

TEMA 4: BALANCES DE ENERGÍA

OBJETIVOS

- Aplicar la ecuación de conservación al análisis de la energía involucrada en un sistema.
- Recordar las componentes de la energía (cinética, potencial e interna) y sus formas de transferencia (calor y trabajo).
- Constatar las definiciones de entalpía resaltando sus valores relativos a los estados de referencia que se establezcan.
- Analizar los cambios de entalpía en procesos físicos (calores sensibles y latentes) y químicos (ley de Hess).
- Obtener el balance de energía para sistemas abiertos en régimen estacionario y sus derivaciones: balance de energía mecánica (ecuación de Bernouilli) y balance de entalpía.
- Obtener el balance de energía para sistemas cerrados y su derivación al primer principio de la Termodinámica.

4.1 Conceptos básicos

Aplicación de la ecuación de conservación genérica:

$$A = (E - S) + G \quad [4.1]$$

al sistema representado en la **Figura 4.1**:

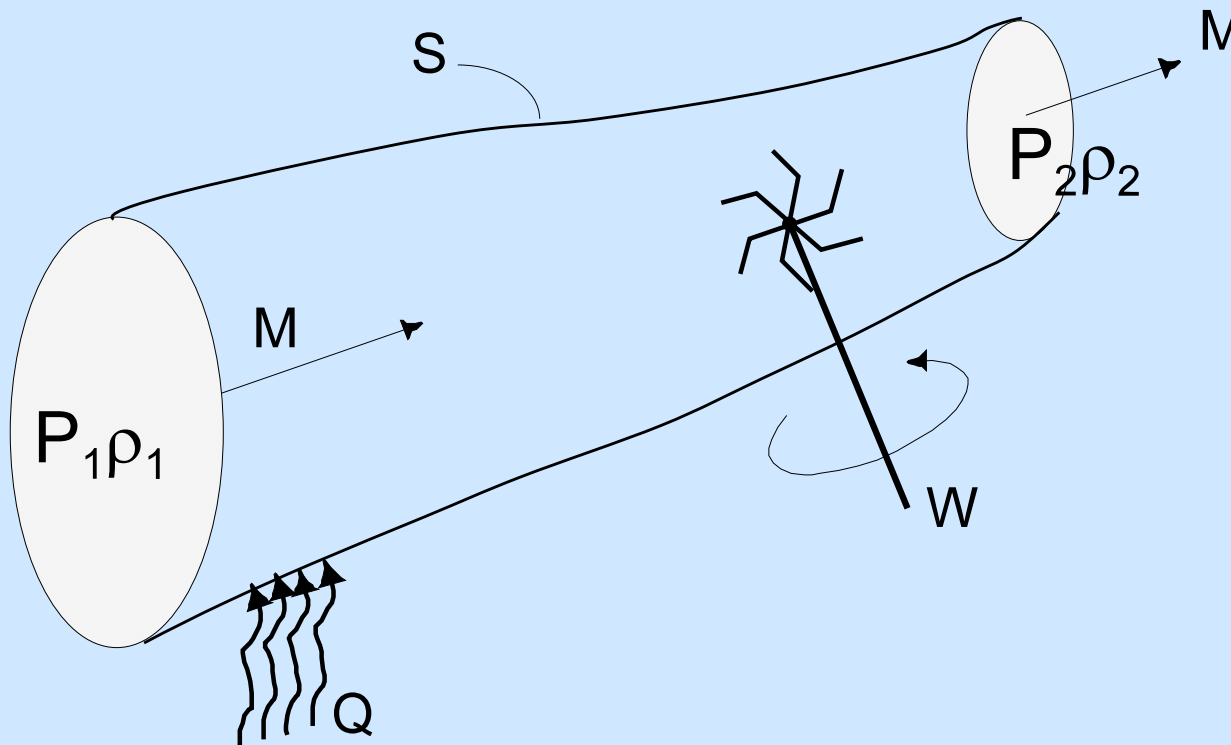


Figura 4.1: Elemento macroscópico de fluido.

Ecuación de conservación de la energía total, macroscópica:

$$\frac{d}{dt} (E_T) = [(E_1 - E_2) M + Q] + \left(\frac{P_1}{\rho_1} - \frac{P_2}{\rho_2} \right) M + W \quad [4.2]$$

Bases de cálculo:

- Proceso continuo: Unidad de tiempo.
- Proceso discontinuo: Duración de una operación completa o masa total del sistema.

El balance de energía **complementa** al balance de materia para conocer temperaturas y presiones de una operación.

4.1.1 Formas de expresión de la energía

Componentes de la **energía total** de un sistema:

- **Energía cinética:** Energía debida al movimiento del sistema respecto a un sistema de referencia:

$$E_{cT} = \frac{1}{2} m v^2 \quad [4.3]$$

- **Energía potencial:** Energía debida a la posición del sistema en un campo potencial de fuerzas o a su configuración respecto a un estado de equilibrio:

$$E_{pT} = m g z \quad [4.4]$$

- **Energía interna:** Energía debida al movimiento de las moléculas y a la interacción entre ellas, que se manifiesta a través de la temperatura del sistema; no es posible expresarla mediante una relación de las variables de estado, ni calcularla de forma absoluta (sólo **diferencias**).

La **transferencia de energía** entre un sistema cerrado y sus alrededores puede realizarse de dos formas:

- **Calor:** Energía que fluye como resultado de una diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores (calor positivo si lo recibe el sistema).
- **Trabajo:** Energía que fluye en respuesta a la aplicación de una fuerza (trabajo positivo si es realizado sobre el sistema).

4.1.2 Entalpía

Entalpía: Función de estado resultado de la combinación de la energía interna con una parte del trabajo que genera el sistema:

$$h [J] = u + P V \quad [4.5]$$

Entalpía específica: Entalpía por unidad de masa:

$$H \left[\frac{J}{kg} \right] = U + \frac{P}{\rho} \quad [4.6]$$

Sólo es posible calcular **diferencias** de entalpía, por lo que hay que establecer **estados de referencia**.

Entalpía de formación (estándar): Variación de la entalpía producida en la formación de un mol de un compuesto a partir de sus elementos constituyentes, en el estado estándar (298 K y 1 atm), cuyas respectivas entalpías de formación se definen como nulas en este estado.

Entalpía de combustión (estándar): Variación de entalpía producida en la combustión completa de un mol de un compuesto, en el estado estándar (298 K y 1 atm), definiendo como nulas las respectivas entalpías de combustión de los productos finales de oxidación.

4.1.3 Cambios de entalpía en procesos físicos

Calor sensible: Cambios de entalpía debidos a cambios de temperatura en una sola fase.

Capacidad calorífica a presión constante (calor específico): Variación de la entalpía con la temperatura (cantidad de energía necesaria para elevar en un grado la temperatura de una sustancia):

$$C_P \left[\frac{J}{kg \ K} \right] = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad [4.7]$$

La capacidad calorífica de una sustancia (si no hay cambio de fase) es un **valor empírico** que para pequeñas variaciones de temperatura se considera constante, por lo que:

$$\Delta H_s = (C_P)_m (T_2 - T_1) \quad [4.8]$$

Calor latente: Cambio de entalpía debido a **transiciones de fase**, a temperatura constante.

El calor latente de una sustancia para sus diferentes transiciones de fase es un **valor empírico** en determinadas condiciones de presión.

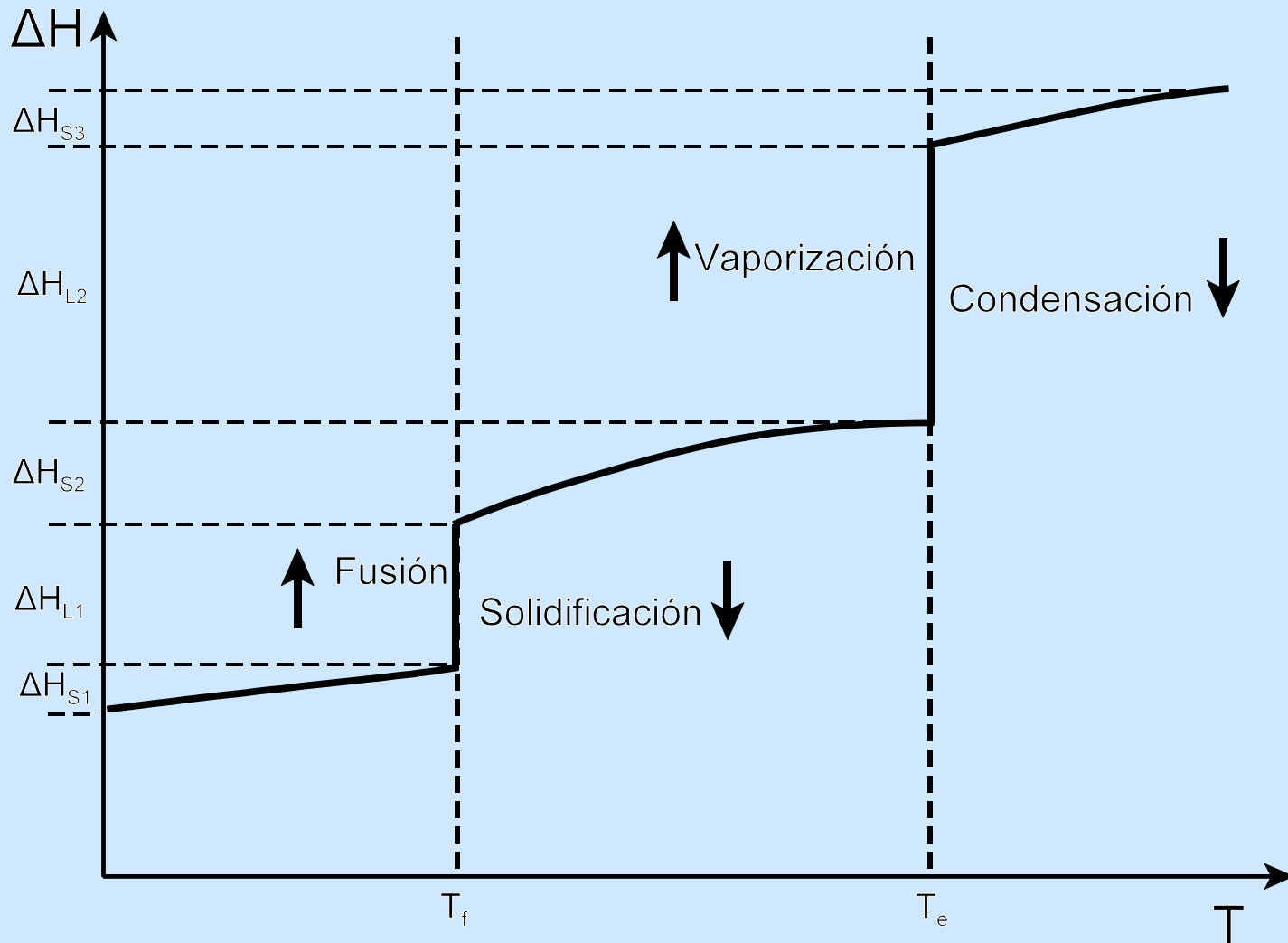


Figura 4.2: Cambios de entalpía en procesos físicos.

4.1.4 Cambios de entalpía en procesos químicos

Ley de Hess: *“La entalpía intercambiada a presión constante en un cambio químico es independiente del camino por el que transcurre dicho cambio”.*

Los cambios de entalpía de una reacción química pueden ser calculados a partir de estándares tabulados en entalpías de **formación o combustión** (**Figura 4.3**).

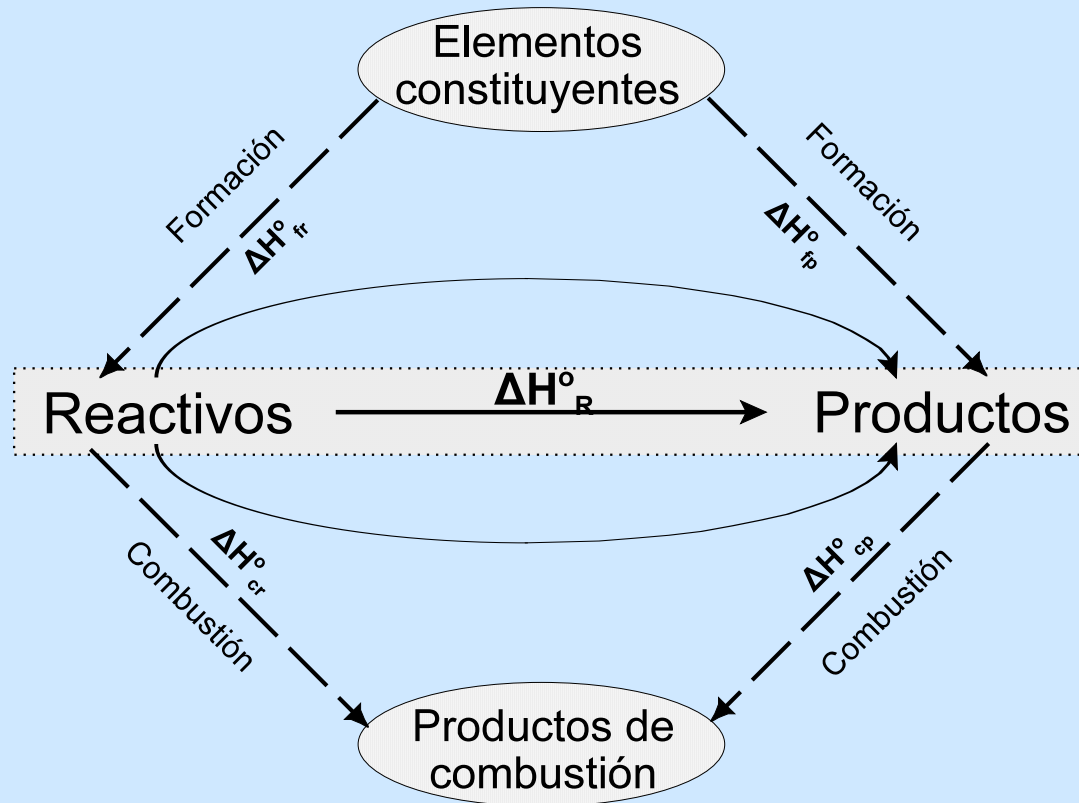


Figura 4.3: Ley de Hess, entalpías de reacción a 25°C.

Entalpía de reacción a **temperatura estándar**:

$$\Delta H_R^{\circ} = -\Delta H_{fr}^{\circ} + \Delta H_{fp}^{\circ} = \Delta H_{cr}^{\circ} - \Delta H_{cp}^{\circ} \quad [4.9]$$

A cualquier temperatura (**Figura 4.4**):

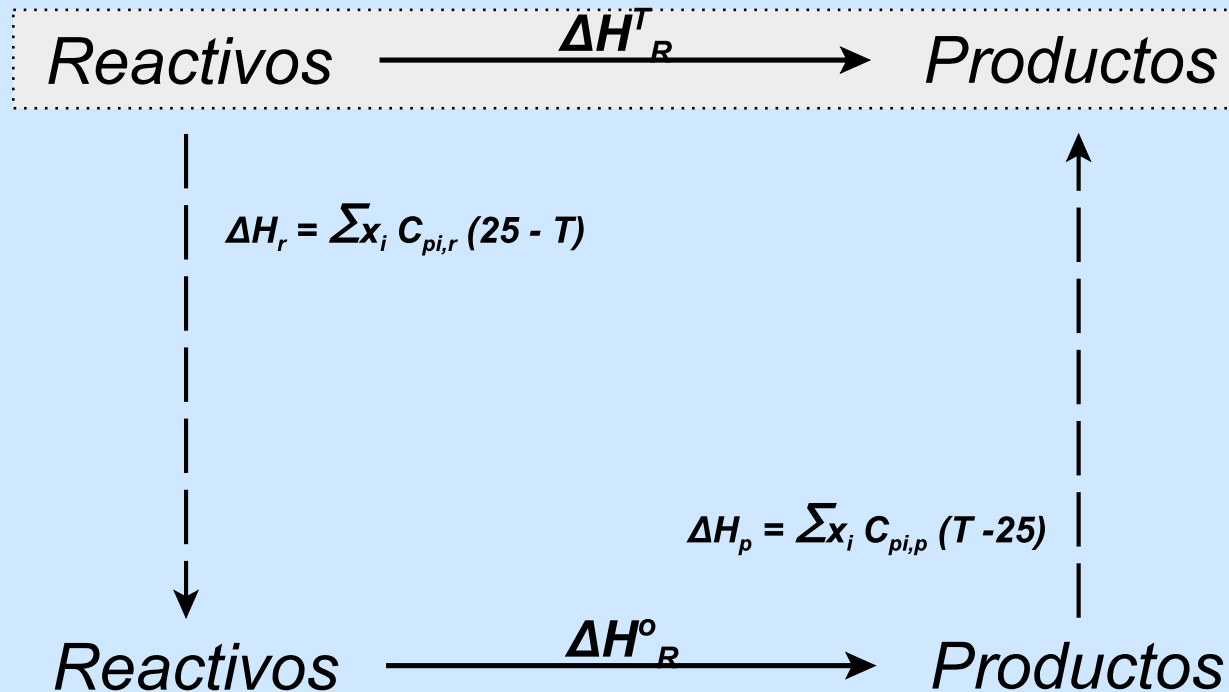


Figura 4.4: Ley de Hess, entalpías de reacción a temperatura T.

Entalpía de reacción a **cualquier temperatura**:

$$\Delta H_R^T = \sum m_r C_{Pr} (25 - T) + \Delta H_R^0 + \sum m_p C_{Pp} (T - 25) \quad [4.10]$$

4.2 Balance de energía para sistemas abiertos en régimen estacionario

Primer miembro (acumulación) de [4.2] nulo y definición de caudal:

$$M \left[\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U + \Delta \left(\frac{P}{\rho} \right) \right] = Q + W \quad [4.11]$$

Ecuación expresada con variables específicas (J/kg):

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U + \Delta \left(\frac{P}{\rho} \right) = Q + W \quad [4.12]$$

Simplificaciones:

- Balance de energía mecánica.
- Balance de entalpía.

4.3 4.3.1 Balance de energía mecánica: Ecuación de Bernouilli

En el flujo de fluidos por conducciones, los factores significativos del balance de energía son las **formas mecánicas** y el **trabajo**.

Variación de energía interna y calor casi son nulos, pero parte de la energía mecánica se convierte en calor por fricción (2º principio de la Termodinámica); **pérdidas por fricción**, representadas como:

$$\sum F = \Delta U - Q \quad [4.13]$$

El balance de energía [4.13] se transforma en el **balance de energía mecánica** o **ecuación de Bernouilli**:

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta \left(\frac{P}{\rho} \right) + \sum F = W \quad [4.14]$$

De la forma más usual:

$$\left(\frac{v_2^2}{2} - \frac{v_1^2}{2} \right) + g (z_2 - z_1) + \frac{P_2}{\rho_2} - \frac{P_1}{\rho_1} + \sum F = W \quad [4.15]$$

Las pérdidas de energía por rozamiento se correlacionan con las **propiedades del fluido** y su **régimen de circulación**.

Ecuación de Poiseuille para **régimen laminar** de circulación:

$$\sum F \left[\frac{J}{kg} \right] = \frac{\Delta P}{\rho} = \frac{32 \mu v L}{\rho D^2} \quad [4.16]$$

Ecuación de Fanning (**f**: factor de rozamiento), para **régimen turbulento** de circulación:

$$\sum F \left[\frac{J}{kg} \right] = \frac{\Delta P}{\rho} = 2 f \frac{v^2 L}{D} \quad [4.17]$$

4.3.2 Balance de entalpía

En operaciones de intercambio de energía los factores significativos del balance de energía son el **flujo de calor** y los cambios de **energía interna**.

El balance de energía, [4.13], se transforma en:

$$\Delta U + \Delta \left(\frac{P}{\rho} \right) = Q \quad [4.18]$$

o según la definición de la entalpía, [4.6], en el **balance de entalpía**:

$$\Delta H = Q \quad [4.19]$$

Si el sistema está térmicamente aislado (**adiabático**), se tendrá:

$$\Delta H = 0 \quad [4.20]$$

Estado de referencia: Estado de los elementos libres de todas las sustancias del sistema a la presión de mismo y a una temperatura igual o menor a la del sistema.

Entalpías relativas: Entalpías de formación más variación de entalpía por temperatura, calor sensible (suponiendo que no hay cambios de estado):

$$H = \sum x_i H_{fi}^{T_{ref}} + \sum x_i (C_{Pi})_m (T - T_{ref}) \quad [4.21]$$

Generalmente se toma como temperatura de referencia, 25°C (entalpías estándar); es necesario **cuidar las unidades** de referencia de los calores específicos.

Si **no hay reacción química** no habrá entalpía de reacción y la composición será constante, por lo que:

$$H = \sum x_i (C_{Pi})_m (T_2 - T_1) = Q \quad [4.22]$$

4.4 Balance de energía para sistemas cerrados: Primer principio de la Termodinámica

En un sistema cerrado no existen intercambios de materia con su entorno (discontinuo); los términos de entrada, salida y velocidad de **[4.2]** se anulan, y queda:

$$\frac{d}{dt} (E_{cT} + E_{pT} + U_T) = Q + W \quad [4.23]$$

Tomando como base de cálculo un intervalo de tiempo:

$$[E_{cf} - E_{ci}] + [E_{pf} - E_{pi}] + [U_f - U_i] = Q + W \quad [4.24]$$

Representando las variaciones **en el tiempo**, no en el estado:

$$\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = Q + W \quad [4.25]$$

Generalmente en los sistemas cerrados no se producen variaciones de energía mecánica (cinética y potencial), por lo que la ecuación anterior se transforma en la expresión el **primer principio de la Termodinámica**:

$$\Delta U = Q + W \quad [4.26]$$