



Q3. Introdúcese un mol de propano e o ar necesario para ter proporción estequiométrica da mestura osíxeno/propano no interior dun recinto illado termicamente do exterior e con volume constante. Inicialmente a mestura de gases atópase a 298 K e unha atm. ¿Cal será a presión e temperatura despois de producida a combustión?. Suponse comportamento ideal. Datos:

Composición do ar, en moles: 21% de osíxeno e 79% de nitróxeno. Calor de vaporización da auga a 25° C: 583,6 cal/g Entalpía de combustión do propano a 25° C, con auga líquida como produto: -530,6 kcal/mol. A calor específica molar, a presión constante (c_p) en $\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, de tódalas especies ven dada por $c_p = b_0 + b_1\cdot T$, sendo os parámetros b_0 e b_1 de cada substancia os da táboa adxunta:

Especie (en fase gasosa)	Propano	Osíxeno	Nitróxeno	Auga	Dióxido de carbono
b_0	0,4	6,5	6,5	8,15	7,7
$b_1\cdot 10^3$	65	1,0	1,0	0,5	5,3

Se introduce un mol de propano y el aire requerido para tener relación estequiométrica de la mezcla de oxígeno/propano en el interior de un recinto aislado térmicamente desde el exterior y con volumen constante. Inicialmente la mezcla de gas está a 298 K y 1 atm. ¿Cuál será la presión y la temperatura después de producida la combustión?. Se supone un comportamiento ideal. Datos:

Composición de aire, en moles: 21% de oxígeno y 79% de nitrógeno. El calor de vaporización del agua a 25 °C: 583,6 cal/g Entalpía de combustión de propano a 25 °C con agua líquida como un producto: -530,6 kcal/mol. El calor específico molar, a presión constante (c_p) en $\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, de todas las especies está dada por $c_p = b_0 + b_1\cdot T$, siendo los parámetros b_0 y b_1 de cada sustancias los de la tabla adjunta:

Especie (en fase gasosa)	Propano	Oxígeno	Nitrógeno	Agua	Dióxido de carbono
b_0	0,4	6,5	6,5	8,15	7,7
$b_1\cdot 10^3$	65	1,0	1,0	0,5	5,3

Los datos del enunciado se dan de manera extraña: si $b_1\cdot 10^3=65$, quiere decir que $b_1=65\cdot 10^{-3}$ Validamos para uno, dióxido de carbono con la fórmula del enunciado a 300 K son $7,7+5,3\cdot 10^{-3}\cdot 300=9,29 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$

Con http://www.engineeringtoolbox.com/carbon-dioxide-d_974.html a 300 K el valor son 0,846 kJ/kg·K, que suponen $0,846\cdot 1000\cdot 44/(1000\cdot 4,18)=8,9 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$, aprox ok.

Mismo resultado con <http://kinetics.nist.gov/janaf/html/C-095.html> $37,221/4,18=8,9 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$.

Otra referencia con datos de b_0 y b_1 <http://authors.library.caltech.edu/25069/4/AirPollution88-Ch2.pdf#page=15> Approximate thermodynamic data for species of combustion interest

Referencias:

En 1998-Andalucía-Q2B donde también aparece c_p como función de T.

Comentado por Basileia en <http://docentesconeducacion.es/viewtopic.php?f=92&t=4018&p=18944#p18943>

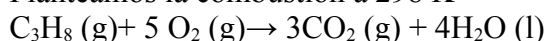
donde sleepylavoisier cita un problema de horno adiabático comentado por interinacomecoco y Basileia.

Comentado en <http://forum.lawebdefisica.com/threads/34325-Combustion-de-gases-en-recinto-aislado>

Combustion Fundamentals <http://authors.library.caltech.edu/25069/4/AirPollution88-Ch2.pdf#page=21> Ejemplo 2.4 Adiabatic Flame Temperature



Planteamos la combustión a 298 K



Inicialmente tenemos 1 mol de propano, y 5 mol de oxígeno, lo que supone

$$5 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{79 \text{ mol N}_2}{21 \text{ mol O}_2} = 18,81 \text{ mol N}_2$$

El nitrógeno es un gas inerte, que no interviene en la combustión, y tenemos la misma cantidad antes y después de la combustión.

Tras la combustión completa, tenemos como gases el N₂ original y el CO₂ producido, que por la estequiometría partiendo de 1 mol de metano supone 3 mol de CO₂.

Como el recinto está aislado, la mezcla de gases recibirá calor de la combustión; calculamos la energía liberada en la combustión para calcular la nueva temperatura de sistema, teniendo en cuenta que el agua producida, 4 moles H₂O, inicialmente a 298 K, lo normal es que reciba suficiente energía para convertirse en gas y contribuya a la presión. Si el agua se quedase en estado líquido, en lugar de asumir que su volumen es despreciable, lo consideramos asumiendo densidad 1 kg/L, de modo que restará ese volumen a los gases en el recipiente, aumentando su presión.

Como tenemos datos de c_p y entalpías planteamos primero con entalpías y luego tenemos en cuenta que se ha producido a volumen constante (despreciando la posibilidad de que el agua quede en estado líquido y lo disminuya) relacionándolo con volumen constante, ya que podemos plantear.

(Usamos minúsculas para calor molar $c_p = C_p/n$)

$$Q_p = Q_v + PV$$

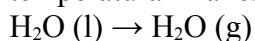
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n R T$$

$$C_p = C_v + nR$$

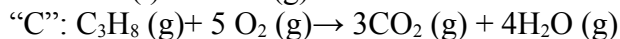
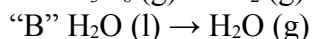
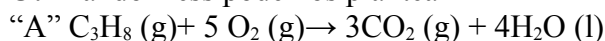
$$c_p = c_v + R$$

$$\Delta C_p = \Delta C_v + \Delta n R$$

Pero para aplicarlo tenemos que tener todas las sustancias como gases, ya que son los datos que tenemos. Utilizamos el proceso de vaporización de agua citado en el enunciado, y asumimos que la temperatura final es superior a 373 K; si al calcularla sale inferior hay que replantearlo.



Utilizando Hess podemos plantear



Donde $C = A + 4B$, por lo que con los datos del enunciado

$$\Delta H^\circ(C) = \Delta H^\circ(A) + 4 \Delta H^\circ(B) = -530,6 \cdot 10^3 + 4 \cdot 583,6 \frac{\text{cal}}{1 \text{ g H}_2\text{O}} \cdot \frac{18 \text{ g H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} = -488580,8 \text{ cal/mol}$$

Una vez que se ha producido la combustión, llevamos el sistema otra temperatura.

Como se trata de una combustión completa, una vez finalizada no quedan reactivos O₂ ni C₃H₈, así que no planteamos Δc_p con coeficientes estequiométricos de productos y reactivos, que sí usamos luego para calcular la entalpía de reacción a otra temperatura. Asumimos combustión a 298 K y luego la energía asociada a aumentar de temperatura el gas una vez finalizada la combustión “C”. Eso implica que los datos de c_p de metano y oxígeno del enunciado no se utilizan. (Se puede pensar en dos etapas: 1º combustión a 298 K, y luego trabajo sobre los gases presentes, que son solamente los productos al ser la reacción completa, trabajo en el que aparece c_p)

$$C_p = 3 c_p(\text{CO}_2) + 4 c_p(\text{H}_2\text{O}) + 18,81 c_p(\text{N}_2)$$

$$C_p = 3(7,7 + 5,3 \cdot 10^{-3} T) + 4(8,15 + 0,5 \cdot 10^{-3} T) + 18,81 \cdot (6,5 + 1,0 \cdot 10^{-3} T)$$

$$C_p = 177,965 + 36,71 \cdot 10^{-3} T$$

Utilizando las relaciones entre valores a presión constante y a volumen constante, y teniendo en



cuenta que para la reacción C tenemos $\Delta n = 4 + 3 - (1 + 5) = 1$

$$\Delta U(C) = \Delta H(C) - \Delta n RT = -488580,8 - 1 \cdot 1,987 \cdot 298 = -489172,926 \text{ cal/mol}$$

Una vez realizada esa combustión, planteamos la energía empleada en los gases presentes; tenemos en total $3 + 4 + 18,81 = 25,81$ mol de gas.

Planteamos la relación entre C_v y C_p para calcular la variación de energía interna de todos esos gases con el cambio de temperatura

$$C_v = C_p - 25,81 \cdot R = 177,965 + 36,71 \cdot 10^{-3} T - 25,81 \cdot 1,987 = 126,68053 + 36,71 \cdot 10^{-3} T$$

El calor aportado a los gases entre 298 y T será

$$C_v = \frac{d\Delta U}{dT} \Rightarrow d\Delta U = C_v \cdot dT$$

$$\int_{298}^T C_v dT = \int_{298}^T (126,68053 + 36,71 \cdot 10^{-3} T) dT = 126,68053 (T - 298) + 36,71 \cdot 10^{-3} \frac{(T^2 - 298^2)}{2}$$

Si combinamos y planteamos que al ser sistema aislado en total la variación de energía interna es cero, llegamos a una expresión en la que podemos despejar T. En el planteamiento ya hemos considerado 1 mol de propano, los moles de productos asociados y 18,81 mol de nitrógeno.

Cualitativamente planteamos la conservación de energía

“calor liberado por combustión (negativa) + energía interna aportada a gases (positiva) = 0”

$$-489172,926 + 126,68053 (T - 298) + 36,71 \cdot 10^{-3} \frac{(T^2 - 298^2)}{2} = 0$$

Despejando sale una solución negativa y $T = 2929,16$ K, lo que valida que el planteamiento de que agua esté en estado gaseoso.

Expresándolo con 4 cifras significativas, $T = 2929$ K.

Se pide presión, como el volumen es constante, y no tenemos dato de R, podemos plantear.

$$\frac{P_i V_i}{n_i T_i} = \frac{P_f V_f}{n_f T_f} \Rightarrow P_f = \frac{P_i n_f T_f}{n_i T_i}$$

El número de moles totales de gas inicialmente es $1 + 5 + 18,81 = 24,81$ mol gas

El número de moles totales de gas al final es $3 + 4 + 18,81 = 25,81$ mol gas

Sustituyendo y expresando resultado con 4 cifras significativas

$$P_f = \frac{1 \cdot 25,81 \cdot 29129,16}{24,81 \cdot 298} = 10,23 \text{ atm}$$