

9. THERMODYNAMICS OF CHEMICAL REACTIONS

- 9.0. Se alimenta con vapor y aire un lecho de carbón (supóngase grafito) a presión y temperatura constantes. Supóngase que los datos son $n_{\text{aire}}/n_{\text{vapor}}=1$, $T_1=1000$ K y $p_1=100$ kPa. Se pide:
- Indicar los productos esperados y determinar la varianza del sistema.
 - Calcular la composición de equilibrio.
 - Calcular la composición de equilibrio y el calor intercambiado en función de la temperatura de salida entre 400 K y 2000 K.
- 9.1. Calcular la $h_{f,\text{C}_2\text{H}_6}$ a partir de las h_f de combustión del etano, $h_f = -1560$ kJ/mol, del grafito $h_f = -393,5$ kJ/mol y del hidrógeno, $h_f = -285,8$ kJ/mol.
- 9.2. Se trata de estudiar de la 'reacción' de transformación del agua líquida en vapor, a partir de los datos de entalpía, función de Gibbs y entropía estándar. Se pide:
- Determinar la temperatura de equilibrio a presión ambiente.
 - Diferencia (analítica y numérica) entre las entalpías de formación estándar de las fases líquida y vapor.
 - Diferencia (analítica y numérica) entre las funciones de Gibbs de formación estándar de las fases líquida y vapor.
 - Diferencia (analítica y numérica) entre las entropías estándar de las fases líquida y vapor.
 - Presión de vapor a 25 °C.
- 9.3. Calcular qué presión sería necesaria para transformar el grafito en diamante a 300 K y a 1500 K, a partir de los siguientes datos a 25 °C y 100 kPa:

	Grafito	Diamante
ρ [kg/m ³]	2252	3521
κ [Pa ⁻¹]	$0,304 \cdot 10^{-12}$	$0,016 \cdot 10^{-12}$
h_f^\oplus [kJ/mol]	0	1,90
g_f^\oplus [kJ/mol]	0	2,90
s^\oplus [J/(mol·K)]	5,74	2,38
c_p [J/(kg·K)]	710	510

- 9.4.
- Determinar la entalpía de formación de la hidracina, N₂H₄(l), sabiendo que su poder calorífico superior es de 622 kJ/mol.
 - Comparar el resultado anterior con los valores tabulados, y, con ayuda de estos, determinar los valores de la entropía estándar de la hidracina y de la entropía de la reacción de formación.
 - Determinar el poder calorífico inferior de la combustión de hidracina y tetróxido de dinitrógeno.
- 9.5. Si se desea obtener amoniaco por síntesis de nitrógeno e hidrógeno. Se pide:
- Calcular la entalpía y la energía interna de reacción.
 - ¿Cómo convendrá variar la temperatura, la presión y las concentraciones?
- 9.6. En un dispositivo cilindro-émbolo que mantiene la presión constante se tiene inicialmente 1 mol de CO₂ a 25 °C y 100 kPa. Considérese el equilibrio $\text{CO}_2 = \text{CO} + (1/2)\text{O}_2$. Se pide:
- Determinar la composición de equilibrio.
 - Calcular a qué temperatura la fracción molar de oxígeno es del 25%.
 - Representar la composición de equilibrio en función de la temperatura.

- d) Representar el potencial de Gibbs en función del grado de avance de la reacción a 100 kPa y 2000 K, 2500 K y 3000 K, y determinar la composición de equilibrio.
- 9.7. En un dispositivo cilindro-émbolo que mantiene la presión constante se tiene inicialmente 1 mol de O_2 a 25 °C y 100 kPa. Considérese disponible una fuente infinita de carbono (e.g. las paredes del cilindro) y estúdiense el equilibrio de la mezcla gaseosa $CO_2/CO/O_2$ en función de la temperatura. En particular, se pide:
- Determinar la composición de equilibrio, pensando que sólo se genera CO_2 .
 - Determinar la composición de equilibrio pensando que aparece CO_2 y CO .
- 9.8. Se desea estudiar la reacción de producción del gas de agua en un reactor estacionario ($C(s)+H_2O(g)=CO(g)+H_2(g)$). Se pide:
- Calcular la entalpía de reacción a 25 °C.
 - Señalar cómo conviene variar la temperatura, la presión, la concentración (e.g. inyectando nitrógeno) y el tamaño del reactor.
 - Indicar si las tres reacciones $C(s)+H_2O(g)=CO(g)+H_2(g)$, $CO(g)+H_2O(g)=CO_2(g)+H_2(g)$ y $CO(g)+3H_2(g)=H_2O(g)+CH_4(g)$ son independientes, y si pueden representar el proceso de síntesis de metano a partir de carbón.
- 9.9. En un reactor isobárico a 100 kPa se calienta una mezcla equimolar de CO_2 y H_2 hasta 2000 K, apareciendo CO y H_2O . Calcular la composición de equilibrio.
- 9.10. En un dispositivo cilindro-émbolo que mantiene la presión constante existe inicialmente 1 mol de aire a 25 °C y 100 kPa. Se supone que existe una fuente de carbono (e.g. que las paredes son de grafito). Se pide:
- ¿Es posible conocer la composición de los gases producidos por la combustión del carbono?
 - Suponiendo que en el proceso reactivo sólo se generase CO_2 , calcular la composición de equilibrio.
 - Suponiendo que se generan CO_2 y CO , calcular la composición de equilibrio en el intervalo $500 K < T < 2000 K$ para $p=100$ kPa.
 - Calcular la composición de equilibrio para $T=1000$ K en el intervalo $10^4 Pa < p < 10^7 Pa$.
- 9.11. Se calienta un mol de aire desde 298 K hasta 2000 K a presión constante de 0,1 MPa. Se pide:
- Calcular el calor comunicado al aire suponiendo gas perfecto de $c_p = 34 J.mol^{-1}.K^{-1}$.
 - Calcular el calor comunicado al aire, tomando $c_p(T)$ de la Tabla A3.6.
 - Calcular la composición de equilibrio a 2000 K suponiendo que sólo se genera NO .
 - Calcular el calor comunicado en el caso anterior.
- 9.12. En la producción de gas ciudad a partir de gas natural entran en juego las dos reacciones $CH_4+H_2O=CO+3H_2$ y $CO+H_2O=CO_2+H_2$. Considerando que se alcanza el equilibrio, se pide:
- ¿Qué será más conveniente, producir el gas a 0,1 MPa o a 10 MPa?
 - ¿Qué sería mejor, que el reactor alcanzase una temperatura de 600 K o de 1300 K?
 - Estimar la relación molar entre el H_2 y el CO en el punto óptimo de los dos apartados anteriores, suponiendo alimentación equimolar de H_2O y CH_4 .
 - Repetir el apartado anterior pero con alimentación de vapor y metano en relación molar 2:1.
 - Determinar la razón de mezcla de la alimentación para que en el caso del apartado c) la concentración de hidrógeno producida sea máxima.
 - Calcular el flujo de calor en el caso del apartado d), suponiendo que la mezcla entra a 600 K.
 - ¿Es posible que a la salida se deposite carbono por la reacción $2CO=C+CO_2$ en el caso c) o en el d)?
- 9.13. En un manual se citan los siguientes valores de exergía estándar ϕ_i (298 K, 100 kPa) de formación de compuestos puros a partir de un cierto ambiente de referencia:

$N_2(g)$	=	0,68	kJ/mol	(1)
$O_2(g)$	=	4,0	kJ/mol	(2)
$Ar(g)$	=	11,4	kJ/mol	(3)
$CO_2(g)$	=	20	kJ/mol	(4)
$H_2O(l)$	=	0,16	kJ/mol	(5)
$H_2O(g)$	=	8,7	kJ/mol	(6)
$C(s)$	=	410	kJ/mol	(7)
$CO(g)$	=	275	kJ/mol	(8)
$CH_4(g)$	=	850	kJ/mol	(9)
$C_3H_8(g)$	=	2150	kJ/mol	(10)

Suponiendo comportamiento ideal, se pide:

- A partir de (1)-(4) deducir la composición de la atmósfera estándar utilizada, suponiendo que sólo contiene N_2 , O_2 , H_2O , Ar y CO_2 .
- A partir de la concentración de vapor obtenida en a), calcular la humedad relativa, la exergía del estado hipotético de vapor puro en estado estándar, y la exergía del agua líquida, comparando con (5) y (6).
- Calcular la exergía del grafito, del monóxido de carbono, del metano y del propano, y comparar con los valores tabulados arriba.

9.14. Calcular la fuerza electromotriz (f.e.m.) máxima de una pila electroquímica de H_2 y O_2 a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

9.15. Se hace pasar un gas manufacturado de 50% de hidrógeno y 50% de monóxido de carbono por un reactor catalítico a 100 kPa y 400 K, observándose la aparición de metanol (además de las sustancias de aporte). Se pide:

- Composición de salida de equilibrio.
- Modificaciones en las condiciones de operación que incrementarían la producción de metanol
- Proporción de metanol en una mezcla saturada con el gas manufacturado en condiciones ambiente.

9.16. A un combustor entran $40\text{ cm}^3/\text{s}$ de propano y 1 l/s de aire en condiciones ambiente. Se pide:

- Poder calorífico y exergía a la entrada, indicando su significado.
- Relación molar aire/combustible y riqueza.
- Suponiendo combustión completa y salida en condiciones ambiente calcular la composición, el intercambio energético y el exergético.
- Suponiendo combustión adiabática y formación de CO , calcular la temperatura y la composición.

9.17. Se alimenta con metano y aire en relación de flujo molar de 1:8 un combustor a presión constante a 1 MPa y 500 K. Sabiendo que la salida es a 1000 K. Se pide:

- Indicar los productos esperados y determinar la varianza del sistema.
- Calcular la composición de equilibrio.
- Calcular el calor intercambiado.

9.18. Se alimenta un reactor con monóxido de carbono y aire en proporción estequiométrica. Sabiendo que la salida es a 50 kPa y 2500 K, se pide:

- Calcular la composición de salida y el balance energético suponiendo combustión completa.
- Calcular la composición de salida y el balance energético suponiendo combustión en equilibrio.

9.19. En un recipiente rígido de 50 litros, inicialmente con argón en condiciones ambiente, se ha hecho explotar 1 mol de trinitrotolueno (TNT, $CH_3C_6H_2(NO_2)_3$, temperatura de ebullición $80\text{ }^\circ\text{C}$) y se ha medido la composición de los productos en base seca (una vez eliminada toda el agua), resultando, aparte del argón inicial, 3,65 moles de C , 1,98 de CO , 1,32 de N_2 , 1,25 de CO_2 , 0,66 de H_2 , 0,16 de NH_3 y menos de 0,1 moles de otros gases. Se pide:

- Determinar la cantidad de agua producida e indicar la incertidumbre estimada en la medida.

- b) Determinar el poder calorífico inferior suponiendo despreciable la entalpía de formación del TNT (en realidad es de -80 kJ/mol).
- c) Indicar cómo se determinarían la presión y temperatura máximas.
- 9.20. Se hace pasar un gas manufacturado de 50% de hidrógeno y 50% de monóxido de carbono por un reactor catalítico (óxido de calcio) a 1 MPa y 400 K para generar metanol. Suponiendo que no aparecen más nuevas especies, se pide:
- a) Indicar la relación de estequiometría y la relación de mezcla (entrada/salida).
- b) Calcular la entalpía, función de Gibbs y entropía de reacción, en condiciones estándar, y en condiciones estándar pero con el metanol en el estado ideal de vapor.
- c) Determinar la composición de salida de equilibrio y el intercambio energético.
- d) Indicar las modificaciones en las condiciones de operación que incrementarían la producción de metanol
- 9.21. Los datos termoquímicos tabulados contienen cierta redundancia que se desea comprobar. En particular, se pide:
- a) Para cada compuesto tabulado (excluyendo los elementos de referencia), indicar la reacción de formación y calcular las entalpías, funciones de Gibbs y entropías de la reacción de formación en condiciones estándar.
- b) Calcular la incertidumbre de los datos tabulados, comparando el residuo de la ecuación $g_r^\oplus = h_r^\oplus - T S_r^\oplus$ con el valor de h_r^\oplus , para cada compuesto.
- 9.22. Se trata de estudiar la energía utilizable de un combustible, haciendo aplicación numérica al metano y al carbono, todo ello en condiciones estándar. Se pide:
- a) Poderes caloríficos, superior e inferior.
- b) Exergía de la reacción de combustión teórica
- c) Exergía del combustible
- 9.23. La ecuación de Gibbs-Duhem enseña que en todo proceso a T y p constantes $\sum n_i d\mu_i = 0$. Se pide:
- a) Poner la ecuación anterior en términos del grado de avance de la reacción.
- b) Desarrollar el resultado anterior hasta verificar el aserto del enunciado.
- 9.24. A un reactor isobárico y adiabático se hace entrar una mezcla equimolar de monóxido de carbono y oxígeno en condiciones ambiente. Se pide:
- a) Composición y temperatura a la salida suponiendo combustión completa, y variación de exergía entre la entrada y la salida.
- b) Composición y temperatura a la salida suponiendo combustión en equilibrio.
- 9.25. Un método para disminuir la contaminación por monóxido de nitrógeno producida en la combustión del carbón es mediante la adición de amoníaco, que reduce el NO a nitrógeno y agua. Se pide:
- a) Obtener los datos termoquímicos de dichas sustancias (presentarlos en forma de tabla), indicando el sentido físico de los signos.
- b) Explicar si la reacción de oxidación completa del amoníaco con el oxígeno es endotérmica o exotérmica. ¿Es combustible el amoníaco?
- c) Explicar si la reacción de reducción del NO propuesta es endotérmica o exotérmica.
- d) En los sistemas prácticos que utilizan este método, se detecta a veces amoníaco en la salida. Determinar si la reacción de reducción del NO puede considerarse completa e indicar la causa de la aparición de amoníaco en la salida.
- 9.26. En un tanque cerrado de 1 m^3 conteniendo inicialmente aire en condiciones atmosféricas de 25°C y 100 kPa , se inyecta un poco de gasolina (aproxímese por n-octano). Se pide:

- a) Indicar si habría peligro de explosión en el interior, en función de la cantidad inyectada.
 - b) Calcular la cantidad a inyectar para conseguir mezcla estequiométrica.
 - c) Representar esquemáticamente las variaciones de presión y temperatura en el interior en función del tiempo.
 - d) Calcular el poder calorífico de la gasolina inyectada (estequiométrica), e indicar lo que ocurriría si se produce la ignición.
- 9.27. Considérese la combustión adiabática del hidrógeno; se desea estudiar el trabajo máximo obtenible de los gases de escape, y compararlo con la exergía del combustible. En particular, se pide:
- a) Influencia del nitrógeno en el trabajo máximo obtenible en la combustión a $p=\text{cte}$.
 - b) Influencia del nitrógeno en el trabajo máximo obtenible en la combustión a $V=\text{cte}$.
- 9.28. Se trata de responder unas dudas sobre la energía del hidrógeno. Se pide:
- a) ¿Qué produce mayor concentración de vapor de agua, la combustión con aire estequiométrico del hidrógeno o la del gas natural?
 - b) En una cita aparece que la energía necesaria para producir hidrógeno por electrólisis del agua es de $4,9 \text{ kWh/Nm}^3_{\text{H}_2}$, usando un proceso alcalino tradicional con el 61% de rendimiento. Compruébese.
 - c) ¿Qué proporción de oxígeno e hidrógeno saldrían en el equilibrio, tras la combustión estequiométrica adiabática?
- 9.29. En un proceso de producción de hidrógeno, se alimenta un reactor a presión ambiente con $0,1 \text{ kg/s}$ de gas natural (supóngase metano) y un flujo molar triple del anterior de vapor de agua, entrando todo a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ y saliendo los productos a $800 \text{ }^\circ\text{C}$. Se pide:
- a) Determinar la composición a la salida suponiendo que desaparece el metano y aparece monóxido de carbono.
 - b) Determinar el intercambio de energía con el exterior, en el caso anterior.
 - c) Determinar la composición a la salida suponiendo que desaparece el metano y aparece dióxido de carbono.
 - d) Determinar la composición a la salida suponiendo que aparecen ambos óxidos del carbono.
- 9.30. En un proceso reformado de gas natural (supóngase metano), se alimenta un reactor a presión ambiente con $0,1 \text{ kg/s}$ de ese gas y un flujo equimolar de vapor de agua, entrando todo a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y saliendo los productos a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Se pide:
- a) Determinar la composición a la salida suponiendo que a la salida sólo hay hidrógeno, vapor de agua y monóxido de carbono, en equilibrio. ¿Cómo se puede deducir si conviene operar a temperaturas bajas o altas?
 - b) Determinar el intercambio de energía con el exterior, en el caso anterior.
 - c) Comparar el poder calorífico del gas reformado con el del gas natural.
 - d) Determinar la composición a la salida suponiendo que están en equilibrio el metano, el agua, el hidrógeno, el monóxido de carbono y el dióxido de carbono.
- 9.31. Se trata de estudiar la producción de hidrógeno por descomposición térmica de gas natural (pirólisis), $\text{CH}_4=\text{C}+2\text{H}_2$, en lugar del proceso de reformado con vapor actualmente usado ($\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}=3\text{H}_2+\text{CO}$). Se pide:
- a) Determinar la endo-exo-termicidad de cada proceso.
 - b) Determinar la composición de equilibrio a 100 kPa y 1000 K en el proceso de pirólisis.
 - c) Indicar la influencia de la presión y la temperatura en el proceso anterior.
 - d) Determinar el poder calorífico de los productos de ambos procesos, por unidad de metano inicial, y compararlos con el del metano.

9.32. Comparar la constante de equilibrio químico obtenida por aproximación lineal de la ecuación de van't Hoff, con los siguientes datos experimentales tabulados:

a) Para la reacción del gas de agua.

b) Para la disociación del dióxido de carbono en monóxido y oxígeno.

	T [K]	298	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\log_{10}K$	-5.018	-2.139	-0.159	0.411	0.656	0.785	0.858	0.902
	T [K]	298	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500
$\text{CO}_2 = \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$	$\log_{10}K$	-45	-25	-10	-5.2	-2.9	-1.44	-0.485	0.19

9.33. Se desea realizar la combustión de un mol de hidrógeno con un mol de oxígeno puro, inicialmente a presión y temperatura ambiente, en un depósito esférico de acero. Se pide

a) Volumen del recipiente.

b) Estado termodinámico final tras el atemperamiento.

9.34. Dentro de un dispositivo cilindro-émbolo horizontal se han introducido en condiciones estándar 1 litro de dióxido de carbono y 4 litros más de hidrógeno. Considérese que, en presencia de un catalizador adecuado, los gases anteriores generan metano y agua. Se pide:

a) Determinar el volumen final atemperado, suponiendo reacción completa.

b) Determinar el calor y el trabajo que recibe o cede el sistema.

c) Plantear el sistema de ecuaciones que determinan la composición en equilibrio químico a 1000 K y 1 MPa.

9.35. Para determinar la capacidad térmica de una bomba calorimétrica, se quema una muestra de 1,230 g de ácido benzoico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s})$, con oxígeno puro a 3 MPa, 25 °C y en cantidad triple de la estequiométrica, obteniéndose una subida de temperatura del baño de 4,33 °C. Sabiendo que la entalpía de combustión estándar de esta sustancia patrón es de -3227 kJ/mol, se pide:

a) Entalpía de formación del ácido benzoico.

b) Masa de oxígeno consumido.

c) Calor transmitido.

d) Capacidad térmica de la bomba calorimétrica.

e) Estimar los valores máximos de temperatura y presión alcanzados en el proceso.

9.36. En vuelo supersónico es normal usar el combustible como sumidero de calor, pues la temperatura de pared del aire exterior puede ser de más de 100 °C aunque la estática sea de -60 °C. Como el combustible (Jet A-1) no debe calentarse por encima de 150 °C para evitar que se formen depósitos carbonáceos, se piensa en la posibilidad de usar como sumidero adicional el fuel que está a punto de entrar en los quemadores, mediante un craqueo catalítico que transforme el Jet A-1 (supóngase dodeceno, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$) en una mezcla gaseosa que se va a aproximar así: $\text{C}_{12}\text{H}_{24} \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6$. Se pide:

a) Calcular la entalpía y entropía estándares de la reacción, interpretando el signo obtenido.

b) Comparar la energía térmica absorbida (por unidad de masa de dodeceno) al calentar el líquido 100 °C, con la del craqueo.

c) Comparar el poder calorífico inferior de los productos, con el del dodeceno.

d) Calcular el potencial de Gibbs de formación estándar del dodeceno a partir únicamente de datos tabulados de la entalpía y entropía estándares.

9.37. En vuelo supersónico es normal usar el combustible como sumidero de calor, pues la temperatura de pared del aire exterior puede ser de más de 100 °C aunque la estática sea de -60 °C. Como el combustible (Jet A-1) no debe calentarse por encima de 150 °C para evitar que se formen depósitos carbonáceos, se piensa en la posibilidad de usar como sumidero adicional el fuel que está a punto de entrar en los quemadores, mediante un craqueo catalítico que transforme el Jet A-1

(supóngase dodecano) en una mezcla gaseosa que se va a aproximar así:
 $C_{12}H_{26} \rightarrow CH_4 + 2C_2H_2 + 2C_2H_6 + C_3H_6$. Se pide:

- Calcular la entalpía y entropía estándares de la reacción, interpretando el signo obtenido.
- Comparar la energía térmica absorbida (por unidad de masa de dodecano) al calentar el líquido 100 °C, con la del craqueo.
- Comparar el poder calorífico inferior de los productos, con el del dodecano.
- Calcular el potencial de Gibbs de formación estándar del dodecano a partir únicamente de datos tabulados de la entalpía y entropía estándares.

9.38. En una bomba calorimétrica de 0,3 L de capacidad se dispone una muestra de 1 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$), se tapa, se inyecta lentamente oxígeno puro hasta una presión manométrica de 3 MPa, y se produce la ignición con una diminuta resistencia eléctrica. Sabiendo que el ambiente está a 25 °C y 90 kPa, se pide:

- Relación oxígeno/combustible usada, y comparación con la estequiométrica.
- Poder calorífico másico (superior e inferior) del combustible usado.
- Temperatura de combustión adiabática.
- Temperatura que alcanzaría el cuerpo de la bomba, de 2,5 kg de acero inoxidable, si no hubiese agua exterior (i.e. si sólo se atemperaran adiabáticamente los gases con el cuerpo de la bomba).

9.39. La hidracina es un líquido incoloro y oleoso, con un olor similar al del amoníaco, que se utiliza como propulsante en cohetes. Se pide:

- Calcular las entalpía y entropía estándares para la reacción de descomposición total $N_2H_4 = N_2 + 2H_2$, interpretando el signo obtenido.
- Calcular las entalpía y entropía estándares para la reacción de descomposición $N_2H_4 = (4/3)NH_3 + (1/3)N_2$, interpretando el signo obtenido.
- Calcular la temperatura adiabática de la reacción $N_2H_4 = N_2 + 2H_2$ a 100 kPa. Influencia de la presión.
- Calcular la temperatura adiabática de la reacción $N_2H_4 = (4/3)NH_3 + (1/3)N_2$, tomando un valor medio de $c_{p,NH_3} = 60 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.
- En la práctica, el NH_3 formado se descompone parcialmente a alta temperatura, dependiendo del catalizador usado. Calcular las entalpía y entropía estándares para la reacción de descomposición $NH_3 = (1/2)N_2 + (3/2)H_2$, interpretando el signo obtenido.
- Calcular la temperatura adiabática de la reacción $N_2H_4 = NH_3 + (1/2)N_2 + (1/2)H_2$.

9.40. En el siglo XIX se desarrolló el gas de alumbrado o 'gas ciudad' obtenido por destilación seca de la hulla, y que fue el primer tipo de distribución canalizada de combustible (sustituido por el gas natural a finales del siglo XX). Considérese el siguiente modelo simplificado para generar gas ciudad: $C + H_2O = CO + H_2$. Se pide:

- Calcular la entalpía y entropía estándares de la reacción, interpretando el signo obtenido.
- Comparar el poder calorífico del gas ciudad así obtenido, con el del carbono, indicando si es mayor o menor, y explicando este resultado.
- Indicar si conviene trabajar a alta presión o a alta temperatura.
- Calcular la temperatura a la que se anularía la función de Gibbs de la reacción a 100 kPa.

9.41. Para una tercera etapa de un lanzador a órbita geoestacionaria se va a usar un motor cohete de propulsante líquido. En la cámara de combustión se inyectan gastos volumétricos iguales de mono-metil-hidracina (MMH, $N_2H_3CH_3$, $\rho_L = 875 \text{ kg}/\text{m}^3$, $h_f^\ominus = 54,14 \text{ kJ}/\text{mol}$) y de tetróxido de dinitrógeno (NTO, N_2O_4 , $\rho_L = 1440 \text{ kg}/\text{m}^3$, $h_f^\ominus = -19,6 \text{ kJ}/\text{mol}$). Se pide:

- Relación másica de la mezcla oxidante/combustible usada, r_{OF} , y comparación con la estequiométrica.

- b) Energía liberada por unidad de masa de MMH, y por masa de propulsores, suponiendo que solo se genera N_2 , H_2O , CO , y H_2 .
- c) Masa molar y relación de capacidades térmicas de los gases producto.
- d) Temperatura de combustión adiabática.

9.42. Para enviar a una estación espacial el oxígeno necesario para la respiración de los astronautas, resulta más económico mandar agua y generar allí el oxígeno por electrólisis con energía solar en lugar de mandar depósitos de gas a presión. El hidrógeno así generado tiene poca utilidad y se suele tirar al espacio (es poca la masa que se tira). En la respiración, la mayoría del O_2 se convierte en CO_2 , que hay que eliminar también (aunque a diferencia del H_2 que ya aparece puro, el CO_2 hay que separarlo del aire respirado). Suponiendo que la respiración puede aproximarse por la reacción de oxidación completa de la glucosa, $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$, se pide:

- a) Determinar el poder calorífico de la glucosa, la energía disipada por persona y día suponiendo que el calor metabólico típico de un adulto sedentario es de 100 W, y la masa de oxígeno necesaria por persona y día.
- b) Determinar la masa de agua necesaria por persona y día, para generar por electrólisis el oxígeno necesario, y las masas de H_2 y de CO_2 a eliminar (por persona y día).
- c) Determinar la disminución de masa a eliminar si, en lugar de tirar el H_2 y el CO_2 , se usara la reacción de Sabatier, $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$, para recuperar agua (el CH_4 se tira).
- d) Determinar la disminución de masa a eliminar si, en lugar de la reacción de Sabatier, se usara la reacción de Bosch, $CO_2 + 2H_2 = C + 2H_2O$, indicando el significado del signo de las funciones termoquímicas estándar de esta reacción.

9.43. Un propulsante de doble base muy utilizado en cohetes a mediados del siglo XX es la mezcla coloidal de nitrocelulosa (NC) y nitroglicerina (NG) con 43 % en masa de esta última. Se pide:

- a) Determinar la entalpía estándar de formación de la NC sabiendo que en la combustión completa con oxígeno puro en bomba calorimétrica se liberan 2,71 MJ/mol.
- b) Cantidad de gases producidos y energía liberada por mol en la descomposición de la NC pura.
- c) Determinar la entalpía estándar de formación de la NG sabiendo que en la combustión completa con oxígeno puro en bomba calorimétrica se liberan 1,53 MJ/mol.
- d) Cantidad de gases producidos y energía liberada por mol en la descomposición de la NG pura.
- e) Cantidad de gases producidos y energía liberada por kg de mezcla propulsante.

Datos. La NC es un polímero sólido de nitratos de celulosa (tómese $C_6H_7N_3O_{11}$), de $\rho = 1660 \text{ kg/m}^3$.
La NG es el 1-2-3-trinitropropano ($C_3H_5N_3O_9$), líquido de $\rho = 1590 \text{ kg/m}^3$.

9.44. En una novela ("The Martian", A. Weir, 2011) se dice que para conseguir 500 L de agua (para regar plantas en una base marciana), se van a usar 250 L de hidracina (N_2H_4) y otros 250 L de CO_2 líquido. La hidracina se obtiene de un depósito de combustible, y se hace gotear sobre el catalizador para descomponerla en N_2 y H_2 . El dióxido de carbono se obtiene de la atmósfera marciana, y se dice que un 'oxigenador' da un litro de $O_2(\text{liq})$, por cada litro de $CO_2(\text{liq})$. Se pide:

- a) Calcular la masa, el volumen, y la cantidad de $O_2(\text{liq})$ obtenible de 1 L de $CO_2(\text{liq})$ por disociación completa. ¿Y si fuesen gases, cuántos litros de O_2 se obtendrían de un litro de CO_2 ?
- b) En la práctica, la descomposición del CO_2 se puede hacer con una primera etapa electrolítica o termolítica que da $CO_2 = CO + \frac{1}{2}O_2$, y una segunda etapa catalítica que daría $CO = C + \frac{1}{2}O_2$. Determinar las entalpías de reacción estándar de las tres reacciones de descomposición del CO_2 , y compararlas.
- c) Determinar la entalpía de reacción estándar de la descomposición de la hidracina, y calcular la temperatura adiabática que alcanzarían los gases.
- d) Determinar los volúmenes mínimos de N_2H_4 y de CO_2 líquido para obtener los 500 L de agua.

- 9.45. La combinación dimetil-hidracina asimétrica / tetróxido de dinitrógeno ($C_2H_8N_2/N_2O_4$, o UDMH/NTO), es muy usada en propulsión espacial. Se pide:
- Para comparar, calcular primero la entalpía estándar de la reacción de combustión completa de la UDMH con oxígeno puro, interpretando el signo obtenido.
 - Calcular la entalpía estándar para la reacción de combustión completa de la UDMH con el NTO, interpretando el signo obtenido.
 - Comparar ambos procesos de combustión, indicando las ventajas de usar NTO.
 - Calcular la relación másica estequiométrica oxidante/combustible y la temperatura de combustión adiabática.
- 9.46. Una combinación de propulsores muy usada en motores cohetes de los años 1950s fue la de keroseno (asimílese al dodeceno) y ácido nítrico. Se pide:
- Suponiendo que la mezcla fuese estequiométrica para la oxidación completa, determinar la relación de mezcla oxidante/fuel (r_{OF}) en base volumétrica y en base másica, y la densidad media de la carga de propulsores.
 - Masa molar y relación de capacidades térmicas de los gases de escape.
 - Poder calorífico y temperatura de combustión adiabática.
 - En realidad se va a quemar con una relación másica de $r_{OF}=4,5$, y en los gases de escape hay que tener en cuenta no solo CO_2 , H_2O y N_2 , sino también CO , y H_2 . Plantear las ecuaciones para poder resolver de nuevo con estas condiciones.
- 9.47. Un motor cohete de propulsante líquido usa keroseno (supóngase dodeceno) y N_2O_4 . Suponiendo reacción estequiométrica completa, se pide:
- Masa molar y relación de capacidades térmicas de los gases producto.
 - Energía liberada por unidad de masa de keroseno, y comparación con el PCI de la combustión de keroseno en aire.
 - Temperatura de combustión adiabática.
 - Velocidad de salida de los gases para una presión de cámara de 7 MPa y salida adaptada a 100 kPa. ¿Y el límite en el vacío?
- 9.48. Se quiere estudiar una posible fuente de potencia auxiliar (APU), capaz de dar 20 kW durante 10 h de vuelo en un avión, la cual consiste en un depósito con aluminio en polvo para generar hidrógeno, y una pila de combustible para producir con él electricidad. El polvo de aluminio se hace reaccionar con agua (que puede ser de desecho), y se produce el hidrógeno (e hidróxido de aluminio) que se introduce en la pila de combustible para generar electricidad con aire de cabina ($H_2+\frac{1}{2}O_2=H_2O$), con un rendimiento energético del 50 % sobre el PCS del H_2 . Se pide:
- Determinar el poder calorífico y el trabajo máximo obtenible de la reacción completa del polvo con el agua.
 - Gasto másico de hidrógeno que es necesario producir.
 - Masa de polvo de aluminio que es necesario cargar.
 - Potencia calorífica que se genera en la reacción del polvo con agua, y en la del H_2 con el O_2 .
- 9.49. Para la propulsión de un vehículo híbrido, se va a considerar el reformado de etanol con vapor de agua que a 500 °C, 100 kPa, y usando un catalizador especial, da lugar a la reacción $C_2H_5OH+2,2\cdot H_2O=4,66\cdot H_2+1,47\cdot CO_2+0,26\cdot CO+0,27\cdot CH_4$. Se pide:
- Calcular la entalpía y la función de Gibbs de esa reacción en condiciones estándar, interpretando el signo obtenido.
 - Calcular la entalpía de esa reacción en las condiciones de operación especificadas.
 - Calcular la entalpía de la reacción completa (sin formación de CO ni de CH_4), en condiciones estándar y en las de operación.
 - Si no se dispusiera de los datos termoquímicos del etanol en estado gaseoso ideal, ¿cómo se podrían obtener estos a partir de los del líquido (dar ecuaciones explícitas)?

- 9.50. Considérese la fórmula empírica ponderal del carbón de madera como C_7H_4O . Se pide:
- Fracción másica de carbono en ese carbón, y poder calorífico inferior (combustión del carbón de madera con aire), comparándolo con el del carbono.
 - Estequiometría y poder calorífico inferior en su reacción con nitrato de potasio (salitre) en proporción másica del 70 % de salitre y 30 % de carbón en polvo, sabiendo que solo se genera C , CO , H_2O , N_2 y K_2CO_3 .
 - Para aproximar mejor la pólvora tradicional, considérese la mezcla de salitre, carbón y azufre de acuerdo a la estequiometría $4KNO_3 + C_7H_4O + S \rightarrow 2K_2CO_3 + CO_2 + 4CO + H_2S + H_2O + 2N_2$. Determinar las fracciones másicas usadas, el poder calorífico inferior, y la cantidad de gases generados
 - En un cohete de feria se usan 10 g de esa pólvora para propulsar 250 g de carga. Determinar la velocidad de salida y la altura máxima alcanzable suponiendo que el rendimiento energético global es del 10 %.
- Datos termoquímicos adicionales. $KNO_3(s)$: $M=0,101$ kg/mol, $h_f^\oplus=-494$ kJ/mol, $g_f^\oplus=-394$ kJ/mol, y $s^\oplus=133$ J/(mol·K); $K_2CO_3(s)$: $h_f^\oplus=-1150$ kJ/mol, $g_f^\oplus=-1065$ kJ/mol, y $s^\oplus=156$ J/(mol·K); $H_2S(g)$: $M=0,034$ kg/mol, $h_f^\oplus=-21$ kJ/mol, $g_f^\oplus=-33$ kJ/mol, y $s^\oplus=206$ J/(mol·K).
- 9.51. En muchas publicaciones (e.g. [2017-Yang](#)) se dice que la densidad energética del aluminio ($M=0,027$ kg/mol) es de 29 MJ/kg, y en otras (e.g. [2019-Godart](#)) se dice que es de 84 MJ/L (casi el doble del diésel). Se pide:
- Poder calorífico estándar en la combustión del aluminio, en base molar y en base másica.
 - Poder calorífico estándar en la reacción del aluminio con agua para dar hidróxido.
 - Cantidad de hidrógeno producido en la reacción anterior, en bases molar y másica, y poder calorífico en su combustión con oxígeno.
 - Poder calorífico global de la reacción de hidrólisis junto a la de formación de agua. ¿Qué explicación puede darse al valor de 29 MJ/kg?
- 9.52. El óxido de dinitrógeno (óxido nitroso, N_2O) se usa como propulsante en cohetes de líquidos y en híbridos, bien como oxidante con un combustible, bien como monopropulsante. Para un depósito de 1 m^3 , se pide:
- Presión de almacenamiento en fase líquida a 0 °C , 20 °C y 40 °C . Diagrama esquemático de la presión interior en función de la masa de N_2O introducida (desde el estado inicial vacío), a $T=20\text{ °C}$.
 - Entalpía y función de Gibbs de la reacción de descomposición del N_2O en sus elementos, en condiciones estándar, interpretando los signos obtenidos. ¿Cómo se calcularía la función de Gibbs de formación estándar del N_2O si faltara ese dato en las tablas de datos termoquímicos?
 - Temperatura adiabática de la descomposición completa del líquido saturado a 6 MPa.
 - Composición de equilibrio a esa temperatura y presión, suponiendo que también aparece NO .
- 9.53. Se quiere estudiar la recuperación de calor de los gases de escape (EG) de una turbina, según se esquematiza en la figura. La turbina original toma aire ambiente (A) a 100 kPa y 15 °C , lo comprime a 1 MPa, quema 1,1 kg/s de combustible (F_1) en la cámara (CC), y los gases mueven la turbina (T) escapando al ambiente. La recuperación de calor de los gases de escape (EG) se haría reformando otro flujo de combustible (F_2) con vapor procedente de agua de aporte W ; el vapor se mezcla con el combustible secundario (F_2) calentado, y sufren el proceso de reformado en caliente (R) donde se genera un gas de síntesis (SG), el cual se añade en la cámara de combustión. Para este estudio se va a considerar que ambos combustibles (F_1 y F_2) son metanol puro. Se pide:
- Calcular el aire estequiométrico, el poder calorífico superior, y la temperatura de combustión adiabática del metanol en condiciones estándar.
 - Sabiendo que la turbina original usa el doble del aire teórico, calcular las temperaturas que se alcanzarían, y la potencia neta producida, suponiendo rendimientos isoentrópicos del 85%.

- c) Suponiendo que el reformado se hace con mezcla equimolar de metanol y vapor, $\text{CH}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$, determinar la entalpía estándar de la reacción, y la entropía y la función de Gibbs, interpretando los signos obtenidos.
- d) Si el reformado tiene lugar a $500\text{ }^\circ\text{C}$, calcular el poder calorífico de los gases de entrada y de salida, en su combustión con aire.

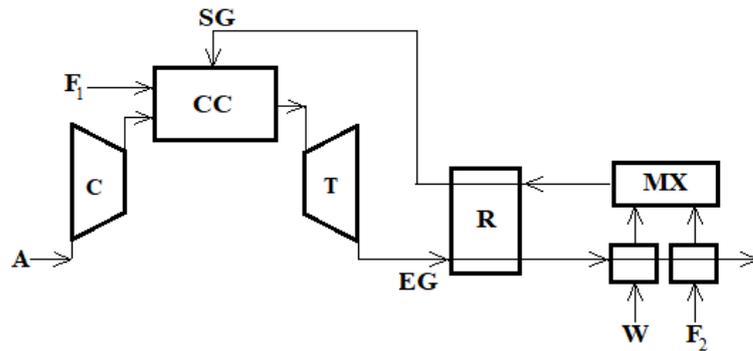


Fig. P-9.53. Recuperador termoquímico de calor.

- 9.54. Considérese la combustión estequiométrica de hidrógeno con oxígeno puro a presión constante, entrando los gases a 1 MPa y $0\text{ }^\circ\text{C}$. Se pide:
- Calor a evacuar para que la salida sea a 2500 K , suponiendo que no hay disociación.
 - Composición de equilibrio a 2500 K si se disocia algo de vapor en sus componentes.
 - Composición de equilibrio a 2500 K si la disociación también genera OH .
 - Temperatura adiabática suponiendo que no hubiera disociación.
 - Temperatura adiabática y composición de equilibrio con disociación.
 - Exceso de hidrógeno que haría que la temperatura de combustión adiabática sin disociación fuese 2500 K .