN CONSTANTE

$$dQ = dU + P dV$$

*Si la transformación es a  $V = \text{ctte}$ :  $dQ_v = dU$*

$$U = f(T, V, \lambda)$$

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \lambda} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \lambda} dV + \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_{T, V} d\lambda$$

*Como la transf. es a  $V = \text{ctte}$ ;  $dV = 0$*

$$dQ_v = dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \lambda} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_{T, V} d\lambda$$

# CALOR DE REACCIÓN A VOLUMEN CONSTANTE

$$dQ_V = dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,\lambda} dT + \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda} \right)_{T,V} d\lambda$$

$$dQ_V = C_{V\lambda} dT + \Delta U_{VT} d\lambda$$

**Calor de reacción a  
volumen constante**

**Coincide con el calor intercambiado con el medio cuando:**

- **Además de V es también T constante**
- **$\lambda$  varía de 0 a 1: La reacción se produjo en forma completa una vez.**

## RELACIÓN ENTRE $\Delta H_{pT}$ Y $\Delta U_{VT}$

$$H = U + P V$$

Si  $P$  y  $T$  son constantes

$$\Delta H_{pT} = \Delta U_{pT} + P \Delta V_{pT}$$

$$\Delta U_{pT} = \Delta U_{VT} = \Delta U_T$$

$$\Delta H_{pT} = \Delta U_{VT} + P \Delta V_{pT}$$

# RELACIÓN ENTRE $\Delta H_{pT}$ Y $\Delta U_{vT}$

$$\Delta H_{pT} = \Delta U_{vT} + P \Delta V_{pT}$$

Para líquidos y sólidos:  $\Delta V_{pT} = 0$   
 $\Delta H_{pT} = \Delta U_{vT}$

Para gases:  $P V = n R T$        $V = nRT/P$

$$\Delta V_{pT} = \Delta n RT/P \quad P \Delta V_{pT} = \Delta n RT$$

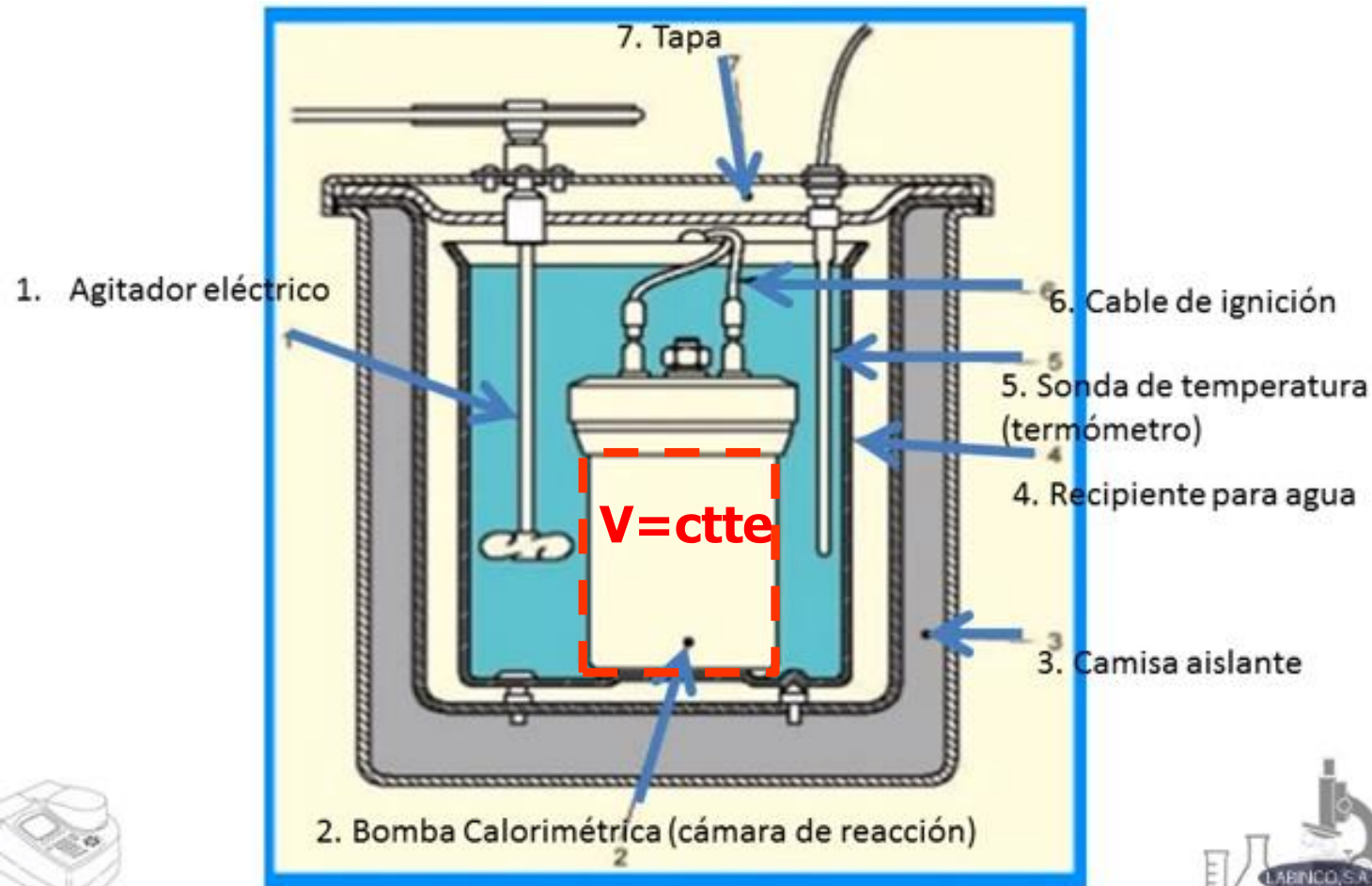
$$\Delta H_{pT} = \Delta U_{vT} + P \Delta V_{pT}$$

$$\Delta H_{pT} = \Delta U_{vT} + \Delta n RT$$

Sólo para gases:  $\sum n_{g\text{productos}} - \sum n_{g\text{reactivos}}$

# MEDICIÓN DEL CALOR DE REACCIONES DE COMBUSTIÓN **BOMBA CALORIMÉTRICA:**

- Rápida
- Completa
- Sin reacciones 2º



**Ej: a)  $\text{OFe (s)} + \text{CO (g)} = \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{Fe (s)} ; \text{ kcal/mol}$**

$$\Delta H_{\text{PT}}^{\circ} = \sum a_i h_{i, \text{PT}}^{\circ}$$
$$= (\sum a_i h_{i, \text{PT}}^{\circ})_{\text{prod}} - (\sum |a_i| h_{i, \text{PT}}^{\circ})_{\text{react}}$$

- **Ecuación química balanceada estequiométricamente**
- **Las unidades de  $\Delta H_{\text{PT}}^{\circ}$  : Kcal/mol se refieren al mol de los compuestos que tengan coeficiente esteq. = 1**
- **Al buscar los  $h_{i, \text{PT}}^{\circ}$  en Tablas, tener en cuenta la fase**

**Tablas de Calores Normales de Formación del MANUAL PERRY  
(GUÍA DE TABLAS)**

**Rta. a) -3,016 kcal/mol**

# LEYES TERMOQUÍMICAS

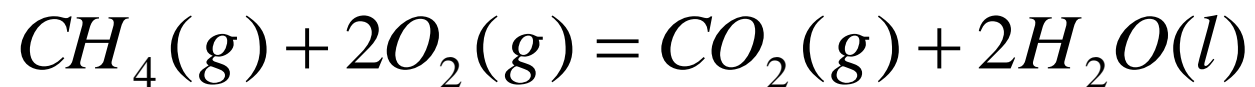
## 1 – LEY DE LAVOISIER Y LAPLACE:

**“El cambio térmico que acompaña a una reacción química en una dirección es de magnitud exactamente igual pero de signo contrario al que va asociado con la misma reacción en sentido inverso”**

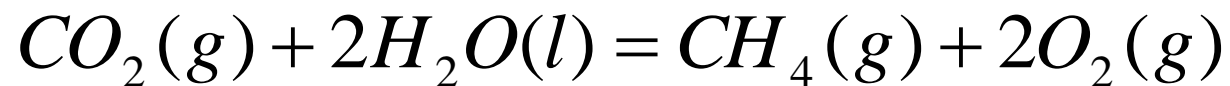


# LEY DE LAVOISIER Y LAPLACE

## EJEMPLO:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = -21280 \frac{kcal}{mol}$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = 21280 \frac{kcal}{mol}$$

## 2 - LEY DE HESS:

**“El cambio térmico a  $P=cte$  o a  $V=cte$  de una reacción química dada es el mismo, tanto si tiene lugar en una etapa como si se verifica en varias etapas”**

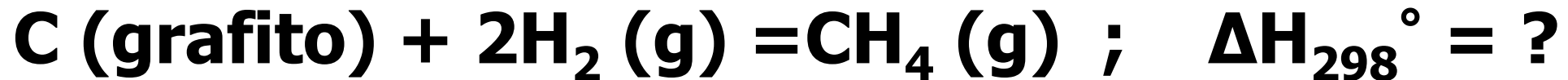
**Es decir:  $\Delta U$  o  $\Delta H$  dependen sólo de los estados inicial y final del sistema y son independientes del camino seguido.**

**Por lo tanto: A las ecuaciones químicas se le pueden aplicar operaciones matemáticas como si fueran ecuaciones algebraicas.**

## LEY DE HESS

**Así, mediante la combinación de diferentes reacciones, cuyo calor de reacción se conoce o se puede medir fácilmente, se puede calcular el de otra reacción de difícil medición.**

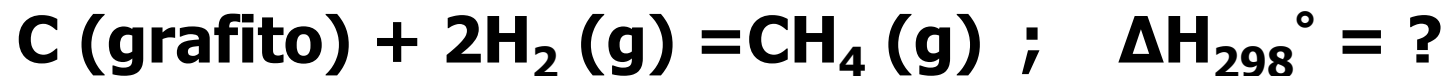
**Ejemplo: Cálculo del calor de formación del metano (CH<sub>4</sub>).**



**Tomemos las siguientes reacciones:**



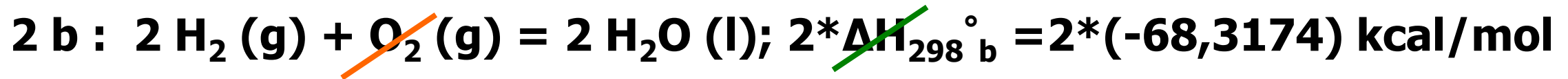
**Se deben combinar estas tres reacciones de forma de obtener la reacción cuyo calor se quiere conocer, que es:**



**Esto se logra operando así:**

$$2 \text{ b } + \text{ c } - \text{ a}$$





**2 b + c - a :**



$$\Delta H_{298}^\circ = 2*\Delta H_{298}^\circ \text{b} + \Delta H_{298}^\circ \text{c} - \Delta H_{298}^\circ \text{a}$$

$$\Delta H_{298}^\circ = -2*68,3174 - 94,052 + 212,798 = -17,889 \text{ kcal/mol}$$

# DEPENDENCIA DE LOS CALORES DE REACCIÓN CON LA TEMPERATURA.

## ECUACIÓN DE KIRCHHOFF

Anteriormente, vimos que:

$$dQ_P = dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\lambda} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{T,P} d\lambda$$

$$dQ_P = C_{P\lambda} dT + \Delta H_{PT} d\lambda$$

Por una propiedad de las derivadas parciales:

$$\boxed{\frac{\partial C_{P\lambda}}{\partial \lambda} = \frac{\partial \Delta H_{PT}}{\partial T}}$$

$$C_{P\lambda} = n_1 c_{p1} + n_2 c_{p2} + \dots + n_m c_{pm} \quad ; \quad n_i = n_i^o + a_i \lambda$$

$$\left( \frac{\partial C_{P\lambda}}{\partial \lambda} \right) = \left( \frac{\partial C_{P\lambda}}{\partial n_1} \right)_{n_j} \frac{dn_1}{d\lambda} + \left( \frac{\partial C_{P\lambda}}{\partial n_2} \right)_{n_j} \frac{dn_2}{d\lambda} + \dots + \left( \frac{\partial C_{P\lambda}}{\partial n_m} \right)_{n_j} \frac{dn_m}{d\lambda}$$

$$\frac{\partial C_{P\lambda}}{\partial \lambda} = c_{P1} a_1 + c_{P2} a_2 + \dots = \sum_{i=1}^m c_{Pi} a_i$$

Teorema de Kirchhoff

Luego, como  $\frac{\partial C_{P\lambda}}{\partial \lambda} = \frac{\partial \Delta H_{PT}}{\partial T} \Rightarrow \frac{\partial \Delta H_{PT}}{\partial T} = \sum_{i=1}^m c_{Pi} a_i$

$$\frac{\partial \Delta H_{PT}}{\partial T} = \sum_{\text{productos}} c_{Pi} a_i - \sum_{\text{reactivos}} c_{Pi} |a_i|$$

$$\frac{\partial \Delta H_{PT}}{\partial T} = \sum_{i=1}^m c_{Pi} a_i$$

$$d\Delta H_{PT} = \sum_1^m a_i c_{pi} dT$$

**Integrando en forma definida:**

$$\int_{\Delta H_{PT1}}^{\Delta H_{PT2}} d\Delta H_{PT} = \int_{T_1}^{T_2} \sum_1^m a_i c_{pi} dT$$

$$\Delta H_{PT2} = \Delta H_{PT1} + \int_{T_1}^{T_2} \sum_1^m a_i c_{pi} dT$$



$$\Delta H_{PT2} = \Delta H_{PT1} + \int_{T_1}^{T_2} \sum_1^m a_i c_{pi} dT$$

Hay que conocer cómo  
varían los  $c_{pi}$  con  $T$

$$c_{pi} = c_{pi1/2} \Big|_{T_1}^{T_2} = ctte$$

$$c_{pi} = A_i + B_i T + C_i T^2$$

En este último caso:

$$\Delta H_{PT2} = \Delta H_{PT1} + \int_{T_1}^{T_2} \sum_1^m a_i (A_i + B_i T + C_i T^2) dT$$

$$\alpha = \sum a_i A_i \quad \beta = \sum a_i B_i \quad \delta = \sum a_i C_i$$

$$\Delta H_{PT2} = \Delta H_{PT1} + \int_{T_1}^{T_2} (\alpha + \beta T + \delta T^2) dT$$

$$\Delta H_{PT2} = \Delta H_{PT1} + \alpha(T_2 - T_1) + \frac{\beta}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\delta}{3}(T_2^3 - T_1^3)$$

Si ahora consideramos:

$$\int_{\Delta H_{PT1}}^{\Delta H_{PT2}} d\Delta H_{PT} = \int_{T_1}^{T_2} \sum_1^m a_i c_{pi} dT$$

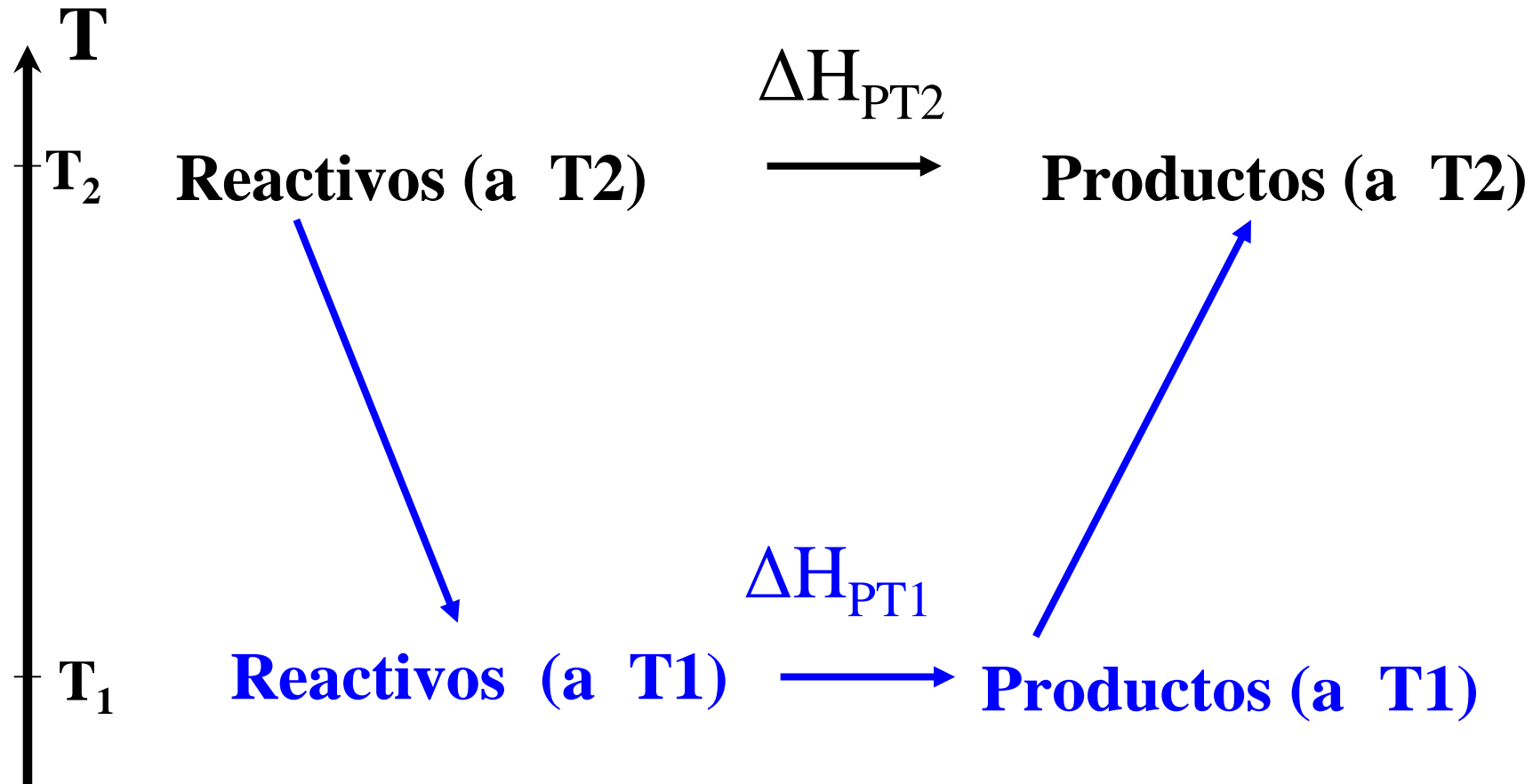
$$c_{pi} = c_{pi 1/2} \Big|_{T_1}^{T_2} = ctte$$

$$\int_{\Delta H_{PT1}}^{\Delta H_{PT2}} d\Delta H_{PT} = \sum_{i=1}^m a_i c_{pi 1/2} \Big|_{T_1}^{T_2} \int_{T_1}^{T_2} dT = \sum_{i=1}^m a_i c_{pi 1/2} \Big|_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1)$$

$$\int_{\Delta H_{PT1}}^{\Delta H_{PT2}} d\Delta H_{PT} = \sum_{\text{productos}} a_i c_{pi 1/2} \Big|_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1) + \sum_{\text{reactivos}} |a_i| c_{pi 1/2} \Big|_{T_1}^{T_2} (T_1 - T_2)$$

$$\Delta H_{PT2} = \Delta H_{PT1} + \sum_{\text{productos}} a_i c_{pi 1/2} \Big|_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1) + \sum_{\text{reactivos}} |a_i| c_{pi 1/2} \Big|_{T_1}^{T_2} (T_1 - T_2)$$

$$\Delta H_{PT2} = \sum_{\text{reactivos}} |a_i| c_{pi1/2} \Big|_{T_1}^{T_2} (T_1 - T_2) + \Delta H_{PT1} + \sum_{\text{productos}} a_i c_{pi1/2} \Big|_{T_1}^{T_2} (T_2 - T_1)$$



**Hemos aplicado la Ley de Hess!!!!**

TABLA 19. CAPACIDADES CALORÍFICAS MEDIAS MOLARES DE GASES ENTRE 25 y  $t$  °C

a  $P = \text{ctte}$   
cal/(mol-g) (°K)

$t$	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	Aire	O <sub>2</sub>	NO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	HCl	Cl <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	SO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
25	6,894	6,961	6,965	6,972	7,017	7,134	8,024	8,884	6,96	8,12	8,55	9,54	10,45	12,11	12,63
100	6,924	6,972	6,983	6,996	7,083	7,144	8,084	9,251	6,97	8,24	8,98	9,85	11,35	12,84	13,76
200	6,957	6,996	7,017	7,021	7,181	7,224	8,177	9,701	6,98	8,37	9,62	10,25	12,53	13,74	15,27
300	6,970	7,036	7,070	7,073	7,293	7,252	8,215	10,108	7,00	8,48	10,29	10,62	13,65	14,54	16,72
400	6,982	7,089	7,136	7,152	7,406	7,301	8,409	10,462	7,02	8,55	10,97	10,94	14,67	15,22	18,11
500	6,995	7,159	7,210	7,225	7,515	7,389	8,539	10,776	7,06	8,61	11,65	11,22	15,60	15,82	19,39
600	7,011	7,229	7,289	7,299	7,616	7,470	8,678	11,053	7,10	8,66	12,27	11,45	16,45	16,33	20,58
700	7,032	7,298	7,365	7,374	7,706	7,549	8,816	11,303	7,15	8,70	12,90	11,66	17,22	16,77	21,68
800	7,060	7,369	7,443	7,447	7,792	7,630	8,963	11,53	7,21	8,73	13,48	11,84	17,95	17,17	22,72
900	7,076	7,443	7,521	7,520	7,874	7,708	9,109	11,74	7,27	8,77	14,04	12,01	18,63	17,52	23,69
1000	7,128	7,507	7,587	7,593	7,941	7,773	9,246	11,92	7,33	8,80	14,56	12,15	19,23	17,86	24,58
1100	7,169	7,574	7,653	7,660	8,009	7,839	9,389	12,10	7,39	8,82	15,04	12,28	19,81	18,17	25,40
1200	7,209	7,635	7,714	7,719	8,068	7,898	9,524	12,25	7,45	8,94	15,49	12,39	20,33	18,44	26,15
1300	7,252	7,692	7,772	7,778	8,123	7,952	9,66	12,39							
1400	7,288	7,738	7,818	7,824	8,166	7,994	9,77	12,50							
1500	7,326	7,786	7,866	7,873	8,203	8,039	9,89	12,69							
1600	7,386	7,844	7,922	7,929	8,269	8,092	9,95	12,75							
1700	7,421	7,879	7,958	7,965	8,305	8,124	10,13	12,70							
1800	7,467	7,924	8,001	8,010	8,349	8,164	10,24	12,94							
1900	7,505	7,957	8,033	8,043	8,383	8,192	10,34	13,01							
2000	7,548	7,994	8,069	8,081	8,423	8,225	10,43	13,10							
2100	7,588	8,028	8,101	8,115	8,460	8,255	10,52	13,17							
2200	7,624	8,054	8,127	8,144	8,491	8,277	10,61	13,24							

# COMBUSTIÓN

# COMBUSTIÓN

## COMBUSTIBLES

### Tradicionales: HC

- Carbón mineral
- HC derivados del petróleo:

**Líquidos**                      **Gaseosos**

Nafta

Diesel

Gas natural



(Octano)

( dodecano)

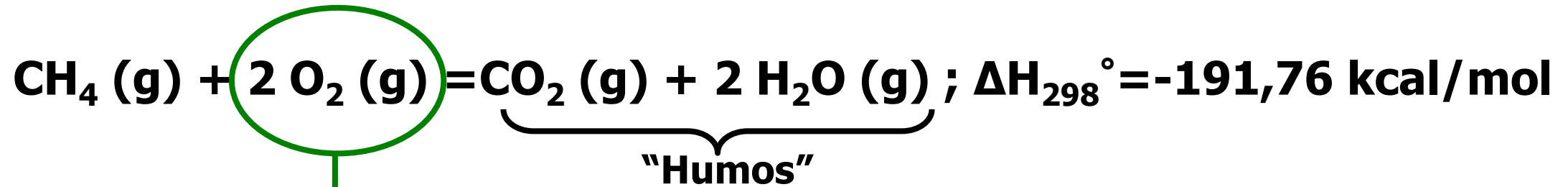
(metano)

### Alternativos

- Biogas
- Biodiesel
- Alcoholes
- Otros residuos orgánicos

# COMBUSTIÓN

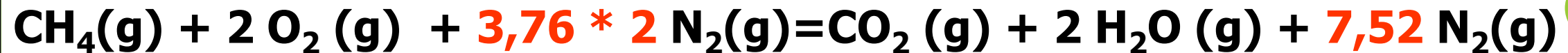
Ejemplo: Combustión del metano con oxígeno molecular



{ 21 moles de O<sub>2</sub>: 21% molar o en volumen  
79 moles de N<sub>2</sub>: 79 % molar o en volumen

21 moles O<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ 79 moles N<sub>2</sub>

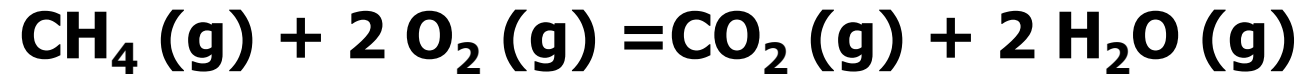
1 mol O<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ 79/21 moles N<sub>2</sub>  
3,76





**Completa: Todo el "C" del combustible se oxida a CO<sub>2</sub>**

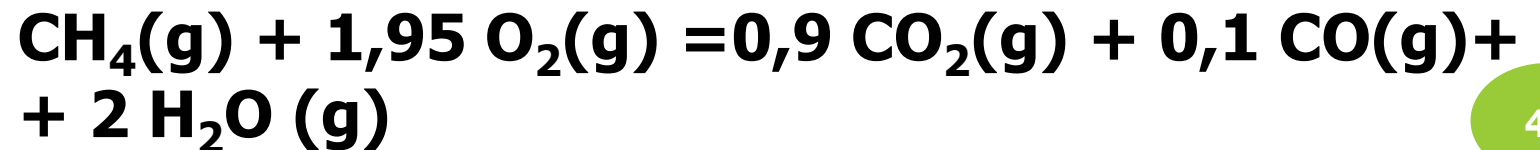
**Ej:**



## COMBUSTIÓN

**Incompleta: En los humos aparece parte de CO y/o HC no quemado**

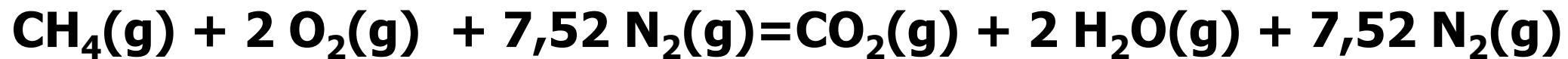
**Ej:**



## **AIRE TEÓRICO:**

**Aire que suministra el O<sub>2</sub>  
"estequiométrico" para  
combustión "completa"**

**Ej:**



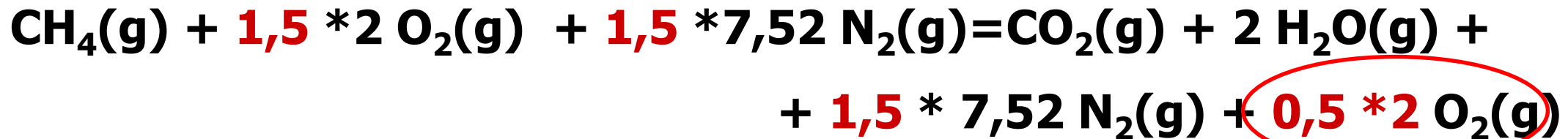
**9,52 moles de "aire teórico"**

## EXCESO DE AIRE

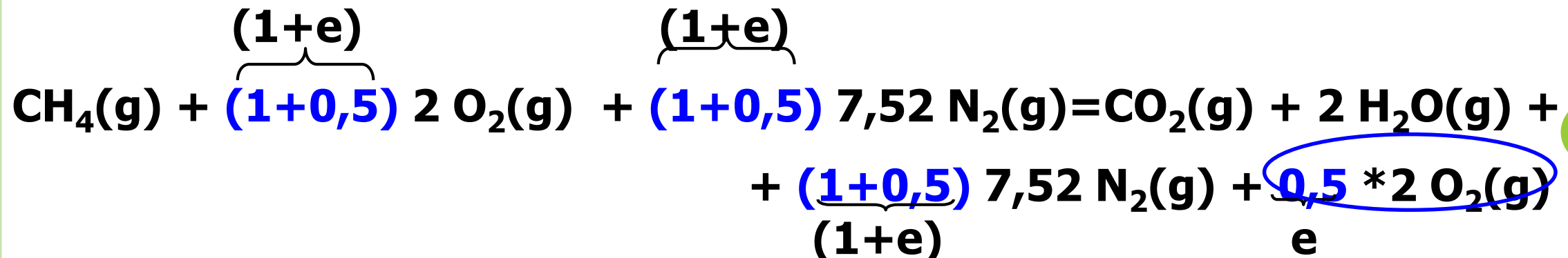
Se suministra más aire que el estequiométrico para conseguir combustión completa

Ej.: 150% aire teórico

Se multiplican los moles de aire teórico por **1,5**



También: 50% de "exceso" de aire ; o sea **e=0,5**



## **RELACIÓN AIRE – COMBUSTIBLE: A/C**

$$\mathbf{A/C = n^{\circ} \text{ moles aire} / n^{\circ} \text{ moles combust}}$$

$$\mathbf{A/C = \text{masa aire} / \text{masa combustible}}$$

**(15-16 para combustión estequiométrica)**

$$\mathbf{A/C = \text{volumen aire (Nm}^3\text{) / masa combust}}$$

## **CALOR DE COMBUSTIÓN**

**“Calor de reacción” de una combustión, a P y T, en kcal/mol comb.**

$$\Delta H_{PT} < 0 \quad ; \text{ “exotérmica”}$$

## **CALOR “NORMAL” DE COMBUSTIÓN**

**“Calor de reacción” de una combustión, a 1atm y 25°C, en kcal/mol comb**

$$\Delta H_{298}^{\circ} < 0 \quad ; \text{ “exotérmica”}$$

**ESTÁN TABULADOS**

## **PODER CALORÍFICO**

**“Calor de reacción” de una combustión completa del combustible a P y T, en kcal/kg comb, en valor absoluto (siempre positivo)**

## **PODER CALORÍFICO NORMAL**

**“Calor de reacción” de una combustión completa del combustible, a 1atm y 25°C, en kcal/kg comb, en valor absoluto (siempre positivo)**

## PODER CALORÍFICO SUPERIOR

Calor de reacción de una combustión, a 1atm y 25°C, en kcal/kg comb, en valor absoluto (siempre positivo), estando el agua en estado líquido :       $N_s$

## PODER CALORÍFICO INFERIOR

Calor de reacción de una combustión, a 1atm y 25°C, en kcal/kg comb, en valor absoluto (siempre positivo), estando el agua en estado vapor :       $N_i$

$$N_i = N_s - L(a + 9h)$$

Sabemos que:  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$

En masa:  $2 \text{ kg} + 16 \text{ kg} = 18 \text{ kg}$

O bien:  $1 \text{ kg} + 8 \text{ kg} = 9 \text{ kg}$

Siendo {  $L$ : Calor latente de vaporización del agua  
 $a$ : kg agua en el comb / kg comb  
 $h$ : kg de hidrógeno en el comb/kg comb

## CALORES DE COMBUSTIÓN

Tabla 3-203. Hidrógeno, carbono, monóxido de carbono e hidrocarburos

Los calores de combustión de compuestos formados por adición se calculan partiendo de los calores de formación dados en la tabla 3-202, página 183.

Los valores siguientes proceden de las tablas del American Petroleum Institute Research, Project 44, del National Bureau of Standards, sobre Colección, Análisis, Cálculo y Recopilación de Datos sobre las Propiedades de los Hidrocarburos.

Compuesto	Fórmula	Estado	Calor de combustión, $-\Delta H_c^\circ$ , a 25 °C. y presión constante					
			H <sub>2</sub> O (líq.) y CO <sub>2</sub> (gas)			H <sub>2</sub> O (gas) y CO <sub>2</sub> (gas)		
			Kcal. por mol	cal. por g	B.t.u. por lb.	Kcal. por mol	cal. por g	B.t.u. por lb.
Hidrógeno . . . . .	H <sub>2</sub>	gas	68.3174	33 887.6	60 957.7	57.7979	28 669.6	51 571.4
Carbono . . . . .	C	sól.	94.0518	7 831.1	14 086.8			
Carbono, monóxido . . . .	CO	grafito gas	67.6361	2 414.7	4 343.6			
Parafinas								
Metano . . . . .	CH <sub>4</sub>	gas	212.798	13 265.1	23 861	191.759	11 953.6	21 502
Etano . . . . .	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	gas	372.820	12 399.2	22 304	341.261	11 349.6	20 416
Propano . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	gas	530.605	12 033.5	21 646	488.527	11 079.2	19 929
Propano . . . . .	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	líq. *	526.782	11 946.8	21 490	484.704	10 992.5	19 774
n-Butano . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	gas	687.982	11 837.3	21 293	635.384	10 932.3	19 665
n-Butano . . . . .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	líq. *	682.844	11 748.9	21 134	630.246	10 843.9	19 506
2-Metilpropano (isobutano) .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	gas	686.342	11 809.1	21 242	633.744	10 904.1	19 614
2-Metilpropano (isobutano) .	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	líq. *	681.625	11 727.9	21 096	629.027	10 822.9	19 468
n-Pentano . . . . .	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	gas	845.16	11 714.6	21 072	782.04	10 839.7	19 499
n-Pentano . . . . .	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	líq.	838.80	11 626.4	20 914	775.68	10 751.5	19 340
2-Metilbutano (isopentano) .	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	gas	843.24	11 688.0	21 025	780.12	10 813.1	19 451
2-Metilbutano (isopentano) .	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	líq.	837.31	11 605.8	20 877	774.19	10 730.9	19 303
2,2-Dimetilpropano (neopentano) .	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	gas	840.49	11 649.8	20 956	777.37	10 775.0	19 382
2,2-Dimetilpropano (neopentano) .	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	líq.	835.18	11 576.2	20 824	772.06	10 701.4	19 250
n-Hexano . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	gas	1 002.57	11 634.5	20 928	928.93	10 780.0	19 391
n-Hexano . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	líq.	995.01	11 546.8	20 771	921.37	10 692.2	19 233
2-Metilpentano . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	gas	1 000.87	11 614.8	20 893	927.23	10 760.2	19 356
2-Metilpentano . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	líq.	993.71	11 531.7	20 743	920.07	10 677.1	19 206
3-Metilpentano . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	gas	1 001.51	11 622.2	20 906	927.87	10 767.6	19 369
3-Metilpentano . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	líq.	994.25	11 538.0	20 755	920.61	10 683.4	19 218
2,2-Dimetilbutano . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	gas	998.17	11 583.5	20 837	924.53	10 728.9	19 299
2,2-Dimetilbutano . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	líq.	991.52	11 506.3	20 698	917.88	10 651.7	19 161
2,3-Dimetilbutano . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	gas	1 000.04	11 605.2	20 876	926.40	10 750.6	19 338
2,3-Dimetilbutano . . . . .	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	líq.	993.05	11 524.0	20 730	919.41	10 669.5	19 192
n-Heptano . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	gas	1 160.01	11 577.2	20 825	1 075.85	10 737.2	19 314
n-Heptano . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	líq.	1 151.27	11 489.9	20 668	1 067.11	10 650.0	19 157
2-Metilhexano . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	gas	1 158.30	11 560.1	20 795	1 074.14	10 720.2	19 284
2-Metilhexano . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	líq.	1 149.97	11 477.0	20 645	1 065.81	10 637.0	19 134
3-Metilhexano . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	gas	1 158.94	11 566.5	20 806	1 074.78	10 726.6	19 295
3-Metilhexano . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	líq.	1 150.55	11 482.8	20 655	1 066.39	10 642.8	19 145
3-Etilpentano . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	gas	1 159.56	11 572.7	20 817	1 075.40	10 732.7	19 306
3-Etilpentano . . . . .	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	líq.	1 151.13	11 488.6	20 666	1 066.97	10 648.6	19 155

## **PUNTO DE ROCÍO**

**Es la  $T_{sat}$  del vapor de agua a la presión parcial del vapor en los humos.**

**Al enfriarse los humos y alcanzar esta temperatura, el agua comienza a condensarse y suele combinarse con el  $SO_2$  que puede estar presente en los humos.**

**Se forma  $SO_4H_2$  (ácido sulfúrico)  
MUY CORROSIVO.**

**Se debe mantener la temperatura de los humos mayor a la de rocío hasta su descarga a la atmósfera.**



# ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE LA COMBUSTIÓN (En base SECA)

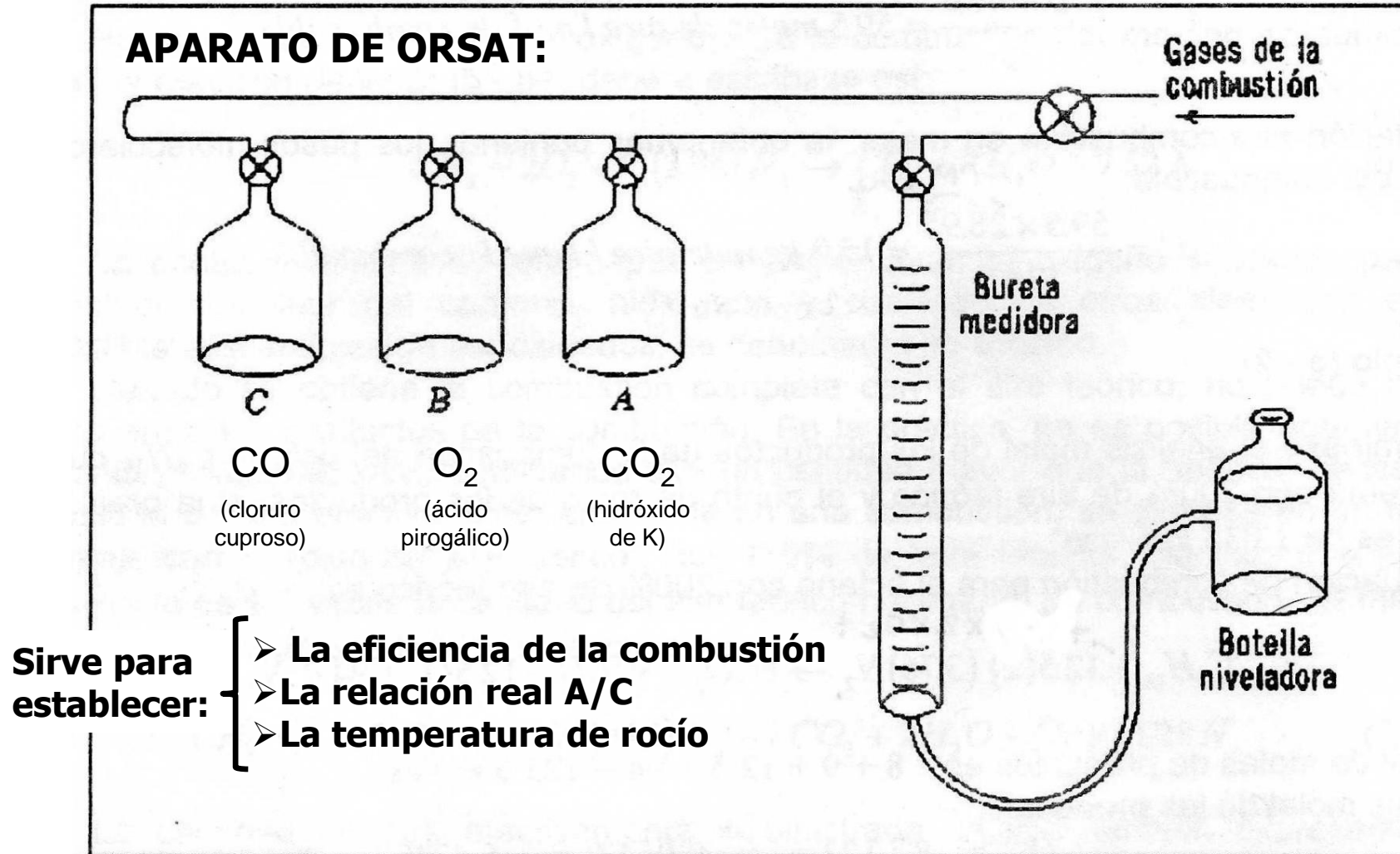


Figura 5 - 4: Arreglo esquemático del aparato de ORSAT

# TEMPERATURA MÁXIMA DE LLAMA Ó TEMPERATURA DE LLAMA ADIABÁTICA

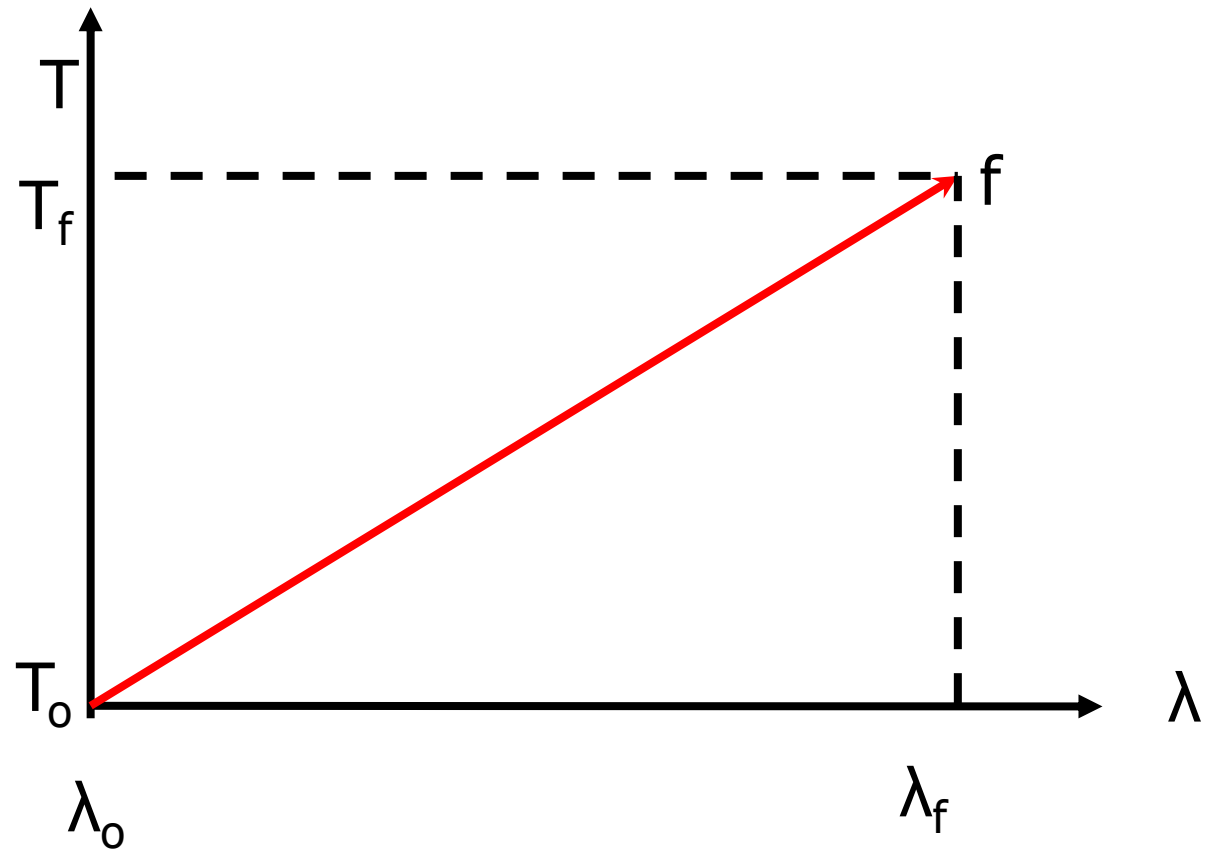
Anteriormente, vimos que:

$$dQ_P = dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,\lambda} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right)_{T,P} d\lambda$$

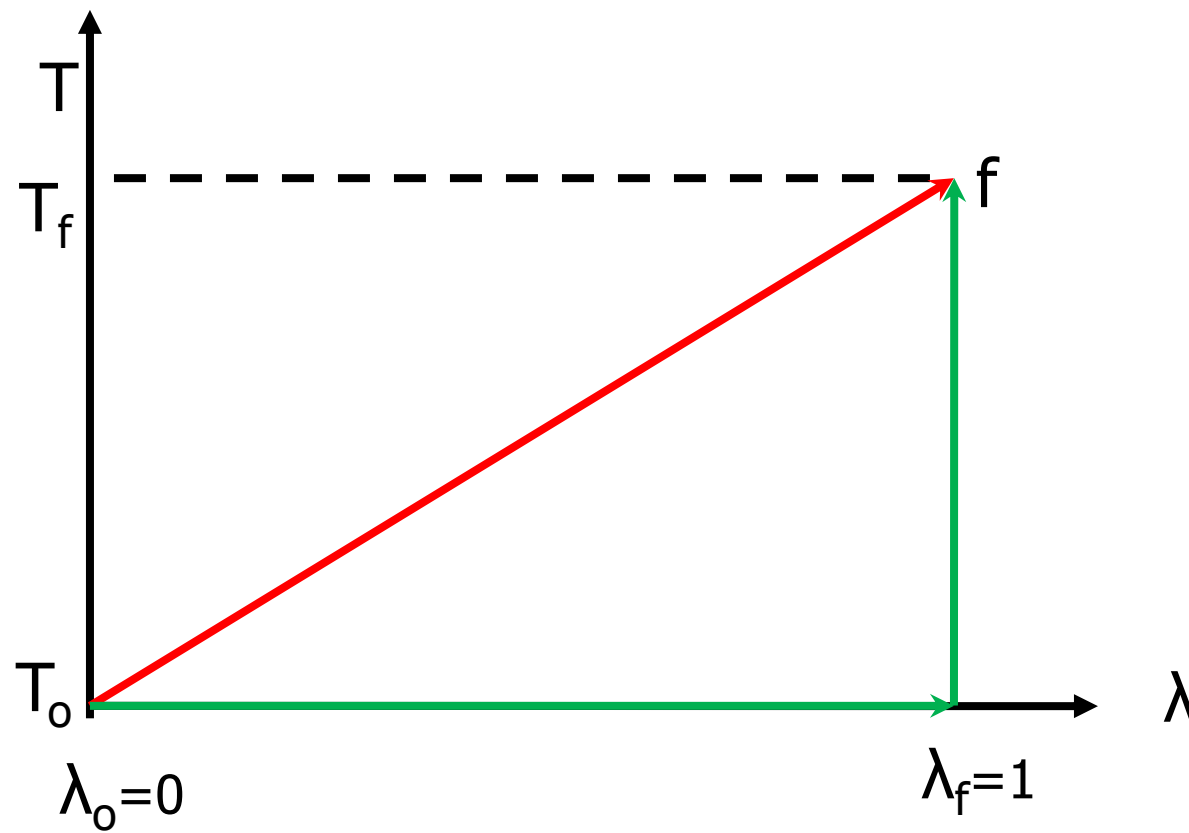
$$dQ_P = C_{P\lambda} dT + \Delta H_{PT} d\lambda$$

Si la cámara de combustión es adiabática:  $dQ_P = 0$

$$0 = C_{P\lambda} dT + \Delta H_{PT} d\lambda$$



$$0 = \int_{T_o}^{T_f} C_{P\lambda} dT + \int_{\lambda_o}^{\lambda_f} \Delta H_{PT} d\lambda$$



$$0 = \int_{\lambda_o=0}^{\lambda_f=1} \Delta H_{P_{T_o}} d\lambda + \int_{T_o}^{T_f} C_{P_{\lambda_f}} dT ; \text{ Siendo } C_{P_{\lambda_f}} = \sum_{\text{Productos}} n_i c_{pi}$$

**Y si son cantidades estequiométricas**

$$C_{P_{\lambda_f}} = \sum_{\text{Productos}} a_i c_{pi}$$

Además:


$$\int_{\lambda_o=0}^{\lambda_f=1} \Delta H_{PT_o} d\lambda = \Delta H_{PT_o}$$

Luego:

$$0 = \int_{T_o}^{T_f} C_{P\lambda_f} dT + \int_{\lambda_o=0}^{\lambda_f=1} \Delta H_{PT_o} d\lambda$$

Resulta  
:

$$0 = \int_{T_o}^{T_f} \left( \sum_{\text{Productos}} a_i c_{Pi} \right) dT + \Delta H_{PT_o}$$

$$0 = \int_{T_o}^{T_f} \left( \sum_{\text{Productos}} a_i c_{Pi} \right) dT + \Delta H_{PT_o}$$


**Hay que conocer cómo  
varían los  $c_{Pi}$  PRODUCTOS con  $T$**



$$c_{pi} = c_{pi\frac{1}{2}} \Big|_{T_o}^{T_f} = ctte$$

$$c_{pi} = A_i + B_i T + C_i T^2$$

En este último caso:

$$0 = \Delta H_{PT_o} + \int_{T_o}^{T_f} \sum_{\text{Productos}} a_i (A_i + B_i T + C_i T^2) dT$$

Si:

$$\alpha = \sum_{\text{Productos}} a_i A_i \quad \beta = \sum_{\text{Productos}} a_i B_i \quad \delta = \sum_{\text{Productos}} a_i C_i$$

Luego:

$$0 = \Delta H_{PT_o} + \int_{T_o}^{T_f} (\alpha + \beta T + \delta T^2) dT$$

Integrando:

$$0 = \left( \alpha T_f + \frac{\beta}{2} T_f^2 + \frac{\delta}{3} T_f^3 \right) - \left( \alpha T_o + \frac{\beta}{2} T_o^2 + \frac{\delta}{3} T_o^3 \right) + \Delta H_{PT_o}$$

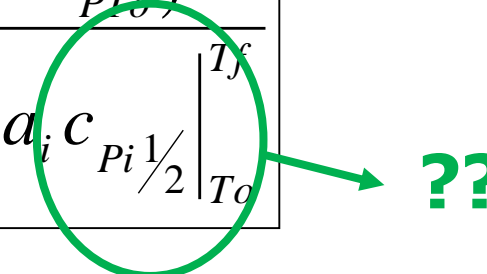
**Hay que resolver una ecuación cúbica en Tf**

Si ahora se considera:

$$C_{piPRODUCTOS} = C_{piPR1/2} \Big|_{T_o}^{T_f} = ctte$$

$$0 = \Delta H_{PT_o} + \int_{T_o}^{T_f} \sum_{\text{Productos}} a_i C_{Pi1/2} \Big|_{T_o}^{T_f} dT = \Delta H_{PT_o} + (T_f - T_o) \sum_{\text{Productos}} a_i C_{Pi1/2} \Big|_{T_o}^{T_f}$$

Despejando:

$$T_f = T_o + \frac{(-\Delta H_{PT_o})}{\sum_{\text{Productos}} a_i C_{Pi1/2} \Big|_{T_o}^{T_f}}$$


Se resuelve por iteraciones,  
asumiendo un  $T_f$  .



**La temperatura máxima de llama real es  $<$  a la teórica debido a:**

- **La combustión no es adiabática (Pérdidas por radiación y conducción)**
- **Combustión incompleta**
- **Disociación endotérmica del  $\text{CO}_2$  y del  $\text{H}_2\text{O}$  a temperaturas elevadas**
- **Exceso de aire**

**FIN**