

9. PROCESO DE COMBUSTIÓN

La gran mayoría de los procesos de generación de energía, implica la utilización de algunas fuentes de energía, las cuales al combustionarse producen reacciones químicas como es el caso de los hidrocarburos.

Todo proceso de combustión implica necesariamente un cambio en la composición de las sustancias que intervienen en estos procesos por cuanto se tratan de reacciones químicas. Por lo que debemos ampliar las aplicaciones de las leyes de la termodinámica a estos procesos con reacciones químicas.

9.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES

La combustión es el proceso térmico de mayor interés práctico por su escala de utilización mundial, siendo a la vez muy fácil de realizar y muy difícil de estudiar. En este capítulo se describen los elementos fundamentales del proceso de combustión (combustibles, comburentes y productos de combustión), se estudia el balance de materia de las reacciones químicas de combustión (estequiometría) y el balance de energía y entropía en combustiones en régimen estacionario y a volumen constante.

El proceso de combustión se define como la reacción química exotérmica auto mantenida, que implica la oxidación de los componentes de los combustibles, los cuales tienen la capacidad de ser oxidados, lo que nos permite poder expresar este proceso a través de una ecuación química o ecuación de reacción.

Sus aplicaciones se pueden resumir en:

- Calefacción de habitáculos (hogueras, estufas, calderas),
- Producción de electricidad (centrales térmicas),
- Propulsión (motores alternativos, turbinas de vapor, turbinas de gas),
- Procesamiento de materiales (reducción de óxidos, fundición, cocción, secado),

- Eliminación de residuos (incineración de basura),
- Producción de frío (frigoríficos de absorción),
- Control de incendios (barreras cortafuegos, materiales ignífugos),
- Iluminación (hasta finales del siglo XIX era el único método de luz artificial).

El proceso de combustión es el más importante en ingeniería porque todavía hoy, aunque tiende a disminuir (96 % en 1975, 90 % en 1985, 80% en 1995), la mayor parte de la producción mundial de energía se hace por combustión de petróleo, carbón y gas natural (combustibles fósiles). Además, no sólo es importante estudiar la combustión controlada de los recursos primarios usados en la producción de trabajo y calor, sino que también es preciso estudiar los procesos de combustión incontrolada (fuegos) para tratar de prevenirlos y luchar contra ellos; además, cada vez es más importante analizar la combustión controlada de materiales de desecho (incineración), con el fin de minimizar la contaminación ambiental.

La combustión (quemar algo) es un proceso tan fácil de realizar porque genera mucha entropía y por tanto su viabilidad (tendencia a reaccionar) es muy alta; mucha energía ordenada en los enlaces químicos pasa bruscamente a energía térmica (desordenada) de las partículas producidas. De hecho, el mundo que nos rodea está integrado por mezclas reactivas (p.ej. el mobiliario o la vestimenta y el oxígeno del aire ambiente) en equilibrio meta estable, y a veces basta con forzar localmente la reacción (chispa) para que se auto propague, normalmente formando un frente luminoso (llama). Sin embargo, el proceso de combustión es difícil de analizar por los siguientes motivos:

- Es un proceso multidisciplinario (termoquímico - fluido dinámico) fuertemente acoplado,
- Los procesos de transporte de especies y calor (fenómenos de no equilibrio) son dominantes,
- La fuerte exotermicidad da lugar a altas temperaturas, enormes gradientes (llama), e importantes fuerzas de flotabilidad por dilatación diferencial,
- Las enormes gradientes espaciales y los cortos tiempos de residencia en ellos provocan estados de no equilibrio local (quimiluminiscencia, ionización).

El carácter multidisciplinario del proceso de combustión demanda un amplio soporte de ciencias básicas:

- La Termodinámica, que enseña si el proceso es viable y predice la composición final, la energía liberada y la temperatura alcanzada en el equilibrio;
- La Cinética química, que trata de predecir el mecanismo detallado de la reacción, la velocidad de reacción, el por qué se producen radicales luminiscentes e ionizados, etc.;
- La Transmisión de calor y de masa, que enseña cómo se difunden la energía térmica y las especies; y
- La Mecánica de fluidos, que, con los datos de las anteriores, enseña a establecer los balances de flujos apropiados para permitir, al menos teóricamente, abordar la solución del problema.

COMBUSTIÓN: Es un proceso mediante el cual las sustancias (combustibles) capaces de reaccionar con el oxígeno (oxidante), interactúan con este generando calor. Entre las sustancias más comunes tenemos a los hidrocarburos, los cuales a través de la combustión son capaces de generar energía

La reacción de combustión se resume de la siguiente manera:



La mayoría de reacciones de combustión tienen lugar entre combustibles fósiles y oxígeno del aire. A continuación se describen las características de cada uno de estos tres elementos.

COMBUSTIBLES

Son todas las sustancias conocidas como hidrocarburos y estas pueden ser: carbones minerales, hidrocarburos líquidos e hidrocarburos gaseosos. Fundamentalmente todos aquellos que tiene en su composición carbono e hidrógeno. Además, pueden tener cantidades variables de O, N, S, etc.

Los combustibles más empleados son los combustibles fósiles: carbón, derivados del petróleo (gasolina, fuelóleo, gases licuados del petróleo (GLP) (C3-C5)) y gas natural (H₂, C1, C2).

COMBURENTE: EL AIRE

El comburente más habitual es el oxígeno del aire, aunque en aplicaciones especiales puede ser necesario emplear aire enriquecido o incluso oxígeno puro (más caro). La composición del aire estándar se da en la Tabla 9.1:

Tabla 9.1 – Composición estándar del aire.

Aire	% en volumen		% en peso	
	Real	Uso	Real	Uso
Nitrógeno	78,03	79	75,45	76,8
Oxígeno	20,99	21	23,20	23,2
Argón	0,94	0	1,30	0
CO ₂	0,03	0	0,05	0
Otros	0,01	0	desprec.	0
Peso molecular (kg/kmol)			28,97	29

PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN

Los productos mayoritarios de combustión son:

- $C \rightarrow CO_2$
- $H \rightarrow H_2O$

Para procesos de combustión incompleta:

- $C \rightarrow CO$
- $H \rightarrow H_2$ (sólo si hay muy poco O₂)

Otros elementos:

- $N \rightarrow N_2$ (a $T \uparrow$: NO, NO₂, N₂O₄, N₂O₅, ... = NO_x)
- $S \rightarrow SO_2$ ($\rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4$, lluvia ácida)

Una característica principal de estas reacciones es que la masa de cada elemento debe permanecer constante en todo el proceso, por lo que al aplicar un balance de masas se debe cumplir que:

"Las masas antes y después de la reacción deben permanecer constantes"

La mayoría de las reacciones objetos de nuestro estudio son los que se derivan de los combustibles gaseosos y como oxidantes para estos combustibles son el oxígeno y el aire, siendo los principales productos el Dióxido de carbono (CO_2) y el agua (H_2O).

Las reacciones de combustión pueden ser:

- a). Reacción de Combustión Completa. - Este tipo de combustión tiene lugar cuando todo el carbono se ha transformado u oxidado en dióxido de carbono y todo el hidrógeno en agua.
- b). Reacción de Combustión Incompleta.- Es cuando no se ha transformado u oxidado todo el carbono o el hidrogeno, formándose el monóxido de carbono (CO) como principal indicador.

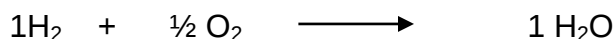
9.2 ESTEQUIOMETRIA DE LAS REACCIONES DE COMBUSTION

Para una reacción química se debe tener en cuenta que:

- A los componentes iniciales en una reacción de combustión (combustible y oxidante), también se les conoce como reactantes.
- A los números delante de los componentes, compuestos o elementos se les denomina coeficientes estequiométricos. En la práctica representan el número de moles del componente.
- A diferencia de la masa de cada componente, el número de moles de los mismos no necesariamente permanecen constantes.
- En los productos de la combustión, el número de componentes, compuestos o elementos puede ser de uno.

Ejemplos de Reacciones con Oxígeno:

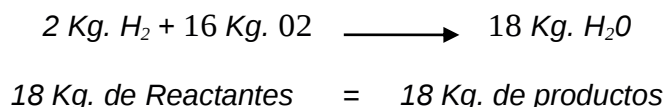
1) Hidrogeno con oxígeno



En el presente ejemplo se pueden observar todos los elementos o componentes de la reacción de combustión correctamente balanceada para este caso. La misma puede ser entendida como:

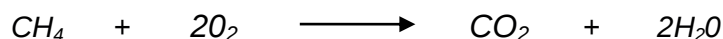
- 1 Kmol de H_2 reacciona con $\frac{1}{2}$ Kmol de oxígeno para formar 1 Kmol de agua.

- 1 mol de H_2 reacciona con $\frac{1}{2}$ mol de oxígeno para formar 1 mol de agua.
- 1 x 2 kg. de H_2 reacciona con $\frac{1}{2}$ x 32 Kg. de oxígeno para formar 1 x 18 kg. de agua. Es decir:



2) Metano con oxígeno

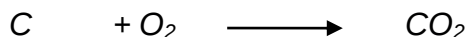
- Su ecuación correctamente balanceada será:



- 1 Kmol de metano con 2 Kmol de oxígeno, forman 1 Kmol de dióxido de carbono y 2 Kmol de agua.

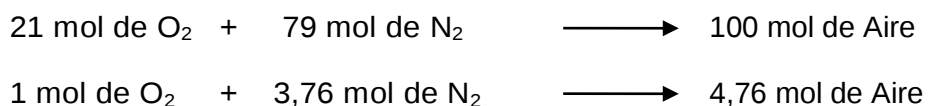
3) Carbono con oxígeno

- Su ecuación balanceada será:



- 1 Kmol de carbono con 1 Kmol de oxígeno, forman 1 Kmol de dióxido de carbono.

En la práctica como oxidante, se utiliza normalmente aire, en el cual dentro de su composición contiene oxígeno. La composición del aire seco es: 21 % de oxígeno (O_2), 78% de nitrógeno (N_2) y 1% de argón y otros gases; sin embargo en los cálculos de combustión donde interviene el aire, es común considerar a todos los componentes diferentes del oxígeno junto con el nitrógeno, siendo la composición molar del aire de 21 % de Oxígeno y 79 % de Nitrógeno, por consiguiente:



Al utilizar aire seco, se conoce exactamente que el nitrógeno diatómico a temperaturas normales es un elemento estable y no reacciona químicamente con otros elementos. Para el estudio que nosotros realizamos debemos considerar esta condición en todas las reacciones a que hubiera lugar a menos que se indique lo contrario. Cuando la combustión se realiza con aire húmedo

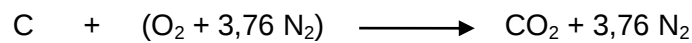
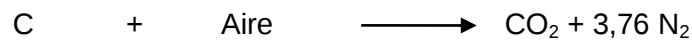
hay que considerar en la ecuación al vapor de agua presente.

Se supondrá también que el nitrógeno presente en el aire de combustión no reacciona, es decir el nitrógeno se considera inerte. Sin embargo el nitrógeno a temperaturas altas que se llegan con las llamas, forma con el oxígeno óxido nítrico (NO) y a temperaturas inferiores dióxido de Nitrógeno (NO₂).

Ejemplo de Reacciones con Aire:

4) Carbono con Aire

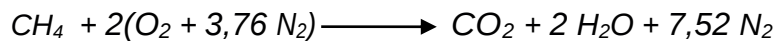
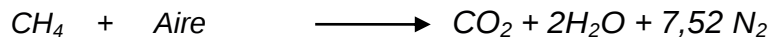
- Su ecuación correctamente balanceada será:



- 1 mol de Carbono con 4,76 moles de Aire, forman 1 mol de dióxido de carbono y 3.76 moles de nitrógeno.

5) Metano con aire

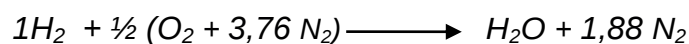
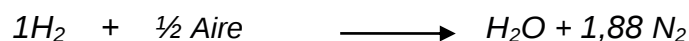
- Su ecuación correctamente balanceada será:



- 1 mol de metano con 2 moles de Aire, forman 1 mol de Dióxido de carbono, 2 moles de agua y 7,52 moles de nitrógeno.

6) Hidrogeno con Aire

- Su ecuación correctamente balanceada será:



- 1 mol de metano con $\frac{1}{2} \cdot (4,76)$ mol de Aire, forman 1 mol de agua y 1,88 mol de nitrógeno.

Para todos los ejemplos mencionados, se cumple que la masa de los reactantes es igual a la masa de los productos, pero no para el número de moles de los reactantes y de los productos.

Reacción Estequiométrica o Teórica:

Esta reacción tiene lugar cuando ocurre una combustión completa, sin exceso de aire (Oxígeno). Es decir una reacción con la cantidad mínima de aire (oxígeno), capaz de producir una combustión completa. Por consiguiente no debe aparecer oxígeno sobrante en los productos de la combustión.

9.3 AIRE TEORICO

Si la reacción teórica es la reacción de combustión total, pasando todo el C a CO_2 y H a H_2O , y la cual es una característica del combustible, independiente del proceso de combustión posterior; entonces,

Aire Teórico o Estequiométrico:

Cantidad mínima de aire que proporciona el oxígeno necesario para que se produzca una combustión completa.

7) Determinar la cantidad de aire teórico necesario para la combustión completa del octano.

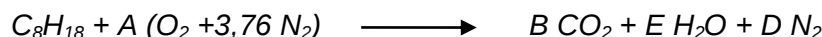
Solución:

a. La fórmula química del octano es: C_8H_{18}

b. La combustión es completa por lo tanto:

- Todo el carbono formara dióxido de carbono con el oxígeno
- Todo el hidrógeno formara agua con el oxígeno
- No habrá exceso de Oxígeno
- El nitrógeno es neutro

c. La ecuación Estequiométrica o teórica tendrá la siguiente estructura:



d. Aplicando el principio de conservación de la masa a los componentes, antes y después de la reacción, determinamos el valor de los coeficientes estequiométricos:

- Para el Carbono: $1 * 8 = B * 1 \longrightarrow B = 8$
- Para el Hidrogeno : $1 * 18 = E * 2 \longrightarrow E = 9$
- Para el Oxígeno: $A * 2 = B * 2 + E \longrightarrow A = 12,5$

$$\text{➤ Para el Nitrógeno: } A * 3,76 * 2 = D * 2 \quad \rightarrow \quad D = 47$$

e. La ecuación Estequiométrica correcta será:



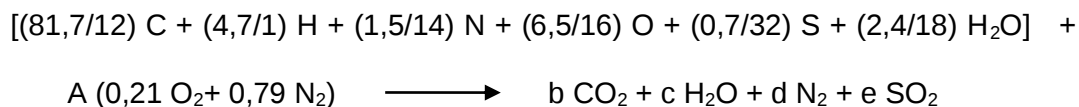
Por lo tanto la cantidad de aire teórico necesario para esta reacción en moles es:

$$12,5 (1+3,76) = 59,5 \text{ mol.}$$

- 8) Determinar la reacción teórica de combustión con aire de un carbón de composición centesimal (en peso): 81,7% C; 4,7% H; 1,5% N; 6,5% O; 0,7% S; 2,4% agua; resto inerte.

Solución

Planteamos como base de cálculo 100 kg de carbón. Tomaremos pesos moleculares redondeados: C=12, H=1, N=14, O=16, S=32. La reacción se plantea en moles (no se consideran los inertes):

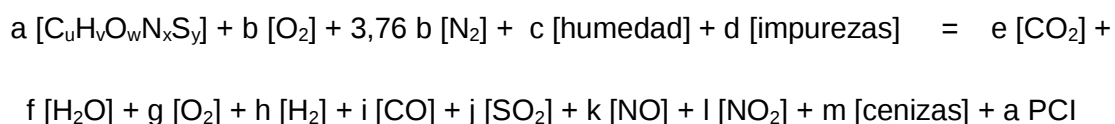


Los coeficientes estequiométricos a, b, c y d se calculan por balance de las especies atómicas C, H, O, N y S:

- Balance C: $81,7/12 = b \Rightarrow b = 6,808 \text{ kmol } CO_2 = 299,6 \text{ kg } CO_2/100 \text{ kg carbón}$
- Balance H₂: $4,7/2 + 2,4/18 = c \Rightarrow c = 2,483 \text{ kmol } H_2O = 44,69 \text{ kg } H_2O/100 \text{ kg carbón}$
- Balance S: $0,7/32 = e \Rightarrow e = 0,0219 \text{ kmol } SO_2 = 1,40 \text{ kg } SO_2/100 \text{ kg carbón}$
- Balance O₂: $(6,5/16)/2 + (2,4/18)/2 + 0,21A = b + c/2 + e \Rightarrow A = 37,152 \text{ kmol aire} = 1077,4 \text{ kg aire}/100 \text{ kg de carbón}$
- Balance N₂: $(1,4/14)/2 + 0,79A = d \Rightarrow d = 29,404 \text{ kmol } N_2 = 823,3 \text{ kg } N_2/100 \text{ kg carbon}$

Reacción Real

La reacción real es una característica del proceso de combustión, que se recoge en una ecuación el balance de materia.



Poder calorífico inferior: PCI

Es la cantidad total de calor desprendido en la combustión completa de una unidad de volumen de combustible sin contar la parte correspondiente al calor latente del vapor de agua generado en la combustión, ya que no se produce cambio de fase, y se expulsa como vapor. Es el valor que interesa en los usos industriales.

Poder calorífico superior: PCS

Es la cantidad total de calor desprendido en la combustión completa de una unidad de volumen de combustible cuando el vapor de agua originado en la combustión está condensado y se contabiliza, el calor desprendido en este cambio de fase. El poder calorífico de una muestra de combustible se mide en una bomba calorimétrica.

9.3 PARÁMETROS PARA DESCRIBIR LA ESTEQUIOMETRÍA

En un proceso de combustión frecuentemente no solo es necesario conocer la cantidad de aire, sino también la cantidad de combustible, por lo que es común para cuantificarlos hacer uso de la relación Aire-Combustible o de su inverso Combustible-Aire.

Aire - Combustible (AC). Es la relación entre la cantidad de aire y la cantidad de combustible que participan en una reacción de combustión. Esta puede ser expresada en base molar o base másica.

<i>En masa</i>	$AC = \frac{\text{masa de aire}}{\text{masa de combustible}}$
<i>En moles</i>	$\overline{AC} = \frac{\# \text{ moles de aire}}{\# \text{ de moles de combustible}}$

Teniendo en cuenta que, la masa es igual al numero de moles multiplicado por el peso o masa molecular ($m = n * M$), podemos escribir la relación siguiente:

$$AC = \frac{\text{masa de aire}}{\text{masa de combustible}} = \frac{\# \text{ moles de aire} * M_{AIRE}}{\# \text{ de moles de combustible} * M_{COMB}}$$

$$AC = \overline{AC} * \frac{M_{AIRE}}{M_{COMB}}$$

9). Para el ejemplo 7 determinar la relación aire-combustible.

Solución:

- De la solución anterior, se sabe que el número de moles de aire necesario para la combustión del octano es 59,5.
- El número de moles de combustible de la misma ecuación es igual a 1.
- La relación será:

$$\text{En mol} \quad \overline{AC} = \frac{59,5 \text{ moles de aire}}{1 \text{ de mol de combustible}} = 59,5 \frac{\text{moles de aire}}{\text{mol de combustible}}$$

$$\text{En masa} \quad AC = 59,5 * \frac{28,97 \text{ kg/mol de aire}}{114,22 \text{ kg/mol de comb}} = 15,09 \frac{\text{kg de aire}}{\text{kg de comb.}}$$

Combustible - Aire (CA). Es la definición inversa de AC

<i>En masa</i>	$CA = \frac{\text{masa de combustible}}{\text{masa de aire}}$
<i>En moles</i>	$\overline{CA} = \frac{\# \text{ moles de combustible}}{\# \text{ de moles de aire}}$

<i>Con ambos</i>	$CA = \overline{CA} * \frac{M_{COMB}}{M_{AIRE}}$
------------------	--

En la práctica normalmente el aire que se suministra para las reacciones de combustión no coincide con el aire teórico o estequiométrico calculado, si no que exceden a este en unos casos y son menores en otros.

La cantidad de aire suministrado se expresa en relación al aire teórico, si se suministra mas aire que el teórico, se refiere a un exceso de aire y si es menor que el teórico, se refiere a un defecto de aire.

En un proceso de combustión, a pesar que puede haber un exceso de aire, no siempre se produce una combustión completa y entre los productos de la combustión se puede encontrar muchas veces cierta cantidad de monóxido de carbono (CO). Cantidad que depende de muchos factores, como: la agitación, la turbulencia, mezcla incompleta, tiempo insuficiente, etc.

Si la cantidad de aire suministrado en la combustión es relativamente menor al aire teórico, la combustión será incompleta, por consiguiente en los productos de la combustión aparecen necesariamente monóxido de carbono, por cuanto el carbono se unirá al oxígeno para formarlo, en vez de formar dióxido de carbono.

Si la cantidad de aire suministrado es bastante menor al teórico, entre los productos de la combustión encontraremos aparte del monóxido de carbono, algunos hidrocarburos. Esto indica que no todo el combustible se ha combustionado.

Razón de Equivalencia: (Ψ) (psi) Esta definida por la relación entre la cantidad aire-combustible teórico y la cantidad de aire-combustible real o por su inverso.

$$\Psi = \frac{AC_{TEORICO}}{AC_{REAL}} = \frac{CA_{REAL}}{CA_{TEORICO}}$$

- Cuando hay exceso de oxidante: $\Psi < 1$ y se denomina mezcla pobre.
- Con defecto de oxidante: $\Psi > 1$ y se denomina mezcla rica.

Este término es convenientemente usado, cuando se refiere a motores de ignición forzada, al encendido por compresión y al quemador de turbina a gas.

10) Determinar la relación aire-combustible, para una combustión completa del metano en base molar y másica en las siguientes condiciones:

- Con la cantidad teórica del aire.
- Con un exceso de 40 % de aire, determinar Ψ
- Con un defecto de 20 % de aire, determinar Ψ

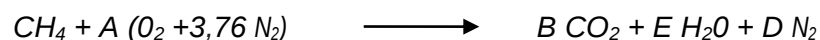
Solución:

a. La fórmula química del metano es: CH_4

b. La combustión es completa por lo tanto:

- Todo el carbono formara dióxido de carbono con el oxígeno
- Todo el hidrógeno formara agua con el oxígeno
- No habrá exceso de Oxígeno, por 1 mol de O_2 hay 3,76 de N_2 .
- El nitrógeno es neutro

c. . La ecuación Estequiométrica o teórica tendrá la siguiente estructura:

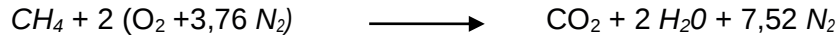


d. Aplicando el principio de conservación de la masa a los componentes, antes y después de la reacción, determinamos el valor de los coeficientes estequiométricos:

- Para el Carbono $1 * 1 = B * 1 \Rightarrow B = 1$
- Para el Hidrógeno : $1 * 4 = E * 2 \Rightarrow E = 2$

- Para el Oxígeno $A * 2 = B * 2 + E \Rightarrow A = 2$
- Para el Nitrógeno: $A * 3,76 * 2 = D * 2 \Rightarrow D = 7,52$

e. La ecuación Estequiométrica correcta será:



f. La cantidad de aire teórico necesario para esta reacción en mol es: $2 * (1 + 3,76) = 9,52$ mol.

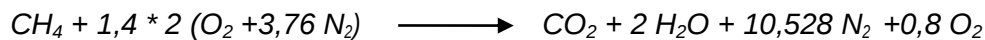
g. La relación aire - combustible teórica será:

$$\text{En mol} \quad \overline{AC} = \frac{9,52 \text{ moles de aire}}{1 \text{ de mol de comb}} = 9,52 \frac{\text{moles de aire}}{\text{mol de comb}}$$

$$\text{En masa} \quad AC = 9,52 * \frac{28,97 \text{ kg/mol de aire}}{16 \text{ kg/mol de comb}} = 17,2 \frac{\text{kg de aire}}{\text{kg de comb.}}$$

$$\text{Equivalencia} \quad \psi = \frac{AC_{TEORICO}}{AC_{REAL}} = \frac{17,2}{17,2} = 1$$

h. Con un exceso del 40 % de aire, implica un 140 % o 1,4 del aire teórico. Esto quiere decir que habrá un excedente de oxígeno y nitrógeno en un 40 % en relación a la ecuación anterior. Balanceando nuevamente tenemos:



$$\text{En mol} \quad \overline{AC} = \frac{1,4 * 9,52 \text{ moles de aire}}{1 \text{ de mol de comb}} = 13,328 \frac{\text{moles de aire}}{\text{mol de comb}}$$

$$\text{En masa} \quad AC = 13,328 * \frac{28,97 \text{ kg/mol de aire}}{16 \text{ kg/mol de comb}} = 24,13 \frac{\text{kg de aire}}{\text{kg de comb.}}$$

$$\text{Equivalencia} \quad \psi = \frac{AC_{TEORICO}}{AC_{REAL}} = \frac{17,2}{24,13} = 0,71$$

i. Cuando se trata de un 20 % por defecto de aire, es lo mismo que un 80 % del aire teórico. Resolviendo la ecuación y considerando que ahora debe aparecer en los productos monóxido de carbono por tratarse de una combustión incompleta, tenemos



$$\text{En mol} \quad \overline{AC} = \frac{0,8 * 9,52 \text{ moles de aire}}{1 \text{ de mol de comb}} = 7,616 \frac{\text{moles de aire}}{\text{mol de comb}}$$

$$\text{En masa} \quad AC = 7,616 * \frac{28,97}{16} = 13,79 \frac{\text{kg de aire}}{\text{kg de comb.}}$$

$$\text{Equivalencia} \quad \psi = \frac{AC_{TEORICO}}{AC_{REAL}} = \frac{17,2}{13,79} = 1,247$$

- 11) Para el problema anterior con un 40 % de aire en exceso, determinar el volumen de aire seco necesario por Kg. y por Kmol de combustible, si la temperatura del aire es 27 °C y 0,98 bar de presión.

Solución:

- a. El aire a esta temperatura y presión se comporta como gas ideal, por lo tanto el volumen específico se determina por la ecuación de los gases ideales:

$$v = \frac{R_u T}{P} = \frac{8,314}{28,97} * \frac{(27 + 273)}{98} \frac{\text{kJ}}{\text{kmol.K}} \frac{\text{Kmol}}{\text{Kg}} * \frac{\text{K}}{\text{KPa}} \frac{\text{KPa.m}^3}{\text{KJ}} = 0,878 \frac{\text{m}^3_{\text{aire}}}{\text{Kg}_{\text{aire}}}$$

- b. El volumen de aire necesario por kilogramo de combustible será:

$$V = v * AC_{REAL} = 0,878 \frac{\text{m}^3_{\text{aire}}}{\text{Kg}_{\text{aire}}} * 24,13 \frac{\text{Kg}_{\text{aire}}}{\text{Kg}_{\text{comb}}} = 21,186 \frac{\text{m}^3_{\text{aire}}}{\text{Kg}_{\text{comb}}}$$

- c. El volumen de aire necesario por kmol de combustible, se calcula como:

$$\bar{V} = V * M_{comb} = 21,186 \frac{\text{m}^3_{\text{aire}}}{\text{Kg}_{\text{comb}}} * 16 \frac{\text{Kg}_{\text{comb}}}{\text{Kmol}_{\text{comb}}} = 338,98 \frac{\text{m}^3_{\text{aire}}}{\text{Kmol}_{\text{comb}}}$$

Hasta el momento solo se ha visto la reacción química del proceso de combustión, sin embargo es bastante importante tener en cuenta que pueden existir distintas fases en el proceso.

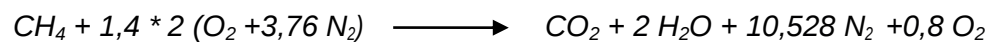
Uno de los componentes es el vapor de agua en los productos, pero el mismo tiene una presión parcial, que si es mayor a la presión de saturación del agua a determinada temperatura esta se condensara, por cuanto la temperatura será menor a la temperatura de rocío. La presencia de gotas de agua, garantiza por lo menos problemas de corrosión.

12) Para el caso del 40 % de exceso de aire del problema 10, para una presión de 98 Kpa, determinar:

- El análisis molar de los gases producto.
- La temperatura de rocío de la mezcla gaseosa en grados Celsius
- El porcentaje de agua formada que se condensa si los gases producto se enfrían hasta 20 °C.

Solución:

- La ecuación de combustión correspondiente, de acuerdo a la solución anterior es:



- El número total de moles en los productos es: $1+2+10,52+0,8 = 14,32$
- La fracción molar de cada componente:

$$Y_{CO_2} = \frac{1}{14,32} = 0,0698 = 6,89 \% \quad ; \quad Y_{H_2O} = \frac{2}{14,32} = 0,1397 = 13,97 \%$$

$$Y_{N_2} = \frac{10,52}{14,32} = 0,7346 = 73,46 \% \quad ; \quad Y_{O_2} = \frac{0,8}{14,32} = 0,0559 = 5,59 \%$$

- La presión parcial del vapor de agua

$$P_{H_2O} = P_T * Y_{H_2O} = 98 \text{ kPa} * 0,1397 = 13,691 \text{ kPa}$$

A esta presión de saturación la temperatura de saturación de acuerdo a las tablas aproximadamente es 52 °C. Es decir enfriando a presión constante alcanzamos esta temperatura que corresponde a la de rocío.

- De lo anterior la temperatura de rocío es de 52°C, por lo que habrá condensación al enfriar los gases hasta 20 °C.

A 20°C la presión de saturación es 2,3385 Kpa y es igual a la presión parcial del vapor de agua. Si en este punto llamamos "G" al numero de moles de vapor de agua que todavía queda en la mezcla, además la mezcla tiene comportamiento ideal, tenemos:

$$P_{H_2O} = 2,3385 \text{ KPa} \quad ; \quad n_{mezcla} = 1 + G + 10,52 + 0,8 = 10,38 + G \quad ;$$

$$n_{H_2O} = G \quad ; \quad Y_{H_2O} = \frac{G}{12,38 + G} \quad ; \quad P_{H_2O} = P_T * Y_{H_2O}$$

$$\text{Luego} \quad 2,3385 = 98 * \frac{G}{12,38 + G} \quad \text{entonces,} \quad G = 0,3026 \text{ mol}$$

Es decir el número de moles del vapor de agua ha variado desde 2 hasta 0,3026, por lo que el porcentaje de agua condensada será:

$$\text{Agua} = \frac{(2 - 0,3026)}{2} * 100 = 84,87 \%$$

Comúnmente, se conoce muy bien la cantidad de combustible que participa en un proceso de combustión, lo que si representa una dificultad, por lo que es bastante difícil conocer con exactitud la cantidad de oxígeno que participa en este proceso.

En la práctica se realiza un análisis de los gases producto, a partir del cual se puede obtener la información necesaria, la misma que nos permite determinar la ecuación de reacción del proceso.

El análisis, de los productos de la combustión se realiza por medio de equipos denominados analizadores de gases. Este análisis puede ser en base seca o húmeda. En base seca no se da el porcentaje de vapor de agua presente en la mezcla gaseosa.

El analizador de gases de ORSAT, es un equipo de medición típica que nos da el análisis completo de los resultados en base seca.

- 13) Se quema octano con aire seco y el análisis volumétrico de los productos en base seca arroja el siguiente resultado: 10,39% de CO_2 , 4,45% de O_2 y 1,48% de CO . Determinar: la relación aire-combustible y el tanto por ciento de aire empleado respecto al teórico.

Solución:

- De acuerdo al problema no conocemos, realmente la cantidad de combustible que participa, por lo que supondremos una cantidad " N_c ". Como no hay ninguna indicación se considera octano en estado gaseoso.
- Según el análisis, no nos dan la fracción volumétrica del vapor de agua, ni la del nitrógeno, pero encontramos presencia de CO , por lo que la reacción es incompleta. Teniendo en cuenta esto, la ecuación de combustión correspondiente tendrá la forma siguiente:



c) Considerando $N_p = B + E + D + F + G$ y de acuerdo al análisis volumétrico:

$$Y_{CO_2} = 0,1039 = \frac{B}{N_p} \quad ; \quad B = 0,1039 * N_p$$

$$Y_{O_2} = 0,0455 = \frac{G}{N_p} \quad ; \quad G = 0,0455 * N_p$$

$$Y_{CO_2} = 0,0148 = \frac{F}{N_p} \quad ; \quad F = 0,0148 * N_p$$

d) Aplicando balance a la ecuación:

$$\text{➤ Para el Carbono: } 8 N_c = B + F = 0,1187 N_p \Rightarrow N_c = 0,0148 N_p$$

$$\text{➤ Para el Hidrogeno: } 18 N_c = E * 2 \Rightarrow E = 9 N_c = 0,1335 N_p$$

$$\text{➤ Para el Oxigeno : } A * 2 = B * 2 + E + F + 2G$$

$$2 * A = 2 * 0,1039 N_p + 0,1335 N_p + 0,0148 N_p + 2 * 0,0445 N_p$$

$$A = 0,2226 N_p$$

$$\text{➤ Para el Nitrógeno: } A * 3,76 * 2 = D * 2 \Rightarrow D = 3,76 A = 0,8369 N_p$$

e) Remplazando los coeficientes respectivamente y dividiéndolo a cada uno por el número de moles de combustible " $0,0148 N_p$ ", se obtiene la ecuación de reacción:

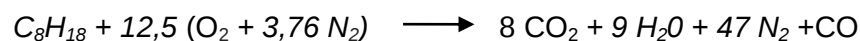


➤ La relación aire combustible será:

$$\text{En mol} \quad \overline{AC} = \frac{15,04 * 4,76 \text{ Kmoles aire}}{1 \text{ de Kmol de comb}} = 71,59 \frac{\text{Kmoles de aire}}{\text{Kmol de comb}}$$

$$\text{En masa} \quad AC = 71,59 * \frac{28,97 \text{ Kg/mol aire}}{114,6 \text{ Kg/mol de comb}} = 18,098 \frac{\text{kg de aire}}{\text{kg de comb.}}$$

f). La ecuación teórica balanceada es:



➤ El porcentaje de aire empleado respecto al teórico es:

$$\% Aire_{Real/Teor} = \frac{15,04 \text{ Kmol aire}}{12,5 \text{ Kmol air}} * 100 = 120,32 \%$$

9.4 ENTALPÍA DE FORMACIÓN

Ahora debemos evaluar la variación de las propiedades de los compuestos en una reacción química, por cuanto la composición de la sustancia cambia con el proceso y no se pueden aplicar los mismos criterios que para sustancias homogéneas, para ello nos valdremos de la entalpía de formación.

*La **entalpía de formación** es la variación de la entalpía que tiene lugar cuando a partir de elementos estables se forma un compuesto a una temperatura determinada con una presión estándar de referencia. En estas condiciones es igual a la energía liberada o absorbida en el proceso de formación del compuesto.*

En base molar será igual a:

$$\Delta \bar{h}_f = \bar{h}_{\text{compuesto}} - \sum_{i=1}^Z (n_i \bar{h}_i)_{\text{elementos estables}} \quad (9.1)$$

Siendo n_i el coeficiente estequiométrico del elemento dado. La entalpía de formación $\Delta \bar{h}_f$ se determina experimentalmente o mediante termodinámica estadística, lo cual se presenta en diversas tablas de acuerdo a la sustancia en particular. Con la finalidad de unificar los datos y evitar acarrear dificultades, se ha tomado como estado de referencia estándar, al estado comprendido a 25°C (298 K) y 1 atm de presión. Las propiedades en el estado de referencia estándar se indican en las tablas por el superíndice ([°]). En este estado los gases se comportan como gases ideales. Estos valores se encuentran tabulados y se representan en base molar por: $\Delta \bar{h}_f^{\circ}$ o $\bar{h}_f^{\circ}$ y para los valores de entalpía de formación diferentes al estado de referencia o estándar se denota como $\bar{h}_T$ y $\bar{h}_{T,P}$.

El estado del elemento estable, se refiere al estado del elemento químico tal como se presenta en la naturaleza. El estado estable del Hidrogeno es H₂, del Oxigeno O₂ y del Nitrógeno N₂. Por convenio se ha establecido que la entalpía de todos los elementos estables en el estado de referencia 25°C y 1 atm se toma igual a cero, así mismo la entalpía de formación de todos los elementos estables a cualquier temperatura valen cero.

La variación de la entalpía de formación se considera negativa cuando cede energía y positiva cuando recibe.

Tomando en cuenta la $\Delta \bar{h}_f^\circ$ y reordenando tenemos la siguiente expresión:

$$\bar{h}_{COMP} (a\ 25^\circ\text{C y } 1\text{ atm}) = \Delta \bar{h}_{f,298\text{ K}}^\circ + \sum_{i=1}^z (n_i \bar{h}_i)_{elem.estab.(a\ 25^\circ\text{C y } 1\text{ atm})}$$

Esta permite relacionar la entalpía de un compuesto con su entalpía de formación y las entalpías de los elementos a partir de los que se ha formado, todas en estado de referencia estándar. Pero tomando en cuenta que la entalpía para los elementos estables en el estado de referencia estándar de (1 atm y 25°C), es cero, entonces:

$$\bar{h}_{COMP} (a\ 25^\circ\text{C y } 1\text{ atm}) = \Delta \bar{h}_{f,298\text{ K}}^\circ \quad f.\text{estables} \quad (9.2)$$

Así como para las formas estables de los elementos como el hidrógeno, el nitrógeno y oxígeno a 1 atm y 25°C son H_2 , N_2 y O_2 respectivamente; para el carbono su forma estable es el grafito sólido $\text{C}_{(s)}$ y no el de diamante.

Por otra parte, en muchas situaciones nos encontramos que los componentes o elementos se encuentran en fase líquida, mayormente las tablas están dadas para la fase gaseosa. Como una buena aproximación puede utilizarse la siguiente relación, por cuanto la variación de los valores reales es pequeñísima (K. Wark).

$$\Delta \bar{h}_{f,(fase\ gaseosa)}^\circ \approx \Delta \bar{h}_{f,(fase\ líquida)}^\circ + \bar{h}_{fg} \quad (9.3)$$

Entonces se puede decir, que la entalpía de formación de una sustancia cualquiera a una temperatura y presión diferente a la estándar se podrá determinar por la suma de su entalpía de formación en el estado de referencia, más el incremento de su entalpía o entalpía sensible al pasar a un nuevo estado, es decir:

$$\bar{h}_{i,T,P} = [\Delta \bar{h}_{f,298\text{ K}}^\circ + (\bar{h}_{T,P} - \bar{h}_{298\text{ K y } 1\text{ atm}})]_i \quad (9.4)$$

Finalmente, cuando se limita el estudio a mezclas reactivas de gases ideales, entonces, el gas es independiente de la presión y la entalpía de formación a una temperatura diferente a la de estado estándar, será:

$$\bar{h}_{i,T} = [\Delta \bar{h}_{f,298\text{ K}}^\circ + (\bar{h}_T - \bar{h}_{298\text{ K}})]_i \quad \text{ó}$$

$$\bar{h}_{i,T} = [\Delta \bar{h}_{f,298\text{ K}}^\circ + \Delta \bar{h}_T]_i \quad (G.\text{Ideales}) \quad (9.5)$$

9.5 ANÁLISIS ENERGÉTICO DE MEZCLAS EN REGIMEN ESTACIONARIO

Para este tipo de situaciones, en forma análoga con las mezclas homogéneas se deben cumplir con las leyes de la termodinámica y por los balances de masa y de energía.

El tipo de proceso más común que se estudia es el referido a un proceso de régimen estacionario, tiene la siguiente expresión:

$$0 = \dot{Q} - \dot{W} + \sum_{\text{REACT}} (\dot{h} + e_c + e_p) - \sum_{\text{PROD}} (\dot{h} + e_c + e_p) \quad (9.6)$$

Por las condiciones de los procesos a estudiar, mayormente la variación de la energía cinética y potencial es igual a cero y como ahora se trata de una reacción química, el balance de energía para un sistema de esta naturaleza en base molar es:

$$\dot{Q} - \dot{W} = \sum_{\text{PROD}} \dot{N}_i (\bar{h}_{T,P})_i - \sum_{\text{REACT}} \dot{N}_i (\bar{h}_{T,P})_i \quad (9.7)$$

Cuando, no hay ningún tipo de trabajo la relación se hace igual a:

$$\dot{Q} = \sum_{\text{PROD}} \dot{N}_i (\bar{h}_{T,P})_i - \sum_{\text{REACT}} \dot{N}_i (\bar{h}_{T,P})_i \quad (9.8)$$

Finalmente dividiendo por el número de moles de combustible, se obtiene, la expresión general:

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{N}_{\text{Comb}}} = \sum_{\text{PROD}} n_i (\bar{h}_{T,P})_i - \sum_{\text{REACT}} n_i (\bar{h}_{T,P})_i \quad (9.8a)$$

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{N}_{\text{Comb}}} = \bar{h}_{\text{PROD}} - \bar{h}_{\text{REACT}} \quad (9.8b)$$

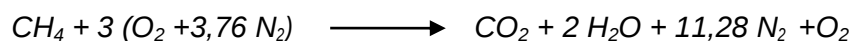
Donde:

$n_i = \dot{N}_i / \dot{N}_{\text{Comb}}$ es la relación entre el flujo molar del componente i y el flujo molar del combustible que entra o sale del sistema, además n_i , es el coeficiente estequiométrico de la ecuación de reacción respectiva ajustada a un mol de combustible.

- 14) Se quema metano gaseoso, inicialmente a 400 K, con el 50 % de exceso de aire que entra a 500 K en la cámara de combustión. La reacción que transcurre a una atmósfera es completa y la temperatura de los gases producto 1800 K. Determine el calor transferido hacia o desde la cámara de combustión en KJ / kmol de combustible.

Solución:

- a) La ecuación Estequiométrica con un 50% de exceso es:



- b) Por condición todos los productos son gases

c) Por cuanto ya conocemos los coeficientes, podemos hacer uso de la relación (9.8a)

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{N}_{Comb}} = (1 * h_{CO_2} + 2 * h_{H_2O} + 11,28 * h_{N_2} + 1 * h_{O_2}) - (1 * h_{CH_4} + 3 * h_{O_2} + 11,28 * h_{N_2})$$

d) Los valores de las entalpías de formación y las entalpías sensibles se encuentran por tablas (K. Wark). El único valor que no se encuentra entre la temperatura de 298 y 400 K es la del metano, por lo que es necesario calcular a través de su integral característica, por lo que de acuerdo a su ecuación:

$$\frac{\bar{C}_p}{\bar{R}} = 3,826 - 3,979 * 10^{-3}T + 24,558 * 10^{-6}T^2 - 22,733 * 10^{-9}T^3 + 6,963 * 10^{-12}T^4$$

Donde: T esta en K y el valor adecuado de $\bar{R}$ es 8,314 kJ/kmol.K

Entonces, la variación de la entalpía del metano entre 298 y 400 K, una vez integrada es

$$\Delta \bar{h}_{CH_4} = \int_{298}^{400} C_p dT = 8,314 * (390,25 - 141,64 + 307,27 - 100,67 + 10,99)$$

$$\Delta \bar{h}_{CH_4} = \int_{298}^{400} C_p dT = 3,876 \text{ Kj / kmol}$$

Luego empleando los datos disponibles para calcular la entalpía de cada gas se obtienen los siguientes valores

Compuesto i	n_i	T (K)	$\Delta \bar{h}_{f,298}^o$ (kJ / kmol)	$\bar{h}_T - \bar{h}_{298}$ (kJ / kmol)	$\bar{h}_i$ (kJ / kmol)
$CH_{4(g)}$	1	400	-74 870	3 876	-70 994
$O_{2(g)}$	3	500	0	14 770 - 8 682	6 088
$N_{2(g)}$	11,28	500	0	14 581 - 8 669	5 912
$CO_{2(g)}$	1	1800	-393 520	88 806 - 9 364	-314 078
$H_2O_{(g)}$	2	1800	-241 820	72 513 - 9 904	-179 211
$N_{2(g)}$	11,28	1800	0	57 651 - 8 669	48 982
$O_{2(g)}$	1	1800	0	60 371 - 8 682	51 689

Valores que al remplazarse en la ec. 9.8, se tiene:

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{N}_{Comb}} = [(-314 078) + 2 * (-179 211) + 11,28 * (48 982) + 51 689] -$$

$$[(-70 994) + 3 * (6 088) + 11,28 * (5,912)] = -82 251 \text{ kj / kmol } CH_4$$

9.6 TEMPERATURA DE LLAMA ADIABATICA

La energía que se libera en una reacción química que transcurre en régimen estacionario en una cámara de combustión o reactor, puede ser como transferencia de calor al entorno y como aumento de la temperatura de los gases producto de la reacción de combustión, cuanto menos se transfiera calor al ambiente mayor será la temperatura de los gases.

En una reacción química cuando no existe trabajo y la reacción es adiabática, entonces la temperatura de combustión será la máxima posible que puedan alcanzar los productos de la combustión, a esta máxima temperatura se le denomina temperatura de llama adiabática o temperatura de combustión adiabática.

La determinación de la temperatura de llama adiabática es muy importante en ingeniería por cuanto ella establece la temperatura de trabajo en la cual estarán sometidos los diversos metales, por cuanto estos deben ser capaces de soportar estas temperaturas.

De la ecuación (9.8a), por cuanto el proceso de combustión ocurre sin transferencia de calor hacia el ambiente la temperatura de combustión se determina que:

$$\sum_{PROD} n_i(\bar{h}_{T,P})_i = \sum_{REACT} n_i(\bar{h}_{T,P})_i \quad (9.9)$$

Normalmente, se conocen las temperaturas de entradas y la composición de los reactantes, por lo que la incógnita será la temperatura de salida, la que se calculará por el método de iteración.

Para lograr el máximo incremento de temperatura de los productos, la reacción debe ser completa, entonces al tener la ecuación teórica de reacción para estos casos, se conocen los coeficientes de los productos.

- 15) En un proceso *en régimen estacionario se quema butano líquido, que esta a 25°C 400 % del aire teórico a 600K. Determínese la temperatura de combustión adiabática en kelvin suponiendo combustión completa.*

Solución

- a) La ecuación de reacción teórica con exceso para nuestro caso será:



- b) La ecuación de balance de energía en régimen estacionario para este proceso de combustión adiabática y dividiendo por el flujo molar de combustible, será:

$$\sum_{REACT} n_i(\bar{h}_{T,P})_i = \sum_{PROD} n_i(\bar{h}_{T,P})_i$$

$$1 * \bar{h}_{C_4H_{10}(l)} + 26 * \bar{h}_{O_2} + 97,6 * \bar{h}_{N_2} = 4 * \bar{h}_{CO_2} + 5 * \bar{h}_{H_2O} + 19,5 * \bar{h}_{O_2} + 97,6 * \bar{h}_{N_2}$$

Donde $\bar{h} = \Delta \bar{h}_{f,298}^{\circ} + (\bar{h}_T - \bar{h}_{298})$ para un gas ideal. Como se observa se conocen todos los valores de los términos de la ecuación, excepto la de los productos, pues se desconoce la temperatura final de los mismos. Sustituyendo los datos conocidos tomados de las tablas (K. Wark), se obtiene:

$$\begin{aligned} 1 * (-126\,150 - 21\,060) + 26 * (0 + 17\,960 - 8\,682) + 97,6 * (0 + 17\,563 - 8\,669) \\ = 4 * (-393\,520 + \bar{h}_{T,CO_2} - 9\,364) + 5 * (-241\,820 + \bar{h}_{T,H_2O} - 9\,904) \\ + 19,5 * (0 + \bar{h}_{T,O_2} - 8\,682) + 97,6 * (0 + \bar{h}_{T,N_2} - 8\,669) \end{aligned}$$

El valor 21 060 del primer miembro de la ecuación anterior corresponde a la entalpía de vaporización del n-butano. Resolviendo en las entalpías a la temperatura de combustión adiabática, se tiene que:

$$4 \bar{h}_{T,CO_2} + 5 \bar{h}_{T,H_2O} + 19,5 \bar{h}_{T,O_2} + 97,6 \bar{h}_{T,N_2} = 4\,846\,800 \text{ kJ/kmol}$$

Ahora se puede recurrir a una solución iterativa o una de prueba y error. Se supone un valor para la temperatura de combustión adiabática, lo que permite buscar los valores correspondientes de $\bar{h}_T$ de cada uno de los productos. Con estos valores se puede evaluar el primer miembro de la ecuación anterior. Puede que se necesite varias estimaciones antes de obtener una solución aproximada.

Se consigue una convergencia de la temperatura correcta razonablemente rápida del modo siguiente. La ecuación de que el la reacción global indica que la mayor parte de los productos de la combustión es nitrógeno. Por tanto en una primera aproximación se supone que todos los gases producto son nitrógeno. El balance energético queda reducido a este caso, a:

$$126,1 \bar{h}_{T,N_2} = 4\,846\,800 \text{ kJ/kmol}$$

$$\bar{h}_{T,N_2} = 38\,400 \text{ kJ/kmol}$$

De la tabla de entalpías para nitrógeno, este valor de entalpía corresponde a la temperatura de 1240 K. Este valor resultará demasiado alto. Los verdaderos gases producto contienen CO_2 , H_2O y O_2 , además de N_2 . Los gases triatómicos CO_2 y H_2O , poseen una capacidad térmica específica media c_p mayor que la del N_2 en el intervalo de temperatura dado. Como consecuencia, absorben más energía por mol de N_2 , para una determinada variación de temperatura. El efecto de la presencia de los gases triatómicos consiste en bajar la temperatura final respecto a la que predice trabajando solo con el nitrógeno. En la tabla siguiente se resume el proceso de iteración en las proximidades de la solución final.

	1200 K	1220 K
$4 \bar{h}_{T,\text{CO}_2}$	215 400	219 900
$5 \bar{h}_{T,\text{H}_2\text{O}}$	221 900	226 300
$19,5 \bar{h}_{T,\text{O}_2}$	749 700	763 700
$97,6 \bar{h}_{T,\text{N}_2}$	3 589 400	3 655 300
$\sum_{PROD} n_i (\bar{h}_{T,p})_i$	4 776 400	4 865 200

La suma de las entalpías de los productos de combustión debe ser igual a 4 846 800 kJ/kmol. Los datos de la tabla anterior, indican que la temperatura de combustión adiabática T_{CA} está próxima a los 1215 K.

9.7 ANALISIS DE LA COMBUSTION A VOLUMEN CONSTANTE

De acuerdo a la primera ley de la termodinámica para un sistema cerrado

$$Q = \Delta U - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Cuando la reacción química ocurre en un sistema cerrado a volumen constante, $dV=0$, considerando N como el número de moles, se tiene en base molar

$$Q = \Delta U = \sum_{i=1}^Z (N_i \bar{u}_i)_{PROD} - \sum_{i=1}^Z (N_i \bar{u}_i)_{REAC} \quad (9.10)$$

Teniendo en cuenta que la energía interna se relaciona con la entalpía de acuerdo a

$\bar{u} = \bar{h} - P\bar{v}$, remplazando y tomando en cuenta la ec. 9.5, se obtiene para un componente i:

$$\bar{u}_{i,T} = \bar{h}_{i,T} - (P\bar{v})_{i,T} = (\Delta \bar{h}_{f,298K}^{\circ} + \bar{h}_T - \bar{h}_{298K} - (P\bar{v})_T)_i$$

Para su entalpía sensible: $\bar{h}_T - \bar{h}_{298K} = \bar{u}_T - \bar{u}_{298K} + (P\bar{v})_T - (P\bar{v})_{298K}$

De las 2 ecuaciones anteriores se llega a:

$$\bar{u}_i = (\Delta \bar{h}_{f,298K}^{\circ} + \bar{u}_T - \bar{u}_{298K} - (P\bar{v})_{298K})_i$$

Entonces el calor transferido a volumen constante se define por:

$$Q = \left[\sum_{i=1}^Z N_i (\Delta \bar{h}_{f,298K}^{\circ} + \bar{u}_T - \bar{u}_{298K})_i \right]_{PROD} - \left[\sum_{i=1}^Z N_i (\Delta \bar{h}_{f,298K}^{\circ} + \bar{u}_T - \bar{u}_{298K})_i \right]_{REAC} - \left[\sum_{i=1}^Z N_i (P\bar{v})_{298K,i} \right]_{PROD} + \left[\sum_{i=1}^Z N_i (P\bar{v})_{298K,i} \right]_{REAC} \quad (9.11)$$

Ahora en una reacción química el volumen específico de los sólidos y líquidos son despreciables en comparación con la de los gases, por lo que solo tenemos en cuenta las sustancias gaseosas. Si el comportamiento de las sustancias gaseosas es ideal, se puede aplicar la ecuación de los gases ideales

$$\left[\sum_{i=1}^Z N_i (P\bar{v})_{298K,i} \right]_{PROD} - \left[\sum_{i=1}^Z N_i (P\bar{v})_{298K,i} \right]_{REAC} = (P\bar{v})_{298K} \left[\left(\sum_{i=1}^Z N_i \right)_{PROD} - \left(\sum_{i=1}^Z N_i \right)_{REAC} \right]$$

$$\left[\sum_{i=1}^Z N_i (P\bar{v})_{298K,i} \right]_{PROD} - \left[\sum_{i=1}^Z N_i (P\bar{v})_{298K,i} \right]_{REAC} = R_U T_{298K} [N_{PROD} - N_{REAC}] = R_U T_{298K} \Delta N$$

Con lo anterior, finalmente el calor transferido en una reacción química a volumen constante para las condiciones expresadas tenemos:

$$Q = \left[\sum_{i=1}^Z N_i (\Delta \bar{h}_{f,298K}^{\circ} + \bar{u}_T - \bar{u}_{298K})_i \right]_{PROD} - \left[\sum_{i=1}^Z N_i (\Delta \bar{h}_{f,298K}^{\circ} + \bar{u}_T - \bar{u}_{298K})_i \right]_{REAC} - R_U T_{298K} \Delta N$$

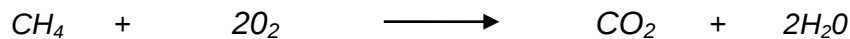
Donde ΔN representa los moles de productos gaseosos menos los de reactantes gaseosos, puede ser positivo, negativo o cero. Si queremos determinar el calor transferido en relación a la cantidad de combustible, entonces rescribimos y se establece la ec. (9.13)

$$\frac{Q}{N_{Comb}} = \left[\sum_{i=1}^Z n_i (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{u}_T - \bar{u}_{298})_i \right]_{PROD} - \left[\sum_{i=1}^Z n_i (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{u}_T - \bar{u}_{298})_i \right]_{REAC} - R_U T_{298} \Delta n$$

- 16) Una mezcla de metano y oxígeno, en combustión completa a 25°C y 1 atm, dentro de una bomba calorimétrica a volumen constante. Si los productos de la combustión alcanzan 400 K, determinar la transferencia de mol de combustible.

Solución

- a) La ecuación de combustión o teórica, fue obtenida anteriormente y es



- b) Calculando para los productos, con las tablas correspondientes (Tablas del K. Wark) a la temperatura de salida de 400 K

- Para el dióxido de carbono: el vapor de agua:

$$n_{CO_2} (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{u}_T - \bar{u}_{298})_{CO_2} = 1 * (-393\,530 + 10\,046 - 6\,885) = -390\,369 \frac{KJ}{Kmol_{Comb}}$$

- Para el vapor de agua:

$$n_{H_2O} (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{u}_T - \bar{u}_{298})_{H_2O} = 2 * (-241\,820 + 10\,030 - 7\,425) = -478\,430 \frac{KJ}{Kmol_{Comb}}$$

- La suma será:

$$\left[\sum_{i=1}^Z n_i (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{u}_T - \bar{u}_{298})_i \right]_{PROD} = -390\,369 - 478\,430 = -868\,799 \frac{KJ}{Kmol_{Comb}}$$

- c) Calculando para los reactantes con ayuda de las tablas correspondientes (Tablas del K. Wark) a condiciones estándar 25° C y 1 atm.

- Para el metano:

$$n_{CH_4} (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{u}_T - \bar{u}_{298})_{CH_4} = 1 * (-74\,850 + 0) = -74\,850 \frac{KJ}{Kmol_{Comb}}$$

- Para el oxígeno:

$$n_{O_2} (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{u}_T - \bar{u}_{298})_{O_2} = 2 * (-0 + 0) = -0 \frac{KJ}{Kmol_{Comb}}$$

- La suma será:

$$\left[\sum_{i=1}^Z n_i (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{u}_T - \bar{u}_{298})_i \right]_{REAC} = -74\,850 + 0 = -74\,850 \frac{KJ}{Kmol_{Comb}}$$

d) Calculando el factor faltante de los productos y reactantes.

- La diferencia de moles $\Delta n = n_{PROD} - n_{REAC} = 3 - 3 = 0 \text{ Kmol}$

- Luego $R_U T_{298} \Delta N = 8,314 * 298 * 0 = 0 \frac{KJ}{Kmol_{Comb}}$

e) Finalmente el resultado es:

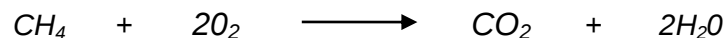
$$\frac{Q}{N_{Comb}} = (-868\,799) - (-74\,850) = -793\,949 \frac{KJ}{Kmol_{Comb}}$$

El problema también pudo ser resuelto utilizando únicamente las entalpías de los productos y reactantes. A continuación se indica la ecuación correspondiente

$$Q = \left[\sum_{i=1}^Z N_i (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{u}_T - \bar{u}_{298})_i \right]_{PROD} - \left[\sum_{i=1}^Z N_i (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{u}_T - \bar{u}_{298})_i \right]_{REAC}$$

Solución Forma B:

a) La ecuación de combustión teórica:



b) Calculando para los productos, con las tablas correspondientes (Tablas de K. Wark) a la temperatura de salida de 400 K

- Para el dióxido de carbono

$$n_{CO_2} (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{h}_T - \bar{h}_{298} - (RT)_T)_{CO_2} = 1 * (-393\,530 + 13\,372 - 9\,364 - 8,314 * 400)$$

$$n_{CO_2} (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{h}_T - \bar{h}_{298} - (RT)_T)_{CO_2} = 1 * (-391\,999,6) = -391\,999,6 \frac{KJ}{Kmol_{Comb}}$$

- Para el vapor de agua:

$$n_{H_2O} (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{h}_T - \bar{h}_{298} - (RT)_T)_{H_2O} = 2 * (-241\,820 + 13\,356 - 9\,904 - 8,314 * 400)$$

$$n_{H_2O}(\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{h}_T - \bar{h}_{298} - (RT)_T)_{H_2O} = 2 * (-240\,845,6) = -481\,691,2 \frac{KJ}{Kmol_{Comb}}$$

- La suma será:

$$\left[\sum_{i=1}^Z n_i (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{h}_T - \bar{h}_{298} - (RT)_T)_i \right]_{PROD} = -391\,999,6 - 481\,691,2$$

$$\left[\sum_{i=1}^Z n_i (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{h}_T - \bar{h}_{298} - (RT)_T)_i \right]_{PROD} = -873\,690,8 \frac{KJ}{Kmol_{Comb}}$$

- c) Calculando para los reactantes, con las tablas correspondientes (Tablas de K. Wark) a la temperatura de salida de 400 K

- Para el dióxido de carbono

$$n_{CO_2}(\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{h}_T - \bar{h}_{298} - (RT)_T)_{CO_2} = 1 * (-74\,850 + 0 - 8,314 * 298)$$

$$n_{CO_2}(\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{h}_T - \bar{h}_{298} - (RT)_T)_{CO_2} = 1 * (-77\,327,6) = -77\,327,6 \frac{KJ}{Kmol_{Comb}}$$

- Para el vapor de agua:

$$n_{H_2O}(\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{h}_T - \bar{h}_{298} - (RT)_T)_{H_2O} = 2 * (0 + 8\,868 - 8\,868 - 8,314 * 298)$$

$$n_{H_2O}(\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{h}_T - \bar{h}_{298} - (RT)_T)_{H_2O} = 2 * (-2\,477,6) = -4\,955,2 \frac{KJ}{Kmol_{Comb}}$$

- La suma será:

$$\left[\sum_{i=1}^Z n_i (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{h}_T - \bar{h}_{298} - (RT)_T)_i \right]_{PROD} = -77\,327,6 - 4\,955,2$$

$$\left[\sum_{i=1}^Z n_i (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{h}_T - \bar{h}_{298} - (RT)_T)_i \right]_{PROD} = -82\,282,8 \frac{KJ}{Kmol_{Comb}}$$

- d) Finalmente el resultado es:

$$\frac{Q}{N_{Comb}} = (-873\,690,8) - (-82\,282,8) = -791\,408 \frac{KJ}{Kmol_{Comb}}$$

9.8 ENTALPÍA DE REACCIÓN Y PODERES CALORÍFICOS

Se ha presentado el análisis energético de sustancias reaccionantes en sistemas de volumen constante o en sistemas de flujo estacionario, requiriendo como única información datos de entalpías de formación y entalpías sensibles, o las energías internas de cada sustancia. En la práctica, sin embargo, hay algunas situaciones en las que no se conoce la entalpía de formación de un determinado combustible. Combustibles derivados del petróleo y en particular los sólidos, tienen composición variable y análisis molar inexacto.

Debido a la gran variedad de composiciones químicas que pueden tener los combustibles derivados del petróleo y los carbones, el concepto de entalpía de formación no resulta útil en estos casos; por lo cual hay que utilizar otro método. Para sustituir los datos de entalpía de formación se realizan experimentos con los combustibles para determinar su entalpía de reacción o poder calorífico. Los combustibles sólidos y líquidos se prueban en un sistema de volumen constante conocido como bomba calorimétrica, mientras que los gaseosos se estudian en sistemas en régimen estacionario, como el calorímetro de flujo. En cualquiera de los de los casos, se quema por completo un combustible, de tal manera que los productos al final tengan la misma temperatura que los reactantes al principio. Se mide con precisión el calor que es necesario transferir por unidad de masa de combustible. Este calor transferido en el calorímetro de flujo por mol de combustible es la entalpía de reacción $\Delta \bar{h}_{R,T}$. Como se ha señalado, se suele proporcionar el dato para el estado de referencia estándar a 298K y 1atm, por lo que se presenta por $\Delta \bar{h}_{R,298}^\circ$. Si se aplica la ec. 9.8a, a una reacción en un calorímetro en régimen estacionario a 298 K y se aplica la definición de entalpía de reacción en el estado de referencia estándar, se tiene

$$\dot{Q} = \dot{N}_{Comb} \left[\sum_{PROD} n_i (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ)_i - \sum_{REACT} n_i (\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ)_i \right] = \dot{N}_{Comb} \Delta \bar{h}_{R,298}^\circ \quad (9.14)$$

Donde $n_i = \dot{N}_i / \dot{N}_{Comb}$ es la relación entre el flujo molar del componente i y el flujo molar del combustible.

Si ahora consideramos una situación general donde reactantes como productos estuviesen a una temperatura distinta a 298 K, utilizando la ec. 9.4, se tendría:

$$\dot{Q} = \dot{N}_{Comb} \left[\Delta \bar{h}_{R,298}^\circ + \sum_{PROD} n_i (\bar{h}_T - \bar{h}_{298K})_i - \sum_{REACT} n_i (\bar{h}_T - \bar{h}_{298K})_i \right] \quad (9.15)$$

Donde $\dot{Q} / \dot{N}_{Comb}$, corresponderá a la entalpía de reacción a una temperatura cualquiera T,

denotado como $\Delta \bar{h}_{R,T}^o$, donde los h_T de productos y reactantes se miden a la misma temperatura.

Con frecuencia la entalpía de reacción de un proceso de combustión recibe el nombre de entalpía de combustión $\Delta \bar{h}_c$. Así mismo, la entalpía de combustión de un combustible se conoce también como **poder calorífico del combustible** (q); la misma que es definida como la energía liberada en el proceso de combustión y siempre tiene un valor positivo. Por tanto, la entalpía de combustión y el poder calorífico de un determinado combustible tienen signos opuestos. Otra diferencia radica en que $\Delta \bar{h}_c$ se suele expresar en base molar mientras que el poder calorífico se expresa por unidad de masa.

Existen dos tipos de poderes caloríficos, el **Poder calorífico superior** (PCS ó q_H), el que esta referido a la energía liberada cuando como productos de la combustión se tiene agua en estado líquido. Mientras que el **Poder calorífico inferior** (PCI ó q_L), considera al agua de los productos de la combustión en estado vapor. Ambos poderes están relacionados por las siguientes relaciones, cuando se considera 25 °C:

$$q_L = q_H - 2,442 \frac{m_w}{m_f} \frac{kJ}{kg_{Comb}} \quad (9.16)$$

$$q_L = q_H - 1,050 \frac{m_w}{m_f} \frac{Btu}{Lb_{Comb}} \quad (9.17)$$

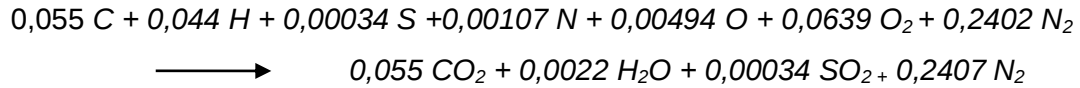
Donde m_w/m_f es la masa de agua formada por masa de combustible, y las constantes numéricas son valores de la entalpía de vaporización a la temperatura dada.

- 17) Considere un carbón de indiana cuyo PCS es 27 400 kJ/kg y su análisis elemental cuantitativo húmedo es: azufre 1,1; hidrogeno 4,4; carbono 66,0; nitrógeno 1,5; oxígeno 7,9; cenizas 5,6; y agua 13,5. a) Escribese la reacción y determínese la relación AC empleada en la combustión completa con un 20% de exceso de aire. b) Si los reactantes entran a 25°C en la cámara de combustión en régimen estacionario y los productos se enfrían hasta 500 K, obténgase el calor transferido en KJ/Kg de combustible.

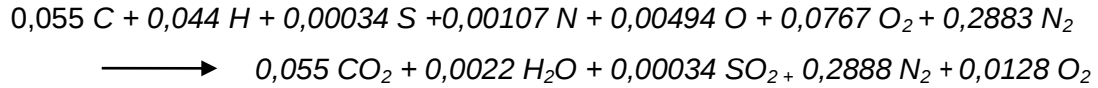
Solución

- a) El cálculo se refiere a 1 Kg de combustible húmedo. Para escribir la reacción hay que expresar el análisis gravimétrico en moles, ejemplo, el número de moles de carbono por Kg/comb será $0,66 / 12 = 0,055$ kmol. Toda cantidad de oxígeno que forme parte de la composición del combustible reduce la cantidad que es necesario suministrar con el aire. También debemos suponer que el nitrógeno del combustible termina

siendo gaseoso:



Estos coeficientes representan los Kmoles que hay de cada componente por Kg de combustible. Para el 20% de exceso de aire la reacción será:



La relación AC en el caso de un 20% de exceso de aire es:

$$AC = \frac{0,0767 \text{ Kmol } O_2}{1 \text{ Kg comb}} \frac{4,76 \text{ Kmol aire}}{1 \text{ Kmol } O_2} \frac{29 \text{ Kg aire}}{1 \text{ Kmol aire}} = 10,59 \frac{\text{Kg aire}}{\text{Kg}_{Comb}}$$

- b) Como la fracción molar del SO_2 es *menor del 0,1 %*, su contribución energética se desprecia. Así mismo se requiere el PCI el cual se determina a partir del PCS. Por otro lado los 0,022 kmol de agua es igual a 0,396 kg. Y usando la ec. 9.16 se tiene

$$q_L = q_H - 2,442 \frac{m_w}{m_f} = 27\,400 - 2,442 \frac{0,396}{1} = 26\,450 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}_{Comb}}$$

Para el análisis energético se emplea la ec. 9.15, donde por tener cierta humedad el combustible (13,5%), que equivale a 0,0075 kmol de agua por kg de combustible ha de tenerse en cuenta el calentamiento de esta agua hasta los 500 K:

$$\dot{Q} = \dot{N}_{Comb} \left[\Delta \bar{h}_{R,298}^o + \sum_{PROD} n_i (\bar{h}_T - \bar{h}_{298K})_i - \sum_{REACT} n_i (\bar{h}_T - \bar{h}_{298K})_i \right]$$

Dividiendo entre el flujo másico de combustible, se tiene

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{m}_{Comb}} = \left[\frac{\dot{N}_{Comb}}{\dot{m}_{Comb}} \Delta \bar{h}_{R,298}^o + \sum_{PROD} \frac{\dot{N}_i}{\dot{m}_{Comb}} (\bar{h}_T - \bar{h}_{298K})_i - \sum_{REACT} \frac{\dot{N}_i}{\dot{m}_{Comb}} (\bar{h}_T - \bar{h}_{298K})_i \right]$$

Donde el primer término del segundo miembro es igual $-q_L$. Los términos restantes se conocen o se obtienen de tablas (K. Wark), quedando como sigue

$$\dot{Q}/\dot{m}_{Comb} = -26\,450 + 0,055(17\,678 - 9\,364) + 0,022(16\,828 - 9\,904) + 0,2888(14\,581 - 8\,669) \\ + 0,0128(14\,770 - 8\,682) + 0,0075(16\,828 - 9\,904 + 44\,010)$$

$$\dot{Q}/\dot{m}_{Comb} = -24\,055 \text{ kJ/kg}_{Comb}$$

9.9 ESTUDIO DE LAS REACCIONES MEDIANTE LA SEGUNDA LEY

La variación de entropía de una reacción química en un sistema cerrado viene dada por

$$\Delta S = \sum_{PROD} N_i \bar{s}_i - \sum_{REACT} N_i \bar{s}_i \quad (9.18a)$$

Donde $\bar{s}_i$ representa un valor de entropía apropiado de la sustancia i , el cual puede ser expresado por mol de combustible

$$\Delta S = N_{Comb} \left[\sum_{PROD} n_i \bar{s}_i - \sum_{REACT} n_i \bar{s}_i \right] = N_{Comb} [\bar{s}_{PROD} - \bar{s}_{REAC}] \quad (9.18b)$$

Donde $n_i = N_i / N_{Comb}$ es la relación entre el número de moles del componente i y la cantidad inicial de combustible en el sistema, $\bar{s}_{PROD} = \sum_{PROD} n_i \bar{s}_i$ es la entropía de los productos por mol de combustible, y $\bar{s}_{REAC} = \sum_{REACT} n_i \bar{s}_i$ representa la entropía de los reactantes por mol de combustible. Los valores numéricos de n_i son los coeficientes de una reacción ajustada por mol de combustible, antes y después de la reacción.

Al aplicar la conservación de la energía a las reacciones químicas ha sido necesario asignar por convenio el valor cero a la entalpía de los elementos estables a 25°C y 1 atm. Solo de esta manera se ha podido determinar la variación de entalpía de un sistema reactivo de forma coherente. Al evaluar la variación de entropía de una reacción se plantea el mismo problema relativo a un estado o dato de referencia. Sin embargo, en este caso se recurre a un procedimiento basado en lo que se conoce por tercera ley de la Termodinámica.

La **tercera ley de la Termodinámica**, basada en la evidencia experimental, establece que la variación de entropía en procesos isoterms en el cero absoluto de temperatura es cero.

Por convenio, la entropía de una sustancia pura cristalina se toma igual a cero en el cero absoluto de temperatura, 0 K ó 0°R.

Cualquier valor de entropía basado en este dato se conoce como **entropía absoluta**. La tercera ley lleva también por sí misma a la conclusión de que la entropía de las sustancias cristalinas a la temperatura del cero absoluto no es función de la presión. Sin embargo, a temperaturas por encima del cero absoluto la entropía es función de la presión. Por esta causa, los valores tabulados de entropías absolutas se dan a la presión de referencia estándar de 1 atm (ó de 1 bar). Análogamente a la entalpía, la entropía a dicha presión de referencia se simboliza por $\bar{s}_{i,T}^0$.

Para evaluar las variaciones de entropía de las mezclas reactivas se necesita un

procedimiento para determinar la entropía de una sustancia, pura o formando parte de una mezcla, a presiones distintas de las utilizadas en las tablas de referencia. Para gases ideales, basados en la regla de Gibbs-Dalton, cada constituyente de una mezcla de gases se comporta como si existiera solo a la temperatura y el volumen de la mezcla. Por tanto, cada gas ejerce una presión igual a su presión del componente o presión parcial p_i . La entropía de un gas ideal puro a una presión distinta de la encontrada en una tabla se determina mediante la siguiente ec. en base molar.

$$d\bar{s} = \bar{c}_p \frac{dT}{T} - R_u \frac{dP}{P}$$

Esta ecuación se integra a temperatura constante, desde la presión de referencia estándar P_{ref} hasta un estado de la mezcla en el que su presión es su presión parcial p_i .

$$\bar{s}_{i,T,P} - \bar{s}_{i,T}^0 = -R_u \ln \frac{p_i}{p_{ref}}$$

Resolviendo para un gas ideal a una T y P cualquiera, se tiene

$$\bar{s}_{i,T,P} = \bar{s}_{i,T}^0 - R_u \ln \frac{p_i}{p_{ref}} = \bar{s}_{i,T}^0 - R_u \ln \frac{y_i P}{p_{ref}} \quad \text{gas ideal} \quad (9.19)$$

Donde la presión parcial viene dada por $p_i = y_i P$ y la presión de referencia es $p_{ref} = 1 \text{ atm}$. Sustituyendo los valores de entropía absoluta dados por la anterior en la ec. 9.18a se obtiene la variación de la entropía de una reacción química de gases ideales en un **sistema cerrado**.

$$\Delta S = \sum_{PROD} N_i \left(\bar{s}_{i,T}^0 - R_u \ln \frac{y_i P}{p_{ref}} \right) - \sum_{REACT} N_i \left(\bar{s}_{i,T}^0 - R_u \ln \frac{y_i P}{p_{ref}} \right) \quad (9.20)$$

Para la variación de entropía por mol de combustible se puede emplear

$$\frac{\Delta S}{N_{Comb}} = \sum_{PROD} n_i \left(\bar{s}_{i,T}^0 - R_u \ln \frac{y_i P}{p_{ref}} \right) - \sum_{REACT} n_i \left(\bar{s}_{i,T}^0 - R_u \ln \frac{y_i P}{p_{ref}} \right) = [\bar{s}_{PROD} - \bar{s}_{REACT}] \quad (9.21)$$

El balance de entropía para una reacción química en un **sistema abierto** en régimen estacionario puede escribirse como

$$0 = \sum_{REACT} \dot{N}_i \bar{s}_i - \sum_{PROD} \dot{N}_i \bar{s}_i + \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \dot{\sigma}_{VC} \quad (9.22a)$$

Siendo $\dot{Q}_j$ el calor que se transfiere en la parte de la superficie de control con temperatura uniforme T_j . Igual que se hizo anteriormente con el balance de energía, es

útil expresarlo en función del flujo molar del combustible.

$$0 = \dot{N}_{Comb} \left[\sum_{REACT} n_i \bar{s}_i - \sum_{PROD} n_i \bar{s}_i \right] + \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \dot{\sigma}_{VC} \quad (9.22b)$$

Donde $n_i = \dot{N}_i / \dot{N}_{Comb}$ es la relación entre el flujo molar del componente i y el flujo molar del combustible. A veces es conveniente referirse a la entropía de los reactantes y los productos, de manera que

$$0 = \dot{N}_{Comb} [\bar{s}_{REAC} - \bar{s}_{PROD}] + \sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \dot{\sigma}_{VC} \quad (9.22c)$$

Siendo las entropías por mol de combustible de los reactantes y productos respectivamente las siguientes expresiones:

$$\bar{s}_{REAC} = \sum_{REACT} n_i \bar{s}_i \quad ; \quad \bar{s}_{PROD} = \sum_{PROD} n_i \bar{s}_i$$

El término $\bar{s}_{PROD} - \bar{s}_{REAC}$ se conoce como variación de entropía de la reacción química en una cámara de reacción en régimen estacionario, la cual viene dada por mol de combustible, despejando de la ec. 9.22c, se tiene

$$[\bar{s}_{PROD} - \bar{s}_{REAC}] = \frac{1}{\dot{N}_{Comb}} \left[\sum_j \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \dot{\sigma}_{VC} \right] \quad (9.23a)$$

Así en general, la variación de entropía de una reacción química puede tomar cualquier valor numérico. Sin embargo, si el sistema abierto en régimen estacionario es adiabático, la ec. 9.23a queda reducida a

$$\bar{s}_{PROD} - \bar{s}_{REAC} = \frac{\dot{\sigma}_{VC}}{\dot{N}_{Comb}} \geq 0 \quad (9.23b)$$

Donde la desigualdad surge de las limitaciones que impone la segunda ley a la producción de entropía $\dot{\sigma}_{VC}$; de donde se desprende que la entropía de los productos tiene que ser mayor o igual que la de los reactantes cuando una reacción química tiene lugar en un sistema abierto en régimen estacionario y adiabático. Dicho de otra manera, la entropía de los productos que salen del sistema nunca puede ser menor que la de los reactantes que entran al mismo.

- 18) Se hace reaccionar monóxido de carbono con oxígeno en proporción estequiométrica a 25°C y 1 atm para formar dióxido de carbono a la misma presión y temperatura. Si la reacción es completa, evalúese (a) la variación de entropía de reacción, y (b) la

producción de entropía en el proceso, en kJ/K por kmol de CO.

Solución

a) La reacción es $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$ en fase gaseosa.

La variación de entropía de la reacción en régimen estacionario viene dada por

$$\Delta S = \sum_{PROD} N_i \bar{s}_i - \sum_{REACT} N_i \bar{s}_i$$

Las entropías absolutas de las tres sustancias que intervienen en la reacción se calculan a continuación haciendo uso de la ec. 9.19

$$\bar{s}_{i,T,P} = \bar{s}_{i,T}^0 - R_u \ln y_i \quad \text{dado que} \quad P = p_{ref}$$

Tomando los valores de $\bar{s}_{i,T}^0$ de tablas y en kJ/K.kmol se tiene

$$\bar{s}_{\text{CO}_2} = 213,685 - 8,314 \ln 1,0 = 213,685$$

$$\bar{s}_{\text{CO}} = 197,543 - 8,314 \ln 2/3 = 200,914$$

$$\bar{s}_{\text{O}_2} = 205,033 - 8,314 \ln 1/3 = 214,168$$

Por tanto, la variación total de entropía de la combustión completa es

$$\bar{s}_{PROD} - \bar{s}_{REAC} = 213,685 - 200,914 - \frac{1}{2}(214,168) = -94,313$$

b) La producción de entropía en el volumen de control que abarca la región de transferencia de calor viene dada por el balance de entropía

$$\dot{\sigma}_{VC} = \sum_{PROD} \dot{N}_i \bar{s}_i - \sum_{REACT} \dot{N}_i \bar{s}_i - \frac{\dot{Q}}{T_{amb}} \geq 0$$

El cálculo del término $\dot{Q}/T_{amb}$ requiere conocer el valor de $\dot{Q}$ para la reacción. Para mantener la mezcla reactiva a 25°C, la energía liberada en la reacción debe aparecer como calor transferido al ambiente. Dicho calor transferido se obtiene aplicando el balance de energía, con los datos apropiados

$$\begin{aligned} \frac{\dot{Q}}{\dot{N}_{\text{CO}}} &= \sum_{PROD} n_i (\Delta \bar{h}_{f,298}^0)_i - \sum_{REACT} n_i (\Delta \bar{h}_{f,298}^0)_i = \\ &= 1(-393\,520) - 1(-110\,530) - 1/2(0) = -282\,990 \text{ kJ/kmol CO} \end{aligned}$$

El balance de entropía en base molar se convierte en

$$\frac{\dot{\sigma}_{VC}}{\dot{N}_{\text{CO}}} = \bar{s}_{PROD} - \bar{s}_{REAC} - \frac{\dot{Q}/\dot{N}_{\text{CO}}}{T_{amb}} = -94,313 - \frac{-282\,900}{298} = 855,3 \text{ kJ/T.kmol}$$

9.10 ANÁLISIS EXERGÉTICO DE SISTEMAS REACTIVOS

El trabajo reversible asociado a una reacción química en sistemas abiertos en régimen estacionario, viene dado por la *variación de exergía de la corriente*, con unos estados inicial y final y del ambiente determinados, sin variaciones importantes de las energías cinética y potencial, se tiene:

$$\dot{W}_{rev,est} = \sum_{PROD} \dot{N}_i \bar{\psi}_i - \sum_{REACT} \dot{N}_i \bar{\psi}_i = \dot{N}_{Comb} (\bar{\psi}_{PROD} - \bar{\psi}_{REAC})$$

Donde $\bar{\psi}_i = \bar{h}_i - T_0 \bar{s}_i$ para una mezcla de gases ideales, se convierte en

$$\begin{aligned} \dot{W}_{rev,est} &= \sum_{PROD} \dot{N}_i (\bar{h}_i - T_0 \bar{s}_i) - \sum_{REACT} \dot{N}_i (\bar{h}_i - T_0 \bar{s}_i) = \\ &= \sum_{PROD} \dot{N}_i \left[(\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{h}_T - \bar{h}_{298})_i - T_0 \left(\bar{s}_{i,T}^\circ - R_u \ln \frac{p_i}{p_{ref}} \right) \right] \\ &\quad - \sum_{REACT} \left[(\Delta \bar{h}_{f,298}^\circ + \bar{h}_T - \bar{h}_{298})_i - T_0 \left(\bar{s}_{i,T}^\circ - R_u \ln \frac{p_i}{p_{ref}} \right) \right] \end{aligned} \quad (9.24)$$

La irreversibilidad de una reacción química en régimen estacionario se define nuevamente, mediante las siguientes relaciones equivalentes

$$\dot{I} = \dot{W}_{Real} - \dot{W}_{Rev} = T_0 \dot{\sigma}_{VC} \quad (9.25)$$

Siendo $\dot{\sigma}_{VC}$ la generación de entropía por unidad de tiempo en el volumen de control. Basándose en la aplicación de la segunda ley a sistemas reactivos en régimen estacionario, también se puede expresar de la siguiente manera

$$\dot{I} = T_0 \dot{N}_{Comb} (\bar{s}_{PROD} - \bar{s}_{REAC}) - \dot{Q} \quad (9.26)$$

- 19) A una cámara de combustión en régimen estacionario entran acetileno (C_2H_2) y un 80% de exceso de aire, a 25°C. Supóngase que la reacción es completa y que los productos salen a 25°C. Para simplificar se supone que cada una de las sustancias que intervienen en la reacción, o entra o sale de la cámara por separado a 1 atm y que el agua de los productos se encuentra en un estado de vapor. Determine: a) el calor transferido por la cámara, b) la variación de exergía de la corriente, y c) la irreversibilidad de la reacción, en kJ/kmol de combustible, si los gases son ideales

Solución

La ecuación de la reacción en fase gaseosa será



- a) El calor transferido se obtiene del balance de energía en régimen estacionario

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{N}_{Comb}} = \sum_{PROD} n_i (\Delta \bar{h}_{R,298}^o + \bar{h}_T - \bar{h}_{298K})_i - \sum_{REACT} n_i (\Delta \bar{h}_{R,298}^o + \bar{h}_T - \bar{h}_{298K})_i$$

Usando datos de tablas, se tiene

$$\begin{aligned} \dot{Q}/\dot{N}_{Comb} &= 2(-393\,520) + 1(-241\,810) + 2(0) + 16,92(0) - 1(226\,730) \\ &\quad - 4,5(0) - 16,92(0) = -1\,255\,580 \text{ kJ/kmol comb} \end{aligned}$$

- b) El trabajo máximo se calcula mediante la variación de exergía de la corriente, es decir

$$\dot{W}_{rev,est} = \dot{N}_{Comb} (\bar{\psi}_{PROD} - \bar{\psi}_{REAC}) = \dot{N}_{Comb} [(\bar{h}_{prod} - \bar{h}_{reac}) - T_0 (\bar{s}_{prod} - \bar{s}_{reac})]$$

La variación de entalpía de la reacción ya se ha calculado, puesto que su magnitud es simplemente el calor transferido calculado en el apartado a. Así que la única información adicional necesaria será la variación de entropía de la reacción. Empleando los valores de entropía absoluta de Tablas, se tiene que

$$\begin{aligned} \bar{s}_{PROD} - \bar{s}_{REAC} &= \sum_{PROD} n_i \bar{s}_i - \sum_{REACT} n_i \bar{s}_i = \\ &= 2(213,64) + 1(188,72) + 2(205,03) + 16,96(191,5) - 1(200,85) \\ &\quad - 4,5(205,03) - 16,92(191,5) = -97,425 \text{ kJ/kmol comb} \end{aligned}$$

Los valores de Δh y de Δs dan lugar a

$$\bar{\psi}_{PROD} - \bar{\psi}_{REAC} = -1\,255\,580 - 298,15(-97,425) = -1\,226\,530 \text{ kJ/kmol comb}$$

Por tanto, el trabajo de salida máximo posible que proporciona la reacción química es 1.226.530 kJ/kmol de combustible

- c) La irreversibilidad se determina con mayor facilidad como la diferencia entre el trabajo real y el trabajo reversible para los estados inicial y final dados. En el proceso real no hay trabajo, porque toda la energía liberada por la reacción sale del volumen de control mediante transferencia de calor. Así, la irreversibilidad del proceso es

$$\frac{\dot{I}}{\dot{N}_{Comb}} = \frac{\dot{W}_{Real} - \dot{W}_{Rev}}{\dot{N}_{Comb}} = 0 - (-1\,226\,530) = 1\,226\,530 \text{ kJ/kmol comb}$$

Por Tanto, se pierde completamente la oportunidad de producir una gran cantidad de trabajo.

- 20) Reconsidérese ejemplo anterior del modo siguiente. En lugar de entrar los reactantes y salir los productos por separado a 1 atm, los reactantes (acetileno y un 80% de exceso de aire) entran formando una mezcla a 1 atm, y los productos de la combustión salen mezclados a 1 atm. Determinése de nuevo (a) el calor transferido, y (b) la variación de exergía, ambos en kJ/kmol de combustible.

Solución.

Es un modelo de Régimen estacionario, gases ideales, los reactantes entran y los productos salen mezclados.

- a) Como las entalpías de los gases ideales no dependen de la presión, el calor transferido al exterior sigue siendo 1 255 580 kJ/kmol de combustible, calculado en el ejemplo 19.
- (b) El valor de variación de exergía o trabajo máximo cambia con respecto al resultado anterior debido a que las entropías de los gases ideales son función de las presiones de los componentes. Para cada gas, la corrección viene dada por $n_i(-R_u \ln P_i/p_{ref})$. La reacción química global es



Con esta referencia, la corrección total al término de $\Delta \bar{s}$ se evalúa para productos menos reactantes como

$$\begin{aligned} \sum_i n_i \ln P_i &= 2 \ln \frac{2}{21,92} + \ln \frac{1}{21,92} + 2,0 \ln \frac{2}{21,92} + 16,92 \ln \frac{16,92}{21,92} - \ln \frac{1}{22,92} \\ &\quad - 4,5 \ln \frac{4,5}{22,92} - 16,92 \ln \frac{16,92}{22,92} = -1,946 \text{ kmol} \end{aligned}$$

Por tanto

$$\Delta \bar{s}_{corr} = -R_u \sum_i n_i \ln \frac{P_i}{p_{ref}} = \left(-8,314 \frac{\text{kJ}}{\text{K} \cdot \text{kmol}} \right) (-1,946 \text{ kmol}) = 16,18 \text{ kJ/K}$$

Cuando se emplea, este resultado para corregir el valor -1 226 530 kJ/kmol de $\bar{\psi}_{PROD} - \bar{\psi}_{REAC}$ calculado en el ejemplo 19, se tiene

$$\bar{\psi}_{PROD} - \bar{\psi}_{REAC} = -1 226 530 - 298,15(16,18) = -1 231 300 \text{ kJ/kmol}$$

Comentario. En este caso, la variación de disponibilidad o salida máxima de trabajo, se ve poco afectada porque los reactantes y los productos estén separados o mezclados a 1 atm.

Los ejemplos anteriores ponen de manifiesto que la variación de exergía asociada a una reacción de combustión es bastante grande. El ingeniero debe desarrollar métodos para utilizar este vasto potencial de trabajo. La manera convencional consiste en llevar a cabo adiabáticamente el proceso de combustión. Los gases producto, calientes, se emplean entonces como fuente de energía para algún tipo de motor térmico. Comparando el trabajo de salida del motor con el trabajo reversible de salida de la reacción química, se tiene una medida de la eficiencia del proceso. Existe sin embargo, una cuestión aún más básica. Los procesos de combustión son altamente irreversibles por naturaleza. Cabe esperar que la exergía de los gases producto, incluso a la alta temperatura de combustión adiabática, sea inferior a la exergía de los reactantes del principio. ¿Cuál es, entonces, la pérdida normal de exergía en un proceso de combustión, incluso antes de que se utilice la energía en un motor térmico? El ejemplo siguiente ilustra este punto.

- 21) Reconsidérese el ejemplo 19 sobre la combustión de acetileno gaseoso con un 80% de exceso de aire, inicialmente ambos a 25°C. Ahora el proceso de flujo estacionario se lleva a cabo de manera adiabática. Determínese (a) la temperatura de combustión adiabática, en K, (b) variación de exergía, y (c) la irreversibilidad asociada al proceso, dando los dos últimos resultados en kJ/kmol de combustible.

Solución

Acetileno gaseoso reacciona adiabáticamente en régimen estacionario con un 80% de exceso de aire, inicialmente ambos a 25 C. Se considera gases ideales que entran y salen por separado. Combustión completa.

- a) Para calcular la temperatura de combustión adiabática se iguala la entalpía de los reactantes a la de los productos. Como ya se ha calculado el calor transferido a 25°C en el 19, también se puede obtener la temperatura final igualando $-\dot{Q}$ a la variación de entalpía sensible de los gases producto. Esto es

$$-\dot{Q} = \sum_{PROD} \dot{N}_i \Delta h_i = -\dot{N}_{Comb} \sum_{PROD} n_i (\bar{h}_T - \bar{h}_{298K})_i$$

ó

$$1\,255\,580 = 2(\bar{h}_{CO_2} - 9\,364) + 1(\bar{h}_{H_2O} - 9\,904) + 2,0(\bar{h}_{O_2} - 8\,682) + 16,92(\bar{h}_{N_2} - 8\,669)$$

Tras reorganizar

$$2 \bar{h}_{CO_2} + \bar{h}_{H_2O} + 2,0 \bar{h}_{O_2} + 16,92 \bar{h}_{N_2} = 1\,448\,260 \text{ kJ/kmol}$$

Esta ecuación se puede resolver mediante un programa de ordenador, o por iteración en las tablas. Por iteración, utilizando 1 920 K de prueba

$$\sum_{PROD} n_i \bar{h}_i = 2 (95\,995) + 78\,527 + 2 (64\,868) + 16,92 (61\,936) = 1\,148\,210 \text{ kJ}$$

Así, la temperatura de combustión adiabática es prácticamente 1 920 K.

- b) La variación de exergía de la corriente en el proceso adiabático viene dada por la relación

$$\dot{W}_{rev,est} = \dot{N}_{Comb} (\bar{\psi}_{PROD} - \bar{\psi}_{REAC}) = \dot{N}_{Comb} [(\bar{h}_{prod} - \bar{h}_{reac}) - T_0 (\bar{s}_{prod} - \bar{s}_{reac})]$$

Pero Δh en el proceso global adiabático es igual a cero. La ecuación anterior queda reducida, por tanto a

$$\begin{aligned} \bar{\psi}_{PROD} - \bar{\psi}_{REAC} &= T_0 \left[\sum (n_i \bar{s}_i^0)_{REAC} - \sum (n_i \bar{s}_i^0)_{PROD} \right] \\ &= 298,15 [1(200,85) + 4,50(205,03) + 16,92(191,50) \\ &\quad - 2(306,351) - 1(262,497) - 2(267,115) - 16,9(250,502)] = \\ &= 298,15 (4\,363,7 - 5\,648,7) = 383.120 \text{ kJ/kmol} \end{aligned}$$

Nótese que este valor solo es válido para la situación en que los productos están separados, y cada uno a 1 atm y a la temperatura de combustión adiabática. En la práctica, los gases producto están mezclados a 1 atm, lo que debe tenerse en cuenta. El ejemplo 21 pone de manifiesto, sin embargo, que la contribución de los términos $R_u \ln P_i/p_{ref}$ es bastante pequeña. De modo que el valor del trabajo reversible obtenido está razonablemente próximo al que se obtendría para los gases producto mezclados.

- b) La irreversibilidad, análogamente al ejemplo 20 es simplemente el trabajo reversible calculado, porque la salida real de trabajo es cero. Es decir

$$\frac{\dot{I}}{\dot{N}_{Comb}} = \frac{\dot{W}_{Real} - \dot{W}_{Rev}}{\dot{N}_{Comb}} = 0 - (-383\,120) = 383\,120 \text{ kJ/kmol comb}$$

Este es también el valor de $T_0 \dot{\sigma}_{VC} / \dot{N}_{Comb}$.

El ejemplo 21 ilustra un aspecto importante de los procesos de combustión adiabática. Se logra el objetivo primordial de crear un gas a alta temperatura (1 920 K o 3 460°R, en este caso) para utilizarlo como fuente térmica de un motor térmico.

Sin embargo, el potencial de trabajo teórico del gas caliente es sólo los 69% del potencial de trabajo de los reactantes para los estados inicial y final dados. Esto es, debido a la irreversibilidad del proceso de combustión adiabática, se ha perdido el 31% del potencial de trabajo de los reactantes. Si el proceso del motor térmico fuese totalmente reversible, únicamente se liberaría el 69% del potencial de trabajo de los reactantes. Como los motores térmicos reales rara vez alcanzan un rendimiento térmico real del 40%, el trabajo real de salida será inferior al 28% ($0,69 \times 0,40 \times 100$) de la capacidad teórica de los reactantes, en este caso concreto. Cuando el aire empleado se aproxima más al estequiométrico, el potencial de trabajo del gas caliente es algo más alto que el 69%. Si el exceso de aire utilizado con un combustible hidrocarbonado es de varios cientos por ciento, el potencial de trabajo de los gases producto sólo podría alcanzar alrededor del 20% del de los reactantes únicamente. Por tanto, las irreversibilidades asociadas a la combustión adiabática de los combustibles hidrocarbonados producen una disminución significativa del potencial de trabajo, incluso si la cantidad de energía sigue siendo la misma, las irreversibilidades asociadas al motor térmico propiamente dicho reducirán más aún el rendimiento del proceso. Para usar plenamente el potencial de trabajo de una reacción hay que disminuir las irreversibilidades que degradan el proceso.

10. EQUILIBRIO QUÍMICO Y DE FASES

10.1 CONSIDERACIONES PRELIMINARES

En esta sección, se desarrollan conceptos útiles para el estudio del equilibrio químico y de fases, entre ellos están los criterios de equilibrio y el concepto de potencial químico.

10.1.1 Criterios de equilibrio

Se dice que un sistema está en equilibrio termodinámico si, cuando está aislado de su entorno, no experimenta cambios macroscópicos observables. Una exigencia importante del equilibrio es que la temperatura sea uniforme en todo el sistema o en las partes del sistema en contacto térmico. Si no se cumple esta condición, habrá transferencia de calor espontánea de una zona a otra del sistema, aunque éste se encuentre aislado. Tampoco debe haber fuerzas desequilibradas entre partes del sistema. Estas condiciones aseguran que el sistema esté en equilibrio térmico y mecánico, pero todavía existe la posibilidad de que no exista equilibrio completo. Puede ocurrir un proceso que implique una reacción química, una transferencia de masa entre fases, o ambos. El objeto de esta sección es elaborar criterios prácticos para decidir si un sistema en un estado determinado está en equilibrio. Estos criterios se desarrollan utilizando el principio de conservación de la energía y el segundo principio de la Termodinámica.

Considérense los estados de un sistema simple y compresible de masa fija en el cual la temperatura y la presión son uniformes en su seno. En ausencia de movimiento global del sistema e ignorando la influencia de la gravedad, el balance de energía en forma diferencial es

$$dU = \delta Q - \delta W$$

Si el único modo posible de trabajo es el cambio de volumen y la presión es uniforme con la posición en el sistema, $\delta W = p dV$. Utilizando esta igualdad y despejando δQ resulta

$$\delta Q = dU + p dV$$

Puesto que la temperatura es uniforme con la posición en el sistema, el balance de entropía en forma diferencial es

$$dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta \sigma$$

Eliminando δQ en las dos últimas ecuaciones,

$$TdS - dU - p dV = T \delta \sigma \quad (10.1)$$

La entropía se produce en todos los procesos y se conserva sólo en ausencia de Irreversibilidades. Por tanto, la Ec. 10,1 proporciona una limitación en la dirección de los procesos. Los únicos procesos permitidos son aquellos en los que

$$TdS - dU - pdV \geq 0 \quad (10.2)$$

Por ejemplo, un proceso que tenga lugar en un recipiente aislado y de volumen constante, donde $dU = 0$ y $dV = 0$, debe ser tal que

$$dS]_{U,V} \geq 0 \quad (10.3)$$

La Ec. 10.3 indica que los cambios de estado en un sistema cerrado de energía interna y volumen constantes sólo pueden suceder en la dirección de entropía creciente. Esta expresión implica también que la entropía se acerca a un máximo así como el sistema se aproxima al estado de equilibrio. Lo que puede expresarse según las siguientes notaciones:

$(dS)_{U,V} >$ proceso espontaneo

$(dS)_{U,V} =$ proceso reversible

$(dS)_{U,V} <$ proceso imposible

La Ec. 10.2 se puede utilizar para estudiar el equilibrio en condiciones distintas a las de U y V fijos. Un caso útil para el estudio de los equilibrios químico y de fases es aquél en el que la temperatura y la presión están fijas. En este caso, es conveniente el empleo de la función de Gibbs en su forma extensiva

$$G = H - TS = U + pV - TS$$

Diferenciando,

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

y reagrupando,

$$dG - Vdp + SdT = -(TdS - dU - pdV)$$

Excepto por el signo menos, el segundo miembro de esta ecuación es la Ec. 10.2. En consecuencia la Ec. 10.2 se puede escribir como

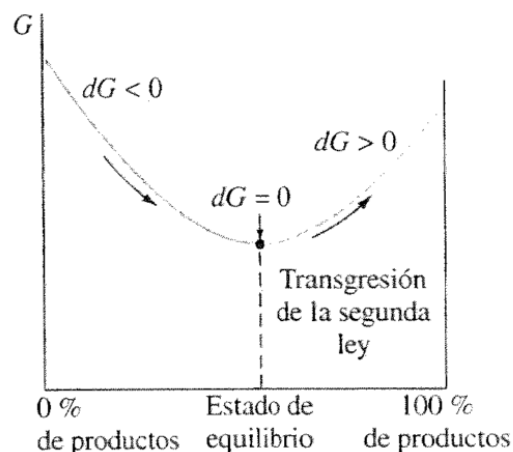
$$dG - Vdp + SdT \leq 0 \quad (10.4)$$

Donde la desigualdad tiene sentido opuesto debido al signo menos indicado arriba.

De la Ec. 10.4 se puede concluir que cualquier proceso que tenga lugar a presión y temperatura fijas ($dT=0$, $dp=0$) debe ser tal que

$$dG]_{T,p} \leq 0 \quad (10.5)$$

La desigualdad indica que la función de Gibbs de un sistema a T y p fijas disminuye durante un



proceso irreversible. Cada etapa, en un proceso así, conduce a una disminución de la función de Gibbs del sistema y le lleva más cerca del equilibrio. Para este caso, el estado de equilibrio es el que tiene el valor mínimo de la función de Gibbs, tal como se muestra en el gráfico de la derecha, donde se ilustra la minimización de la función de Gibbs como criterio de equilibrio. Por tanto, cuando

$$dG]_{T,p} = 0 \quad (10.6)$$

se alcanza el equilibrio. Lo que puede expresarse según las siguientes notaciones:

$$(dG)_{T,p} < \text{proceso espontáneo}$$

$$(dG)_{T,p} = \text{proceso reversible}$$

$$(dG)_{T,p} > \text{proceso imposible}$$

La Ec. 10.6 establece una relación entre las propiedades de un sistema cuando se encuentra en un estado de equilibrio. Sin embargo, la manera mediante la cual se alcanza el equilibrio no importa, ya que una vez alcanzado el estado de equilibrio, un sistema existe en unos valores particulares de T y p y no tienen lugar cambios posteriores. Por tanto, al aplicar la Ec. 10.6 se puede especificar la temperatura T y la presión p , pero es innecesario exigir adicionalmente que el sistema alcance realmente el equilibrio a T y p fijos.

10.1.2 La función de Gibbs y el potencial químico

En la discusión presente, la función de Gibbs se considera un prerequisite para la aplicación del criterio $dG]_{T,p} = 0$, introducido anteriormente. Empecemos por hacer notar que cualquier propiedad extensiva de un sistema monofásico y de un único componente es una función de dos propiedades intensivas independientes y, además, del tamaño del sistema. Elijiendo la temperatura y la presión como las propiedades independientes y el número n de moles como la medida del tamaño, la función de Gibbs se puede expresar en la forma $G = G(T, p, n)$. Para un sistema *multicomponente* monofásico, G se puede considerar una función de la temperatura, la presión y el número de moles de cada componente presente, expresándose como

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_j).$$

Donde n_i representa el número de moles de cada especie química dentro del sistema. Si cada número de moles se multiplica por α , el tamaño del sistema cambia en el mismo factor y de la misma forma lo hace el valor de todas las propiedades extensivas. Así, para la función de Gibbs se puede escribir

$$\alpha G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_j) = G(T, p, \alpha n_1, \alpha n_2, \dots, \alpha n_j)$$

Diferenciando respecto a α manteniendo fijos la temperatura, la presión y el número de moles y utilizando la regla de la cadena en el segundo miembro da

$$\alpha G = \frac{\partial G}{\partial(\alpha n_1)} n_1 + \frac{\partial G}{\partial(\alpha n_2)} n_2 + \dots + \frac{\partial G}{\partial(\alpha n_j)} n_j$$

Esta ecuación es válida para cualquier valor de α . En particular, para $\alpha = 1$. Haciendo $\alpha = 1$, resulta la siguiente ecuación

$$G = \sum_{i=1}^j n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_l} \quad (10.7)$$

donde el subíndice n_l denota que todos los n excepto n_i se mantienen fijos durante la diferenciación.

Las derivadas parciales que aparecen en la Ec. 10.7 tienen tal importancia para nuestro estudio del equilibrio químico y de fases que reciben un nombre y un símbolo especial. El *potencial químico* del componente i , simbolizado por μ_i , se define como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_l} \quad (10.8)$$

El potencial químico es una *propiedad intensiva*. Con la Ec. 10.8, la Ec. 10.7 se transforma en

$$G = \sum_{i=1}^j n_i \mu_i \quad (10.9)$$

El criterio de equilibrio dado por la Ec. 10.6 se puede escribir en términos de los potenciales químicos, proporcionando una expresión de gran importancia para las discusiones subsiguientes sobre el equilibrio. Si se calcula la diferencial de $G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_j)$ con la temperatura y la presión fijas, resulta

$$dG]_{T, p} = \sum_{i=1}^j \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_l} dn_i$$

Las derivadas parciales son los potenciales químicos de la Ec. 10.8, de modo que

$$dG]_{T, p} = \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i \quad (10.10)$$

Con la Ec. 10.10 el criterio de equilibrio $dG]_{T, p} = 0$ se puede poner en la forma

$$\sum_{i=1}^j \mu_i dn_i = 0 \quad (10.11)$$

Como la Ec. 10.6, de la que se obtuvo, esta ecuación proporciona una relación entre las propiedades de un sistema cuando éste se encuentra en un estado de equilibrio a la temperatura T y la presión p . Como la Ec. 10.6 esta ecuación se aplica a un estado particular y la manera en que éste es alcanzado es irrelevante.

10.1.3 Cálculo de los potenciales químicos

Aquí se establecerán medios para calcular los potenciales químicos en ciertos casos de interés, como es el caso elemental considerado posteriormente del equilibrio entre dos fases de una sustancia pura. Para una fase única de una sustancia pura, la Ec 10.9 se reduce a

$$G = n\mu \quad \text{o} \quad \mu = G/n = \bar{g} \quad (10.12)$$

Es decir, el potencial químico de Gibbs por mol.

Otro caso de importancia en el estudio del equilibrio químico es el de una mezcla de gases ideales. La entalpía y la entropía de una mezcla de gases ideales vienen dadas por

$$H = \sum_{i=1}^j n_i \bar{h}_i(T) \quad \text{y} \quad S = \sum_{i=1}^j n_i \bar{s}_i(T, p_i)$$

Donde, $p_i = y_i p$, es la presión parcial del componente i . Consecuentemente, la función de Gibbs toma la forma

$$G = H - TS = \sum_{i=1}^j n_i \bar{h}_i(T) - T \sum_{i=1}^j n_i \bar{s}_i(T, p_i) = \sum_{i=1}^j n_i [\bar{h}_i(T) - T \bar{s}_i(T, p_i)] \quad (\text{gas ideal}) \quad (10.13)$$

Introduciendo la función molar de Gibbs del componente i ,

$$\bar{g}_i(T, p_i) = \bar{h}_i(T) - T \bar{s}_i(T, p_i) \quad (\text{gas ideal}) \quad (10.14)$$

la Ec. 10.13 se puede expresar como

$$G = \sum_{i=1}^j n_i \bar{g}_i(T, p_i) \quad (\text{gas ideal}) \quad (10.15)$$

Comparando las Ecs. 10.15 y 10.9 resulta

$$\mu_i = \bar{g}_i(T, p_i) \quad (\text{gas ideal}) \quad (10.16)$$

Es decir, el potencial químico del componente i en una mezcla de gases ideales es igual a su función de Gibbs por mol de i calculada a la temperatura de la mezcla y a la presión

parcial de i en la mezcla. La Ec. 10.16 se puede obtener formalmente haciendo la derivada parcial de la Ec. 10.15 con respecto n_i , manteniendo constantes la temperatura, la presión y el resto de los n , y aplicando posteriormente la definición de potencial químico, Ec. 10.8.

El potencial químico del componente en una mezcla de gases ideales se puede expresar en una forma alternativa algo más conveniente para aplicaciones subsiguientes. Utilizando la Ec.3.23, la Ec. 10.10 se transforma en

$$\mu_i = \bar{h}_i(T) - T\bar{s}_i(T, p_i) = \bar{h}_i(T) - T\left(\bar{s}_i^o(T) - \bar{R} \ln \frac{y_i P}{P_{ref}}\right) = \bar{h}_i(T) - T\bar{s}_i^o(T) + \bar{R}T \ln \frac{y_i P}{P_{ref}}$$

donde y_i es la fracción molar del componente i en una mezcla a temperatura T y presión p y P_{ref} es 1 atm. La última ecuación se puede escribir de modo mas compacto como

$$\mu_i = \bar{g}_i^o + \bar{R}T \ln \frac{y_i P}{P_{ref}} \quad (\text{gas ideal}) \quad (10.17)$$

Donde, $\bar{g}_i^o$ es la función de Gibbs molar del componente i evaluada a la temperatura T y a la presión de 1 atm.

10.2 EQUILIBRIO QUÍMICO

El criterio del equilibrio $dG]_{T,p} = 0$ introducido anteriormente se utiliza para estudiar el equilibrio de las mezclas reactivas. El objetivo es establecer la composición presente en el equilibrio, para una temperatura y una presión dadas. Un parámetro importante para determinar la composición de equilibrio es la constante de equilibrio. La constante de equilibrio se introduce y se ilustra su uso mediante varios ejemplos resueltos. La discusión sólo está relacionada con los estados de equilibrio de los sistemas reactivos y no se puede obtener información acerca de las *velocidades de reacción*. La formación rápida o lenta del equilibrio en una mezcla sólo se puede determinar si se considera la cinética química de la reacción, un tema no tratado en el presente capítulo.

10.2.1 ECUACIÓN DEL EQUILIBRIO DE LA REACCIÓN

En el capítulo anterior los principios de conservación de la masa y la energía se han aplicado a los sistemas reactivos suponiendo que las reacciones pueden suceder tal y como se escriben. Sin embargo, el desarrollo alcanzado por una reacción química está limitado por muchos factores. En general, la composición de los productos formados realmente a partir de un determinado conjunto de reactivos, y las cantidades relativas de

los productos, sólo se pueden determinar experimentalmente. Sin embargo, el conocimiento de la composición que se presentaría si una reacción alcanzara el equilibrio es, a menudo, útil. La *ecuación del equilibrio de reacción* introducida en esta sección proporciona la base para determinar la composición del equilibrio de una mezcla reactiva.

Considérese un sistema cerrado que consiste inicialmente en una mezcla gaseosa de hidrógeno y oxígeno. Varias reacciones pueden tener lugar, incluyendo



Consideremos, a efectos de ilustración, sólo la primera de las tres reacciones escritas arriba, en la cual el hidrógeno se combina con el oxígeno para formar agua. En el equilibrio, el sistema estará formado en general por tres componentes: H_2 , O_2 y H_2O , ya que no todo el hidrógeno y oxígeno presentes inicialmente reaccionará necesariamente. Los cambios en las cantidades de estos componentes, durante cada etapa diferencial de la reacción que conduce a la formación de una mezcla de equilibrio, están gobernados por la Ec. 10.18. Es decir,

$$dn_{H_2} = -dn_{H_2O} \quad , \quad dn_{O_2} = -\frac{1}{2}dn_{H_2O} \quad (10.21a)$$

donde dn designa un cambio diferencial en el componente respectivo. El signo menos indica que las cantidades de hidrógeno y oxígeno disminuyen cuando la reacción progresa hacia la derecha. Las Ecs. 10.21a se pueden expresar alternativamente como

$$\frac{-dn_{H_2}}{1} = \frac{-dn_{O_2}}{\frac{1}{2}} = \frac{dn_{H_2O}}{1} \quad (10.21b)$$

La que hace énfasis en que los incrementos y decrementos de los componentes son proporcionales a los coeficientes estequiométricos de la Ec. 10.18.

El equilibrio es una condición de balance. En consecuencia, según señalan las direcciones de las flechas en la Ec. 10.18, cuando el sistema está en equilibrio la tendencia del hidrógeno y del oxígeno a formar agua queda justamente compensada por la tendencia del agua a disociarse en oxígeno e hidrógeno. El criterio de equilibrio $dG]_{T,p} = 0$ se puede utilizar para determinar la composición en un estado de equilibrio

cuya temperatura es T y cuya presiones p . Esto exige valorar la diferencial $dG]_{T,p}$ en función de las propiedades del sistema. Para el caso actual, la Ec. 10.10 que nos da la variación de la función de Gibbs de la mezcla, entre dos estados a la misma temperatura y presión pero cuyas composiciones difieren infinitesimalmente, toma la forma siguiente:

$$dG]_{T,p} = \mu_{H_2} dn_{H_2} + \mu_{O_2} dn_{O_2} + \mu_{H_2O} dn_{H_2O} \quad (10.22)$$

Los cambios en el número de moles están relacionados por las Ecs. 10.21. Por tanto

$$dG]_{T,p} = \left(-1\mu_{H_2} - \frac{1}{2}\mu_{O_2} + 1\mu_{H_2O} \right) dn_{H_2O}$$

En el equilibrio $dG]_{T,p} = 0$, de manera que el término entre paréntesis se anula. O sea,

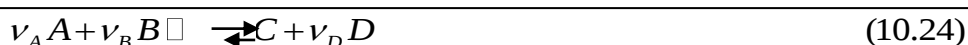
$$-1\mu_{H_2} - \frac{1}{2}\mu_{O_2} + 1\mu_{H_2O} = 0$$

Expresado de manera que recuerde la Ec. 10.18, se transforma en

$$1\mu_{H_2} + \frac{1}{2}\mu_{O_2} = 1\mu_{H_2O} \quad (10.23)$$

La Ec. 10.23 es la ecuación del equilibrio de reacción para el caso considerado. Los potenciales químicos son funciones de la temperatura, la presión y la composición. Así, la composición presente en el equilibrio, para temperatura y presión concretas, se puede determinar en principio, resolviendo esta ecuación. El procedimiento de solución se describe en la siguiente sección.

El desarrollo anterior se puede repetir para reacciones con cualquier número de componentes. Considérese un sistema cerrado que contenga cinco componentes. A, B, C, D y E, a temperatura y presión dadas, sometido a una reacción química de la forma



Donde ν son los coeficientes estequiométricos. El componente E se supone que es inerte y por ello no aparece en la ecuación de la reacción. Como veremos, el componente E influye en la composición de equilibrio aunque no participe en la reacción química. La forma de la Ec. 10.24 indica que en el equilibrio la tendencia de A y B a formar C y D se equilibra exactamente con la tendencia de C y D a formar A y B.

Los coeficientes estequiométricos ν_A , ν_B , ν_C y ν_D no se corresponden con el respectivo número de moles de los componentes presentes. Las cantidades de estos se designan como n_A , n_B , n_C , n_D y n_E . Sin embargo, los *cambios* en dichas cantidades guardan una relación definida por los valores de los coeficientes estequiométricos. Es decir,

$$\frac{-dn_A}{\nu_A} = \frac{-dn_B}{\nu_B} = \frac{dn_C}{\nu_C} = \frac{dn_D}{\nu_D} \quad (10.25a)$$

Donde el signo menos indica que las especies A y B se consumen al producirse las especies C y D. Al ser E inerte, su cantidad permanece constante, de manera que $dn_E = 0$.

Introduciendo un factor de proporcionalidad $d\varepsilon$, las Ecs. 10.25a se pueden reemplazar por las expresiones siguientes:

$$\begin{aligned} dn_A &= -\nu_A d\varepsilon, & dn_B &= -\nu_B d\varepsilon \\ dn_C &= \nu_C d\varepsilon, & dn_D &= \nu_D d\varepsilon \end{aligned} \quad (10.25b)$$

El parámetro ε se denomina a veces *grado* o *extensión de la reacción*.

Para el sistema considerado, la Ec. 10.10 toma la forma

$$dG]_{T,p} = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D + \mu_E dn_E$$

Utilizando las Ecs. 10.25b y considerando que $dn_E = 0$, resulta

$$dG]_{T,p} = (-\nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B + \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D) d\varepsilon$$

En el equilibrio $dG]_{T,p} = 0$ de manera que el término entre paréntesis vale cero. Es decir,

$$-\nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B + \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D = 0$$

O escrito de forma que recuerde a la Ec. 10.24

$$\nu_A \mu_A + \nu_B \mu_B = \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D \quad (10.26)$$

En este caso, la Ec. 10.26 es la ecuación del equilibrio de reacción. En principio, la composición presente en el equilibrio para una temperatura y presión determinadas se puede obtener resolviendo esta ecuación. El procedimiento de resolución se simplifica mediante el concepto de constante de equilibrio, que se introduce en la sección siguiente.

10.2.2 CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN DE EQUILIBRIO

El objeto de esta sección es demostrar cómo se puede determinar la composición de equilibrio en un sistema a una temperatura y presión especificadas resolviendo la ecuación del equilibrio de reacción. En ello juega un papel importante la *constante de equilibrio*.

a. La constante de equilibrio para mezclas de gases ideales

Para determinar la composición de equilibrio, el primer paso al resolver la ecuación del equilibrio de reacción, Ec. 10.26, es introducir las expresiones de los potenciales químicos en función de la temperatura, la presión y la composición. Para una mezcla de gases ideales, la Ec. 10.17 se puede utilizar para este objetivo. Cuando se introduce esta expresión para cada componente A, B, C y D, la Ec. 10.26 se convierte en

$$\nu_A \left(\bar{g}_A^o + \bar{R}T \ln \frac{y_A p}{p_{ref}} \right) + \nu_B \left(\bar{g}_B^o + \bar{R}T \ln \frac{y_B p}{p_{ref}} \right) = \nu_C \left(\bar{g}_C^o + \bar{R}T \ln \frac{y_C p}{p_{ref}} \right) + \nu_D \left(\bar{g}_D^o + \bar{R}T \ln \frac{y_D p}{p_{ref}} \right) \quad (10.27)$$

donde $\bar{g}_i^o$ es la función de Gibbs por mol de componente i evaluada a la temperatura T y la presión $p_{ref} = 1$ atm. La Ec. 10.27 es la relación básica de trabajo para obtener la composición del equilibrio químico en una mezcla de gases ideales. A temperatura y presión determinadas se puede resolver para obtener dicha composición. Sin embargo, los cálculos posteriores se facilitan si se escribe en la forma alternativa que sigue.

Reagrupando los términos semejantes y reorganizando la ecuación

$$\left(\nu_C \bar{g}_C^o + \nu_D \bar{g}_D^o - \nu_A \bar{g}_A^o - \nu_B \bar{g}_B^o \right) = \bar{R}T \left(\nu_C \ln \frac{y_C P}{p_{ref}} + \nu_D \ln \frac{y_D P}{p_{ref}} - \nu_A \ln \frac{y_A P}{p_{ref}} - \nu_B \ln \frac{y_B P}{p_{ref}} \right) \quad (10.28)$$

El primer miembro de la Ec. 10.28 se puede expresar en forma compacta como ΔG^o . Es decir

$$\Delta G^o = \nu_C \bar{g}_C^o + \nu_D \bar{g}_D^o - \nu_A \bar{g}_A^o - \nu_B \bar{g}_B^o \quad (10.29a)$$

que es el cambio en la función de Gibbs de la reacción dada por la Ec. 10.24 si cada reactivo estuviera separado a la temperatura T y a la presión de 1 atm. Esta expresión se puede escribir alternativamente en términos de las entalpías y entropías específicas como

$$\begin{aligned} \Delta G^o &= \nu_C \left(\bar{h}_C - T \bar{s}_C^o \right) + \nu_D \left(\bar{h}_D - T \bar{s}_D^o \right) - \nu_A \left(\bar{h}_A - T \bar{s}_A^o \right) - \nu_B \left(\bar{h}_B - T \bar{s}_B^o \right) \\ &= \left(\nu_C \bar{h}_C + \nu_D \bar{h}_D - \nu_A \bar{h}_A - \nu_B \bar{h}_B \right) - T \left(\nu_C \bar{s}_C^o + \nu_D \bar{s}_D^o - \nu_A \bar{s}_A^o - \nu_B \bar{s}_B^o \right) \end{aligned} \quad (10.29b)$$

Puesto que la entalpía de un gas ideal depende sólo de la temperatura, los valores de h de la Ec. 10.29b se calculan a la temperatura T . Según indica el superíndice o , cada una de las entropías se evalúa a la temperatura T y a la presión de 1 atm.

Llevando la Ec. 10.29a a la Ec. 10.28, y combinando en una única expresión los términos que contienen logaritmos, resulta

$$\frac{\Delta G^o}{\bar{R}T} = -\ln \left[\frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}} \left(\frac{P}{p_{ref}} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} \right] \quad (10.30)$$

La Ec. 10.30 es, simplemente, la forma que toma la ecuación del equilibrio de reacción, Ec. 10.26, para una mezcla de gases ideales sujeta a la Ec. 10.24. Como se muestra en los ejemplos sucesivos, se pueden escribir expresiones semejantes para otras reacciones.

La Ec. 10.30 se puede expresar en forma especialmente concisa como

$$\frac{\Delta G^o}{\bar{R}T} = -\ln K(T) \quad (14.31)$$

donde K es la constante de equilibrio definida por

$$K(T) = \frac{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}}{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}} \left(\frac{P}{p_{ref}} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} \quad (14.32)$$

Dados los valores de los coeficientes estequiométricos ν_A , ν_B , ν_C y ν_D y la temperatura T , el primer miembro de la Ec. 10.31 se puede calcular utilizando cualquiera de las dos Ecs. 10.29 conjuntamente con los datos adecuados de propiedades. La ecuación se puede resolver entonces para obtener el valor de la constante de equilibrio K . En consecuencia, para reacciones seleccionadas, K puede evaluarse y tabularse frente a la temperatura.

Sin embargo, lo habitual es tabular $\log_{10}K$ frente a T . En la Tabla A-25 (Moran y Shapiro) y para varias reacciones, se presenta una tabulación de valores de $\log_{10}K$ en un cierto rango de temperaturas, extraída de una compilación más amplia. El Ejemplo 10.1 muestra como se determinan los valores del $\log_{10}K$. Los ejemplos subsiguientes indican el uso de los valores tabulados para determinar las composiciones de equilibrio.

Los términos en el numerador y denominador de la Ec. 10.32 corresponden, respectivamente, a los productos y reactivos de la reacción dada por la Ec. 10.24 según progresa de izquierda a derecha en el sentido escrito. Para la reacción inversa $\nu_C C + \nu_D D \rightleftharpoons \nu_A A + \nu_B B$ la constante de equilibrio toma la forma

$$K^* = \frac{y_A^{\nu_A} y_B^{\nu_B}}{y_C^{\nu_C} y_D^{\nu_D}} \left(\frac{p}{p_{ref}} \right)^{\nu_A + \nu_B - \nu_C - \nu_D} \quad (10.33)$$

Comparándolas Ecs. 10.32 y 10.33 se deduce que el valor de K^* es justamente el inverso de K . Es decir, $K^* = 1/K$. Luego

$$\log_{10} K^* = -\log_{10} K \quad (10.34)$$

Por tanto, la Tabla A-25 se puede utilizar para evaluar el valor de K para las reacciones listadas progresando de izquierda a derecha o el valor de K^* para las reacciones inversas progresando de derecha a izquierda.

EJEMPLO 10.1

Calcúlese la constante de equilibrio, expresada como $\log_{10}K$, para la reacción $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2$ a (a) 298 K y (b) 2000 K. Compárese con los valores obtenidos en la Tabla A-25.

SOLUCIÓN

Conocido: La reacción es $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2$

Se debe hallar: La constante de equilibrio para $T = 298 \text{ K}$ (25°C) y $T = 2.000 \text{ K}$.

Consideraciones: Se aplica el modelo de gas ideal.

Análisis: La constante de equilibrio exige el cálculo de ΔG° para la reacción. Utilizando la Ec. 10.29b para este propósito, se tiene

$$\Delta G^\circ = \left(1\bar{h}_{CO_2} - 1\bar{h}_{CO} - \frac{1}{2}\bar{h}_{O_2} \right) - T \left(1\bar{s}_{CO_2}^\circ - 1\bar{s}_{CO}^\circ - \frac{1}{2}\bar{s}_{O_2}^\circ \right)$$

Donde, las entalpías se calculan a la temperatura T y las entropías absolutas a la temperatura T y a la presión de 1 atm. Calculando las entalpías en términos de sus respectivas entalpías de formación resulta

$$\Delta G^\circ = \left[\left(\bar{h}_f^\circ \right)_{CO_2} - \left(\bar{h}_f^\circ \right)_{CO} - \frac{1}{2} \left(\bar{h}_f^\circ \right)_{O_2} \right] + \left[\left(\Delta \bar{h} \right)_{CO_2} - \left(\Delta \bar{h} \right)_{CO} - \frac{1}{2} \left(\Delta \bar{h} \right)_{O_2} \right] - T \left(\bar{s}_{CO_2}^\circ - \bar{s}_{CO}^\circ - \frac{1}{2} \bar{s}_{O_2}^\circ \right)$$

Donde, los términos $\Delta \bar{h}$ dan cuenta del cambio de entalpía desde $T_{\text{ref}} = 298 \text{ K}$ hasta la temperatura especificada T . La entalpía de formación del oxígeno es cero por definición.

(a) Cuando $T = 298 \text{ K}$, los términos $\Delta \bar{h}$ de la expresión anterior, ΔG° , desaparecen. Los valores necesarios de la entalpía de formación y de la entropía absoluta se pueden leer en la tabla A-24, dando

$$\Delta G^\circ = [(-393520) - (-110530) - \frac{1}{2}(0)] - 298(213,69 - 197,54 - \frac{1}{2}(205,03)) = -257\,253 \text{ KJ / kmol}$$

Con este valor de ΔG° , la Ec. 10.31 da

$$\ln K = - \frac{(-257\,253 \text{ KJ / kmol})}{(8,314 \text{ KJ / kmol.K})(298 \text{ K})} = 103,83$$

Que corresponde a $\log_{10} K = 45,093$

La tabla A-25 da el logaritmo de base 10 de la constante de equilibrio de la reacción $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$. Es decir, $\log_{10} K^* = -45,066$. Así con la Ec.10.34, $\log_{10} K = 45,066$ que concuerda con el valor calculado.

(b) Cuando $T = 2000 \text{ K}$, los términos $\Delta \bar{h}$ y $\bar{s}^\circ$ para el O_2 , CO y CO_2 , requeridos por la expresión anterior para ΔG° , se toman de las tablas A-18, A-20 y A-21, respectivamente. Los valores de la entalpía de formación son los mismos que en el apartado (a). Así

$$\Delta G^\circ = [(-393520) - (-110530) - \frac{1}{2}(0)] + [(100804 - 9364) - (65408 - 8669) - \frac{1}{2}(67881 - 8682)] - 2000[309,210 - 258,600 - \frac{1}{2}(268,655)] = -282990 + 5102 + 167435 = -110453 \text{ KJ / kmol}$$

Con este valor, la Ec. 10.31 da

$$\ln K = - \frac{(-110453 \text{ KJ / kmol})}{(8,314 \text{ KJ / kmol.K})(2000 \text{ K})} = 6,643$$

Que corresponde a $\log_{10} K = 2,885$

A 2000 K , la tabla A-25 da $\log_{10} K^* = -2,884$. Con la Ec.10.34, da $\log_{10} K = 2,884$ que concuerda con el valor calculado.

Comentario: Utilizando los procedimientos descritos arriba es sencillo determinar el $\log_{10} K$ frente a la temperatura para diversas reacciones y tabular los resultados como en la tabla A-25.

b. Ejemplos de cálculo de la composición de equilibrio para mezclas reactivas de gases ideales

Frecuentemente es conveniente expresar la Ec. 10.32 explícitamente en términos del número de moles que estarían presentes en el equilibrio. Cada fracción molar que aparece en la ecuación tiene la forma $y_i = n_i/n$, donde n_i es el número de moles del

componente i en la mezcla de equilibrio y n el número total de moles de dicha mezcla. Por tanto la Ec. 10.32 se puede reescribir como

$$K = \frac{n_C^{v_C} n_D^{v_D}}{n_A^{v_A} n_B^{v_B}} \left(\frac{p/p_{ref}}{n} \right)^{v_C + v_D - v_A - v_B} \quad (10.35)$$

El valor de n debe incluir no sólo a los componentes reactivos A, B, C y D sino también a todos los componentes inertes presentes. Puesto que se ha considerado sólo la presencia del componente inerte E, escribiríamos $n = n_A + n_B + n_C + n_D + n_E$.

La Ec. 10.35 proporciona una relación entre la temperatura, la presión y la composición de una mezcla reactiva de gases ideales en equilibrio. Por tanto, si dos cualesquiera de estas magnitudes son conocidas, la tercera puede encontrarse resolviendo esta ecuación. Como ejemplo, supóngase que se conocen la temperatura y la presión y que el objeto del cálculo es la composición de equilibrio. Con la temperatura conocida, el valor de K se puede obtener de la Tabla A-25. Los n de los componentes reactivos A, B, C y D se pueden expresar en función de una única variable incógnita aplicando el principio de conservación de la masa a las distintas especies químicas presentes. Entonces, al ser conocida la presión, la Ec. 10.35 constituye una ecuación con una incógnita. La solución exige normalmente iteración. Este procedimiento que utiliza la Ec. 10.35 se muestra a continuación con ejemplos.

EJEMPLO 10.2

Un kilomol de monóxido de carbono, CO, reacciona con 1/2 kmol de oxígeno, O₂ para formar una mezcla en equilibrio de CO₂, CO y O₂ a 2500 K y (a) 1 atm. (b) 10 atm. Determínese la composición de equilibrio en términos de las fracciones molares.

SOLUCIÓN

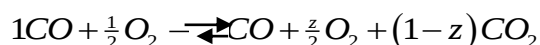
Conocido: Un sistema consiste inicialmente en 1 kmol de CO y 1/2 kmol de O₂ que reaccionan

para formar una mezcla en equilibrio de CO₂, CO y O₂. La temperatura de la mezcla es 2.500 K y la presión es (a) 1 atm. (b) 10 atm.

Se debe hallar: La composición de equilibrio en términos de las fracciones molares.

Consideraciones: La mezcla de equilibrio se modeliza como una mezcla de gases ideales.

Análisis: Aplicando el principio de conservación de la masa al sistema, la ecuación global ajustada de la reacción química es



donde z es la cantidad de CO, en kmol, presente en la mezcla de equilibrio.

El número total de moles n en la mezcla de equilibrio es

$$n = z + \frac{z}{2} + (1 - z) = \frac{2 + z}{2}$$

Consecuentemente, el análisis molar de la mezcla de equilibrio es

$$y_{CO} = \frac{2z}{2+z}, \quad y_{O_2} = \frac{z}{2+z}, \quad y_{CO_2} = \frac{2(1-z)}{2+z}$$

En el equilibrio, la tendencia del CO y O₂ a formar CO₂; está justamente equilibrada por la tendencia del CO₂ a formar CO y O₂, de manera que se tiene $\rightleftharpoons_2 + \square \text{ CO} + \frac{1}{2} \text{ O}_2$. De acuerdo con esto, la Ec. 10.35 toma la forma

$$K = \frac{z(z/2)^{1/2}}{(1-z)} \left(\frac{p/p_{ref}}{(2+z)/2} \right)^{1+1/2-1} = \frac{z}{1-z} \left(\frac{z}{2+z} \right)^{1/2} \left(\frac{p}{p_{ref}} \right)^{1/2}$$

A 2 500 K. la Tabla A-25 da $\log_{10} K = -1,44$. Por tanto, $K = 0,0363$. Sustituyendo este valor en la expresión anterior

$$0,0363 = \frac{z}{1-z} \left(\frac{z}{2+z} \right)^{1/2} \left(\frac{p}{p_{ref}} \right)^{1/2}$$

(a) Cuando $p = 1$ atm, la expresión de la constante de equilibrio es

$$0,0363 = \frac{z}{1-z} \left(\frac{z}{2+z} \right)^{1/2}$$

Resolviendo iterativamente, $z = 0,129$. La composición de equilibrio en términos de las fracciones molares es pues

$$y_{CO} = \frac{2(0,129)}{2,129} = 0,121, \quad y_{O_2} = \frac{0,129}{2,129} = 0,061, \quad y_{CO_2} = \frac{2(1-0,129)}{2,129} = 0,818$$

(b) Cuando $p = 10$ atm, la expresión de la constante de equilibrio es

$$0,0363 = \frac{z}{1-z} \left(\frac{z}{2+z} \right)^{1/2} (10)^{1/2}$$

Resolviendo iterativamente $z = 0,062$. La composición de equilibrio correspondiente, en términos de las fracciones molares, es $y_{CO} = 0,06$, $y_{O_2} = 0,03$, $y_{CO_2} = 0,91$

Comentarios:

Comparando los resultados de los apartados (a) y (b) se concluye que el nivel de progresión de la reacción hacia su culminación (formación de CO₂) aumenta con el

EJEMPLO 10.3

Medidas experimentales indican que a temperatura T y presión de 1 atm, la mezcla de equilibrio del sistema del Ejemplo 10.2 tiene la composición siguiente $y_{CO} = 0,298$, $y_{O_2} = 0,149$, $y_{CO_2} = 0,553$. Determinése la temperatura T de la mezcla, en K.

aumento de la presión.

SOLUCIÓN

Conocido: Se especifica la presión y la composición de una mezcla en equilibrio de CO₂, CO y O₂.

Se debe hallar: La temperatura, en K.

Consideraciones: La mezcla se puede modelizar como una mezcla de gases ideales.

Análisis: Cuando $p = 1$ atm, la constante de equilibrio de la solución al Ejemplo 10.2 se pueden expresar como

$$K(T) = \frac{z}{1-z} \left(\frac{z}{2+z} \right)^{1/2}$$

donde z es la cantidad de CO, en kmol, presente en la mezcla de equilibrio y T es la temperatura de la mezcla.

La solución al Ejemplo 10.2 da la siguiente expresión para la fracción molar del CO en la mezcla: $y_{\text{CO}} = 2z / (2 + z)$. Puesto que $y_{\text{CO}} = 0,298$, $z = 0.35$.

Sustituyendo este valor de z en la expresión de la constante de equilibrio, da $K = 0,2078$. por tanto $\log_{10}K = -0,6824$. Interpolando en la Tabla A-25 se obtiene $T = 2881$ K.

Comentarios:

1. Comparando este ejemplo con el apartado (a) del Ejemplo 10.2, se concluye que el grado de progresión de la reacción hacia su culminación (cuantía de formación de CO₂) disminuye al aumentar la temperatura.
2. La Ec. 10.35 proporciona una relación entre temperatura, presión y composición de una mezcla reactiva de gases ideales en equilibrio. Si dos cualesquiera de esas tres magnitudes son conocidas, la tercera se puede encontrar utilizando esta ecuación. En el caso presente, la composición y la presión son conocidas y la temperatura es la incógnita. El Ejemplo 10.2 ilustra casos en los que se conocen la temperatura y la presión y se desconoce la composición.

EJEMPLO 10.4

Un kmol de monóxido de carbono reacciona con la cantidad estequiométrica de aire para formar una mezcla en equilibrio de CO_2 , CO , O_2 y N_2 a 2.500 K y 1 atm. Determinése la composición de equilibrio en términos de las fracciones molares.

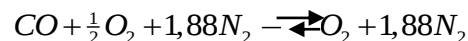
SOLUCIÓN

Conocido: Un sistema consiste inicialmente en 1 kmol de CO que reacciona con la cantidad teórica de aire, para formar una mezcla de equilibrio de CO_2 , CO , O_2 y N_2 . La temperatura y la presión de la mezcla son 2500 K y 1 atm.

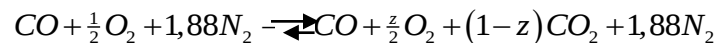
Se debe hallar: La composición de equilibrio en términos de las fracciones molares,

Consideraciones: La mezcla del equilibrio se puede modelizar como una mezcla de gases ideales.

Análisis: En una reacción completa del CO con la cantidad estequiométrica de aire



Por tanto, la reacción del CO con la cantidad de aire teórico para formar CO_2 , CO , O_2 y N_2 es



donde z , es la cantidad de CO , en kmol, presente en la mezcla de equilibrio.

El número total de moles n en la mezcla de equilibrio es

$$n = z + \frac{z}{2} + (1-z) + 1,88 = \frac{5,76 + z}{2}$$

La composición de la mezcla de equilibrio en términos de las fracciones molares es

$$y_{\text{CO}} = \frac{2z}{5,76 + z}, \quad y_{\text{O}_2} = \frac{z}{5,76 + z}, \quad y_{\text{CO}_2} = \frac{2(1-z)}{5,76 + z}, \quad y_{\text{N}_2} = \frac{3,76}{5,76 + z}$$

En el equilibrio se tiene $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ de manera que la Ec. 10.35 toma la forma

$$K = \frac{z(z/2)^{1/2}}{1-z} \left(\frac{p/p_{\text{ref}}}{(5,76 + z)/2} \right)^{1/2}$$

El valor de K es el mismo que el de la solución del Ejemplo 10.2, $K = 0,0363$. Puesto que $p = 1$ atm, se tiene

$$0,0363 = \frac{z}{1-z} \left(\frac{z}{5,76 + z} \right)^{1/2}$$

Resolviendo iterativamente, $z = 0.175$. La composición de equilibrio correspondiente es

$$y_{\text{CO}} = 0,059, \quad y_{\text{CO}_2} = 0,278, \quad y_{\text{O}_2} = 0,029, \quad y_{\text{N}_2} = 0,634.$$

Comentario: Comparando este ejemplo con el Ejemplo 10.2 se concluye que la presencia del componente inerte reduce la progresión de la reacción hacia su culminación a la temperatura y presión especificadas (reduce el grado de formación de CO_2).

EJEMPLO 10.5

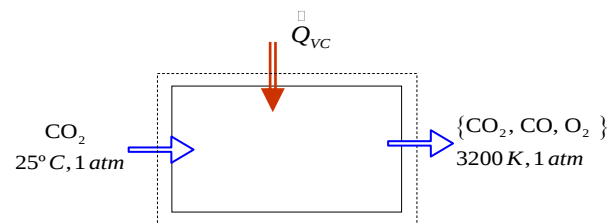
En un volumen de control que opera en estado estacionario, entra por un lado CO ; a 25°C y 1 atm y por otro lado sale una mezcla en equilibrio de CO_2 , CO , O_2 a 3200 K y 1 atm. Determinése el calor que debe transferirse al volumen de control, en KJ por kmol de CO_2 entrante. Se pueden ignorar los efectos de las energías cinética y potencial y $\dot{W}_{\text{VC}} = 0$.

SOLUCIÓN

Conocido: Dióxido de carbono a 25°C , 1 atm entra en un volumen de control en estado estacionario. Una mezcla de equilibrio de CO_2 , CO , O_2 sale a 3200 K , 1 atm.

Se debe hallar: El calor transferido al volumen de control, en kJ por kmol de CO_2 entrante.

Datos conocidos y diagrama:

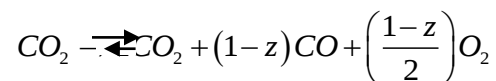


Consideraciones:

1. El volumen de control mostrado en la figura adjunta, delimitado por la línea a trazos, opera en estado estacionario con $\dot{W}_{\text{VC}} = 0$. Se desprecian las energías cinética y potencial.
2. El CO_2 entrante se modeliza como un gas ideal.
3. La mezcla saliente de CO_2 , CO y O_2 es una mezcla de gases ideales en equilibrio,

Análisis: El calor transferido necesario se puede determinar mediante un balance de energía para el volumen de control. Pero primero debe determinarse la composición de la mezcla saliente.

Aplicando el principio de conservación de la masa, la reacción global se describe por



donde z es la cantidad de CO_2 , en kmol, presente en la mezcla saliente del volumen de control, por kmol de CO_2 entrante. El número total de moles n en la mezcla es entonces

$$n = z + (1-z) + \left(\frac{1-z}{2}\right) = \frac{3-z}{2}$$

Se supone que la mezcla saliente está en equilibrio (consideración 3). Así, para la mezcla se tiene $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. La Ec. 10.35 toma la forma

$$K = \frac{(1-z)[(1-z)/2]^{1/2}}{z} \left(\frac{p/p_{ref}}{(3-z)/2} \right)^{1+1/2-1}$$

Reagrupando y teniendo en cuenta que $p = 1$ atm.

$$K = \left(\frac{1-z}{z} \right) \left(\frac{1-z}{3-z} \right)^{1/2}$$

A 3200 K, la Tabla A-25 da $\log_{10}K = -0,189$. Así, $K = 0,647$, y la expresión de la constante de equilibrio es

$$0,647 = \left(\frac{1-z}{z} \right) \left(\frac{1-z}{3-z} \right)^{1/2}$$

Resolviendo iterativamente, $z = 0,422$. La composición de la mezcla saliente en kmol por kmol de CO_2 entrante es entonces (0,422 CO_2 , 0,578 CO , 0,289 O_2).

Al expresarlo por kmol de CO_2 que entra al volumen de control, el balance de energía, en estado estacionario. Asimismo, considerando $\dot{W}_{VC} = 0$ e ignorando las energías cinética y potencial, es

$$0 = \frac{\dot{Q}_{VC}}{\dot{n}_{\text{CO}_2}} - \frac{\dot{W}_{VC}}{\dot{n}_{\text{CO}_2}} + \bar{h}_{\text{CO}_2} - (0,422\bar{h}_{\text{CO}_2} + 0,578\bar{h}_{\text{CO}} + 0,289\bar{h}_{\text{O}_2})$$

Despejando el calor transferido y evaluando cada entalpía en términos de las respectivas entalpías de formación,

$$\frac{\dot{Q}_{VC}}{\dot{n}_{\text{CO}_2}} = 0,422(\bar{h}_{f^\circ} + \Delta\bar{h})_{\text{CO}_2} + 0,578(\bar{h}_{f^\circ} + \Delta\bar{h})_{\text{CO}} + 0,289(\bar{h}_{f^\circ} + \Delta\bar{h})_{\text{O}_2} - (\bar{h}_{f^\circ} + \Delta\bar{h})_{\text{CO}_2}$$

La entalpía de formación del O_2 es cero por definición; $\Delta\bar{h}$ para el CO_2 se anula en la entrada al entrar a 25°C.

Con los valores de las entalpías de formación de las Tablas A-24 y los valores, de $\Delta\bar{h}$ para el O_2 , CO y CO_2 de las Tablas A-18, 20 y 21, respectivamente,

$$\begin{aligned} \frac{\dot{Q}_{VC}}{\dot{n}_{\text{CO}_2}} &= 0,422[-393\,520 + (174\,695 - 9\,364)] + 0,578[-110\,530 + (109\,667 - 8\,669)] \\ &\quad + 0,289(114\,809 - 8\,682) - (-393\,520) = 322\,385 \text{ kJ/kmol}(\text{CO}_2) \end{aligned}$$

Comentario: Determinaremos para comparar la transferencia de calor en ausencia de disociación, En este caso, solo sale CO_2 del volumen de control. Con los datos de la Tabla A-24, el calor transferido es

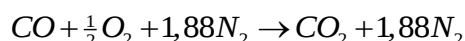
$$\frac{\dot{Q}_{\text{VC}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2}} = \bar{h}_{\text{CO}_2}(3200 \text{ K}) - \bar{h}_{\text{CO}_2}(298 \text{ K}) = 174695 - 9364 = 165331 \text{ kJ/kmol}(\text{CO}_2)$$

El calor transferido obtenido en la solución es mayor que este valor porque la disociación de CO_2 exige aporte de energía.

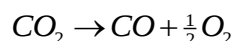
c. Temperatura de equilibrio de llama

En esta sección se considera el efecto de la combustión incompleta sobre la temperatura de llama adiabática. Empezamos con una revisión de algunas ideas relacionadas con la temperatura adiabática de llama mediante el análisis de un reactor que opera en estado estacionario y en el que no hay un intercambio de calor apreciable con el entorno.

Considérese que entra monóxido de carbono por un lado y que reacciona completamente con aire que entra por otro, como sigue:

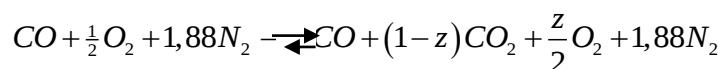


Los productos saldrán del reactor a la temperatura denominada máxima temperatura adiabática de llama. Esta temperatura se puede determinar resolviendo una única ecuación, la ecuación de la energía. Sin embargo, a una temperatura tan elevada habría una tendencia a la disociación del CO_2



Puesto que la disociación exige un aporte de energía (reacción endotérmica), la temperatura de los productos será menor que la temperatura adiabática máxima obtenida bajo la hipótesis de combustión completa.

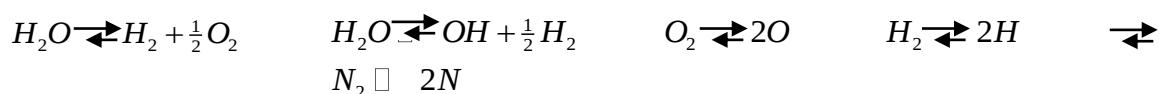
Cuando tiene lugar la disociación, los productos gaseosos que salgan del reactor serán una mezcla de CO_2 , CO , O_2 y N_2 y la ecuación ajustada de la reacción química será



donde z es la cantidad de CO en kmol, presente en la mezcla de salida por cada kmol de CO entrante al reactor. Por tanto, hay dos incógnitas; z y la temperatura de la corriente de salida. Resolver el problema con dos incógnitas exige dos ecuaciones. Una es el balance de energía. La otra, si la mezcla gaseosa saliente está en equilibrio, es la de la constante de equilibrio, Ec. 10.35. La temperatura de los productos se puede llamar entonces

temperatura de equilibrio de llama. La constante de equilibrio utilizada para evaluar la temperatura de equilibrio de llama se determinaría con respecto a $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

Aunque se ha discutido solamente la disociación del CO_2 , otros productos de la combustión se pueden disociar, por ejemplo



En general, la inclusión de muchas posibles reacciones de disociación se puede abordar con el uso de los ordenadores para resolver las ecuaciones *simultáneas* resultantes. El ejemplo siguiente ilustra cómo se puede determinar la temperatura de equilibrio de llama cuando aparece una reacción de disociación.

EJEMPLO 10.6

En un reactor bien aislado entra monóxido de carbono a 25°C y 1 atm y reacciona con la cantidad estequiométrica de aire que entra a la misma temperatura y presión. Una mezcla en equilibrio de CO_2 , CO , O_2 y N_2 sale del reactor a una presión de 1 atm. Para operación estacionaria y energías cinética y potencial despreciables, determínese la composición y la temperatura de la mezcla saliente, en K.

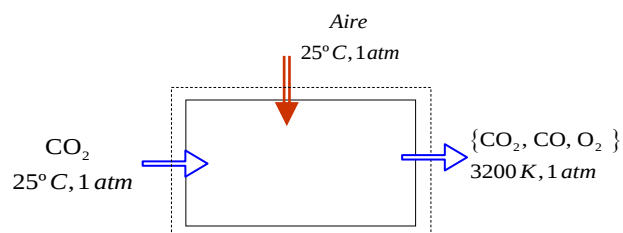
SOLUCIÓN

Conocido: Monóxido de carbono a 25°C y 1 atm reacciona con el aire estequiométrico a 25°C y 1 atm para formar una mezcla de equilibrio de CO_2 , CO , O_2 y N_2 a temperatura T y presión de 1 atm.

Se debe hallar: La composición y la temperatura de la mezcla saliente,

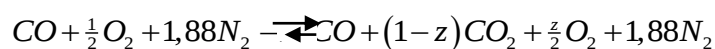
Datos conocidos y diagramas:

Consideraciones:



1. El volumen de control delimitado en la figura adjunta por una línea de trazos opera en estado estacionario con $\dot{Q}_{\text{VC}} = 0$, $\dot{W}_{\text{VC}} = 0$ y contribuciones despreciables de las energías cinética y potencial.
2. Los gases que entran se modelizan como gases ideales.
3. La mezcla saliente es una mezcla de gases ideales en equilibrio.

Análisis: La reacción global es la de la solución al Ejemplo 10.4



El número total de moles n en la mezcla de equilibrio es

$$n = z + \frac{z}{2} + (1-z) + 1,88 = \frac{5,76 + z}{2}$$

Por la hipótesis 3, la mezcla saliente es una mezcla de gases ideales en equilibrio. La expresión de la constante de equilibrio se desarrolla también en la solución del Ejemplo

10.4. Puesto que, $p = 1$ atm, la

a expresión se reduce a

$$K(T) = \frac{z}{1-z} \left(\frac{z}{5,76 + z} \right)^{1/2}$$

Esta ecuación contiene dos incógnitas: z y T en la mezcla saliente en equilibrio.

Otra ecuación que contiene a las dos incógnitas es la del balance de energía, que se

$$0 = \frac{\dot{Q}_{VC}}{\dot{n}_{CO_2}} - \frac{\dot{W}_{VC}}{\dot{n}_{CO_2}} + (\bar{h}_{f^\circ} + \Delta \bar{h})_{CO} + \frac{1}{2}(\bar{h}_{f^\circ} + \Delta \bar{h})_{O_2} - 1,88(\bar{h}_{f^\circ} + \Delta \bar{h})_{N_2} \\ - \left[z(\bar{h}_{f^\circ} + \Delta \bar{h})_{CO} + \frac{z}{2}(\bar{h}_{f^\circ} + \Delta \bar{h})_{O_2} + (1-z)(\bar{h}_{f^\circ} + \Delta \bar{h})_{CO_2} + 1,88(\bar{h}_{f^\circ} + \Delta \bar{h})_{N_2} \right]$$

reduce a

Los términos de la entalpía de formación igualados a cero corresponden al oxígeno y al nitrógeno. Puesto que los reactivos entran a 25°C, sus términos $\Delta \bar{h}$ correspondientes también desaparecen de esta ecuación. Reagrupando, se tiene

$$z \Delta \bar{h}_{CO} + \frac{z}{2} \Delta \bar{h}_{O_2} + (1-z) \Delta \bar{h}_{CO_2} + 1,88 \Delta \bar{h}_{N_2} + (1-z) \left[(\bar{h}_{f^\circ})_{CO_2} - (\bar{h}_{f^\circ})_{CO} \right] = 0$$

Cuando las dos ecuaciones se resuelven simultáneamente para z y T , se obtiene $z = 0.12$ y $T = 3.388$ K. como se puede verificar fácilmente. La composición de la mezcla de equilibrio, en kmol por kmol de CO entrante al reactor es entonces (CO: 0,12; O₂: 0,06; CO₂: 0,88; N₂: 1.88).

d. La ecuación de van't Hoff

La dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura T que presentan los valores en las diferentes tablas proviene de la Ec. 10.31. Una forma alternativa de expresar esta dependencia es la ecuación de Van't Hoff.

El desarrollo empieza introduciendo la Ec. 10.29b en la Ec. 10.31, para obtener reagrupando

$$\bar{R}T \ln K = - \left[(\nu_C \bar{h}_C + \nu_D \bar{h}_D - \nu_A \bar{h}_A - \nu_B \bar{h}_B) - T (\nu_C \bar{s}_C^\circ + \nu_D \bar{s}_D^\circ - \nu_A \bar{s}_A^\circ - \nu_B \bar{s}_B^\circ) \right] \quad (10.36)$$

Cada una de las entalpías y entropías específicas de esta ecuación dependen solamente de la temperatura. Derivando respecto a T ,

$$\bar{R}T \frac{d \ln K}{dT} + \bar{R} \ln K = - \left[\nu_C \left(\frac{d\bar{h}_C}{dT} - T \frac{d\bar{s}_C^o}{dT} \right) + \nu_D \left(\frac{d\bar{h}_D}{dT} - T \frac{d\bar{s}_D^o}{dT} \right) - \nu_A \left(\frac{d\bar{h}_A}{dT} - T \frac{d\bar{s}_A^o}{dT} \right) - \nu_B \left(\frac{d\bar{h}_B}{dT} - T \frac{d\bar{s}_B^o}{dT} \right) + \left(\nu_C \bar{s}_C^o + \nu_D \bar{s}_D^o - \nu_A \bar{s}_A^o - \nu_B \bar{s}_B^o \right) \right]$$

De la definición de $\bar{s}^o(T)$, se tiene $d\bar{s}^o/dT = \bar{c}_p/T$. Además, $d\bar{h}/dT = \bar{c}_p$. Por tanto, cada uno de los términos subrayados en la ecuación anterior resultan anulándose, quedando

$$\bar{R}T \frac{d \ln K}{dT} + \bar{R} \ln K = \left(\nu_C \bar{s}_C^o + \nu_D \bar{s}_D^o - \nu_A \bar{s}_A^o - \nu_B \bar{s}_B^o \right) \quad (10.37)$$

Utilizando la Ec. 10.36 para evaluar el segundo término del primer miembro y simplificando la expresión resultante, la Ec. 10.37 se transforma en

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{(\nu_C \bar{h}_C + \nu_D \bar{h}_D - \nu_A \bar{h}_A - \nu_B \bar{h}_B)}{\bar{R}T^2} \quad (10.38a)$$

o, expresado de modo mas compacto,

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{\bar{R}T^2} \quad (10.38b)$$

que es la ecuación de Van't Hoff. En la Ec. 10.38b, ΔH es la *entalpía de reacción* a la temperatura T . La ecuación de Van't Hoff muestra que cuando ΔH es negativo (reacción exotérmica) K disminuye con la temperatura, mientras que para ΔH positivo (reacción endotérmica) K aumenta con la temperatura.

La entalpía de reacción ΔH es, con frecuencia, aproximadamente constante en un amplio rango de temperaturas. En tales casos, la Ec. 10.38b se puede integrar dando

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta H}{\bar{R}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (10.39)$$

donde K_1 y K_2 designan la constante de equilibrio a las temperaturas T_1 y T_2 , respectivamente. Esta ecuación muestra que $\ln K$ es lineal con $1/T$. Consecuentemente, se pueden utilizar gráficos de $\ln K$ frente a $1/T$ para determinar ΔH de los datos experimentales sobre la composición de equilibrio. Alternativamente, la constante de equilibrio se puede determinar utilizando los datos de entalpía.

10.3 EQUILIBRIO DE FASES

En esta parte se utiliza la condición de equilibrio $dG]_{T,p} = 0$ introducida anteriormente para estudiar el equilibrio de sistemas multifásicos no reactivos. La discusión empieza con el caso elemental del equilibrio entre dos fases de una sustancia pura y posteriormente se dirige hacia el caso general de varios componentes presentes en varias fases.

10.3.1 EQUILIBRIO ENTRE DOS FASES DE UNA SUSTANCIA PURA

Considérese el caso de un sistema compuesto por dos fases en equilibrio de una sustancia pura. Al estar el sistema en equilibrio, cada fase se encuentra a la misma temperatura y presión. La función de Gibbs del sistema es

$$G = n' \bar{g}'(T, p) + n'' \bar{g}''(T, p) \quad (10.40)$$

donde los símbolos ' y '' denotan las fases 1 y 2 respectivamente.

Diferenciando G con T y p fijas

$$dG]_{T,p} = \bar{g}' dn' + \bar{g}'' dn'' \quad (10.41)$$

Puesto que la cantidad total de la sustancia pura permanece constante, un aumento en la cantidad presente de una de las fases se debe compensar por una disminución equivalente de la otra. Así, se tiene $dn' = -dn''$ y la Ec. 10.41 pasa a ser

$$dG]_{T,p} = (\bar{g}' + \bar{g}'') dn'$$

En el equilibrio, $dG]_{T,p} = 0$, de manera que

$$\bar{g}' = \bar{g}'' \quad (10.42)$$

En el equilibrio, la función de Gibbs molar de ambas fases es igual.

La Ec. 10.42 se puede utilizar para deducir la ecuación de *Clapeyron*. Para ambas fases en equilibrio, las variaciones en la presión dependen solamente de las variaciones de la temperatura: $p = p_{\text{sat}}(T)$. Diferenciando la Ec. 10.42 respecto a la temperatura se tiene

$$\left(\frac{\partial \bar{g}'}{\partial T} \right)_p + \frac{\partial \bar{g}'}{\partial T} \frac{dp_{\text{sat}}}{dT} = \left(\frac{\partial \bar{g}''}{\partial T} \right)_p + \frac{\partial \bar{g}''}{\partial T} \frac{dp_{\text{sat}}}{dT}$$

Sabiendo que $v = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_T$ y $-s = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p$ la ecuación anterior se transforma en

$$-\bar{s}' + \bar{v}' \frac{dp_{\text{sat}}}{dT} = -\bar{s}'' + \bar{v}'' \frac{dp_{\text{sat}}}{dT}$$

O, reagrupando

$$\frac{dp_{\text{sat}}}{dT} = \frac{\bar{s}'' - \bar{s}'}{\bar{v}'' - \bar{v}'}$$

Por otro lado, teniendo en cuenta que $\bar{g} = \bar{h} - T\bar{s}$, la Ec. 10.42 se puede expresar como

$$\bar{h}' - T\bar{s}' = \bar{h}'' - T\bar{s}''$$

o

$$\bar{s}'' - \bar{s}' = \frac{\bar{h}'' - \bar{h}'}{T} \quad (10.43)$$

Combinando resultados, se obtiene la ecuación de Clapeyron

$$\frac{dp_{sat}}{dT} = \frac{1}{T} \left(\frac{\bar{h}'' - \bar{h}'}{\bar{v}'' - \bar{v}'} \right) \quad (10.44)$$

Se puede obtener fácilmente una forma especial de la Ec. 10.44 para un sistema en equilibrio consistente en una fase condensada y otra de vapor. Si el volumen específico del sólido o líquido, $\bar{v}'$, es despreciable frente al del vapor, $\bar{v}''$, y el vapor se puede considerar un gas ideal $\bar{v}'' = \bar{R}T/p_{sat}$, la Ec. 10.40 pasa a ser

$$\frac{dp_{sat}}{dT} = \frac{\bar{h}'' - \bar{h}'}{\bar{R}T^2/p_{sat}}$$

o

$$\frac{d \ln p_{sat}}{dT} = \frac{\bar{h}'' - \bar{h}'}{\bar{R}T^2} \quad (10.45)$$

Esta es la ecuación de Clausius-Clapeyron. Cabe resaltar la analogía formal entre la Ec. 10.41 y la de Van't Hoff (Ec. 10.38b). La ecuación de van't Hoff para el equilibrio químico es la equivalente a la ecuación de Clausius-Clapeyron para el equilibrio de fases.

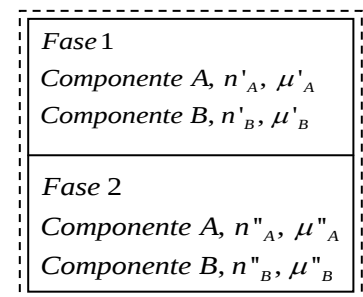
10.3.2 EQUILIBRIO EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES Y MULTIFÁSICOS

En esta sección se considera el equilibrio de sistemas que involucran varias fases, cada una de ellas con un cierto número de componentes presentes. El resultado principal es la regla de las fases de Gibbs, que impone limitaciones importantes al equilibrio de los sistemas multifásicos y multicomponentes.

a. Introducción

La Fig. muestra un sistema compuesto por dos componentes A y B en dos fases 1 y 2 a la misma temperatura y presión. Aplicando la Ec. 10.10 a cada fase

$$\begin{aligned} dG']_{T,P} &= \mu'_A dn'_A + \mu'_B dn'_B \\ dG'']_{T,P} &= \mu''_A dn''_A + \mu''_B dn''_B \end{aligned} \quad (10.46)$$



Sistema compuesto por
dos componentes

donde, como antes, las primas identifican las fases.

Aunque se puede transferir materia entre las dos fases, en ausencia de reacciones químicas las cantidades totales de A y B deben permanecer constantes. Así, el aumento en la cantidad presente en una fase debe compensarse con una disminución equivalente en la otra fase. Es decir

$$dn''_A = -dn'_A, \quad dn''_B = -dn'_B \quad (10.47)$$

Con las Ecs. 10.46 y 10.47 el cambio en la función de Gibbs del sistema es

$$dG]_{T,P} = dG']_{T,P} + dG'']_{T,P} = (\mu'_A + \mu''_A)dn'_A + (\mu'_B + \mu''_B)dn'_B \quad (10.48)$$

Puesto que n'_A y n'_B son independientes, se sigue de $dG]_{T,P} = 0$ que los términos entre paréntesis valen cero, resultando

$$\mu'_A = \mu''_A \quad y \quad \mu'_B = \mu''_B \quad (10.49)$$

En el equilibrio, el potencial químico de cada componente es idéntico en ambas fases.

El significado del potencial químico en el equilibrio de fases se puede dilucidar reconsiderando el sistema de la Fig. 10.1 en el caso particular en que el potencial químico del componente B es igual en ambas fases $\mu'_B = \mu''_B$. Con esta restricción, la Ec. 10.48 se reduce a

$$dG]_{T,P} = (\mu'_A + \mu''_A)dn'_A$$

Cualquier proceso espontáneo del sistema a temperatura y presión constantes debe .ser tal que la función de Gibbs disminuya: $dG]_{T,P} < 0$. Por tanto, con la expresión anterior se tiene

$$(\mu'_A + \mu''_A)dn'_A < 0$$

Consecuentemente, cuando el potencial químico de A es mayor en la fase 1 que en la fase 2 ($\mu'_A > \mu''_A$) sucederá que $dn'_A < 0$. Es decir, la sustancia A pasa de la fase 1 a la fase 2. Sin embargo, cuando el potencial químico de A es mayor en la fase 2 que en la fase 1 ($\mu''_A > \mu'_A$), se sigue que $dn'_A > 0$. Es decir, la sustancia A pasa de la fase 2 a la fase 1. En el equilibrio, los potenciales químicos son iguales, y no hay transferencia neta de A entre ambas fases. Con este razonamiento se ve que el potencial químico se puede considerar como una medida de la tendencia de escape de un componente. Si su potencial químico no es igual en ambas fases, habrá una tendencia, para ese

componente, a pasar de la fase de mayor potencial químico a la de menor potencial químico. Cuando el potencial químico es igual en ambas fases, no hay tendencia a la transferencia neta entre fases.

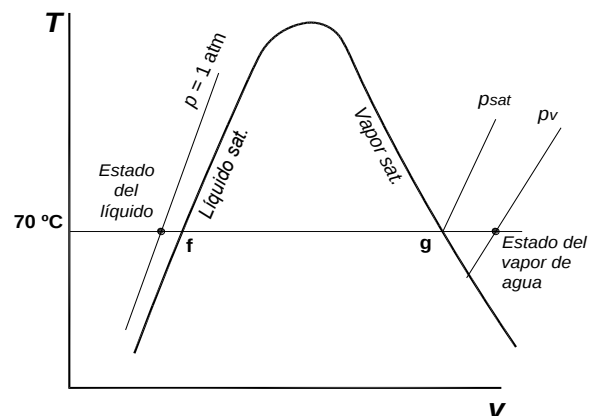
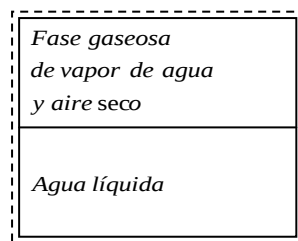
EJEMPLO 10.7

Un sistema cerrado a la temperatura de 21°C y la presión de 1 atm está compuesto de una fase líquida de agua pura en equilibrio con una fase gaseosa compuesta de vapor de agua y aire seco. Determine la desviación, en porcentaje, de la presión parcial del vapor de agua respecto de su presión de saturación a 21 °C.

Conocido: Una fase de agua líquida pura se encuentra en equilibrio con aire húmedo a 21°C y 1 atm.

Se debe hallar: El porcentaje de desviación de la presión parcial del vapor de agua en el aire húmedo respecto de la presión de saturación del agua a 21°C.

Datos conocidos y diagramas:



Consideraciones:

s:

1. La fase gaseosa se puede modelizar como una mezcla de gases ideales.
2. La fase líquida es solamente agua pura.

Análisis: En el equilibrio de fases, el potencial químico del agua debe ser igual en ambas fases, $\mu_l = \mu_v$ donde μ_l y μ_v son, respectivamente los potenciales químicos del agua en la fase líquida y del vapor de agua en la fase gaseosa.

El potencial químico μ_l , es la función molar de Gibbs para el agua líquida pura (Ec. 10.12)

$$\mu_l = \bar{g}(T, p)$$

Puesto que se considera que la fase de vapor forma una mezcla de gases ideales, el potencial químico μ_v es igual a la función molar de Gibbs evaluada a la temperatura T y a la presión parcial p_v , del vapor de agua (Ec. 10.16)

$$\mu_v = \bar{g}(T, p_v)$$

Para el equilibrio de fases, $\mu_l = \mu_v$ o

$$\bar{g}(T, p) = \bar{g}(T, p_v)$$

Con $\bar{g} = \bar{h} - T\bar{s}$, esta igualdad se puede expresar alternativamente como

$$\bar{h}(T, p_v) - T\bar{s}(T, p_v) = \bar{h}(T, p) - T\bar{s}(T, p)$$

El vapor de agua se modeliza como un gas ideal. Por tanto, su entalpía viene dada, aproximadamente, por el valor de saturación del vapor a la temperatura T

$$\bar{h}(T, p_v) \approx \bar{h}_g$$

Además, con la Ec. 6.25b, la diferencia entre la entropía específica del vapor de agua y la del correspondiente estado de vapor saturado es

$$\bar{s}(T, p_v) - \bar{s}_g(T) = -\bar{R} \ln \frac{p_v}{p_{sat}} \quad \text{o} \quad \bar{s}(T, p_v) = \bar{s}_g(T) - \bar{R} \ln \frac{p_v}{p_{sat}}$$

donde p_{sat} es la presión de saturación a la temperatura T .

Como se sabe que la entalpía del líquido es aproximadamente

$$\bar{h}(T, p_v) \approx \bar{h}_f + \bar{v}_f (p - p_{sat})$$

donde $\bar{v}_f$ y $\bar{h}_f$ son los valores del volumen específico y de la entalpía específica del líquido saturado a la temperatura T . Además, se conoce que

$$\bar{s}(T, p) \approx \bar{s}_f(T)$$

donde $\bar{s}_f$ es la entropía específica del líquido saturado a la temperatura T .

Reagrupando las expresiones anteriores, se tiene

$$\bar{h}_g - T \left(\bar{s}_g - \bar{R} \ln \frac{p_v}{p_{sat}} \right) = \bar{h}_f + \bar{v}_f (p - p_{sat}) - T \bar{s}_f$$

$$\text{o} \quad \bar{R} T \ln \frac{p_v}{p_{sat}} = \bar{v}_f (p - p_{sat}) - \left[(\bar{h}_g - \bar{h}_f) - T (\bar{s}_g - \bar{s}_f) \right] +$$

El término subrayado desaparece por la Ec- 10.43, quedando

$$\ln \frac{p_v}{p_{sat}} = \frac{\bar{v}_f (p - p_{sat})}{\bar{R} T} \quad \text{o} \quad \frac{p_v}{p_{sat}} = \exp \frac{\bar{v}_f (p - p_{sat})}{\bar{R} T}$$

Con los datos de Tablas a 21 °C: $v_{f1} = 1.002 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$, y $p_{\text{sat}} = 0.0249 \text{ bar} = 0.0246 \text{ atm.}$ se tiene

$$\frac{\bar{v}_f (p - p_{\text{sat}})}{RT} = 7,29 \times 10^{-4}$$

Finalmente

$$\frac{p_v}{p_{\text{sat}}} = \exp(7,29 \times 10^{-4}) = 1,00073$$

Expresándolo como porcentaje, la desviación de p_v respecto de p_{sat} es

$$\left(\frac{p_v - p_{\text{sat}}}{p_{\text{sat}}} \right) (100) = (1,00073 - 1)(100) = 0,073 \%$$

Comentarios:

1. La desviación de p_v respecto de p_g es despreciable en las condiciones especificadas.

Esto indica que a las temperaturas y presiones habituales el equilibrio entre agua líquida y vapor de agua no queda apenas alterado por la presencia de aire seco. Por tanto, la presión parcial del vapor de agua se puede tomar igual a la presión de saturación del agua a la temperatura del sistema.

2. Para que la fase líquida pueda consistir solamente de agua líquida, tal y como se ha supuesto, es preciso que el potencial químico del aire en la fase líquida sea igual (o mayor) que su valor de equilibrio; en caso contrario, el aire seco se difundiría en la fase líquida.

b. La regla de las fases de Gibbs

Los requisitos para el equilibrio de un sistema compuesto por dos componentes y dos fases, dado por la Ec. 10.49, se puede ampliar con análogos razonamientos a sistemas multicomponentes y multifásicos no reactivos. En el equilibrio, el potencial químico de cada componente debe ser igual en todas las fases. Para el caso de C componentes presentes en F fases se tiene, por tanto, el siguiente conjunto de $C(F-1)$ ecuaciones:

$$\overbrace{\left\{ \begin{array}{l} \mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 = \dots = \mu_1^F \\ \mu_2^1 = \mu_2^2 = \mu_2^3 = \dots = \mu_2^F \\ \vdots \\ \mu_C^1 = \mu_C^2 = \mu_C^3 = \dots = \mu_C^F \end{array} \right\}}^{F-1} \quad (10.50)$$

donde μ_i^j representa el potencial químico del componente i en la fase j . Este conjunto de ecuaciones proporciona la base de la *regla de las fases de Gibbs*, que permite la

determinación del número de propiedades intensivas independientes que se pueden especificar arbitrariamente para fijar el estado *intensivo* del sistema. El número de propiedades intensivas independientes se denomina grados de libertad.

Puesto que el potencial químico es una propiedad intensiva, su valor depende de las proporciones relativas de los componentes presentes y no de sus cantidades absolutas. En otras palabras, en una fase determinada que contiene C componentes a la temperatura T y a la presión p , el potencial químico está determinado por las *fracciones molares* de los componentes presentes y no por los respectivos valores de n_i . Sin embargo, como las fracciones molares suman la unidad, sólo $C-1$ de las fracciones molares pueden ser independientes como máximo. Así, para un sistema con C componentes hay como máximo $C-1$ fracciones molares para cada fase que son variables independientes. Para F fases, por tanto, hay cuanto mucho $F(C-1)$ fracciones molares como variables independientes. Además, la temperatura y la presión, que son idénticas en cada fase, son dos propiedades intensivas independientes adicionales, lo que da un máximo de $F(C-1) + 2$ propiedades intensivas independientes para el sistema. Pero debido a las $C(F-1)$ condiciones de equilibrio representadas por las Ecs. 10.50, el número de propiedades intensivas que se pueden variar libremente, en suma el número de grados de libertad L , es

$$L=[F(C-1) +2] - C(F- 1) = C - F+2 \quad (10.51)$$

La relación dada por la Ec. 10.68 es la regla de las fases de Gibbs. Donde L es el número de propiedades intensivas que se pueden especificar arbitrariamente y que se deben definir para fijar el estado intensivo de un sistema no reactivo en equilibrio. La regla de las fases dada aquí se puede modificar para aplicarla a sistemas en los que haya reacciones químicas.

La regla de las fases resume limitaciones importantes sobre varios tipos de sistemas. Por ejemplo, para un sistema con un solo componente como el agua, $C=1$ y la Ec. 10.50 se convierte en

$$L = 3-F \quad (10.52)$$

El número mínimo de fases es uno. En este caso $F = 1$ y la Ec. 10.69 da $L = 1$. Es decir, para fijar el estado intensivo del sistema hay que especificar dos propiedades intensivas. Esta necesidad nos es familiar por el uso de las tablas del vapor y de otras tablas de propiedades similares. Por ejemplo, para obtener en las tablas el valor de las propiedades

del vapor sobrecalentado es necesario dar valores de cualquier par de las propiedades tabuladas, como pueden ser T y p .

Cuando dos fases están presentes en un sistema unicomponente. $C=1$ y $F=2$. La Ec. 10.52 da $L=1$. Es decir, el estado intensivo queda determinado por el valor de una sola propiedad intensiva. Por ejemplo, los estados intensivos de las fases separadas de una mezcla en equilibrio de agua líquida y vapor de agua están completamente determinados especificando la temperatura.

El valor mínimo permisible para los grados de libertad es cero: $L=0$. Para un sistema unicomponente, la Ec. 10.52 muestra que éste corresponde a $F=3$ un sistema trifásico. Así, tres es el número máximo de fases diferentes de un componente puro que pueden coexistir en equilibrio. Puesto que no hay grados de libertad, tanto la temperatura como la presión están fijados en el equilibrio. Por ejemplo, sólo hay una temperatura (0,01 °C) y una única presión (0,6113 kPa ó 0,006 atm), para las que el hielo, el agua líquida y el vapor de agua están en equilibrio.

Como otro ejemplo, apliquemos la regla de las fases de Gibbs a una solución líquida de agua y amoníaco como la considerada en la discusión sobre la refrigeración por absorción. Esta solución involucra dos componentes y una fase: $C=2$ y $F=1$. La Ec. 10.51 da $L=3$, de manera que el estado intensivo está fijado por los valores de tres propiedades intensivas, como la temperatura, la presión y la fracción molar del amoníaco (o del agua).

El sistema de ecuaciones. Ecs. 10.50, que da las restricciones sobre el equilibrio de fases a temperatura y presión determinadas se puede expresar alternativamente en términos de las funciones molares parciales de Gibbs, las fugacidades y las actividades, todas ellas introducidas en capítulos anteriores. Para utilizar tales expresiones en la determinación de la composición de equilibrio de las distintas fases presentes dentro de un sistema, se requiere un modelo para cada fase que permita calcular las magnitudes relevantes (potenciales químicos, fugacidades, etc.) de los componentes en función de las propiedades del sistema que puedan ser determinadas. Por ejemplo, una fase gaseosa se puede modelizar como una mezcla de gases ideales o, a presiones más altas, como una solución ideal.