

REACTOR DE HD

(1) PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE LA REACCION $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD^*$

José Raul Carrasco R.

Instituto Nacional de la Investigación Científica.

(Recibido: Enero 18, 1955)

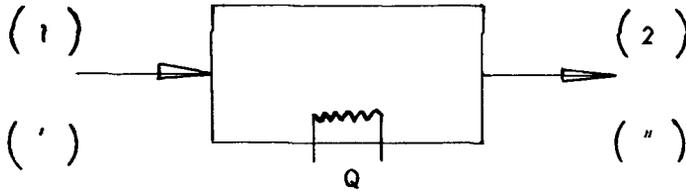
RESUMEN

En este primer artículo se calculan algunas propiedades termodinámicas de la reacción $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$, las cuales vamos a necesitar posteriormente en el diseño de un reactor capaz de descomponer eficientemente el HD y obtener D_2 ; fin primordial de nuestra investigación.

En el trabajo anterior, Treviño expone cálculos preliminares sobre curvas de equilibrio cuya finalidad es obtener el HD. El objeto de nuestro trabajo es calcular las funciones termodinámicas de la reacción $HD \rightleftharpoons H_2 + D_2$ y cuyo fin es el diseño de un reactor que nos permita descomponer el HD en H_2 y D_2 .

Supongamos un reactor:

* Trabajo presentado en el primer Congreso Nacional de Física en la Ciudad de Guadalajara en 1954,



(1) y (1') se referirán a la sección de entrada.

(2) y (2') se referirán a la sección de salida.

Q es la cantidad de calor suministrada o eliminada.

Consideremos ahora la reacción:



haciendo ahora un balance de entalpías tenemos:

$$q_1 + [(1-\varphi)(H_{HD}'' - H_{HD}^\circ) + (r_2 + \frac{\varphi}{2})(H_{H_2}'' - H_{H_2}^\circ) + (r_3 + \frac{\varphi}{2})(H_{D_2}'' - H_{D_2}^\circ)] - [(H_{HD}' - H_{HD}^\circ) + r_2(H_{H_2}' - H_{H_2}^\circ) + r_3(H_{D_2}' - H_{D_2}^\circ)] + \frac{\varphi \Delta H^\circ}{2} = 0 \quad , \quad (2)$$

donde (°) se refiere al estado standard, entonces:

ΔH° es el calor de reacción en el estado standard.

q_1 es la cantidad de calor por mol. de HD.

100 φ es el % de conversión.

r_2 es la relación de moles de H_2 por mol. de HD en la mezcla inicial.

r_3 es la relación de moles de D_2 por mol. de HD, en la mezcla inicial;

ya que suponemos que el HD que se va a alimentar al reactor no es puro, sino que llevará ciertas cantidades de H_2 y D_2 :

Constante de equilibrio.- Se puede encontrar la constante de equilibrio de la reacción (1) en función de φ , r_2 y r_3 , la cual nos queda expresada como:

$$K = \frac{(\varphi + 2r_2)(\varphi + 2r_3)}{4(1-\varphi)^2} \quad (3)$$

Vamos a resolver esta ecuación suponiendo que r_2 variará entre 0 y 1 y r_3 entre 0 y 0.05; además tenemos un valor máximo para K igual a 0.455 según gráfica (V).

Los seis nomogramas adjuntos nos presentan la solución de la ecuación (3) con las condiciones antes dichas.

Cálculo de K para la reacción $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ como una función de la temperatura.

Tenemos que:

$$\ln K = -\frac{\Delta F^\circ}{RT} \quad , \quad (4)$$

donde ΔF° es el cambio de energía libre para la reacción considerada en el estado standard; o sea:

$$\Delta F^\circ = 2F_{HD}^\circ - (F_{H_2}^\circ + F_{D_2}^\circ) \quad , \quad (5)$$

de (4) y (5) obtenemos:

$$\ln K = \frac{1}{R} \left[2 \left(-\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T} \right)_{HD} - \left(-\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T} \right)_{H_2} - \left(-\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T} \right)_{D_2} - \frac{159.5}{T} \right] \quad , \quad (6)$$

donde $\Delta E_0^\circ = 2(E_0^\circ)_{HD} - (E_0^\circ)_{H_2} - (E_0^\circ)_{D_2} = 159.5 \text{ cal.}$

Además:

orto $H_2 \rightleftharpoons$ para H_2

orto $D_2 \rightleftharpoons$ para D_2

$$K_{H_2} = \frac{\text{para } H_2}{\text{orto } H_2}$$

$$K_{D_2} = \frac{\text{para } D_2}{\text{orto } D_2} \quad , \quad (7)$$

entonces según ecuación (4):

$$\ln K = \frac{1}{R} \left\{ \left[-\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T} \right]_{\text{para}} - \left[-\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T} \right]_{\text{orto}} \right\} , \quad (8)$$

se puede encontrar que:

$$x_p = x_{\text{para}} = \frac{K}{1+K} , \quad (9)$$

x_p fracción mol. de la forma para $x_o + x_p = 1$; y que:

$$\begin{aligned} e_{H_2} &\rightarrow (x_p)_{H_2}(p_{H_2}) + (1-x_p)_{H_2}(o_{H_2}) \\ e_{D_2} &\rightarrow (x_p)_{D_2}(p_{D_2}) + (1-x_p)_{D_2}(o_{D_2}) \end{aligned} \quad (10)$$

Llamaremos e_{H_2} al H_2 en equilibrio a la temperatura dada y n_{H_2} - al H_2 normal (25% forma para y 75% de forma orto).

Vamos ahora a calcular los términos de la ecuación (6) para el e_{H_2} y para el e_{D_2} .

$$\begin{aligned} \left[-\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T} \right]_{H_2} &= \left[-\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T} \right]_{p_{H_2}} (x_p)_{H_2} + \left[-\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T} \right]_{o_{H_2}} (1-x_p)_{H_2} + \\ &+ \left(-\frac{F^\circ}{T} \right)_{\text{mezcla}} , \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \left[-\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T} \right]_{D_2} &= \left[-\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T} \right]_{p_{D_2}} (x_p)_{D_2} + \left[-\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T} \right]_{o_{D_2}} (1-x_p)_{D_2} + \\ &+ \left(-\frac{F^\circ}{T} \right)_{\text{mezcla}} , \end{aligned} \quad (12)$$

donde:

$$\left(-\frac{F^\circ}{T} \right)_{\text{mezcla}} = R \left[x_p \ln \frac{1}{x_p} + (1-x_p) \ln \frac{1}{1-x_p} \right] \quad (13)$$

Entonces usando la ecuación (8) calculamos los valores correspondientes de K_{H_2} y K_{D_2} obteniendo las gráficas (I) y (II); los datos necesarios para este cálculo y los que siguen se tomaron del artículo citado en las referencias y al cual nos referiremos en adelante como R-I. Con los valores de K_{H_2} y K_{D_2} - obtenidos y la ecuación (9) encontramos $(x_p)_{H_2}$ y $(x_p)_{D_2}$ (gráficas III y IV) - los cuales coincidieron con los dados en R-I.

Mediante las ecuaciones (11), (12) y (13) calculamos los valores necesarios para obtener el valor de K para la reacción considerada, los cuales al substituir en (7) nos permiten obtener las gráficas V, Va y Vb.

Es de hacerse notar que la gráfica obtenida coincide también con la gráfica citada en R-I.

Obtención de una ecuación empírica entre K y T . Con los datos obtenidos determinamos tres ecuaciones empíricas, (con objeto de tener mayor exactitud) para el intervalo de temperaturas considerado:

Entre 10° y $50^\circ K$ tenemos:

$$\ln K = 1.7126 - \frac{71.43}{T} - \frac{64.125}{T^2} \quad , \quad (14)$$

entre 50° y $200^\circ K$:

$$\ln K = 1.202 - \frac{33.6}{T} - \frac{680}{T^2} \quad , \quad (15)$$

entre 200° y $700^\circ K$:

$$\ln K = 1.4346 - \frac{76.62}{T} \quad , \quad (16)$$

Cálculo de $n \Delta H$, $n \Delta C_p$ y $e \Delta S^\circ$ para la reacción considerada.

$$n \Delta H = 2(H^\circ - E^\circ)_{HD} - (H^\circ - E^\circ)_{H_2} - (H^\circ - E^\circ)_{D_2} \quad . \quad (17)$$

$$n\Delta C_p = 2(nC_p)_{HD} - (nC_p)_{H_2} - (nC_p)_{D_2} \quad (18)$$

$$e\Delta S^\circ = 2(eS^\circ)_{HD} - (eS^\circ)_{H_2} - (eS^\circ)_{D_2} + S_{mezcla} \quad (19)$$

donde:

$$eS_{H_2}^\circ = x_{p_{H_2}} S_{p_{H_2}}^\circ + (1-x_p)_{H_2} S_{o_{H_2}}^\circ \quad (20)$$

$$eS_{D_2}^\circ = x_{p_{D_2}} S_{p_{D_2}}^\circ + (1-x_p)_{D_2} S_{o_{D_2}}^\circ \quad (21)$$

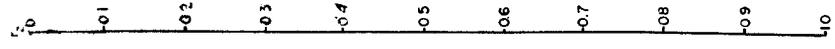
$$S_{mezcla} = R \left[\left[x_p \ln x_p + (1-x_p) \ln \frac{1}{1-x_p} \right]_{H_2} + \left[x_p \ln x_p + (1-x_p) \ln \frac{1}{1-x_p} \right]_{D_2} \right] \quad (22)$$

Con la ecuación (17) y obteniendo los datos de R-1 tenemos la gráfica VII; entalpia de la reacción en función de la temperatura. Con la ecuación (18) obtenemos la gráfica VIII, calor específico de la reacción y finalmente, con las ecuaciones (20), (21) y (22) substituidas en la (19) para cada temperatura, obtenemos la gráfica IX, entropia de la reacción.

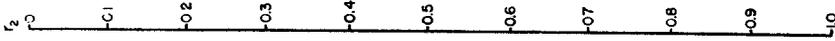
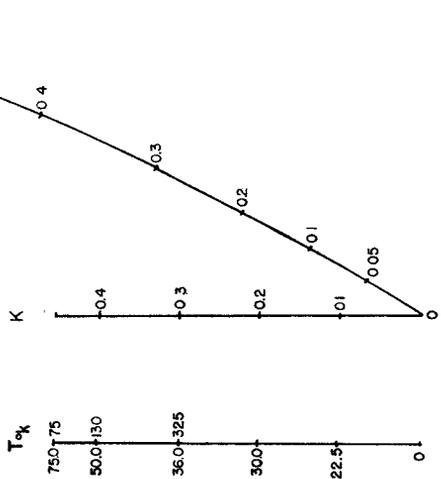
Quiero finalmente, expresar mi agradecimiento al Sr. Ing. Alejandro Medina, el cual con su ayuda y estímulo ha hecho posible el presente artículo.

REFERENCIAS

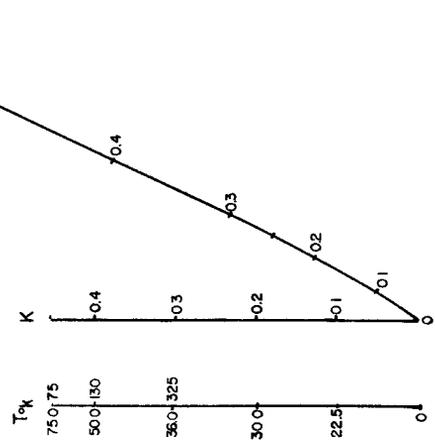
1. Woolley, Scott and Brickwedde. *Compilation of thermal properties of hydrogen in its various isotopic and ortho-para Modifications.* Journal Research of the National Bureau of Standards. R.P. 1932 Vol. 41, Nov. 1948.

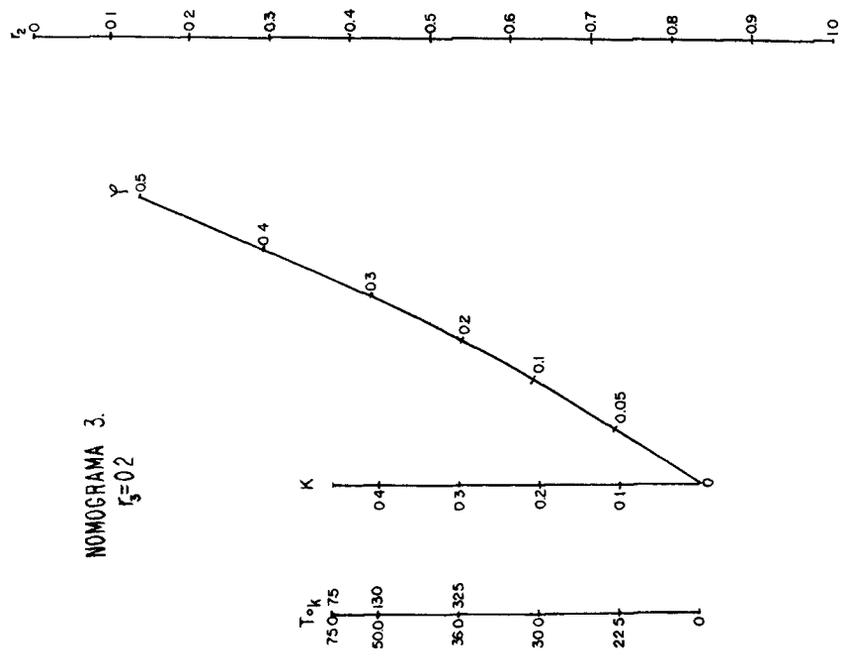
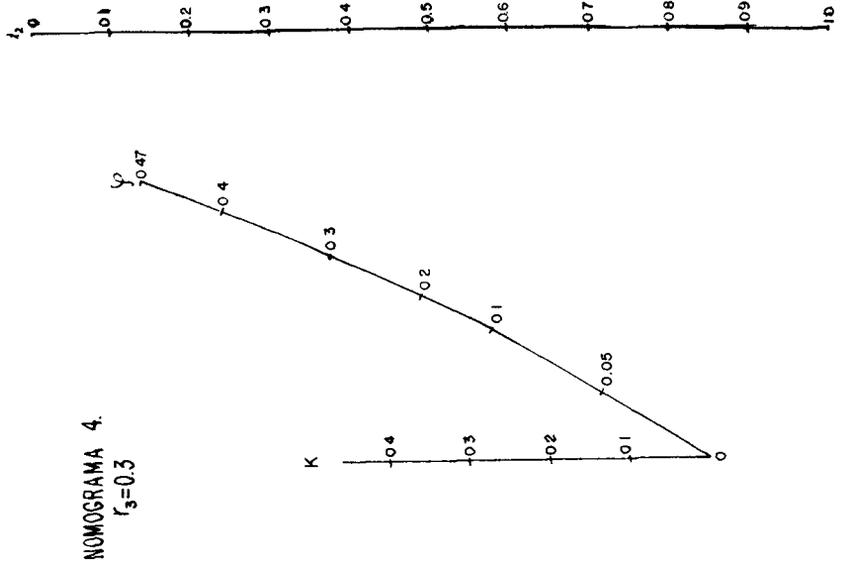


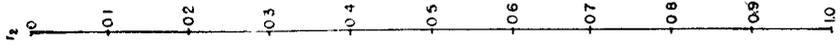
NOMOGRAMA 2
 $r_s = 0.1$



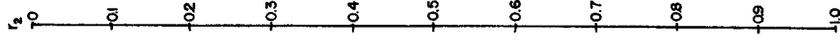
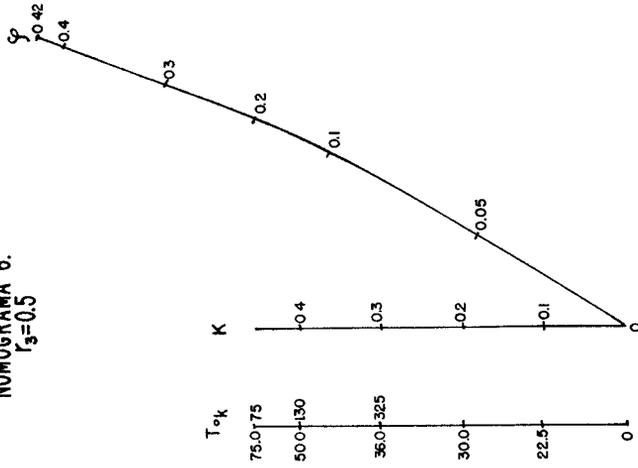
NOMOGRAMA 1.
 $r_s = 0$



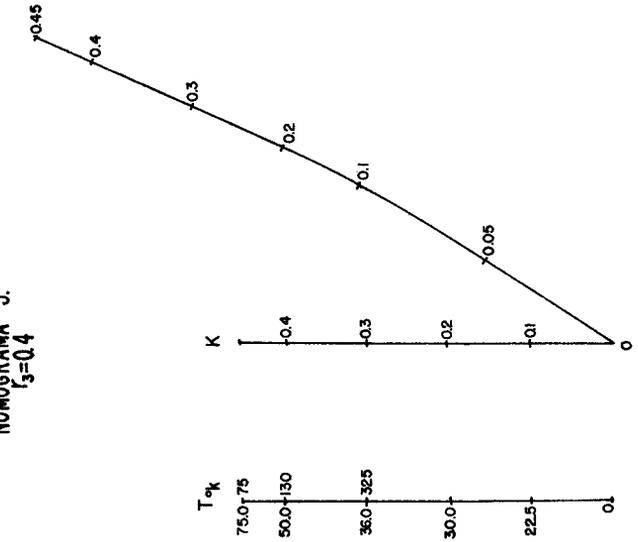




NOMOGRAMA 6.
 $r_s = 0.5$



NOMOGRAMA 5.
 $r_s = 0.4$



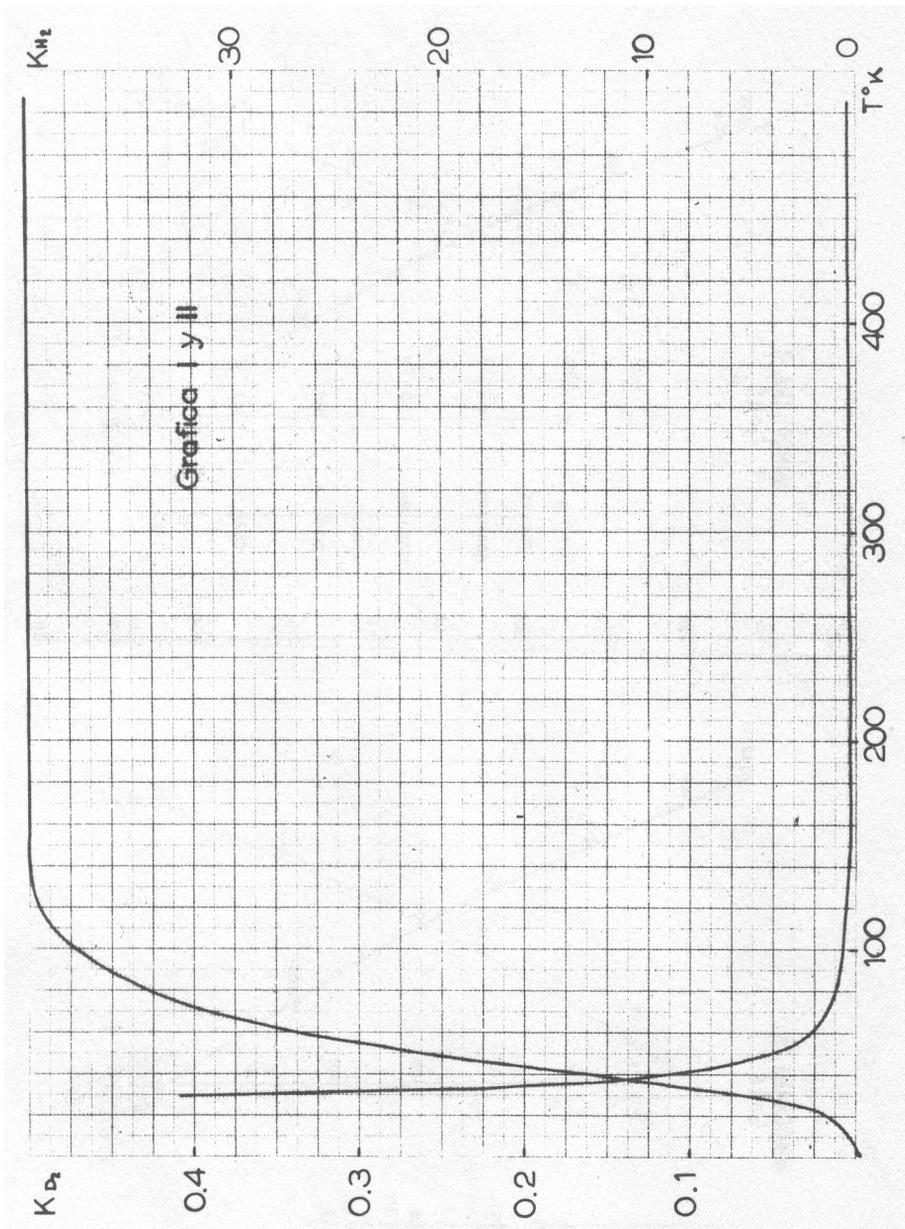
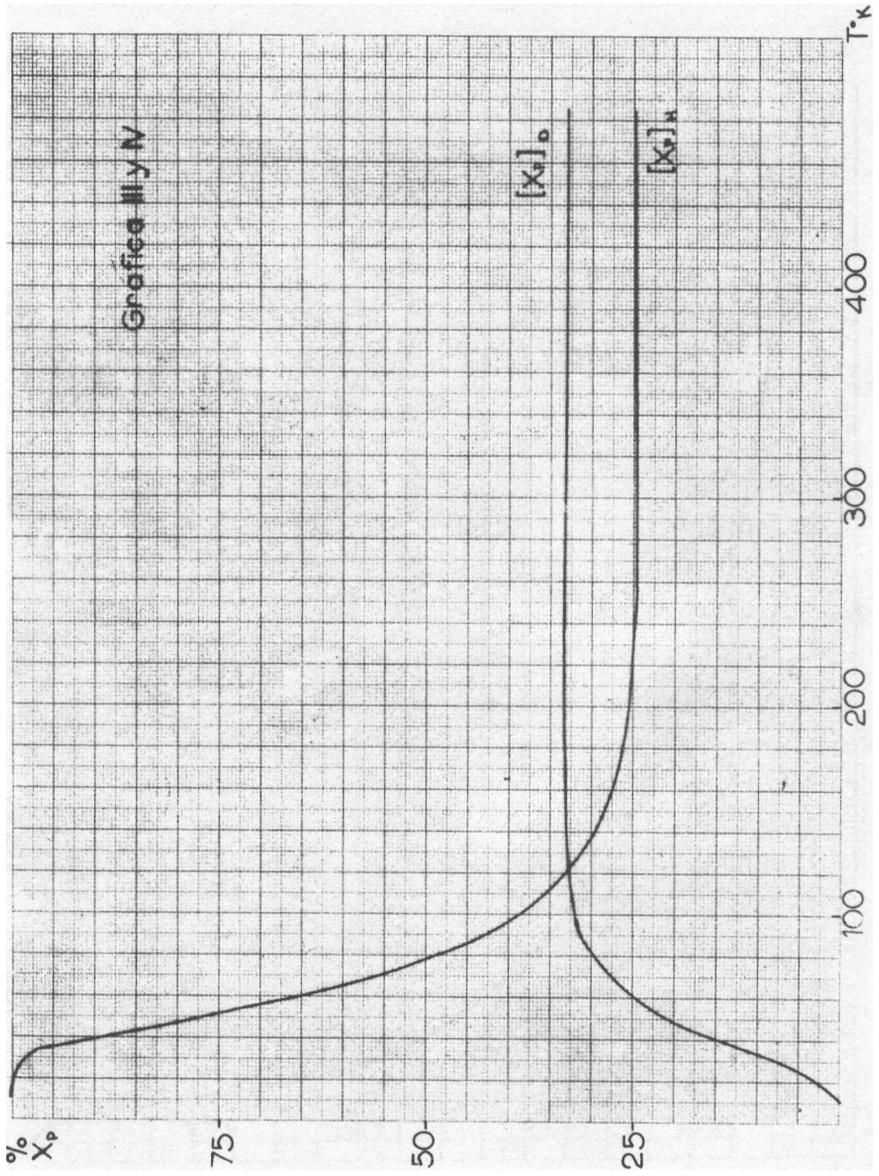
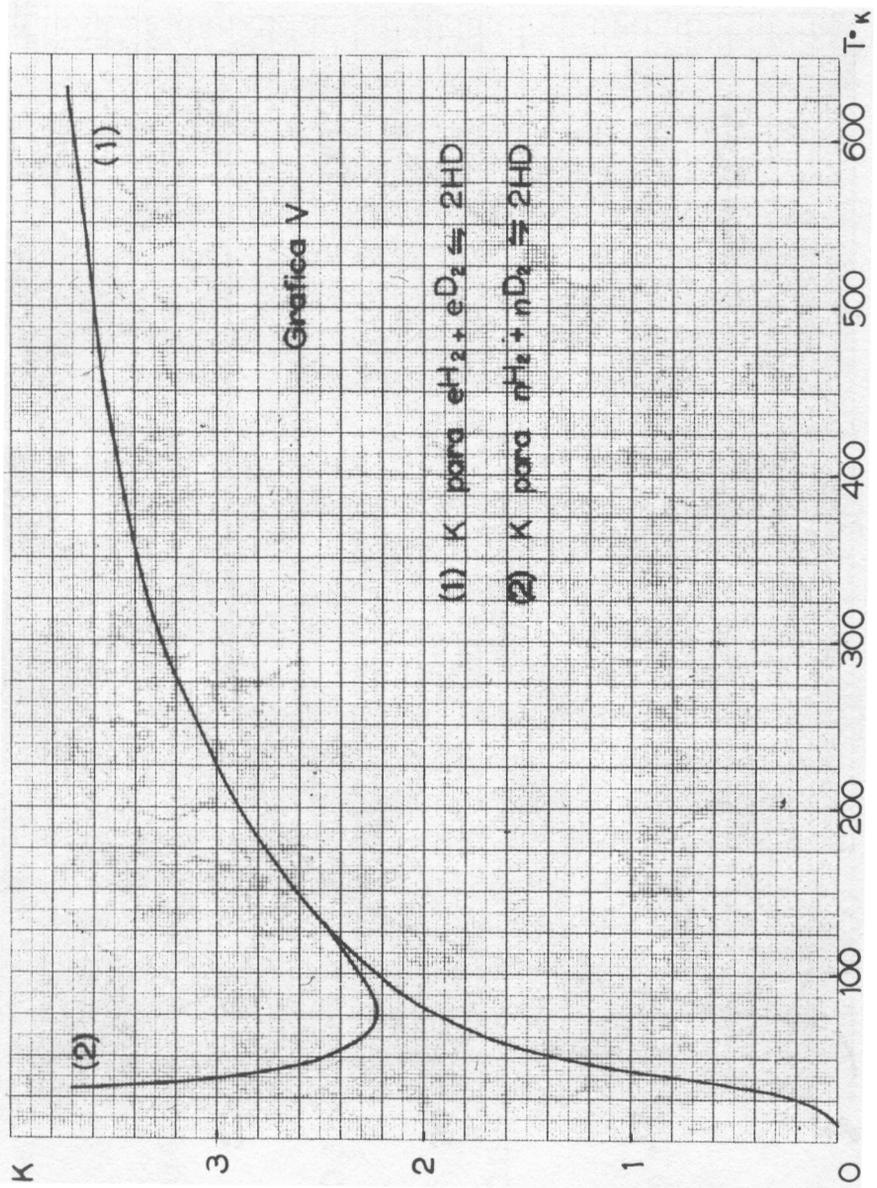
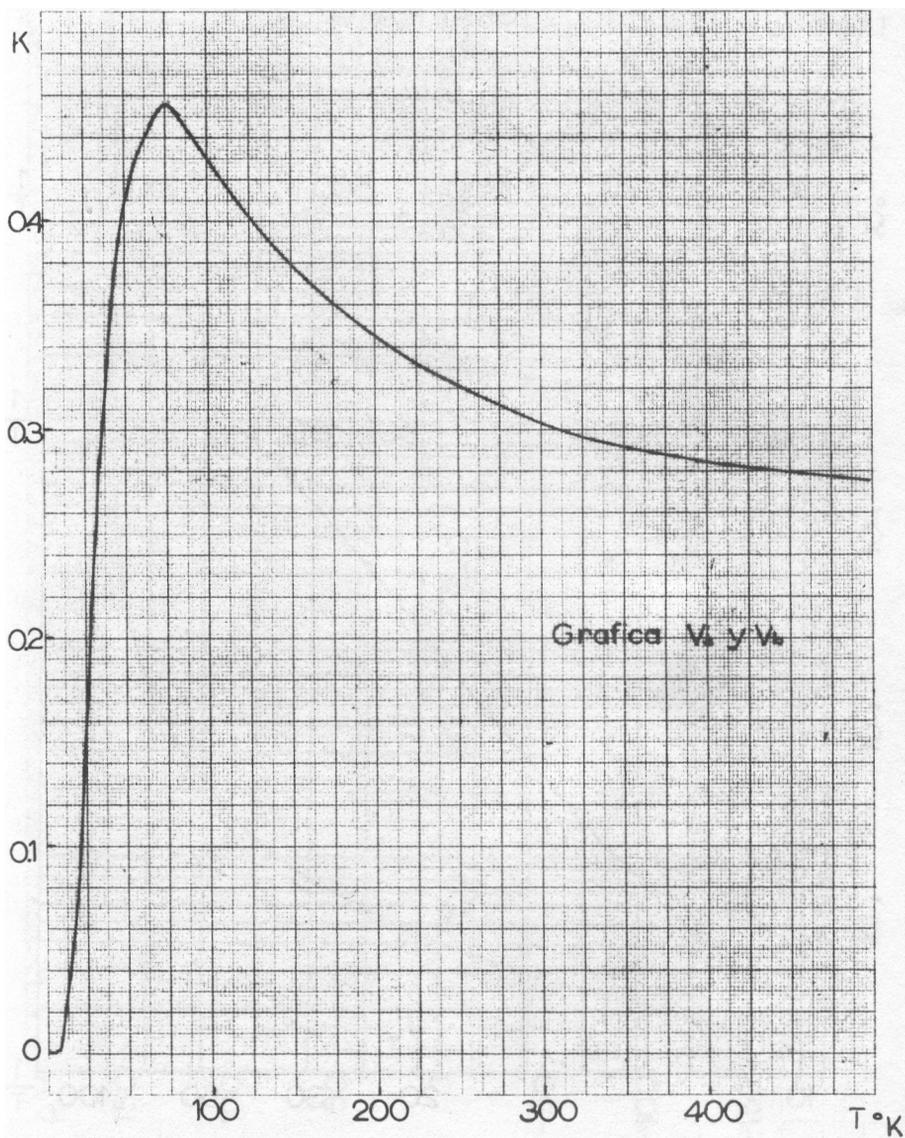


Grafico I y II







Log K

GRAFICA VI

