

## Repaso de conceptos previos

Resuelva los siguientes problemas.

1.- Quince toneladas de acero (considere que tiene las propiedades de Fe puro), se funden en un horno de arco eléctrico. El proceso se lleva a cabo desde temperatura ambiente hasta 50°C por sobre su temperatura de fusión a lo largo de 2 horas. ¿Cuánta potencia en kW debe tener el horno para poder realizar este proceso? Considere que no hay pérdidas de calor y que la conversión de energía eléctrica a térmica es del 100% en el mismo.

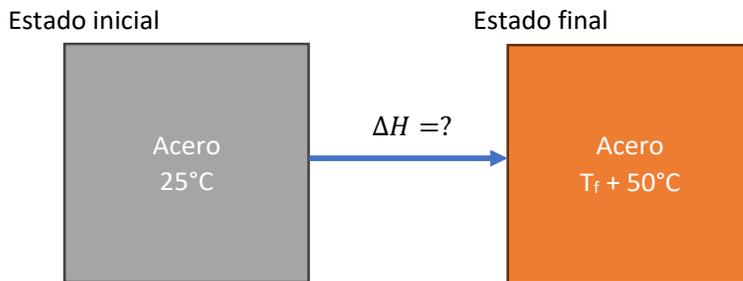


Figura 1.- Esquema del estado inicial y final del acero tras el proceso.

**Solución:**

Tenemos que considerar, tanto calores sensibles, como calores latentes de transformación y cambio de fase. En este caso, hay tres transformaciones y la fusión.

Para realizar el cálculo, hay que considerar:

$$\begin{aligned}
 \Delta H = n_{Fe} \left( \Delta H_{sensible, 25^{\circ}C - T_{Tr, T_{Curie}} + \lambda_{Tr, T_{Curie}} + \Delta H_{sensible, T_{Tr, T_{Curie}} - T_{Tr, \alpha-\gamma}} + \lambda_{Tr, \alpha-\gamma} \right. \\
 \left. + \Delta H_{sensible, T_{Tr, \alpha-\gamma} - T_{Tr, \gamma-\delta}} + \lambda_{Tr, \gamma-\delta} + \Delta H_{sensible, T_{Tr, \gamma-\delta} - T_f} + \lambda_f \right. \\
 \left. + H_{sensible, T_f - T_f + 50^{\circ}C} \right)
 \end{aligned}$$

Para realizar estos cálculos hay que considerar los Cp correspondientes y las entalpías de transformación y de cambio de fase.

Datos:

$$\begin{aligned}
 \lambda_{Tr, T_{Curie}} = 1220 \frac{cal}{mol} \quad ; \quad T_{Tr, T_{Curie}} = 760^{\circ}C \\
 \lambda_{Tr, \alpha-\gamma} = 160 \frac{cal}{mol} \quad ; \quad T_{Tr, \alpha-\gamma} = 914^{\circ}C
 \end{aligned}$$

$$\lambda_{Tr,\gamma-\delta} = 200 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad ; \quad T_{Tr,\gamma-\delta} = 1391 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\lambda_f = 3290 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \quad ; \quad T_f = 1536 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$Cp_{Fe,\alpha} = 8.873 + 0.001474 T - 56.92 T^{-\frac{1}{2}} \frac{\text{cal}}{\text{molK}}$$

$$Cp_{Fe,\gamma} = 5.85 + 0.00202 T \frac{\text{cal}}{\text{molK}}$$

$$Cp_{Fe,\delta} = 8.873 + 0.001474 T - 56.92 T^{-\frac{1}{2}} \frac{\text{cal}}{\text{molK}}$$

$$Cp_{Fe,liq} = 10.0 \frac{\text{cal}}{\text{molK}}$$

Cálculos:

$$\Delta H = n_{Fe} \left( \int_{298.15}^{1033.15} Cp_{Fe,\alpha} dT + \lambda_{Tr,T_{Curie}} + \int_{1033.15}^{1187.15} Cp_{Fe,\alpha} dT + \lambda_{Tr,\alpha-\gamma} + \int_{1187.15}^{1664.15} Cp_{Fe,\gamma} dT \right. \\ \left. + \lambda_{Tr,\gamma-\delta} + \int_{1664.15}^{1809.15} Cp_{Fe,\delta} dT + \lambda_f + \int_{1809.15}^{1859.15} Cp_{Fe,liq} dT \right)$$

$$\Delta H = n_{Fe} \left( \int_{298.15}^{1033.15} \left( 8.873 + 0.001474 T - 56.92 T^{-\frac{1}{2}} \right) dT + 1220 \right. \\ \left. + \int_{1033.15}^{1187.15} \left( 8.873 + 0.001474 T - 56.92 T^{-\frac{1}{2}} \right) dT + 160 \right. \\ \left. + \int_{1187.15}^{1664.15} (5.85 + 0.00202 T) dT + 200 \right. \\ \left. + \int_{1664.15}^{1809.15} \left( 8.873 + 0.001474 T - 56.92 T^{-\frac{1}{2}} \right) dT + 3290 + \int_{1809.15}^{1859.15} (10.0) dT \right)$$

$$\Delta H = n_{Fe} \left( \left( 8.873 T + \frac{0.001474}{2} T^2 - 2(56.92) T^{\frac{1}{2}} \right) \frac{1033.15}{298.15} + 1220 \right. \\ \left. + \left( 8.873 T + \frac{0.001474}{2} T^2 - 2(56.92) T^{\frac{1}{2}} \right) \frac{1187.15}{1033.15} + 160 \right. \\ \left. + \left( 5.85 T + \frac{0.00202}{2} T^2 \right) \frac{1664.15}{1187.15} + 200 \right. \\ \left. + \left( 8.873 T + \frac{0.001474}{2} T^2 - 2(56.92) T^{\frac{1}{2}} \right) \frac{1809.15}{1664.15} + 3290 + (10 T) \frac{1859.15}{1809.15} \right)$$

$$\Delta H = n_{Fe} \left( \left( 8.873 (1033.15 - 298.15) + \frac{0.001474}{2} (1033.15^2 - 298.15^2) - 2(56.92) \left( 1033.15^{\frac{1}{2}} - 298.15^{\frac{1}{2}} \right) \right) + 1220 + \left( 8.873 (1187.15 - 1033.15) + \frac{0.001474}{2} (1187.15^2 - 1033.15^2) - 2(56.92) \left( 1187.15^{\frac{1}{2}} - 1033.15^{\frac{1}{2}} \right) \right) + 160 + \left( 5.85 (1664.15 - 1187.15) + \frac{0.00202}{2} (1664.15^2 - 1187.15^2) \right) + 200 + \left( 8.873 (1809.15 - 1664.15) + \frac{0.001474}{2} (1809.15^2 - 1664.15^2) - 2(56.92) \left( 1809.15^{\frac{1}{2}} - 1664.15^{\frac{1}{2}} \right) \right) + 3290 + (10 (1859.15 - 1809.15)) \right)$$

$$\Delta H = n_{Fe} ((6521.66 + 721.16 - 1693.44) + 1220 + (1366.44 + 252.00 - 263.24) + 160 + (2790.45 + 1373.67) + 200 + (1286.58 + 371.17 - 198.09) + 3290 + (500.00))$$

$$\Delta H = n_{Fe} ((5549.37) + 1220 + (1355.20) + 160 + (4164.12) + 200 + (1459.23) + 3290 + (500.00))$$

$$\Delta H = n_{Fe} \left( 17898.36 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right)$$

Un esquema del cambio de entalpía del material se observa en la siguiente Figura:

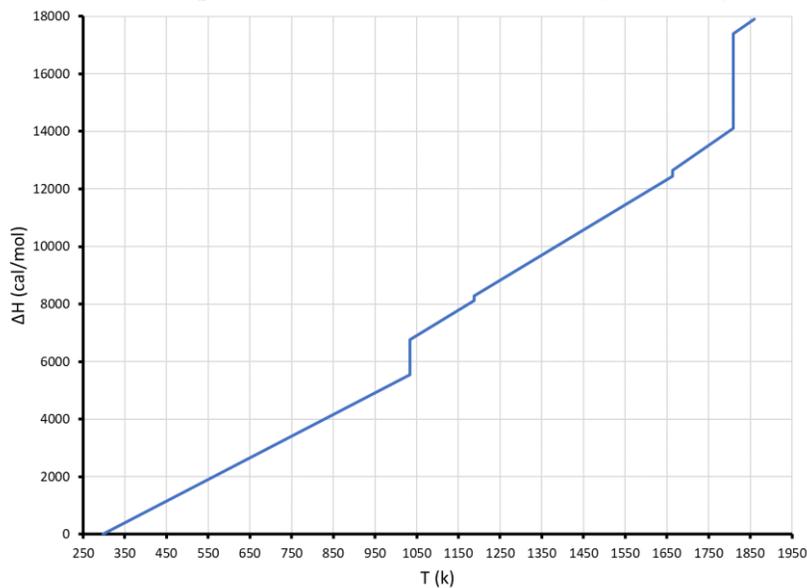


Figura 2.- Esquema del cambio de entalpía con la temperatura para el Fe desde temperatura ambiente hasta 50°C sobre la temperatura de fusión.

Únicamente nos restaría considerar la cantidad de sustancia para obtener el cambio en entalpia del hierro.

Para ello, sabemos que los 17898.36 producto de la integral tienen unidades de cal/mol, que serían equivalentes a:

$$\frac{\text{cal}}{\text{mol}} = \frac{\text{kcal}}{\text{kg mol}}$$

Entonces usaremos el segundo con la finalidad de tener números más manejables.

$$\Delta H = 15000 \text{ kg} \left( \frac{1 \text{ kg mol}}{55.84 \text{ kg}} \right) \left( 17898.36 \frac{\text{kcal}}{\text{kg mol}} \right) \left( \frac{1 \text{ kJ}}{4.184 \text{ kcal}} \right)$$

$$\Delta H = 1149125.37 \text{ kJ}$$

Finalmente, para calcular la potencia que requiere el horno consideramos el tiempo:

$$P = \frac{1149125.37 \text{ kJ}}{2 \text{ h}} \left( \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right)$$

$$P = 159.60 \text{ kW}$$

2.- Magnetita sólida es transportada neumáticamente hacia un reactor de lecho fluidizado, para ello se mete aire y partículas de magnetita en un ducto, en el cual un kg de aire arrastra 6 kg de partículas de magnetita. El aire entra al ducto a una temperatura de 500 °C y la magnetita a 25 °C. El gas y el sólido alcanzan el equilibrio térmico a los pocos segundos de contacto. ¿Cuál es la temperatura de equilibrio que alcanzan? Considere que el proceso es adiabático.

Se trata de un problema que se puede resolver considerando únicamente calor sensible, para el aire mediante la expresión:

$$\Delta H_{\text{Aire}} = n_{\text{Aire}} \int_{773.15}^{T_{\text{equilibrio}}} C_{p_{\text{Aire}}} dT$$

Por otro lado, para la magnetita la expresión es:

$$\Delta H_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = n_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \int_{298.15}^{T_{\text{equilibrio}}} C_{p_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} dT$$

Datos termodinámicos:

$$C_{p_{\text{Fe}_3\text{O}_4}} = 21.88 + 0.0482 T \frac{\text{cal}}{\text{molK}}$$

$$C_{p_{\text{Aire}}} = X_{\text{O}_2, \text{Aire}} C_{p_{\text{O}_2}} + X_{\text{N}_2, \text{Aire}} C_{p_{\text{N}_2}}$$

$$C_{p_{\text{Aire}}} = (0.21)(7.16 + 0.001 T - 40000 T^{-2}) + (0.79)(6.66 + 0.00102 T)$$

$$C_{p_{\text{Aire}}} = 6.76 + 0.001015 T - 8400 T^{-2} \frac{\text{cal}}{\text{molK}}$$

### Solución:

Calculamos los calores sensibles:

$$\Delta H_{\text{Aire}} = n_{\text{Aire}} \int_{773.15}^{T_{\text{equilibrio}}} C_{p_{\text{Aire}}} dT$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{Aire} &= n_{Aire} \int_{773.15}^{T_{equilibrio}} (6.76 + 0.001015 T - 8400 T^{-2}) dT \\ \Delta H_{Aire} &= n_{Aire} \left( 6.76 T + \frac{0.001015}{2} T^2 + 8400 \frac{1}{T} \right) \frac{T_{equilibrio}}{773.15} \\ \Delta H_{Aire} &= n_{Aire} \left( 6.76 T_{equilibrio} + \frac{0.001015}{2} T_{equilibrio}^2 + 8400 \frac{1}{T_{equilibrio}} - 6.76(773.15) \right. \\ &\quad \left. - \frac{0.001015}{2} (773.15^2) - 8400 \left( \frac{1}{773.15} \right) \right) \\ \Delta H_{Aire} &= n_{Aire} \left( 8400 \frac{1}{T_{equilibrio}} - 5540.72 + 6.76 T_{equilibrio} + \frac{0.001015}{2} T_{equilibrio}^2 \right) \end{aligned}$$

Para conocer la cantidad de sustancia de aire, necesitamos o bien conocer su masa molar o bien convertir la masa a cantidad de sustancia, en cuyo caso hay que conocer la fracción másica de sus componentes. Para usar el segundo caso, consideremos 100 moles de aire:

$$\begin{aligned} m_{O_2, Aire} &= 100 \text{ mol Aire} \left( \frac{21 \text{ mol } O_2}{100 \text{ mol Aire}} \right) \left( \frac{32 \text{ g } O_2}{1 \text{ mol } O_2} \right) = 672 \text{ g } O_2 \\ m_{N_2, Aire} &= 100 \text{ mol Aire} \left( \frac{79 \text{ mol } N_2}{100 \text{ mol Aire}} \right) \left( \frac{28 \text{ g } N_2}{1 \text{ mol } N_2} \right) = 2212 \text{ g } N_2 \\ m_{Aire} &= 2884 \text{ g Aire} \\ W_{O_2, Aire} &= 0.2333 \\ W_{N_2, Aire} &= 0.7667 \end{aligned}$$

Con lo que podemos obtener la cantidad de moles de aire:

$$\begin{aligned} n_{Aire} &= 233.3 \text{ g } O_2 \left( \frac{1 \text{ mol } O_2}{32 \text{ g } O_2} \right) + 766.7 \text{ g } N_2 \left( \frac{1 \text{ mol } N_2}{28 \text{ g } N_2} \right) \\ n_{Aire} &= 34.67 \text{ mol Aire} \end{aligned}$$

Para finalmente obtener una expresión para el calor sensible del aire:

$$\begin{aligned} \Delta H_{Aire} &= (34.67 \text{ mol Aire}) \left( 8400 \frac{1}{T_{equilibrio}} - 5540.72 + 6.76 T_{equilibrio} \right. \\ &\quad \left. + \frac{0.001015}{2} T_{equilibrio}^2 \right) \\ \Delta H_{Aire} &= 291228 \frac{1}{T_{equilibrio}} - 192096.76 + 234.37 T_{equilibrio} + 0.070 T_{equilibrio}^2 \end{aligned}$$

Ahora bien, para la magnetita:

$$\begin{aligned} \Delta H_{Fe_3O_4} &= n_{Fe_3O_4} \int_{298.15}^{T_{equilibrio}} c_{p_{Fe_3O_4}} dT \\ \Delta H_{Fe_3O_4} &= n_{Fe_3O_4} \int_{298.15}^{T_{equilibrio}} (21.88 + 0.0482 T) dT \\ \Delta H_{Fe_3O_4} &= n_{Fe_3O_4} \left( 21.88 T + \frac{0.0482}{2} T^2 \right) \frac{T_{equilibrio}}{298.15} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{Fe_3O_4} &= n_{Fe_3O_4} \left( 21.88 T_{equilibrio} + \frac{0.0482}{2} T_{equilibrio}^2 - 21.88 (298.15) \right. \\ &\quad \left. - \frac{0.0482}{2} (298.15^2) \right) \\ \Delta H_{Fe_3O_4} &= n_{Fe_3O_4} \left( -8665.85 + 21.88 T_{equilibrio} + \frac{0.0482}{2} T_{equilibrio}^2 \right) \\ \Delta H_{Fe_3O_4} &= (6000 \text{ g } Fe_3O_4) \left( \frac{1 \text{ mol } Fe_3O_4}{231.533 \text{ g } Fe_3O_4} \right) \left( -8665.85 + 21.88 T_{equilibrio} \right. \\ &\quad \left. + \frac{0.0482}{2} T_{equilibrio}^2 \right) \\ \Delta H_{Fe_3O_4} &= (25.914 \text{ mol } Fe_3O_4) \left( -8665.85 + 21.88 T_{equilibrio} + \frac{0.0482}{2} T_{equilibrio}^2 \right) \\ \Delta H_{Fe_3O_4} &= -224566.84 + 566.99 T_{equilibrio} + 0.624 T_{equilibrio}^2 \end{aligned}$$

Finalmente, para obtener la temperatura de equilibrio, hay que considerar que el calor perdido por el aire es igual al calor que gana la magnetita, es decir:

$$\begin{aligned} \Delta H_{Fe_3O_4} &= -\Delta H_{Aire} \\ \Delta H_{Aire} + \Delta H_{Fe_3O_4} &= 0 \\ 291228 \frac{1}{T_{equilibrio}} - 192096.76 + 234.37 T_{equilibrio} + 0.070 T_{equilibrio}^2 - 224566.84 \\ &\quad + 566.99 T_{equilibrio} + 0.624 T_{equilibrio}^2 = 0 \\ 291228 \frac{1}{T_{equilibrio}} - 416663.6 + 801.36 T_{equilibrio} + 0.694 T_{equilibrio}^2 &= 0 \end{aligned}$$

La cual podemos resolver multiplicando ambos lados de la ecuación por  $T_{equilibrio}$ , quedando una ecuación cubica:

$$291228 - 416663.6 T_{equilibrio} + 801.36 T_{equilibrio}^2 + 0.694 T_{equilibrio}^3 = 0$$

Lo cual nos arroja tres raíces para  $T_{equilibrio}$ :

$$\begin{aligned} T_{equilibrio,1} &= -1543.78 \text{ K} \\ T_{equilibrio,2} &= 388.38 \text{ K} \\ T_{equilibrio,3} &= 0.70 \text{ K} \end{aligned}$$

Dada la física del sistema la correcta es la segunda 388.38 K o bien 115.23 °C.

Para verificar sustituimos la temperatura de equilibrio en las expresiones para la entalpia del aire y de la magnetita:

$$\begin{aligned} \Delta H_{Aire} &= 291228 \frac{1}{(388.38)} - 192096.76 + 234.37 (388.38) + 0.070 (388.38)^2 \text{ cal} \\ \Delta H_{Aire} &= -89763.55 \text{ cal} \\ \Delta H_{Fe_3O_4} &= -224566.84 + 566.99 (388.38) + 0.624 (388.38)^2 \text{ cal} \\ \Delta H_{Fe_3O_4} &= 89764.28 \text{ cal} \end{aligned}$$

3.- Una mezcla de arena de moldeo en verde recién acondicionada tiene 12 %  $ZrSiO_4$ , 3 %  $Fe_3O_4$  y el resto es  $SiO_2$ . Se desea conocer la capacidad calorífica de la mezcla de moldeo para calcular la temperatura que alcanza el molde tras cada colada. Después de cada colada, por cada 100 kg de arena se pierden 2 kg de la misma en forma de finos, pero se adiciona 1 kg de  $Fe_3O_4$  a la mezcla debido a la oxidación del metal fundido que entra en contacto con la arena (considérela un término fuente). Obtenga una expresión para el  $C_p$  en función de la temperatura para la arena recién acondicionada (en términos de la masa de arena de moldeo, es decir, por kg) y una gráfica de control del  $C_p$ , tanto para la arena recién acondicionada como para las primeras cinco coladas a las que se someterá. Esto para el rango de 25 °C hasta 500 °C.

**Solución:**

En este caso lo primero es realizar un balance de materia para conocer como cambia la composición química de la arena tras cada colada a la que ve sometida, tal como se muestra en la Figura 3.

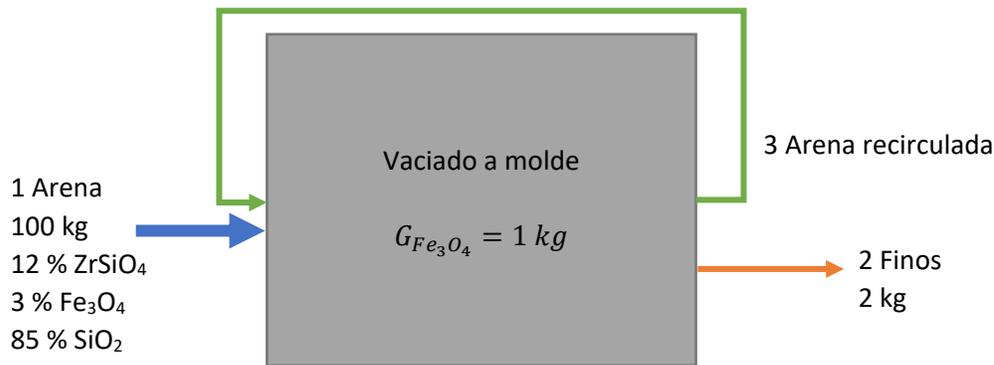


Figura 3.- Esquema del proceso de vaciado en los moldes.

Viendo el proceso, de manera general podemos plantear la siguiente ecuación:

$$m_3 = m_1 - m_2 + G_{Fe_3O_4}$$

$$m_3 = m_1 - 1 \text{ kg}$$

Por otra parte, el cambio en composición química se puede calcular mediante las siguientes expresiones:

$$W_{ZrSiO_4,2} = W_{ZrSiO_4,3} = \frac{W_{ZrSiO_4,1}m_1}{m_1 + G_{Fe_3O_4}} = \frac{W_{ZrSiO_4,1}m_1}{m_1 + 1 \text{ kg}}$$

$$W_{Fe_3O_4,2} = W_{Fe_3O_4,3} = \frac{W_{Fe_3O_4,1}m_1 + G_{Fe_3O_4}}{m_1 + G_{Fe_3O_4}} = \frac{W_{Fe_3O_4,1}m_1 + 1 \text{ kg}}{m_1 + 1 \text{ kg}}$$

$$W_{SiO_2,2} = W_{SiO_2,3} = \frac{W_{SiO_2,1}m_1}{m_1 + G_{Fe_3O_4}} = \frac{W_{SiO_2,1}m_1}{m_1 + 1 \text{ kg}}$$

Los resultados del balance de masa tras cada colada se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1.- Composición química y masa de la arena de moldeo tras cada colada:

Colada	Reacondicionada	1	2	3	4	5
$W_{ZrSiO_4}$	0.1200	0.1188	0.1176	0.1164	0.1152	0.1141
$W_{Fe_3O_4}$	0.0300	0.0396	0.0492	0.0588	0.0684	0.0780
$W_{SiO_2}$	0.8500	0.8416	0.8332	0.8248	0.8163	0.8079
$m_{Arenas}(kg)$	100	99	98	97	96	95

Las capacidades caloríficas de estos compuestos son:

$$Cp_{ZrSiO_4} = 31.48 + 0.00392 T - 808000 T^{-2} \frac{cal}{mol K}$$

$$Cp_{Fe_3O_4} = 21.88 + 0.0482 T \frac{cal}{mol K}$$

$$Cp_{SiO_2} = 10.49 + 0.00024 T - 144000 T^{-2} \frac{cal}{mol K}$$

Los cuales podemos cambiar a unidades que nos sean más afines al problema que estamos resolviendo:

$$Cp_{ZrSiO_4} = \frac{1 \text{ kg mol } ZrSiO_4}{183.3071 \text{ kg } ZrSiO_4} \left( 31.48 + 0.00392 T - 808000 T^{-2} \frac{kcal}{kg \text{ mol } K} \right)$$

$$Cp_{Fe_3O_4} = \frac{1 \text{ kg mol } Fe_3O_4}{231.5326 \text{ kg } Fe_3O_4} \left( 21.88 + 0.0482 T \frac{kcal}{kg \text{ mol } K} \right)$$

$$Cp_{SiO_2} = \frac{1 \text{ kg mol } SiO_2}{60.0843 \text{ kg } SiO_2} \left( 10.49 + 0.00024 T - 144000 T^{-2} \frac{kcal}{kg \text{ mol } K} \right)$$

Quedando:

$$Cp_{ZrSiO_4} = 0.1717 + 0.00002139 T - 4407.9 T^{-2} \frac{kcal}{kg K}$$

$$Cp_{Fe_3O_4} = 0.0945 + 0.000208 T \frac{kcal}{kg K}$$

$$Cp_{SiO_2} = 0.1746 + 0.00000399 T - 2396.6327 T^{-2} \frac{kcal}{kg K}$$

Finalmente, para obtener una expresión del Cp de la mezcla de arena en función de la temperatura podemos emplear la siguiente expresión:

$$Cp_{Mezcla} = \sum_{i=1}^n W_i Cp_i$$

O bien:

$$Cp_{Mezcla} = \sum_{i=1}^n X_i Cp_i$$

Dependiendo de las unidades que tengamos del Cp.

Nota, en otros casos puede ser más conveniente emplear un Cp total de la mezcla, el cual se define por las siguientes expresiones:

$$Cp_{Total} = \sum_{i=1}^n m_i Cp_i$$

O bien:

$$Cp_{Total} = \sum_{i=1}^n n_i Cp_i$$

En este caso:

$$Cp_{Arena} = W_{ZrSiO_4} Cp_{ZrSiO_4} + W_{Fe_3O_4} Cp_{Fe_3O_4} + W_{SiO_2} Cp_{SiO_2}$$

Para la mezcla recién acondicionada:

$$\begin{aligned} Cp_{Arena} &= (0.1200) \left( 0.1717 + 0.00002139 T - 4407.9 T^{-2} \frac{kcal}{kg K} \right) \\ &+ (0.0300) \left( 0.0945 + 0.000208 T \frac{kcal}{kg K} \right) \\ &+ (0.8500) \left( 0.1746 + 0.00000399 T - 2396.6327 T^{-2} \frac{kcal}{kg K} \right) \\ Cp_{Arena} &= 0.1718 + 0.0000122 T - 2566.085 T^{-2} \frac{kcal}{kg K} \end{aligned}$$

Ahora bien, para obtener la gráfica del Cp en función de la temperatura para las distintas coladas, hay que evaluar la expresión obtenida en el rango deseado. Los resultados numéricos de dicha evaluación, se presentan en la Tabla 2 y la gráfica del Cp en función de la temperatura tras cada colada se presenta en la Figura 4.

Tabla 2.- Cp evaluado en distintas temperaturas para la composición química de la arena tras cada colada.

Cp/Colada	Reacondicionada	1	2	3	4	5
25 °C	0.1466	0.1467	0.1468	0.1469	0.1470	0.1471
100 °C	0.1580	0.1581	0.1583	0.1584	0.1585	0.1587
200 °C	0.1662	0.1664	0.1667	0.1670	0.1672	0.1675
300 °C	0.1710	0.1715	0.1719	0.1723	0.1727	0.1731
400 °C	0.1744	0.1750	0.1756	0.1762	0.1768	0.1774
500 °C	0.1770	0.1778	0.1785	0.1793	0.1801	0.1809

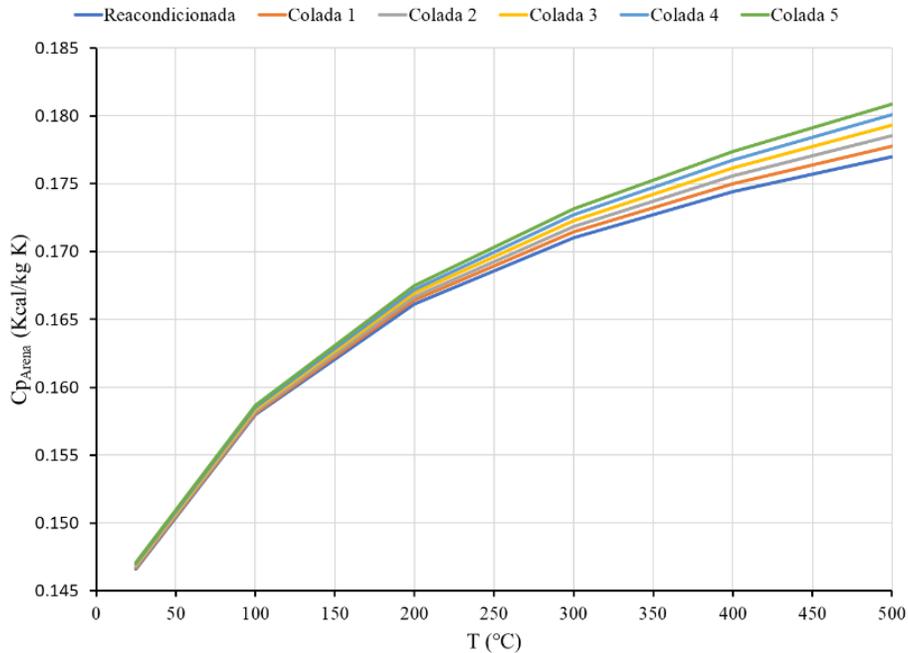
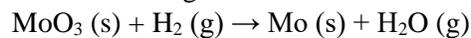


Figura 4.- Evolución del Cp con la temperatura para la mezcla de arena tras cada colada.

4.- Se reduce  $\text{MoO}_3$  con  $\text{H}_2$  de acuerdo a la siguiente reacción:



Para ello, se introduce  $\text{MoO}_3$  en un reactor con cinco veces la cantidad estequiométrica de  $\text{H}_2$  requerida para la reacción. Se desea conocer el efecto de la temperatura sobre el calor requerido por el proceso. Realice una gráfica con al menos 5 puntos, del calor de reacción en función de la temperatura considerando temperaturas de entre  $100\text{ }^\circ\text{C}$  y  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . La capacidad calorífica del Mo es de  $0.251\text{ J/g K}$ .

**Solución:**

Comencemos recordando que la entalpía es una propiedad de estado, por lo que calcular el calor de reacción puede realizarse mediante el calculo de calores sensibles y calores de reacción (ver Figura 5):

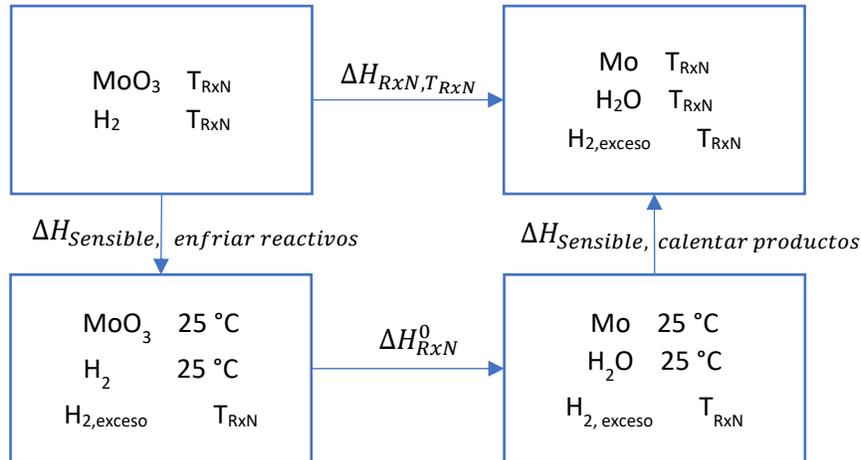


Figura 5.- Planteamiento para el calor de reacción a través de la Ley de Hess.

Primeramente, los datos requeridos para realizar los cálculos son los siguientes:

$$\Delta H_{f,MoO_3}^0 = -178.1 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta H_{f,H_2}^0 = 0 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta H_{f,Mo}^0 = 0 \frac{kcal}{mol}$$

$$\Delta H_{f,H_2O}^0 = -57.795 \frac{kcal}{mol}$$

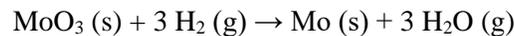
$$Cp_{MoO_3} = 20.07 + 0.00590 T - 368000 T^{-2} \frac{cal}{molK}$$

$$Cp_{H_2} = 6.52 + 0.00078 T + 12000 T^{-2} \frac{cal}{molK}$$

$$Cp_{Mo} = 0.251 \frac{J}{gK} \left( \frac{1 cal}{4.184 J} \right) \left( \frac{95.94 g}{1 mol} \right) = 5.75 \frac{cal}{molK}$$

$$Cp_{H_2O} = 7.17 + 0.00256 T + 8000 T^{-2} \frac{cal}{molK}$$

Como no sabemos la cantidad de MoO<sub>3</sub> a reducir, consideremos una base de cálculo de 1 mol del mismo. Por otra parte, la reacción balanceada es:



Para calcular el calor de reacción, consideremos el planteamiento de la ley de Hess realizado anteriormente:

$$\Delta H_{sensible,ER} = n_{MoO_3} \int_{T_{RxN}}^{298.15} Cp_{MoO_3} dT + n_{H_2} \int_{T_{RxN}}^{298.15} Cp_{H_2} dT$$

$$\Delta H_{RxN}^0 = n_{Mo} \Delta H_{f,Mo}^0 + n_{H_2O} \Delta H_{f,H_2O}^0 - n_{MoO_3} \Delta H_{f,MoO_3}^0 - n_{H_2} \Delta H_{f,H_2}^0$$

$$\Delta H_{sensible,CP} = n_{Mo} \int_{298.15}^{T_{RxN}} Cp_{Mo} dT + n_{H_2O} \int_{298.15}^{T_{RxN}} Cp_{H_2O} dT$$

Comencemos por el calor de enfriar los reactivos:

$$\begin{aligned}\Delta H_{sensible,ER} &= n_{MoO_3} \int_{T_{RxN}}^{298.15} C_{p_{MoO_3}} dT + n_{H_2} \int_{T_{RxN}}^{298.15} C_{p_{H_2}} dT \\ \Delta H_{sensible,ER} &= (1 \text{ mol}) \int_{T_{RxN}}^{298.15} \left( 20.07 + 0.00590 T - 368000 T^{-2} \frac{\text{cal}}{\text{molK}} \right) dT \\ &\quad + (3 \text{ mol}) \int_{T_{RxN}}^{298.15} \left( 6.52 + 0.00078 T + 12000 T^{-2} \frac{\text{cal}}{\text{molK}} \right) dT \\ \Delta H_{sensible,ER} &= (1 \text{ mol}) \left( 20.07 T + \frac{0.00590}{2} T^2 + 368000 T^{-1} \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right) \Big|_{T_{RxN}}^{298.15} \\ &\quad + (3 \text{ mol}) \left( 6.52 T + \frac{0.00078}{2} T^2 - 12000 T^{-1} \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right) \Big|_{T_{RxN}}^{298.15} \\ \Delta H_{sensible,ER} &= \left( 20.07 T + \frac{0.00590}{2} T^2 + 368000 T^{-1} \text{cal} \right) \Big|_{T_{RxN}}^{298.15} \\ &\quad + \left( 19.56 T + 0.00885 T^2 - 36000 T^{-1} \text{cal} \right) \Big|_{T_{RxN}}^{298.15} \\ \Delta H_{sensible,ER} &= \left( 39.63 T + 0.0118 T^2 + 332000 T^{-1} \text{cal} \right) \Big|_{T_{RxN}}^{298.15} \\ \Delta H_{sensible,ER} &= 39.63 (298.15) + 0.0118 (298.15)^2 + 332000 (298.15)^{-1} - 39.63 T_{RxN} \\ &\quad - 0.0118 T_{RxN}^2 - 332000 T_{RxN}^{-1} \text{cal} \\ \Delta H_{sensible,ER} &= -332000 T_{RxN}^{-1} + 13978.160 - 39.63 T_{RxN} - 0.0118 T_{RxN}^2 \text{cal}\end{aligned}$$

Continuemos con el calor de reacción estándar:

$$\begin{aligned}\Delta H_{RxN}^0 &= n_{Mo} \Delta H_{f,Mo}^0 + n_{H_2O} \Delta H_{f,H_2O}^0 - n_{MoO_3} \Delta H_{f,MoO_3}^0 - n_{H_2} \Delta H_{f,H_2}^0 \\ \Delta H_{RxN}^0 &= (1 \text{ mol}) \left( 0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) + (3 \text{ mol}) \left( -57.795 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) - (1 \text{ mol}) \left( -178.1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) \\ &\quad - (3 \text{ mol}) \left( 0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) \\ \Delta H_{RxN}^0 &= 4.715 \text{ kcal} = 4715 \text{ cal}\end{aligned}$$

Por otra parte, el calor sensible de los productos es:

$$\begin{aligned}\Delta H_{sensible,CP} &= n_{Mo} \int_{298.15}^{T_{RxN}} C_{p_{Mo}} dT + n_{H_2O} \int_{298.15}^{T_{RxN}} C_{p_{H_2O}} dT \\ \Delta H_{sensible,CP} &= (1 \text{ mol}) \int_{298.15}^{T_{RxN}} \left( 5.75 \frac{\text{cal}}{\text{molK}} \right) dT \\ &\quad + (3 \text{ mol}) \int_{298.15}^{T_{RxN}} \left( 7.17 + 0.00256 T + 8000 T^{-2} \frac{\text{cal}}{\text{molK}} \right) dT \\ \Delta H_{sensible,CP} &= (1 \text{ mol}) \left( 5.75 T \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right) \Big|_{298.15}^{T_{RxN}} \\ &\quad + (3 \text{ mol}) \left( 7.17 T + \frac{0.00256}{2} T^2 - 8000 T^{-1} \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right) \Big|_{298.15}^{T_{RxN}} \\ \Delta H_{sensible,CP} &= \left( 5.75 T \text{cal} \right) \Big|_{298.15}^{T_{RxN}} + \left( 21.51 T + 0.00384 T^2 - 24000 T^{-1} \text{cal} \right) \Big|_{298.15}^{T_{RxN}} \\ \Delta H_{sensible,CP} &= \left( 27.26 T + 0.00384 T^2 - 24000 T^{-1} \text{cal} \right) \Big|_{298.15}^{T_{RxN}}\end{aligned}$$

$$\Delta H_{sensible,CP} = 27.26 T_{RxN} + 0.00384 T_{RxN}^2 - 24000 T_{RxN}^{-1} - 27.26 (298.15) - 0.00384 (298.15)^2 + 24000 (298.15)^{-1} cal$$

$$\Delta H_{sensible,CP} = -24000 T_{RxN}^{-1} - 8388.423 + 27.26 T_{RxN} + 0.00384 T_{RxN}^2 cal$$

Finalmente, sumamos las tres entalpías para calcular la entalpía de reacción:

$$\Delta H_{RxN}^{T_{RxN}} = \Delta H_{sensible,ER} + \Delta H_{RxN}^0 + \Delta H_{sensible,CP}$$

$$\Delta H_{RxN}^{T_{RxN}} = -332000 T_{RxN}^{-1} + 13978.160 - 39.63 T_{RxN} - 0.0118 T_{RxN}^2 cal + 4715 cal - 24000 T_{RxN}^{-1} - 8388.423 + 27.26 T_{RxN} + 0.00384 T_{RxN}^2 cal$$

$$\Delta H_{RxN}^{T_{RxN}} = -356000 T_{RxN}^{-1} + 10304.737 - 12.37 T_{RxN} - 0.00796 T_{RxN}^2 cal$$

Para obtener la gráfica, evaluamos esta expresión en las temperaturas de interés (ver Tabla 3):

Tabla 3.- evaluación de la expresión para el calor de reacción a varias temperaturas.

Temperatura (°C)	Temperatura (K)	$\Delta H_{RxN}^{T_{RxN}}$ (cal)
25	298.15	4715.00
50	323.15	4374.49
75	348.15	4010.75
100	373.15	3626.47
125	398.15	3223.64
150	423.15	2803.78
175	448.15	2368.07
200	473.15	1917.45
225	498.15	1452.68
250	523.15	974.34
275	548.15	482.94
300	573.15	-21.12
325	598.15	-537.50
350	623.15	-1065.91
375	648.15	-1606.12
400	673.15	-2157.91
425	698.15	-2721.11
450	723.15	-3295.57
475	748.15	-3881.16
500	773.15	-4477.76
25	298.15	4715.00

En la Figura 6 podemos observar la grafica que nos muestra el calor de reacción en función de la temperatura.

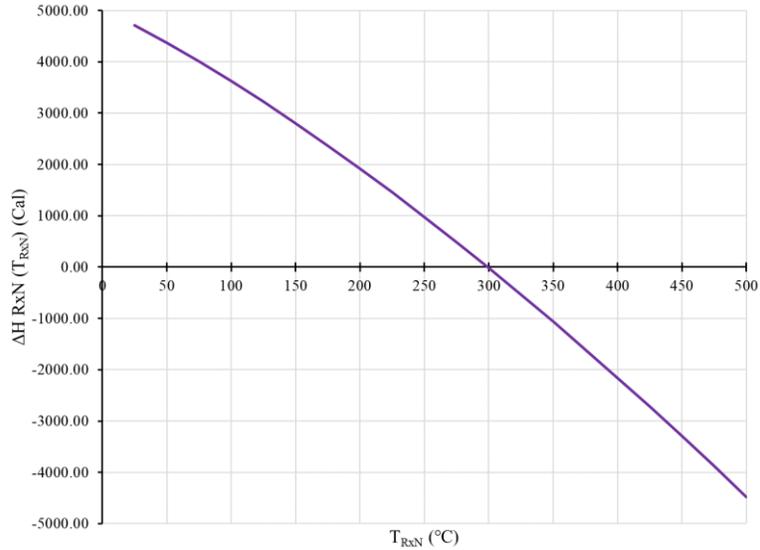


Figura 6.- Efecto de la temperatura sobre la entalpía de reacción.

Para analizar el efecto de la temperatura sobre el calor de reacción y entender porque pasa de ser endotérmica a exotérmica, podemos descomponerla en la suma de las entalpías que la componen, de la siguiente manera:

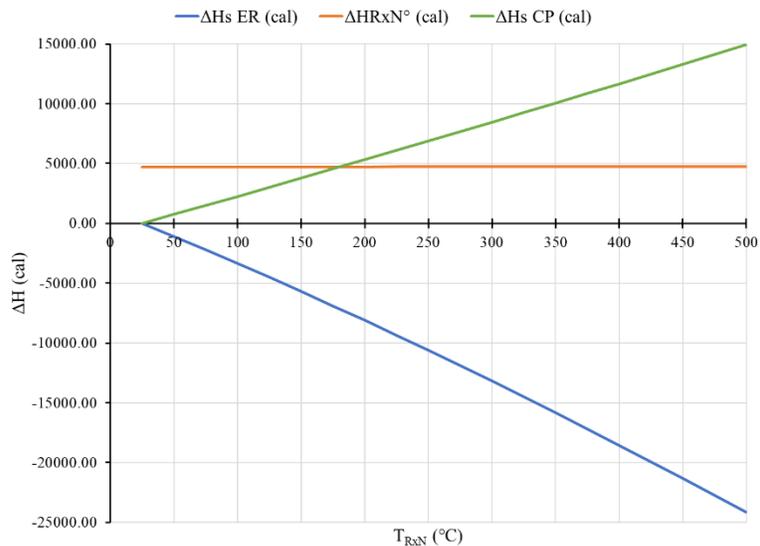


Figura 7.- Entalpías sensibles y de formación estándar para la reacción.

Tal como podemos observar, cuanto mayor sea la temperatura de reacción mayor es el calor que los reactivos tienen de partida, por lo que llega un punto (alrededor de los 300°C) en que este calor iguala la suma del calor requerido para la reacción y el calor sensible de los productos, dejando una reserva que se puede emplear en alguna otra parte del proceso.