

PROBLEMAS Tema 6

6.1 Calcular el calor de reacción tipo a 25 °C de: $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) + \text{KOH}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) + \text{KCl}(\text{s})$
 Datos. Los calores tipo de formación, a 25 °C, en Kcal/mol son: $\text{KOH}(\text{s}) = -101.78$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -68.317$, $\text{KCl}(\text{s}) = -104.175$, $\text{CO}_2(\text{g}) = -94.051$, $\text{HCl}(\text{ac.}) = -40.023$.
 Los calores tipo de combustión, a 25 °C, en Kcal/mol son: $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{g}) = -182.81$, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) = -173.65$.

Nota.- La combustión de CH_3Cl da lugar a $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ y $\text{HCl}(\text{ac.})$.

Solución.- $\Delta H_{\text{R},298}^0 = -39,849 \text{ Kcal}$.

6.2 Calcular el calor de formación tipo del vapor de agua a 100 °C teniendo en cuenta la variación con la T de las capacidades caloríficas a presión cte de las especies químicas implicadas.

Datos.- Las capacidades caloríficas a presión cte en cal/mol K son:

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}): C_p^0 = 7.219 + 2.374 \cdot 10^{-3}T + 0.267 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$\text{H}_2(\text{g}) C_p^0 = 6.947 + 0.2 \cdot 10^{-3}T + 0.481 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$\text{O}_2(\text{g}) C_p^0 = 6.095 + 3.253 \cdot 10^{-3}T - 1.017 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$\text{Para el } \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \Delta H_{\text{f}(298)}^0 = -57800 \text{ cal/mol}$$

Solución.- $\Delta H_{\text{f},\text{H}_2\text{O},373}^0 = -57991.9 \text{ cal/mol}$

6.3 Los calores de combustión del C(s), $\text{H}_2(\text{g})$ y $\text{CH}_4(\text{g})$ a 25 °C y 1 atm son, respectivamente, -94.2, -68.3 y -213 Kcal/mol. Las capacidades caloríficas a P=cte (en cal/mol K) de las sustancias implicadas son:

$$\text{C}(\text{s}) \quad 1.1 + 0.0048 T \quad \text{H}_2(\text{g}) \quad 6.5 + 0.0009 T \quad \text{CH}_4(\text{g}) \quad 5.34 + 0.0115 T$$

Calcular el calor de formación del $\text{CH}_4(\text{g})$ a P=cte y a V=cte para una T de 773 K.

Solución.- $\Delta H_{\text{f},\text{CH}_4,773}^0 = -20714.6 \text{ cal/mol}$, $Q_{\text{V},773} = \Delta U_{\text{f},\text{CH}_4,773}^0 = -19178.7 \text{ cal/mol}$

6.4 Calcular la temperatura máxima de llama al quemar $\text{CH}_4(\text{g})$ a presión cte con la cantidad teórica de aire (21% de O_2 y 79% de N_2) a una temperatura inicial de 25 °C, suponiendo que únicamente reacciona el 80% del metano.

Las C_p^0 de las sustancias implicadas (en cal/mol K) son:

$$\text{CH}_4(\text{g}): 7.5 + 0.005 T, \quad \text{O}_2(\text{g}): 6.5 + 0.001 T, \quad \text{N}_2(\text{g}): 6.5 + 0.001 T,$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{g}): 8.15 + 0.0005 T \quad \text{CO}_2(\text{g}): 7.7 + 0.0053 T.$$

A 298 K el calor de combustión del metano es -165200 cal/mol.

Solución.- $T_{\text{max}} = 1817.52 \text{ K}$.

6.5 Etano gaseoso a 25 °C y aire a 227 °C entran en una cámara de combustión a 1 atmósfera de presión. Los productos de la combustión salen a 1100 K. Si el porcentaje de aire en exceso es de un 15% y la combustión es completa, determinar la pérdida de calor por kilo de combustible ($\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$).

DATOS A 298 las entalpías de formación son:

$$\Delta H_{\text{f},\text{CO}_2}^0 = -94050 \text{ cal/mol}, \quad \Delta H_{\text{f},\text{H}_2\text{O}}^0 = -57800 \text{ cal/mol}, \quad \Delta H_{\text{f},\text{C}_2\text{H}_6}^0 = -20240 \text{ cal/mol}$$

Las capacidades caloríficas molares a presión constante (C_p^0) son en cal/mol K:

$$\text{CO}_2: 6,396 + 10,1 \cdot 10^{-3} T - 3,4 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \text{H}_2\text{O} : 7,219 + 2,374 \cdot 10^{-3} T + 0,267 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\text{C}_2\text{H}_6: 1,279 + 42,46 \cdot 10^{-3} T - 16,42 \cdot 10^{-6} T^2 \quad \text{O}_2: 6,095 + 3,253 \cdot 10^{-3} T - 1,017 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$\text{N}_2: 6,449 + 1,413 \cdot 10^{-3} T - 0,0807 \cdot 10^{-6} T^2$$

Solución.- -7838.29 Kcal

6.6 Se hace pasar vapor de agua a una temperatura de 150 °C sobre carbón de cok a 1000 °C, de manera que tiene lugar la reacción $C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$. El rendimiento de la reacción es del 80 % (es decir, el 20% del agua queda sin reaccionar). Los gases salen del reactor a 700 °C. Calcular la cantidad de calor que debe suministrarse por Kg de vapor de agua que pasa por el carbón de cok.

Datos. Los calores de formación a 25 °C, ΔH_f^0 , son:

$H_2O(g)$: -57,8 Kcal/mol $CO(g)$: -26,62 Kcal/mol

Las capacidades caloríficas molares a presión constante (en cal/molK) son:

$C(s)$: $1.1+0.0048T$, $CO(g)$: $6.5+0.001T$, $H_2O(g)$: $8.18+0.0005T$, $H_2(g)$: $6.62+0.00081T$.

Solución.- 1608.51 Kcal/Kg de vapor de agua.

6.7. Se mezcla $CO(g)$ con un 25% más de la cantidad de aire (21% O_2 y 79% N_2) requerida teóricamente para la combustión completa y la mezcla se calienta previamente a 500 °C. Se pide:

a) Calor necesario para el calentamiento de la mezcla desde 25 a 500 °C (hacer los cálculos para 1 mol de $CO(g)$).

b) Determinar la temperatura máxima de llama alcanzada en la combustión de la mezcla, previamente calentada a 500 °C, suponiendo que únicamente el 85% de $CO(g)$ pasa a $CO_2(g)$.

Datos.- $\Delta H_{f,CO,298}^0 = -26420 \text{ cal/mol}$ $\Delta H_{f,CO_2,298}^0 = -94050 \text{ cal/mol}$

Las capacidades caloríficas molares a presión cte son, en cal/mol K, las siguientes:

$C_{P,O_2}^0 = 6.1 + 0.0032T$ $C_{P,CO}^0 = 6.34 + 0.00184T$

$C_{P,CO_2}^0 = 6.39 + 0.011T$ $C_{P,N_2}^0 = 6.45 + 0.00142T$

Solución.- $T_{max} = 1844.1 \text{ K}$

6.8. Butano gaseoso (C_4H_{10}) a 298 K y aire en exceso a 500 K entran en un quemador de flujo estacionario. Los productos de la combustión completa salen a 1600 K y el proceso global implica una pérdida neta de calor de 203189 calorías por mol de butano quemado. Determinar los moles de oxígeno utilizados por mol de butano quemado.

Datos.-

	$\Delta H_{f,298}^0$ (cal/mol)	C_P (cal/molK)
$C_4H_{10}(g)$	-29810	$-0.012+92.5 \cdot 10^{-3} T - 48 \cdot 10^{-6} T^2$
$O_2(g)$		$6.09 +3.2 \cdot 10^{-3} T - 1.02 \cdot 10^{-6} T^2$
$N_2(g)$		$6.5 + 1.41 \cdot 10^{-3} T - 0.08 \cdot 10^{-6} T^2$
$CO_2(g)$	-94050	$6.39 + 10.1 \cdot 10^{-3} T - 3.4 \cdot 10^{-6} T^2$
$H_2O(g)$	-57800	$7.22 + 2.37 \cdot 10^{-3} T + 0.267 \cdot 10^{-6} T^2$

Solución.- 8.93 moles de O_2 /mol de butano

6.9. La reacción $C(s)+1/2O_2(g) \rightarrow CO(g)$ es exotérmica; por el contrario, $C(s)+H_2O(g) \rightarrow CO(g)+H_2(g)$ es endotérmica. Teóricamente una mezcla de vapor de agua y aire (20% molar de O_2 y 80% molar de N_2) se puede hacer pasar sobre carbón de cok incandescente de manera que la temperatura permanezca cte. Suponiendo que ambas reacciones se realizan completamente, calcular la relación entre los moles de vapor de agua y los moles de aire en la mezcla calentada a 100 °C para que se mantenga la temperatura del carbón a 1000 °C.

Datos. A 298 K las entalpías de formación tipo para $CO(g)$ y $H_2O(g)$ son, respectivamente, -26620 cal/mol y -58000 cal/mol

Las capacidades caloríficas molares a presión cte en función de T (en cal/mol K) son:

$C(s)$: $1.1+0.0048T$ $CO(g)$: $6.5+0.001T$ $H_2(g)$: $6.62+0.00081T$
 $H_2O(g)$: $8.15+0.0005T$ $O_2(g)$: $6.5+0.001T$ $N_2(g)$: $6.5+0.001T$.

Solución.- moles H_2O /moles aire = 0.112

Ayuda.- Calcular los calores de reacción a 1273 K de la reacción 1 (exotérmica) y de la 2 (endotérmica). Obtenemos, respectivamente, -27816,9 cal y 32480.39 cal. La reacción exotérmica debe compensar la endotérmica y el calor necesario para calentar la corriente de agua y aire desde 373 K hasta la temperatura de reacción 1273. Por tanto, la reacción 1 debe realizarse más veces que la 2. Suponer que n_1 moles de C reaccionan por la vía 1 y n_2 moles de C reaccionan por la vía 2. Del balance de energía: calor desprendido ($n_1 * \Delta H_{R1,1273}^0$ en valor absoluto) igual calor absorbido ($n_2 * \Delta H_{R2,1273}^0$ + calor necesario para calentar agua y aire) hallaremos la relación $n_2/n_1 = 0.282$; de la cual, relacionando n_1 con moles de aire y n_2 con moles de agua, obtenemos el resultado.

6.10. Se quema etileno (C_2H_4) gaseoso con una cantidad de aire tal que contiene 3.5 moles de oxígeno por mol de etileno. A causa de una combustión defectuosa sólo el 90% del carbono del combustible se convierte en CO_2 (el 10 % restante aparece como CO). El etileno entra en el quemador a 298 K, mientras que el aire lo hace a 400 K. Si la temperatura final de los productos de combustión (entiéndase por productos todo aquello que se encuentra presente al finalizar la combustión) es 1500 K, determinar la magnitud y el signo de la transferencia neta de calor en el proceso global dando el resultado en calorías por mol de etileno quemado.

Nota.- la composición del aire es 21 % molar de O_2 y 79 % molar de N_2 .

Datos.-

	$\Delta H_f^0_{298}$ (cal/mol)	C_p^0 (cal/mol K)
C_2H_4	12560	$2.706+0.0291 T$
CO_2	-94050	$6.396+0.0101 T$
CO	-26420	$6.342+0.001836 T$
H_2O	-57800	$7.219+0.002374 T$
O_2	0	$6.092+0.00325 T$
N_2	0	$6.449+0.001413 T$

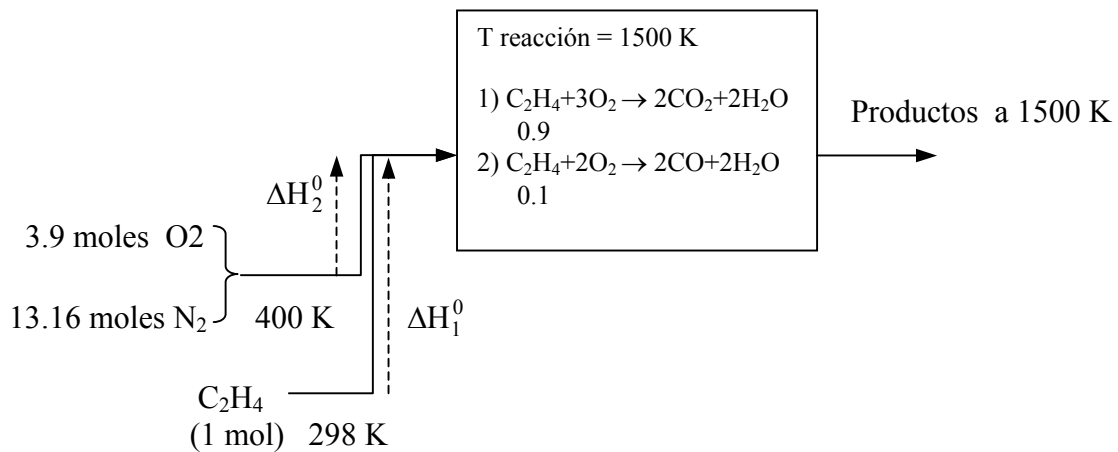
Solución. $Q_{neto} = -128136.26$ cal/mol etileno.

Ayuda. Considera la temperatura de reacción 1500 K. Partiendo de 1 mol de etileno, puesto que el 90 % da CO₂ y el 10 % restante da CO, puedes considerar que se verifican las dos siguientes reacciones:

Reacc 1: $C_2H_4 + 3 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O$ El calor liberado en esta combustión será $0.9 \Delta H_{R1,1500}^0$

Reacc 2: $C_2H_4 + 2 O_2 \rightarrow 2 CO + 2 H_2O$ El calor liberado en esta combustión será $0.1 \Delta H_{R2,1500}^0$

De acuerdo con el esquema,



La transferencia neta de calor se calculará en la forma

$$Q_{\text{neto}} = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 + 0.9\Delta H_{R1,1500}^0 + 0.1\Delta H_{R2,1500}^0$$