

ENTALPIA DE REACCIÓN

La Primera ley de la termodinámica establece que $Q=\Delta U$ para un proceso a V constante, mientras que $Q=\Delta H$ para un proceso a presión constante, vamos a considerar primero procesos a P constante.

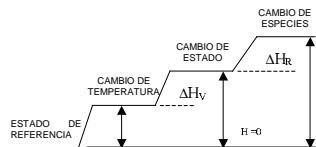
La entalpía puede expresarse en función de la temperatura y la presión, $H = H(T,P)$, donde:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

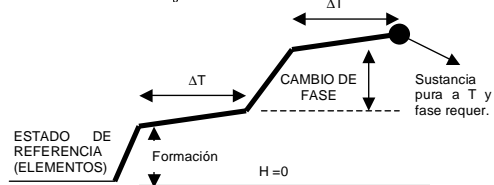
La primera derivada parcial es por definición la capacidad calorífica, C_p , la segunda derivada se puede descartar cuando se esta alejado de la región crítica.

Con lo cual el cambio de entalpía de un proceso sin reacción química se calcula mediante:

$$\Delta H = \sum_i H_i^{Sal}(T^{Sal}, x, \pi) - \sum_i H_i^{Ent}(T^{Ent}, x, \pi) \text{ con } H_i(T, x, \pi) = \sum_s (H_s^o + \Delta H_{\pi} + \int C_p dT) + H^E(T, x)$$



Cálculos Proceso Global



Cálculos Sustancia Pura

Debe tenerse claro que no se calculan valores absolutos de entalpía, sino valores relativos a cierto *estado de referencia*. En los estados de referencia se considera todo lo que puede afectar el valor de la entalpía, que son la temperatura, la fase y la especie química. Una vez calculadas las entalpías de sustancia pura (con entalpías residuales para gases reales), se calcula la entalpía de la corriente considerando los cambios de entalpía por mezclado (entalpías en exceso).

Como ya se presentó, los cambios de entalpía con la temperatura se calculan mediante el C_p , los cambios de fase, mediante las entalpías de evaporación o de fusión, y los cambios en las especies químicas se calculan mediante los calores de reacción.

Si se desea obtener un valor de entalpía, entonces, se parte del estado de referencia (T^R , fase^R, Especies^R), donde la entalpía es cero, y se hacen las transformaciones necesarias para llevar los componentes hasta el estado de interés (T , fase, Especies). Se hace la distinción entre estados estándar y estados de referencia.

Los *estados estándar* son condiciones particulares de las sustancias a cualquier T (generalmente 25°C), 1 bar y generalmente la fase estable a estas condiciones. Los estados de referencia son elegidos por una persona para los cálculos en problemas particulares.

La capacidad calorífica, C_p se puede calcular como función de la temperatura mediante polinomios, los coeficientes se encuentran tabulados para una gran cantidad de compuestos. Las entalpías de vaporización, ΔH_v , se encuentran tabuladas, o se pueden estimar mediante ecuaciones empíricas como la de Riedel, o en programas como Chemsep, Aspen Plus, etc.

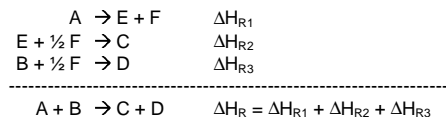
Con reacciones, el estado de referencia son los elementos en su estado mas estable. Se han medido los calores para la formación de las sustancias a partir de sus elementos.

Para el cálculo de calores de reacción, ΔH_R , se aplica la *ley de Hess*, que establece que por ser la entalpía una función de estado, es posible descomponer los aportes caloríficos para una reacción compleja en los aportes de sus reacciones constitutivas. mas simples.

09/08/a04

JAIME AGUILAR ARIAS

Para la reacción: $A + B \rightarrow C + D$ el cambio en la entalpía entre los reactivos y los productos se puede calcular si se conocen las reacciones constituyentes, por ejemplo:

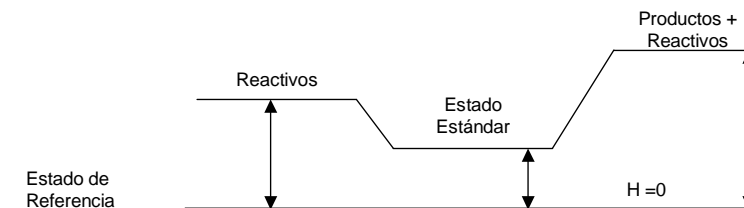


Esta ley hace posible publicar solamente los valores de entalpía para las reacciones de producción de **1 mol de sustancia en su estado estándar** a partir de sus elementos constituyentes, estas entalpías se conocen como *entalpías estándar de formación*. Recuérdese que la entalpía de formación es cero para los elementos en su forma mas estable.

Las entalpías de reacción calculadas a partir de las entalpías de formación se denominan *entalpía estándar de reacción*, que se calcula como:

$$\Delta H_R^O = \sum_{s=1}^S \nu_s \Delta H_{f,s}^O$$

Si se quiere calcular la entalpía de reacción a diferentes condiciones del estado estándar de algunos componentes, se calculan los calores sensibles y latentes necesarios para cambiar las condiciones del componente. Una representación del proceso de cálculo se presenta a continuación.



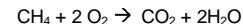
Otros valores tabulados son los *calores estándar de combustión*, que corresponde al calor transferido al oxidar completamente una mol de un compuesto para producir CO_2 , H_2O y posiblemente SO_2 , NO_2 , etc. Los reactivos y productos se encuentran en su estado estándar. Debido a que es mas frecuente que el agua salga como vapor, se habla del Calor de combustión *bruto o alto* si el agua sale como líquido, y *neto o bajo* si sale como vapor.

Ejemplo:

Calcular el calor de formación del metano si su calor neto de combustión es -191.76 kcal/mol.

Las entalpías de formación del CO_2 y agua son respectivamente -94.05 y -57.80 kcal/mol.

La reacción es: (con todos los componentes en fase gaseosa)



La ecuación para el calor de combustión es:

$$\Delta H_C^O = \Delta H_{f,CO_2}^O + 2\Delta H_{f,H_2O}^O - \Delta H_{f,CH_4}^O - 2\Delta H_{f,O_2}^O$$

09/08/a04

JAIME AGUILAR ARIAS

Se despeja la entalpía de formación del metano.

$$\Delta H_{f,CH_4}^O = -94.05 + 2(-57.80) - (-191.76) = -17.89 \text{ kcal/mol}$$

BALANCES DE ENERGÍA CON REACCIÓN QUÍMICA ÚNICA

Cuando se tiene una corriente de alimento y una de salida, la ecuación de balance de energía es:

$$Q = \sum_{s=1}^S F_s^{Sal} \bar{H}_s(T, P, \pi)^{Sal} - \sum_{s=1}^S F_s^{Ent} \bar{H}_s(T, P, \pi)^{Ent}$$

Para calcular las entalpías se requiere seleccionar un estado de referencia.

$$Q = \sum_{s=1}^S F_s^{Sal} \left(\bar{H}_s(T, P, \pi)^{Sal} - \bar{H}_s(T, P, \pi)^{Rf} \right) - \sum_{s=1}^S F_s^{Ent} \left(\bar{H}_s(T, P, \pi)^{Ent} - \bar{H}_s(T, P, \pi)^{Rf} \right) + \sum_{s=1}^S \bar{H}_s(T, P, \pi)^{Rf} \left(F_s^{Sal} - F_s^{Ent} \right)$$

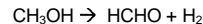
Ya se mostro que la diferencia entre los flujos de entrada y salida al reactor son el producto del avance de reacción por el coeficiente estequiométrico, entonces:

$$\sum_{s=1}^S \bar{H}_s^{Rf} \left(F_s^{Sal} - F_s^{Ent} \right) = \varepsilon_r \sum_{s=1}^S \nu_s \bar{H}_s^{Rf} = \varepsilon_r \Delta H_R^{Rf} \quad y.$$

$$Q = \sum_{s=1}^S F_s^{Sal} \left(\bar{H}_s^{Sal} - \bar{H}_s^{Rf} \right) - \sum_{s=1}^S F_s^{Ent} \left(\bar{H}_s^{Ent} - \bar{H}_s^{Rf} \right) + \varepsilon_r \Delta H_R^{Rf}$$

Ejemplo:

Metanol a 675°C y 1 bar se alimenta a un reactor adiabático, donde 25% del metanol se deshidrogena para producir formaldehído e hidrógeno, todos en fase gaseosa, según la reacción:



Calcular la temperatura de los gases de salida del reactor. Las capacidades caloríficas del metanol, formaldehído e hidrógeno son respectivamente 17, 12 y 7 cal/mol°C.

Es posible hacer el balance de materia tomando como base de cálculo 1000 moles/h de metanol, se calcula el avance:

$$\varepsilon_r = \frac{F_{MeOH}^{Sal} - F_{MeOH}^{Ent}}{\nu_{MeOH}} = \frac{-X_{MeOH}(1000)}{-1} = 250$$

Para este caso, entonces, se tienen tres componentes y una reacción, se conocen los tres flujos en de componentes en el alimento, se desconocen los tres flujos a la salida, y para ello se cuenta con las tres ecuaciones de balance de materia, que utilizan la coordenada de reacción.

$$\begin{bmatrix} F_{MeOH}^{Sal} \\ F_{Form}^{Sal} \\ F_{H_2}^{Sal} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_{MeOH}^{Ent} \\ F_{Form}^{Ent} \\ F_{H_2}^{Ent} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \nu_{MeOH} \\ \nu_{Form} \\ \nu_{H_2} \end{bmatrix} \times \varepsilon_r \quad \begin{bmatrix} F_{MeOH}^{Sal} \\ F_{Form}^{Sal} \\ F_{H_2}^{Sal} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1000 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \times (250) \quad \begin{bmatrix} F_{MeOH}^{Sal} \\ F_{Form}^{Sal} \\ F_{H_2}^{Sal} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 750 \\ 250 \\ 250 \end{bmatrix}$$

Si se toma como estado de referencia las condiciones a la entrada del reactor, de 675°C, 1 bar y fase gas para todos los componentes, la ecuación de balance de energía es:

$$Q = \sum_{s=1}^S F_s^{Sal} \left(\bar{H}_s^{Sal} - \bar{H}_s^{Rf} \right) - \sum_{s=1}^S F_s^{Ent} \left(\bar{H}_s^{Ent} - \bar{H}_s^{Rf} \right) + \varepsilon_r \Delta H_R^{Rf}$$

Como Rf son las condiciones de Ent, el segundo término a la derecha de la igualdad es cero, y la diferencia entre la entalpía de la salida y la de referencia se calcula como el calor sensible entre Tref y la temperatura a la salida del reactor T.

$$Q = \sum_{s=1}^S F_s^{Sal} \left(\int_{T_{Rf}}^T C_{p_s} dT \right) + \varepsilon_r \Delta H_R^{Rf} \quad \text{Donde } T_{Rf} = 650^\circ\text{C}.$$

Para calcular el calor de reacción a Tr, se calcula la entalpía de reacción a 25°C mediante los calores de formación, y se le suma el calor sensible de 25°C a Tr empleando los coeficientes estequiométricos.

$$\Delta H_R^{T_{Rf}} = \Delta H_R^O + \sum_{s=1}^S \sigma_s \int_{25^\circ\text{C}}^{T_{Rf}} C_{p_s} dT$$

$$\Delta H_R^O = \begin{bmatrix} \nu_{MeOH} \\ \nu_{Form} \\ \nu_{H_2} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \Delta H_{f,MeOH}^O \\ \Delta H_{f,Form}^O \\ \Delta H_{f,H_2}^O \end{bmatrix} \quad \Delta H_R^O = \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} -48.08 \\ -27.70 \\ 0 \end{bmatrix} = 20.38 \text{ kcal/mol}$$

$$\sum_{s=1}^S \sigma_s \int_{25^\circ\text{C}}^{T_{Rf}} C_{p_s} dT = \sum_{s=1}^S \sigma_s C_{p_s} (675 - 25)^\circ\text{C} = 650 (-17 + 12 + 7) \text{ cal/mol} = 1300 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_R^{T_{Rf}} = 21.68 \text{ kcal/mol}$$

El balance de energía, queda:

$$Q = \sum_{s=1}^S F_s^{Sal} \left(\int_{T_{Rf}}^T C_{p_s} dT \right) + \varepsilon_r \Delta H_R^{Rf} = \sum_{s=1}^S F_s^{Sal} \left(C_{p_s} (T - 675) \right) + \varepsilon_r \Delta H_R^{Rf}$$

$$0 = (750 \times 17 + 250 \times 12 + 250 \times 7)(T - 675) + (250 \times 21.68)$$

$$T = 365.3^\circ\text{C}.$$