

BALANCES CON REACCIONES Y ALIMENTOS MÚLTIPLES

Para un sistema con J corrientes de entrada, K corrientes de salida y R reacciones, el balance de energía es de la forma:

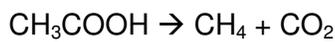
$$Q = \sum_{r=1}^R \varepsilon_r \Delta H_{R_r}^{Rf} + \sum_{s=1}^S \left(\sum_{j=1}^J F_s^j \left(\bar{H}_s^{T_j} - \bar{H}_s^{Rf} \right) - \sum_{k=1}^K F_s^k \left(\bar{H}_s^{T_k} - \bar{H}_s^{Rf} \right) \right)$$

Ejemplo:

Ácido acético se descompone para producir queteno según la reacción en fase gaseosa:



Pero también se produce la reacción lateral:



Las reacciones se producen a 700°C con una conversión de 80% del ácido, y un rendimiento fraccional de queteno de 0.0722. Calcule la razón de suministro de calor al reactor para un alimento de 100 kmol/h de ácido que entra a 300°C.

Si se toma un estado de referencia a 700°C y fase gaseosa, se tiene:

$$Q = \varepsilon_1 \Delta H_{R_1}^{700^\circ\text{C}} + \varepsilon_2 \Delta H_{R_2}^{700^\circ\text{C}} - F_{\text{HAc}}^{\text{Ent}} \int_{700}^{300} C_{p,\text{HAc}} dT$$

$$\Delta H_{R_1}^o = \Delta H_{f,\text{CH}_2\text{CO}}^o + \Delta H_{f,\text{H}_2\text{O}}^o - \Delta H_{f,\text{HAc}}^o = -14.6 - 57.8 + 103.93 = 31.53 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{R_2}^o = \Delta H_{f,\text{CH}_4}^o + \Delta H_{f,\text{CO}_2}^o - \Delta H_{f,\text{HAc}}^o = -17.9 - 94.05 + 103.9 = -8.05 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{R_1}^{700} = \Delta H_{R_1}^o + \int_{25}^{700} (C_{p,\text{CH}_2\text{CO}} + C_{p,\text{H}_2\text{O}} - C_{p,\text{HAc}}) dT = 31.26 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{R_2}^{700} = \Delta H_{R_2}^o + \int_{25}^{700} (C_{p,\text{CH}_4} + C_{p,\text{CO}_2} - C_{p,\text{HAc}}) dT = -8.96 \text{ kcal/mol}$$

$$\begin{bmatrix} F_{\text{HAc}}^{\text{Sal}} \\ F_{\text{Qt}}^{\text{Sal}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_{\text{HAc}}^{\text{Ent}} \\ F_{\text{Qt}}^{\text{Ent}} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{r_1} \\ \varepsilon_{r_2} \end{bmatrix}$$

RELACIÓN ENTRE ΔH_R Y ΔU_R .

La relación entre el cambio en la entalpía de reacción y la energía interna es

$\Delta H_R = \Delta U_R + (PV)_{PROD} - (PV)_{REAC}$. De aquí que para reacciones donde solo existen sólidos y líquidos presentes, $\Delta H_R \approx \Delta U_R$. Para el caso de reacciones en las que intervienen componentes gaseosos se define ΔV_{GAS} , como la diferencia entre moléculas gaseosas de la reacción.

Entonces: $\Delta H_R = \Delta U_R + \Delta V_{GAS} RT$

Ejemplo:

Calcular el ΔU_R para amoníaco a partir de su $\Delta H_f = -46.1$ kJ/mol.

La reacción es: $3/2 H_2 + 1/2 N_2 \rightarrow NH_3$

El $\Delta V_{GAS} = 1 - 1/2 - 3/2 = -1$.

$\Delta U_R = -46.1 - (-1)(2.48) = -43.6$ kJ/mol

MEDICIONES EXPERIMENTALES DE ΔH_R Y ΔU_R .

Dependiendo del diseño de los equipos para determinar los cambios energéticos en una reacción, se determinan ΔH_R o ΔU_R .

La bomba calorimétrica adiabática es un recipiente suficientemente sólido para alcanzar altas presiones, sumergido en un baño de agua al que se le ajusta constantemente la temperatura para igualarla a la del calorímetro y evitar la pérdida de calor a los alrededores. A medida que se adelanta una reacción el recipiente cambia su temperatura hasta estabilizarse en un valor que permite hacer los cálculos de acuerdo con el diseño del equipo.

En este equipo la reacción se lleva a cabo a volumen constante, por lo tanto se determina ΔU_R , si se quiere calcular ΔH_R , se emplea la ecuación con ΔV_{GAS} .

El calorímetro adiabático de llama consiste en un elemento igualmente sumergido en un baño de agua, pero en el cual se quema una cantidad conocida de la sustancia de interés mediante flujos controlados de oxígeno, y sustancia a presión constante. En este equipo se determina directamente ΔH_R .

OTRAS FORMAS DE DETERMINAR ΔH_R .

Se emplean datos de entalpías de enlace y de atomización para predecir las entalpías de formación de compuestos. Las entalpías de enlace son valores promedio de la energía requerida para romper un enlace entre dos átomos de una molécula. La entalpía de atomización es la suma de todas las entalpías requeridas para desintegrar una molécula en sus átomos a fase gas, incluyendo las energías de interacción.

Entalpías de enlace (kJ/mol) promedio

	H	C	N	O
H	436			
C	413	348		
N	388	305	163	
O	463	360	157	146

Para algunos compuestos se tienen valores específicos: $O_2 = 497$, $CO = 1074$, $N_2 = 945$ kJ/mol.

De las entalpías de atomización, la mas empleada es la del carbono, $C = 716.68 \text{ kJ/mol}$.

Ejemplo:

Estime la entalpía estándar de formación del metanol líquido.

La reacción es: $C (s) + 2 H_2 (g) + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3OH (l)$

Se atomizan los reactivos: $\Delta H_{ATOM} = 717 + 2(436) + \frac{1}{2} (497) = 1838 \text{ kJ/mol}$

Se forman los enlaces: $\Delta H_{ENLACES} = 3(413) + 360 + 463 = 2062 \text{ kJ/mol}$

$\Delta H_f = \Delta H_{ATOM} - \Delta H_{ENLACES} = 1838 - 2062 = -224 \text{ kJ/mol}$ pero esto es en estado gaseoso, la entalpía de vaporización del etanol es 37.99 kJ/mol , por lo que la entalpía de formación es -262 kJ/mol .

El valor experimental es -239 kJ/mol .