

Tema 5.

BALANCES DE ENERGÍA

MÓDULO II

FUNDAMENTOS DE LA INGENIERÍA DE PROCESOS

Fundamentos de Ingeniería Ambiental.
Elisabet Segredo Morales
Oliver Díaz López
Enrique González Cabrera

Tema 5. BALANCES DE ENERGÍA

Formas de energía.

Balances de energía en sistemas cerrados.

Principio de conservación de la energía.

Balances de energía en sistemas abiertos.

Balances entálpicos en sistemas sin y con reacciones químicas.

Balance de energía mecánica, ecuación de Bernoulli.

Fundamentos de Ingeniería Ambiental.

Elisabet Segredo Morales

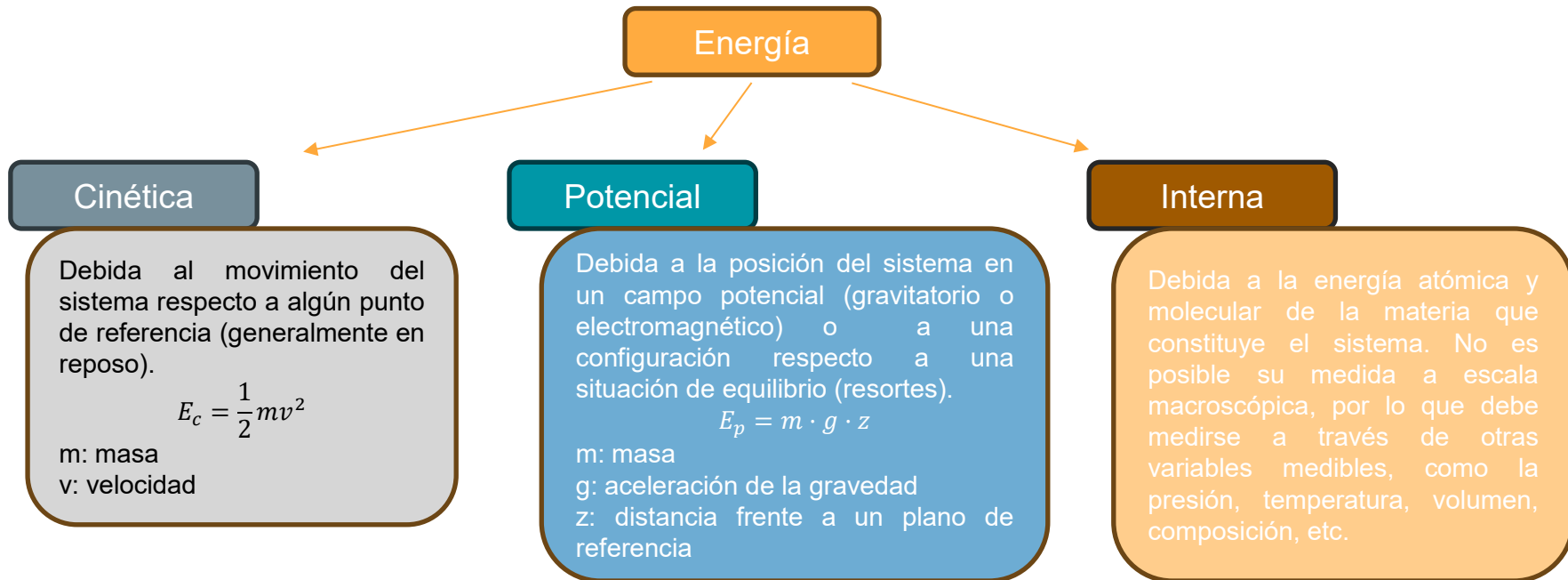
Oliver Díaz López

Enrique González Cabrera

Introducción

Formas de energía:

Energía: capacidad de un sistema para realizar un trabajo.



Introducción

Energía: capacidad de un sistema para realizar un trabajo.

Interna

Debida a la energía atómica y molecular de la materia que constituye el sistema. No es posible su medida a escala macroscópica, por lo que debe medirse a través de otras variables medibles, como la presión, temperatura, volumen, composición, etc.

Para un componente puro, la energía por unidad de masa puede definir en función de dos variables intensivas (temperatura y volumen específico):

$$\hat{U} = f(T, V)$$

La derivada total:

$$d\hat{U} = \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T}\right)_{\hat{V}} dT + \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial \hat{V}}\right)_{\hat{T}} d\hat{V}; \text{ dado que en general } \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial \hat{V}}\right)_{\hat{T}} \approx 0 \rightarrow d\hat{U} \approx \left(\frac{\partial \hat{U}}{\partial T}\right)_{\hat{V}} dT$$

Por tanto, las variaciones de energía interna serán:

$$\hat{U}_2 - \hat{U}_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT$$

C_v es la capacidad calorífica a volumen constante. Observe que no se pueden calcular valores absolutos de energía interna



Introducción

Formas de intercambio de la energía.

En un sistema cerrado (sin intercambio de materia con su entorno) la energía puede transferirse de 2 formas:

- **TRABAJO:** energía en tránsito debido a la acción de las fuerzas mecánicas entre el sistema y el entorno. Si es el sistema el que lo realiza sobre sus alrededores (+). Si es el sistema el que requiere trabajo de sus alrededores (-).

$$W = \int_1^2 F \cdot dl$$

- **CALOR:** energía en tránsito debida a la diferencia de temperatura entre el sistema y el entorno. Si se transmite al sistema (+). Si el sistema lo transmite al entorno (-).

Tanto el trabajo como el calor son formas de energía en tránsito, es decir referidas a cambios en propiedades del sistema. Un sistema en sí no posee trabajo ni calor.



Introducción

UNIDADES DE LA ENERGÍA.

	J	cal	kWh
Julio (J)	1	0,239	$0,278 \cdot 10^{-6}$
Caloría (cal)	4,184	1	$1,162 \cdot 10^{-6}$
Kilo Watio-hora (kWh)	$3,6 \cdot 10^6$	$8,6 \cdot 10^5$	1
Tonelada equivalente de petróleo (Tep)	$4,184 \cdot 10^{10}$	10^{10}	$1,162 \cdot 10^4$
Termia (th)	$4,184 \cdot 10^6$	10^6	1,162
British thermal unit (Btu)	$1,054 \cdot 10^3$	251,996	$0,293 \cdot 10^{-3}$

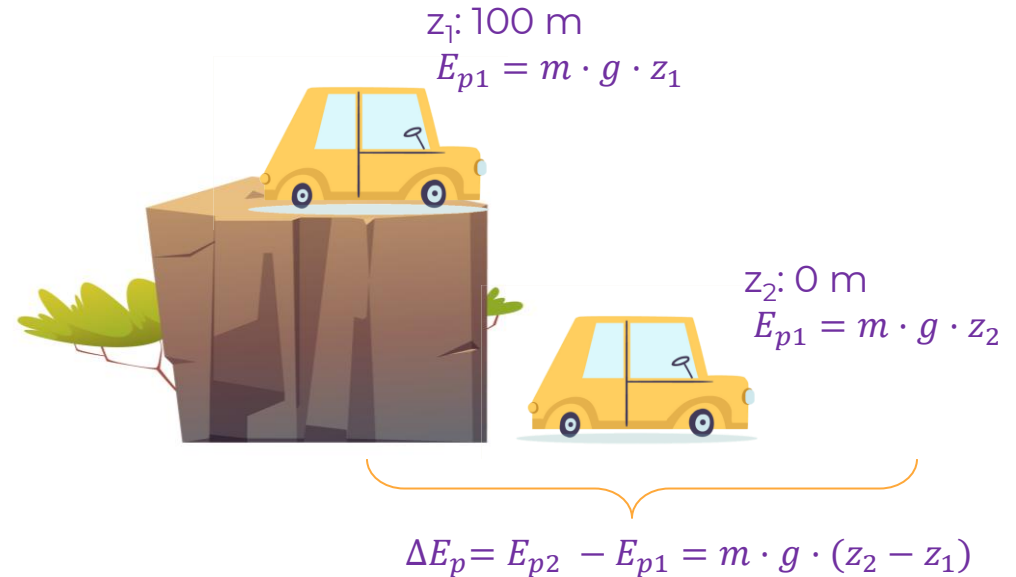
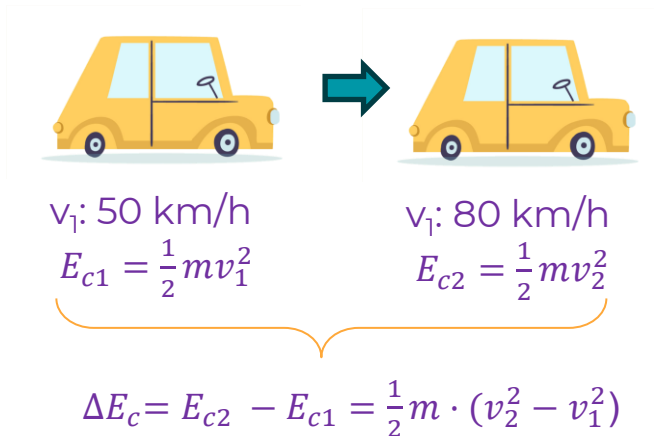
Caloría: cantidad de energía calorífica necesaria para elevar la temperatura de 1 gramo de agua pura, 1 °C a 1 atmósfera.



Introducción

FUNCIÓN DE ESTADO.

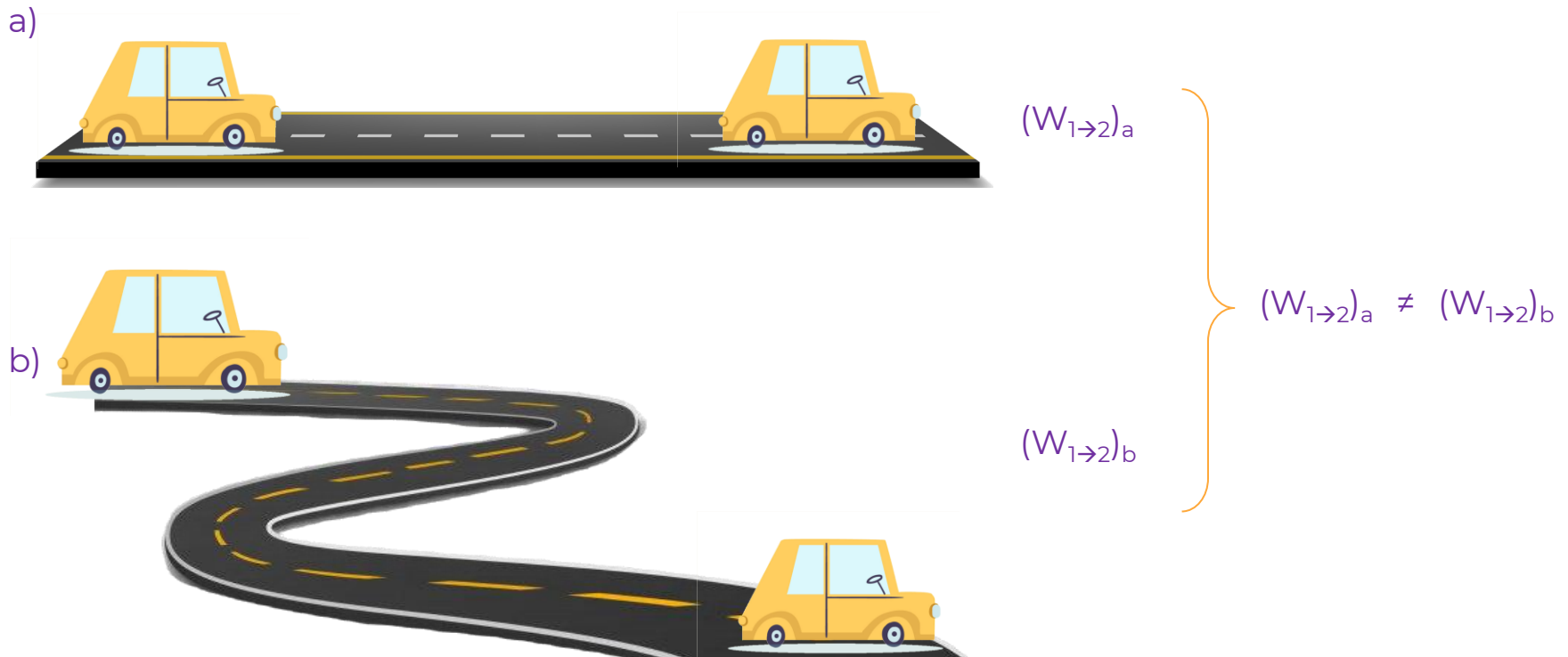
Aquellas propiedades de un sistema que no dependen de la trayectoria del mismo, sino sólo de su estado inicial y final. Ejemplos: Energía interna, energía cinética y energía potencial.



Introducción

FUNCIÓN DE ESTADO.

La transferencia de calor y el trabajo sí que dependen de la trayectoria seguida. No son funciones de estado.



Introducción

ENTALPÍA.

Función de estado que combina la energía y parte del trabajo que genera un sistema.

$$\hat{H} = \hat{U} + P \cdot \hat{V}$$

donde P es la presión y V el volumen específico.

En el caso de un componente puro, la entalpía por unidad de masa se puede definir en función de 2 variables intensivas (temperatura y presión):

$$\hat{H} = f(T, P)$$

Si se toma la derivada total:

$$d\hat{H} = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T}\right)_{\hat{p}} dT + \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}}\right)_{\hat{T}} d\hat{p}; \text{ dado que en general } \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \hat{p}}\right)_{\hat{T}} \approx 0 \rightarrow d\hat{H} = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T}\right)_{\hat{p}} dT$$

Entonces se puede calcular **los cambios de entalpía** como:

$$\hat{H}_2 - \hat{H}_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

C_p es la capacidad calorífica a presión constante. Observe que no se pueden calcular valores absolutos de entalpía



Introducción

CALOR SENSIBLE.

Calor que debe transferirse para aumentar o disminuir la temperatura de una sustancia o mezcla de sustancia.

$$Q = \Delta \hat{H} = \hat{H}_2 - \hat{H}_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$

Sin tener en cuenta variaciones de energía cinética y potencial. La capacidad calorífica (C_p) depende de la temperatura, pero para simplificar se suele tomar un valor de capacidad calorífica media, entonces:

$$\Delta \hat{H} = C_p \Delta T$$

Para el caso de una mezcla de composición conocida normalmente se asume que la capacidad calorífica es el sumatorio de la masa de cada componente en la mezcla por su capacidad calorífica:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} \sum m_i C_{pi} dT$$



Introducción

CALOR SENSIBLE.

Para realizar los balances es necesario elegir un estado de referencia (temperatura, presión, estado de agregación) para cada componente y calcular las entalpías a la temperatura del proceso mediante las capacidades caloríficas calculadas o conocidas.

$$H_T = \int_{T_{ref}}^T mC_p dT$$

Donde T_{ref} es la temperatura de referencia a la cual $H_{ref} = 0$

Normalmente se suele establecer como estado de referencia las condiciones normales 1 atm y 25 °C.

Condiciones normales de presión y temperatura
1 atm
25 °C

Condiciones estándar de presión y temperatura
1 atm
0 °C

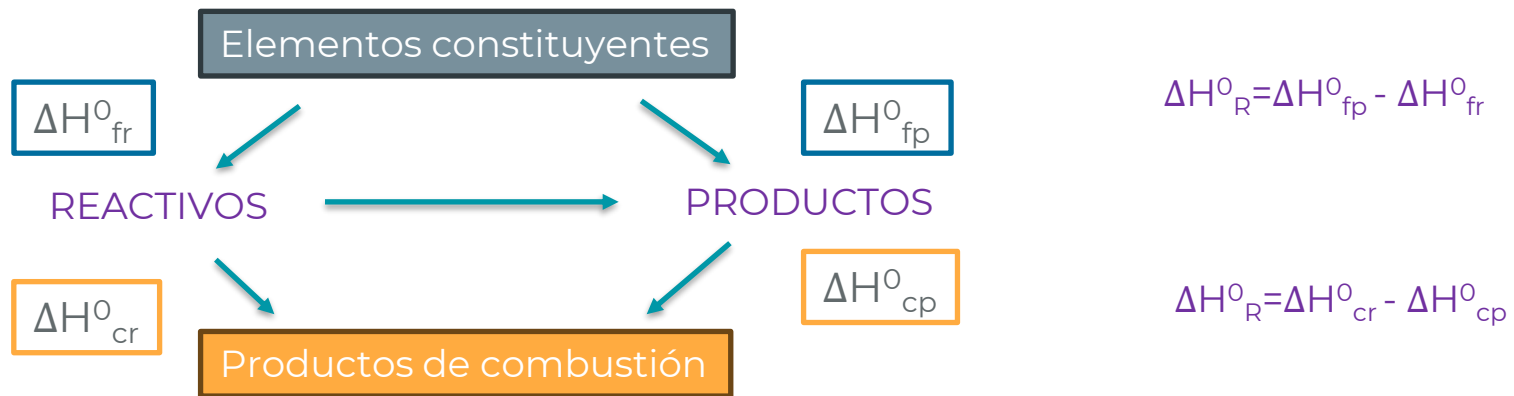


Introducción

ENTALPÍA DE REACCIONES QUÍMICAS.

Los cambios de entalpía pueden ser calculados a partir de las entalpías estándar de formación ΔH_f^0 o de combustión ΔH_c^0 aplicando la ley de Hess:

“La entalpía intercambiada a presión constante en un cambio químico es independiente del camino por el que transcurre dicho intercambio”



Introducción

ENTALPÍA DE REACCIONES QUÍMICAS.

Además, si las reacciones químicas tienen lugar a temperaturas diferentes a las de referencia (sin cambio de fase), se tienen también las entalpías:

$$\Delta H_R^T = \sum m_r \cdot Cp_r(T_{ref} - T) + \Delta H_R^0 + m_p \cdot Cp_p(T_{ref} - T)$$

Subíndice r : reactivos, p : productos

La entalpía de formación estándar es cero para elementos atómicos (C, Fe, Si, etc.) o moleculares (O₂, N₂, H₂, etc) que se encuentran normalmente en la naturaleza.



Introducción

CALOR LATENTE.

Cambio de entalpía de una unidad de cantidad de materia asociado a la transición de fase (de sólido a líquido, de líquido a gas, etc.) a temperatura y presión constante.

$$Q = \Delta H = \sum m_i \lambda_i$$

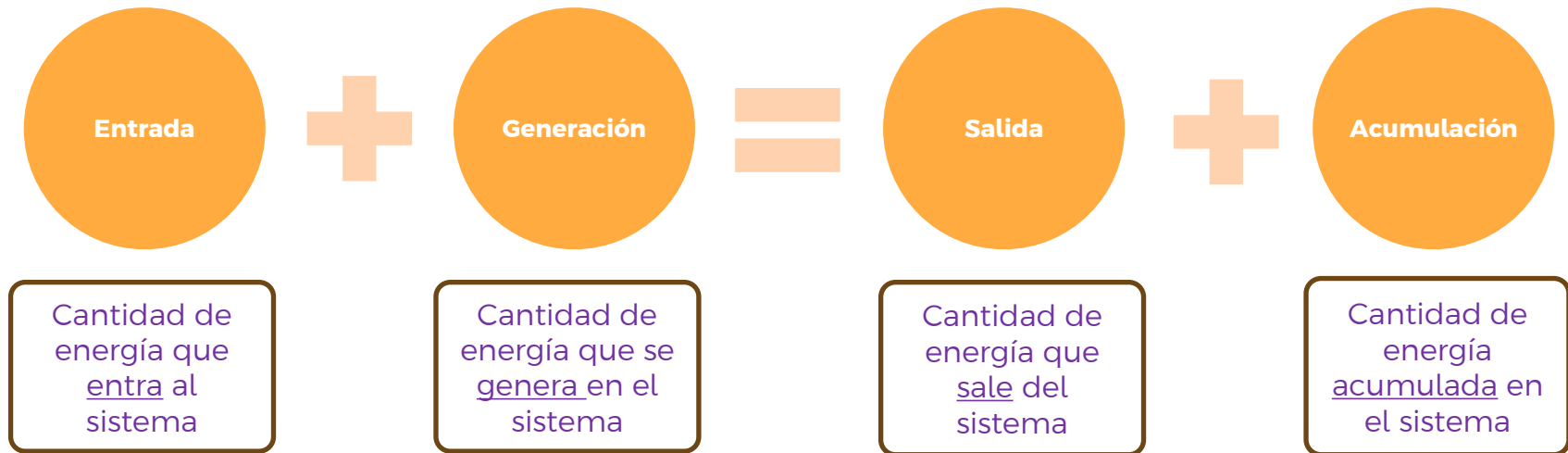
Donde λ_i es el calor latente a presión y temperatura constante. Estos datos de calor latente suelen estar tabulados a una presión de 1 atm.



Balance general de energía

ECUACIÓN GENERAL DEL BALANCE.

Según la ley de conservación de energía:



o simplemente:

$$[E] + [G] = [S] + [A]$$

Unidades:

Extensivas: J, cal, Btu

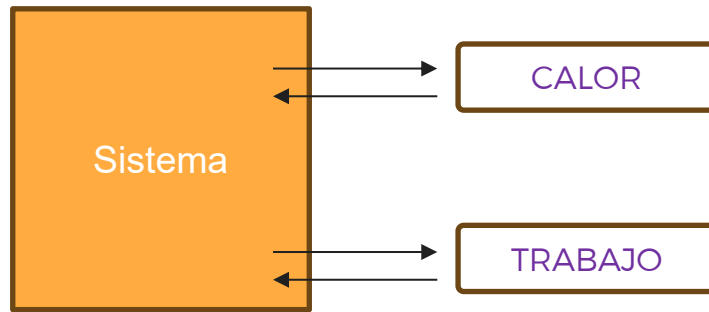
Intensivas: J/kg, cal/kg, Btu/lb

Referidas a unidad de tiempo: watio (W)



Balance de energía en sistemas cerrados

Para sistemas cerrados, aquellos que no intercambian masa con el exterior, la 1ª ley de la termodinámica establece que un cambio en la energía total del sistema es igual a la energía neta total transferida como calor o trabajo al sistema.



$$\Delta E_T = \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$$

Sin variación temporal de E_c y E_p

$$\Delta E_T = \Delta U = Q + W$$

1er Principio de la Termodinámica

La energía puede cruzar los límites del sistema cerrado en forma de calor y trabajo

Es una ecuación básica del primer principio de la termodinámica. Al aplicar esta ecuación hay que tener en cuenta que:

- La energía interna de un sistema depende casi por completo de su composición química, su estado de agregación y la temperatura. Es independiente de la presión en gases ideales y prácticamente no depende de ella en sólidos y líquidos.
- Si el sistema no tiene aceleración, $\Delta E_c = 0$. Si no se eleva o cae $\Delta E_p = 0$.
- Si el proceso y sus alrededores no sufren cambio de temperatura $Q=0$ (proceso adiabático)
- Si no hay partes móviles, ni corrientes eléctricas, ni radiaciones en las fronteras del sistema $W=0$.



Balance de energía en sistemas cerrados

En sistemas en reposo y en ausencia de campos externos, sólo se producen cambios en la energía interna del sistema

$$\Delta U = Q + W \rightarrow dU = \delta Q + \delta W$$

PROCESO A VOLUMEN CONSTANTE (ISOCORO)

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W \\ \delta W &= -P \cdot dV = 0 \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad (dU)_V = (\delta Q)_V$$

PROCESO A PRESIÓN CONSTANTE (ISÓBARO)

$$dU = \delta Q - P \cdot dV$$

$$\delta Q = dU + P \cdot dV$$

Según la definición de entalpía, si $P = \text{constante}$:

$$dH = dU + P \cdot dV$$

$$(dH)_P = (\delta Q)_P$$



Balance de energía en sistemas cerrados

Capacidad calorífica:

Propiedad termodinámica que relaciona el calor recibido por un sistema con la variación de su temperatura:

$$c \left(\frac{J}{K} \right) = \frac{\delta Q}{dT}$$

PROCESO A VOLUMEN CONSTANTE (ISOCORO)

$$c_v \left(\frac{J}{K} \right) = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v \Rightarrow (dU)_v = c_v \cdot dT$$

Si la variación de temperatura no es muy grande:

$$\Delta U_v = (c_v)_{media} \cdot (T_2 - T_1)$$

PROCESO A PRESIÓN CONSTANTE (ISÓBARO)

$$c_p \left(\frac{J}{K} \right) = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \Rightarrow (dH)_p = c_p \cdot dT$$

Si la variación de temperatura no es muy grande:

$$\Delta H_p = (c_p)_{media} \cdot (T_2 - T_1)$$



Balance de energía en sistemas abiertos

Ecuación general del balance: $E + G = S + A \rightarrow G = 0 \rightarrow A = E - S$

Acumulación de
energía en el sistema

$$\Delta E = E_{t_2} - E_{t_1}$$

Entrada de energía
en el sistema

$$U_1 + E_{c_1} + E_{p_1} + PV_1 + Q + W$$

Salida de energía
en el sistema

$$U_2 + E_{c_2} + E_{p_2} + PV_2$$

	Entrada	Salida
Interna	U_1	U_2
Cinética	E_{c_1}	E_{c_2}
Potencial	E_{p_1}	E_{p_2}
Trabajo de flujo	PV_1	PV_2
Aporte Q al sist.	Q	
Aporte W al sist.	W	

Acumulación	t_1	t_2
Interna	U_{t_1}	U_{t_2}
Cinética	$E_{c_{t_1}}$	$E_{c_{t_2}}$
Potencial	$E_{p_{t_1}}$	$E_{p_{t_2}}$

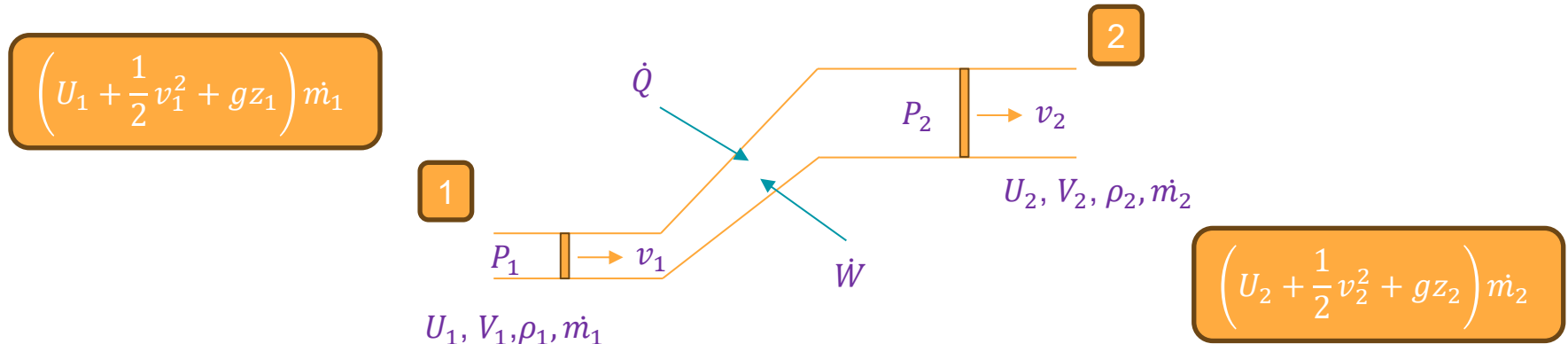
$$\Delta E_T = Q + W + \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$$



Balance de energía en sistemas abiertos

La energía, al igual que la masa total, se conserva, por lo que en estado estacionario:

$$\Delta E_T = Q + W + \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$$



$$\frac{dE_T}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} + \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p$$

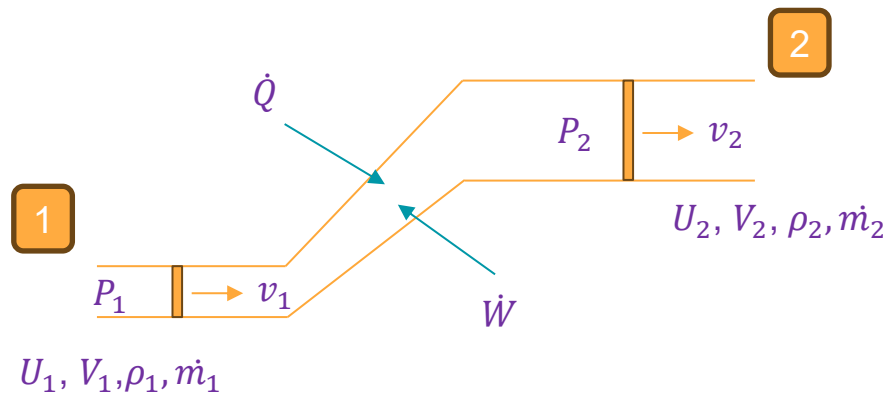
P presión (N/m²)
V volumen específico (m³/kg)
 ρ densidad específica (kg/m³)
 v velocidad del fluido (m/s)



Balance de energía en sistemas abiertos

En sistemas abiertos el trabajo es suma de dos contribuciones:

TRABAJO DE FLUJO: trabajo que realiza el entorno sobre el sistema para introducir materia en su interior y para sacar materia de su interior



$$\dot{W}_f = P_1 V_1 \dot{m}_1 - P_2 V_2 \dot{m}_2$$

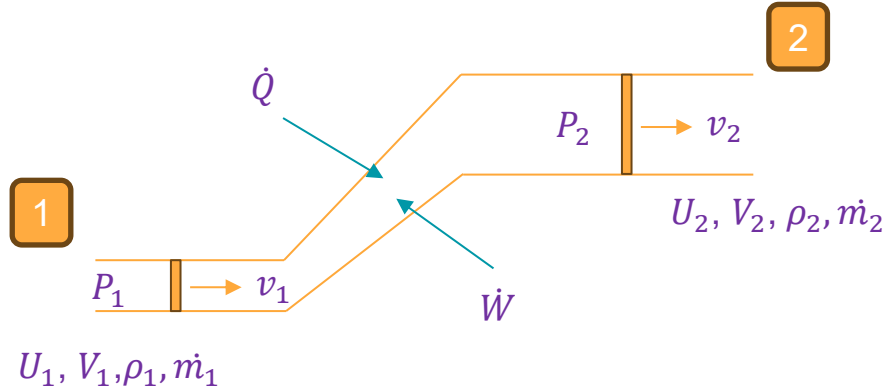
TRABAJO DE EJE: trabajo externo realizado sobre o por el sistema (bombas, compresores, turbinas, etc.) \dot{W}_e

$$\dot{W} = \dot{W}_f + \dot{W}_e = P_1 V_1 \dot{m}_1 - P_2 V_2 \dot{m}_2 + \dot{W}_e$$



Balance de energía en sistemas abiertos

Sustituyendo en la ecuación general las contribuciones del trabajo:



$$\frac{dE_T}{dt} = \left(U_1 + \frac{1}{2} v_1^2 + gz_1 + P_1 V_1 \right) \dot{m}_1 - \left(U_2 + \frac{1}{2} v_2^2 + gz_2 + P_2 V_2 \right) \dot{m}_2 + \dot{Q} + \dot{W}_e$$

Teniendo en cuenta la definición de entalpía ($H = U + PV$):

$$\frac{dE_T}{dt} = \left(H_1 + \frac{1}{2} v_1^2 + gz_1 \right) \dot{m}_1 - \left(H_2 + \frac{1}{2} v_2^2 + gz_2 \right) \dot{m}_2 + \dot{Q} + \dot{W}_e$$



Balance de energía en régimen estacionario

En régimen estacionario, las variables no dependen del tiempo, por lo que el término acumulación se anula:

$$\frac{dE_T}{dt} = 0 = \left(H_1 + \frac{1}{2} v_1^2 + g z_1 \right) \dot{m}_1 - \left(H_2 + \frac{1}{2} v_2^2 + g z_2 \right) \dot{m}_2 + \dot{Q} + \dot{W}_e$$

Según lo estudiado en el anterior tema, la masa se conserva y por tanto:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 = \dot{m}$$

Aplicando las dos condiciones anteriores:

$$\left[(H_2 - H_1) + \left(\frac{1}{2} v_2^2 - \frac{1}{2} v_1^2 \right) + (g z_2 - g z_1) \right] \dot{m} = \dot{Q} + \dot{W}_e$$

Dividiendo ambos términos por \dot{m} (kg/s) pasaríamos de trabajar de J/s a J/kg

$$\left[(H_2 - H_1) + \left(\frac{1}{2} v_2^2 - \frac{1}{2} v_1^2 \right) + (g z_2 - g z_1) \right] = Q + W_e$$



Balance de energía mecánica: Ec. Bernoulli

En procesos que implican flujo de fluidos a través de conducciones, los factores más representativos del balance de energía son las formas mecánicas de energía y el trabajo. Siendo despreciables las variaciones de energía interna y de calor.

El fluido, al circular, genera una fricción con las paredes de la conducción que hace que parte de la energía mecánica con la que circula se convierta en calor. Como consecuencia, se ha de introducir un término de pérdidas por fricción o rozamiento ($\sum F$)

$$-W_f + \Delta E_c + \Delta E_p + \sum F = W_e$$

$$W_f = P_1 V_1 - P_2 V_2 = \frac{P_1}{\rho_1} - \frac{P_2}{\rho_2}$$

$$\left(\frac{P_2}{\rho_2} - \frac{P_1}{\rho_1} \right) + \left(\frac{v_2^2}{2\alpha_2} - \frac{v_1^2}{2\alpha_1} \right) + g(z_2 - z_1) + \sum F = W_e$$

Ecuación de Bernoulli.
Balance de energía mecánica

α es el factor de corrección de la velocidad según el régimen de circulación de fluido, $\alpha=0,5$ para régimen laminar y $\alpha=1$ para régimen turbulento.



Balance de energía mecánica: Ec. Bernoulli

La importancia de $\sum F$:

El término referente a la pérdida de energía por rozamiento puede tener mucha importancia, se ha intentado correlacionar con las propiedades y el régimen de circulación del fluido:

- RÉGIMEN LAMINAR ($Re < 2100$) \rightarrow Ec. Poiseuille

$$\sum F \left(\frac{J}{kg} \right) = \frac{32 \cdot \mu \cdot v \cdot L}{\rho \cdot D^2}$$

- RÉGIMEN TURBULENTO ($Re > 4000$) \rightarrow Ec. Darcy-Weisbach:

$$\sum F \left(\frac{J}{kg} \right) = f \cdot \frac{L \cdot v^2}{2D}$$

μ viscosidad del fluido ($kg/m \cdot s$)
 v velocidad media del fluido (m/s)
 L longitud de la conducción (m)
 ρ densidad de fluido (kg/m^3)
 D diámetro de la conducción (m)
 f factor de fricción, función del número de Reynolds, de la rugosidad relativa de la conducción, ε/D

f es el factor de rozamiento, parámetro que depende de las propiedades del fluido, de las características de la conducción. Su obtención se puede realizar mediante correlaciones gráficas (gráfico de Moody) o analíticas (ecuación de Chen)

Las ecuaciones se proponen para un sistema constituido por una tubería horizontal de diámetro constante por cuyo interior circula un fluido incompresible ($\rho = cte.$)



Balance de energía mecánica: Ec. Bernoulli

La importancia de $\sum F$:

En los accesorios de las tuberías también se generan pérdidas de energía por rozamiento:

$$\sum F (m) = K \frac{v^2}{2g}$$

$$\sum F (J/kg) = K \frac{v^2}{2}$$

K coeficiente de rozamiento (adimensional)

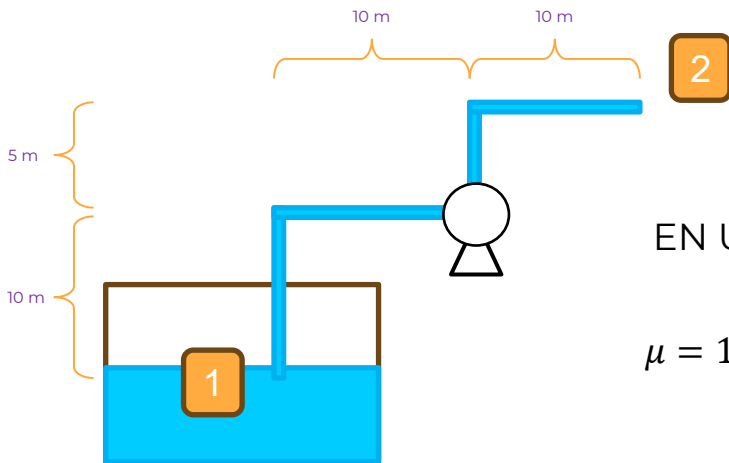
	Número de diámetros de la tubería	Número de cargas de velocidad (K)
Codo de 45°	15	0,3
Codo de 90° (radio estándar)	30-40	0,6-0,8
Codo recto de 90°	60	1,2
Entrada desde rama de pieza en forma de T	60	1,2
Entrada en rama de pieza en forma de T	90	1,8
Uniones y acoples	Muy pequeño	Muy pequeño
Válvula de asiento abierta por completo	60-300	1,2-6,0
Válvula de compuerta abierta por completo	7	0,15
Abierta 3/4	40	1
Abierta 1/2	200	4
Abierta 1/4	800	16



Balance de energía mecánica: Ec. Bernoulli

CASO PRÁCTICO:

Se desea conocer la potencia requerida para una bomba (en W) que sea utilizada para elevar un fluido 15 metros con un caudal de 500 L/min y que está representada en la figura. DATOS: Considerar el fluido como agua a 20 °C (viscosidad 1 cP y densidad 1 kg/L). El factor de fricción medio puede ser considerado como 0,025 y la bomba tiene un rendimiento hidráulico de 0,85. El diámetro de la tubería es de 40 mm



DATOS:

$$z_2 = 15 \text{ m}$$

$$z_1 = 0 \text{ m}$$

$$Q = 500 \text{ L/min}$$

$$D = 40 \text{ mm}$$

$$\eta_H = 0,85$$

$$f = 0,025$$

$$\mu = 1 \text{ cP}$$

$$\rho = 1 \text{ kg/L}$$

EN UNIDADES DEL SISTEMA INTERNACIONAL

$$\mu = 1 \text{ cP} \rightarrow 1 \text{ cP} \cdot \frac{0,001 \left(\frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \right)}{1 \text{ cP}} \rightarrow \mu = 0,001 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$$

$$\rho = 1 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \rightarrow 1 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} \rightarrow \rho = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$Q = 500 \frac{\text{L}}{\text{min}} \rightarrow 500 \frac{\text{L}}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} = 8,33 \cdot 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

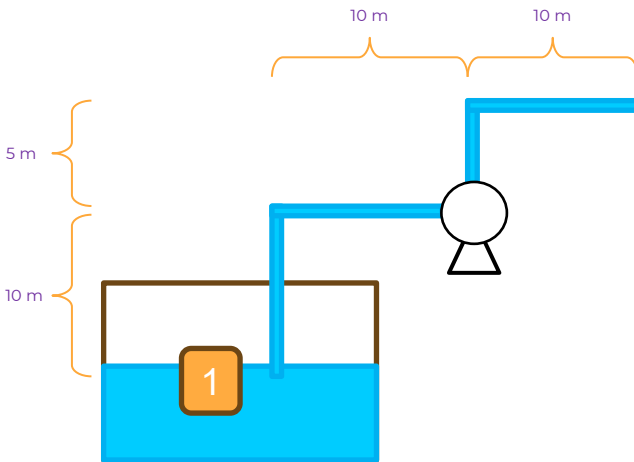
$$D = 40 \text{ mm} \rightarrow 40 \text{ mm} \cdot \frac{1 \text{ m}}{1000 \text{ mm}} = 0,04 \text{ m}$$



Balance de energía mecánica: Ec. Bernoulli

CASO PRÁCTICO:

Ec. Bernoulli:



2

$$\left(\frac{P_2}{\rho_2} - \frac{P_1}{\rho_1} \right) + \left(\frac{v_2^2}{2\alpha_2} - \frac{v_1^2}{2\alpha_1} \right) + g(z_2 - z_1) + \sum F = W_e$$

SUPOSICIONES:

$$\left. \begin{array}{l} P_2 = 1 \text{ atm} \\ P_1 = 1 \text{ atm} \end{array} \right\} P_2 - P_1 = 0$$

En el estado 1 el fluido está en reposo:

$$v_1 = 0 \text{ m/s}$$

~~$$\left(\frac{P_2}{\rho_2} - \frac{P_1}{\rho_1} \right) + \left(\frac{v_2^2}{2\alpha_2} - \frac{v_1^2}{2\alpha_1} \right) + g(z_2 - z_1) + \sum F = W_e$$~~

v_2 Se obtiene a partir del caudal y la sección, $v = \frac{Q}{S} = \frac{Q}{\frac{\pi}{4} D^2} \rightarrow v_2 = \frac{8,33 \cdot 10^{-3}}{\frac{\pi}{4} 0,04^2} = 6,6 \text{ m/s}$

α_2 depende del N° de Reynolds del fluido $\rightarrow Re = \frac{v \cdot \rho \cdot D}{\mu} = \frac{6,6 \cdot 1000 \cdot 0,04}{0,001} = 264000 > 4000 \text{ Turbulento} \rightarrow \alpha_2 = 1$

Para régimen turbulento

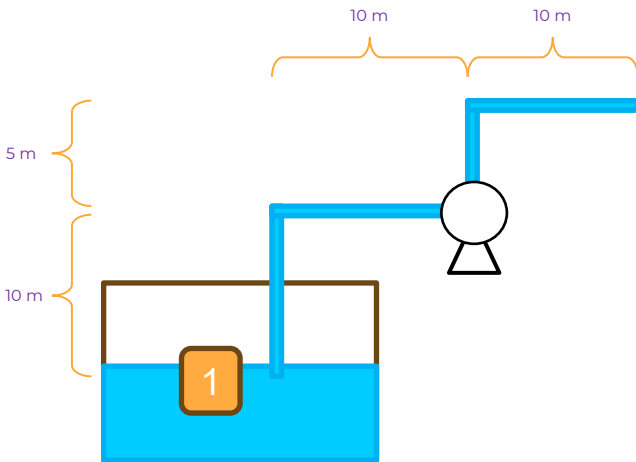
$$\sum F = f \frac{L \cdot v^2}{2D} = 0,025 \frac{(10 + 10 + 5 + 10) \cdot 6,6^2}{2 \cdot 0,04} = 476,4 \text{ J/kg}$$



Balance de energía mecánica: Ec. Bernoulli

CASO PRÁCTICO:

Ec. Bernoulli:



2

$$\left(\frac{P_2}{\rho_2} - \frac{P_1}{\rho_1} \right) + \left(\frac{v_2^2}{2\alpha_2} - \frac{v_1^2}{2\alpha_1} \right) + g(z_2 - z_1) + \sum F = W_e$$

SUSTITUYENDO:

$$0 + \left(\frac{v_2^2}{2\alpha_2} - 0 \right) + g(z_2 - z_1) + \sum F = W_e$$

$$0 + \left(\frac{6,6^2}{2 \cdot 1} - 0 \right) + 9,81(15 - 0) + 476,4 = W_e = 645,3 \text{ J/kg}$$

Pasando a Watios:

$$W_e = 645,3 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \rightarrow 645,3 \frac{\text{J}}{\text{kg}} \cdot \rho \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot Q \frac{\text{m}^3}{\text{s}} = 645,3 \cdot 1000 \cdot 8,33 \cdot 10^{-3} = 5375,9 \text{ W}$$

Considerando el rendimiento hidráulico de la bomba:

$$W_{e_{real}} = \frac{5375,9 \text{ W}}{0,85} = 6324,6 \text{ W}$$



Balance de entalpía

En muchos procesos en régimen estacionario, las variaciones de energía potencial y cinética son despreciables frente a los cambios de calor y entalpía. Si no existen equipos que realicen trabajo sobre el sistema, $W_e=0$ y puede considerarse la siguiente simplificación.

$$\cancel{\Delta H} + \cancel{\Delta E_c} + \cancel{\Delta E_p} = \cancel{Q} + \cancel{W_e}$$

$$\Delta H = Q$$

$$Q = H_2 - H_1$$

Si el sistema está aislado térmicamente y no intercambia calor con sus alrededores, **sistema adiabático**, $Q=0$

$$Q = H_2 - H_1 = 0$$



Balance de entalpía. Procesos físicos

CALOR SENSIBLE:

El intercambio de calor sensible se refiere a un proceso en el que no se produce cambio de fase, ni existe una reacción química, ni cambio alguno en la composición del sistema. Sólo se produce un cambio en la temperatura del mismo.

Cuando el sistema está formado por una sustancia pura “i”:

$$\Delta H_i = \int_{T_{ref}}^T C_{p_i} \cdot dT$$

$$C_{p_i} = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$$

$$\Delta H_i \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \right) = a(T - T_{ref}) + \frac{b}{2}(T^2 - T_{ref}^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_{ref}^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_{ref}^4)$$

Si la variación de temperatura no es muy grande: $\Delta H_i = C_{p_{i_{media}}}(T - T_{ref})$

Estas ecuaciones se cumplen cuando los procesos tienen lugar en sistemas a presión constante o en aquellos cuyo efecto de la presión es despreciable.



Balance de entalpía. Procesos físicos

CALOR LATENTE:

Se refiere al que se produce cuando existen únicamente cambios de fase. Cuando el cambio de fase se produce a presión constante no existe cambio en la temperatura del sistema.

Cuando el sistema está formado por una sustancia pura “i”:

$$\Delta H_i = \lambda_i$$

λ_i es el calor latente, calor que se transmite cuando un mol o unidad de masa de una sustancia cambia de una fase a otra.

CASO PRÁCTICO:

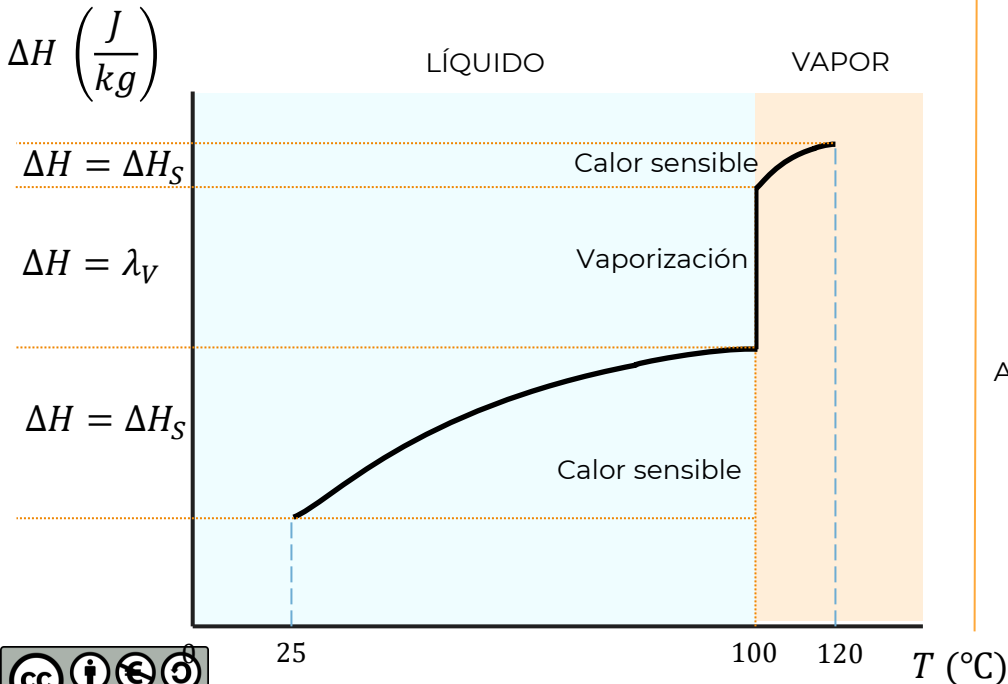
Obtener el cambio de entalpía para un aumento desde los 25 °C hasta los 120 °C de agua a 1 atm obteniendo los datos de capacidades caloríficas del agua en diferentes estados de las tablas correspondientes.



Balance de entalpía. Procesos físicos

Obtener el cambio de entalpía para un aumento desde los 25 °C hasta los 120 °C de agua a 1 atm obteniendo los datos de capacidades caloríficas del agua en diferentes estados de las tablas correspondientes.

1^{er} paso: en un diagrama establecer cuántas “etapas” sigue el agua.



2^o paso: cálculo de la contribución de las diferentes etapas.

$$\Delta H \left(\frac{J}{kg} \right) = \Delta H_S + \lambda_V + \Delta H_S$$

\uparrow 25 °C-100 °C \nwarrow 100 °C-120 °C

$$\Delta H_S (100 - 25^\circ\text{C}) = c_{p_{liq}}(T_2 - T_1) = c_{p_{liq}}(100 - 25)$$

Acudiendo a las tablas del agua líquida:

$$c_{p_{liq}} = 75,4 \cdot 10^{-3} \frac{kJ}{mol \cdot ^\circ\text{C}} = 4,19 \frac{kJ}{kg \cdot ^\circ\text{C}}$$

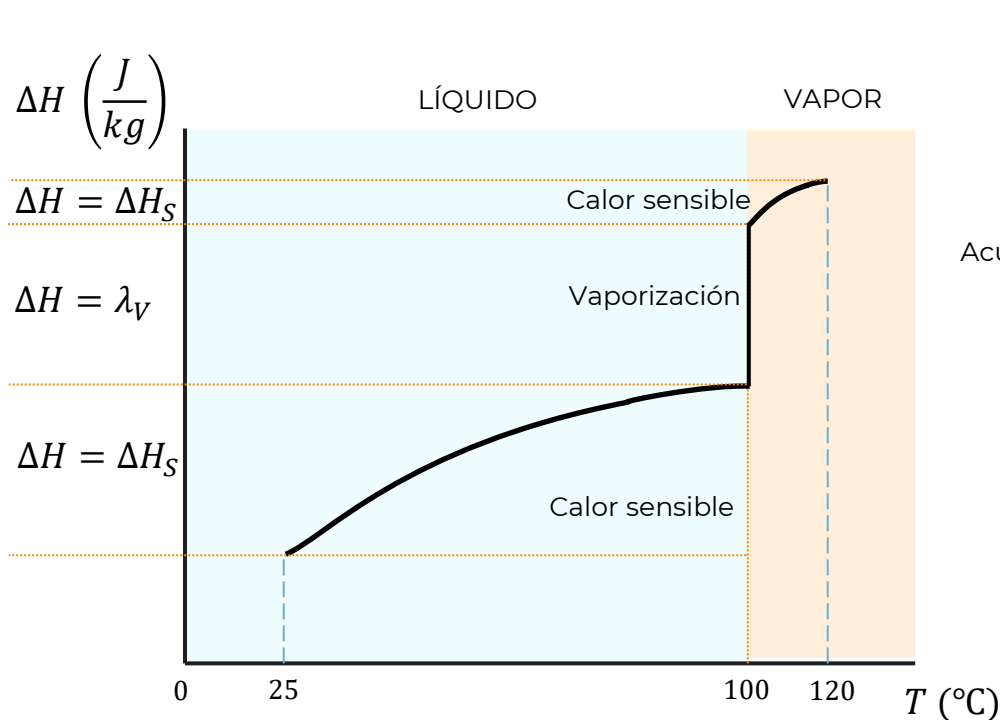
$$\Delta H_S (100 - 25^\circ\text{C}) = 4,19(100 - 25) = 314,3 \frac{kJ}{kg}$$

Balance de entalpía. Procesos físicos

CASO PRÁCTICO:

Obtener el cambio de entalpía para un aumento desde los 25 °C hasta los 120 °C de agua a 1 atm obteniendo los datos de capacidades caloríficas del agua en diferentes estados de las tablas correspondientes.

2º paso: cálculo de la contribución de las diferentes etapas.



$$\Delta H \left(\frac{J}{kg} \right) = \Delta H_S + \lambda_V + \Delta H_S$$

\uparrow 25 °C-100 °C \nwarrow 100 °C-120 °C

Acudiendo a las tablas de propiedades físicas:

$$\Delta H_v = \lambda_V = 40,656 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta H_v = \lambda_V = 40,656 \frac{kJ}{mol} \cdot \frac{1mol}{18g} \cdot \frac{1000g}{1kg} = 2,26 \frac{kJ}{kg}$$

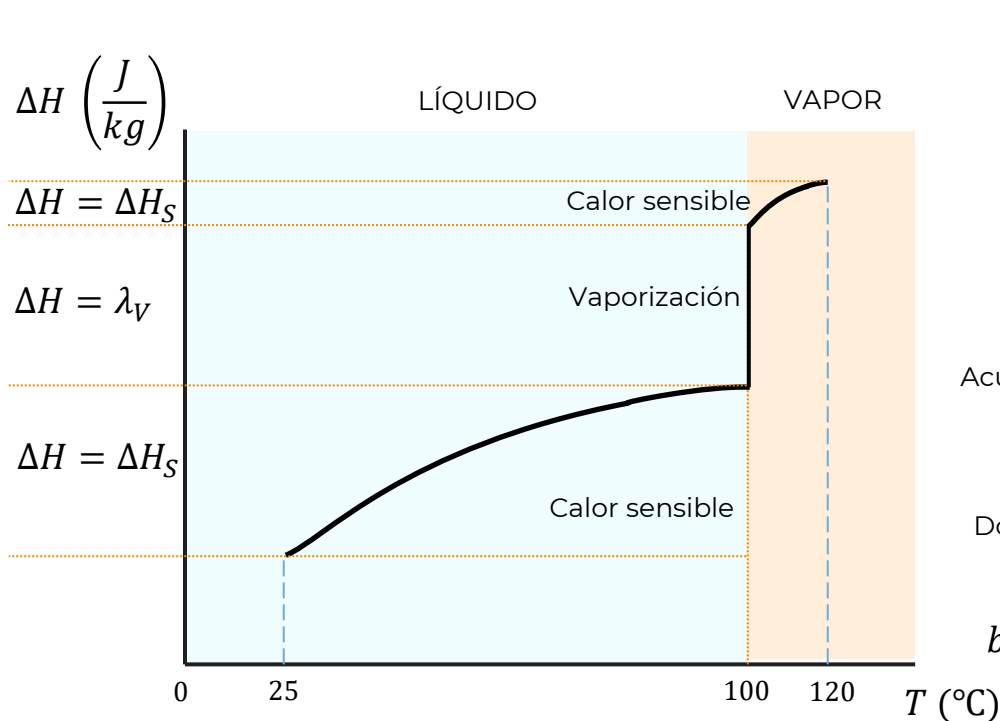


Balance de entalpía. Procesos físicos

CASO PRÁCTICO:

Obtener el cambio de entalpía para un aumento desde los 25 °C hasta los 120 °C de agua a 1 atm obteniendo los datos de capacidades caloríficas del agua en diferentes estados de las tablas correspondientes.

2º paso: cálculo de la contribución de las diferentes etapas.



$$\Delta H \left(\frac{J}{kg} \right) = \Delta H_S + \lambda_V + \Delta H_S$$

\uparrow 25 °C-100 °C \nwarrow 100 °C-120 °C

$$\Delta H_S (120 - 100^{\circ}C) = C_{p_{vap}}(T_2 - T_1) = C_{p_{liq}}(120 - 100)$$

Acudiendo a las tablas de vapor de agua:

$$C_{p_{vap}} \left(\frac{kJ}{mol \cdot ^{\circ}C} \right) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$$

Donde:

$$a = 33,46 \cdot 10^{-3}$$

$$c = 0,7604 \cdot 10^{-8}$$

$$b = 0,6880 \cdot 10^{-5}$$

$$d = -3,593 \cdot 10^{-12}$$

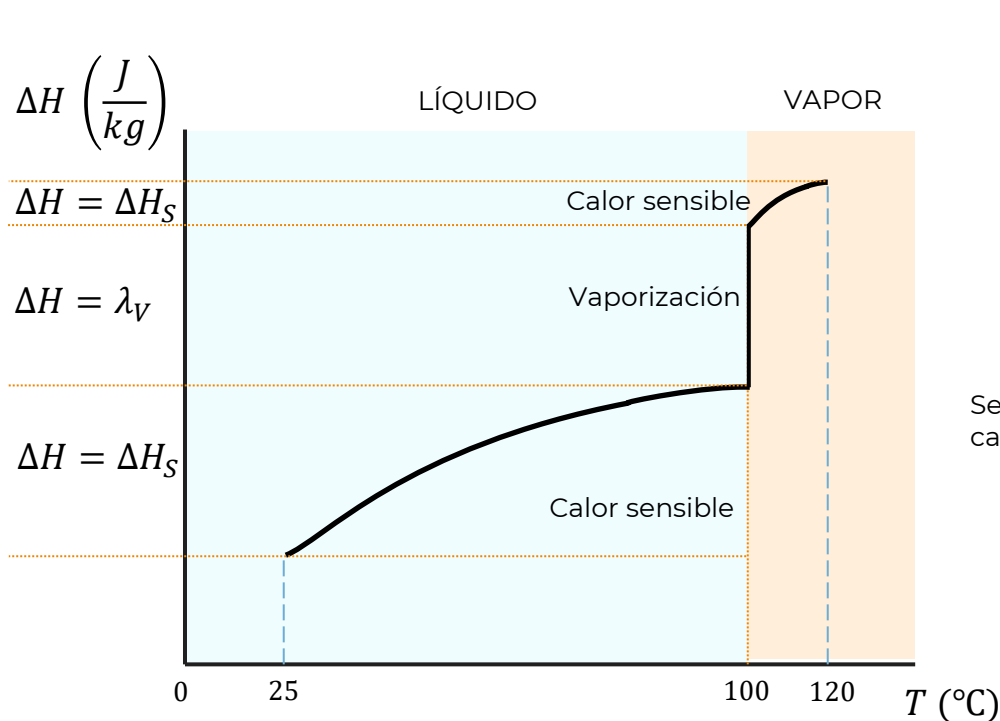


Balance de entalpía. Procesos físicos

CASO PRÁCTICO:

Obtener el cambio de entalpía para un aumento desde los 25 °C hasta los 120 °C de agua a 1 atm obteniendo los datos de capacidades caloríficas del agua en diferentes estados de las tablas correspondientes.

2º paso: cálculo de la contribución de las diferentes etapas.



$$\Delta H \left(\frac{J}{kg} \right) = \Delta H_S + \lambda_V + \Delta H_S$$

\uparrow 25 $^{\circ}C$ -100 $^{\circ}C$ \nwarrow 100 $^{\circ}C$ -120 $^{\circ}C$

$$Cp_{vap} \left(\frac{kJ}{mol \cdot ^{\circ}C} \right) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 + d \cdot T^3$$

Se sustituye en la ecuación anterior para 100 $^{\circ}C$ y para 120 $^{\circ}C$ y se calcula un valor medio:

$$Cp_{vap} \left(\frac{kJ}{mol \cdot ^{\circ}C} \right) = 1,91 \frac{kJ}{kg \cdot ^{\circ}C}$$

$$\Delta H_S (120 - 100^{\circ}C) = 1,91(120 - 100) = 38,2 \frac{kJ}{kg}$$

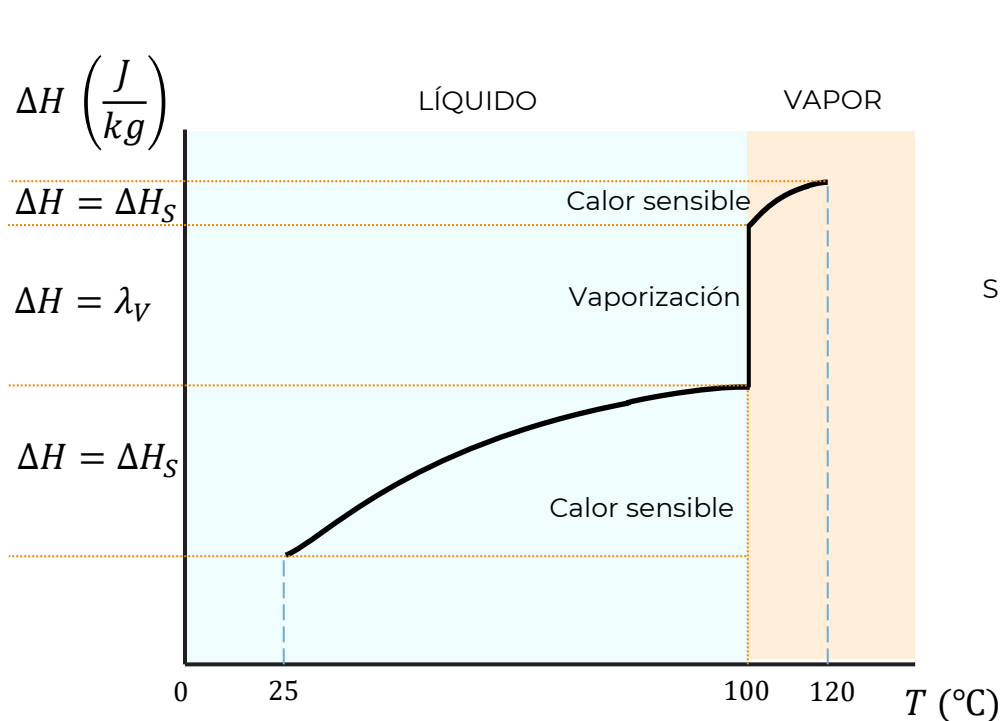


Balance de entalpía. Procesos físicos

CASO PRÁCTICO:

Obtener el cambio de entalpía para un aumento desde los 25 °C hasta los 120 °C de agua a 1 atm obteniendo los datos de capacidades caloríficas del agua en diferentes estados de las tablas correspondientes.

3^{er} paso: sumatorio de las contribuciones para obtener el resultado final



$$\Delta H \left(\frac{kJ}{kg} \right) = \Delta H_S + \lambda_V + \Delta H_S$$

\uparrow 25 °C-100 °C \nwarrow 100 °C-120 °C

Sustituyendo:

$$\Delta H \left(\frac{kJ}{kg} \right) = \Delta H_S + \lambda_V + \Delta H_S$$

$$\Delta H \left(\frac{kJ}{kg} \right) = 314,3 + 2,26 + 38,2$$

$$\Delta H \left(\frac{kJ}{kg} \right) = 354,76 \frac{kJ}{kg}$$



Balance de entalpía. Procesos físicos

Tablas/gráficas de datos termodinámicos:

Los datos termodinámicos de diferentes especies pueden encontrarse tabulados o en gráficas que relacionan diferentes propiedades.

Ejemplos:

- Tabla B. 1. Datos selectos de propiedades físicas. (Felder, R.M., Rousseau, R.W., Principios elementales de los procesos químicos, Ed. Argentina : Addison Wesley, 2003)
- Tabla B. 2. Capacidades caloríficas. (Felder, R.M., Rousseau, R.W., Principios elementales de los procesos químicos, Ed. Argentina : Addison Wesley, 2003)
- Tabla B. 3. Presión de vapor del agua. (Felder, R.M., Rousseau, R.W., Principios elementales de los procesos químicos, Ed. Argentina : Addison Wesley, 2003)
- Tabla B. 4. Propiedades de vapor saturado. Tabla de temperatura. (Felder, R.M., Rousseau, R.W., Principios elementales de los procesos químicos, Ed. Argentina : Addison Wesley, 2003)
- Tabla B. 5. Propiedades de vapor saturado. Tabla de presión. (Felder, R.M., Rousseau, R.W., Principios elementales de los procesos químicos, Ed. Argentina : Addison Wesley, 2003)
- Tabla B. 6. Propiedades de vapor sobresaturado. (Felder, R.M., Rousseau, R.W., Principios elementales de los procesos químicos, Ed. Argentina : Addison Wesley, 2003)



Balance de entalpía. Con reacción química

Calor de reacción:

Cambio de entalpía que se produce cuando tiene lugar una reacción química en la que las cantidades estequiométricas de los reactivos a una temperatura T y presión P reaccionan en su totalidad para dar productos en las mismas condiciones de T y P .

Suponga la reacción:



$\Delta H_r(T, P)$ es el calor o entalpía de reacción a temperatura T y presión P .

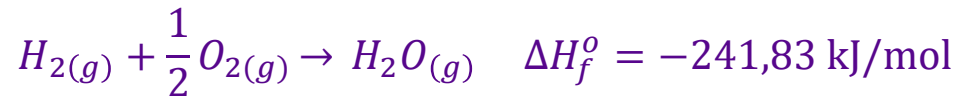
- Para algunas reacciones están tabulados
- Sus valores se obtienen mediante calorímetros.
- Para aquellas reacciones que no se encuentren tabulados, se pueden obtener aplicando la Ley de Hess mediante valores de entalpías de formación y de combustión estándar.



Balance de entalpía. Con reacción química

Calor de reacción. Calor de formación estándar

Cambio de entalpía que se produce cuando tiene lugar una reacción química en la que un mol de compuesto se forma a partir de sus elementos constituyentes, estando productos y reactivos a 1 atm y 25 °C.



Calor de reacción. Calor de combustión estándar

Cambio de entalpía que se produce cuando tiene lugar una reacción química en la que un mol de compuesto reacciona con oxígeno para formar CO₂ y H₂O estando productos y reactivos a 1 atm y 25 °C.



Balance de entalpía. Con reacción química

Calor de reacción. UNIDADES

Las unidades de los calores de reacción suelen ser kJ/mol, pero es importante tener en cuenta que estas unidades dependen de la especie que participe en la reacción y a la que nos estemos refiriendo. En el caso de la reacción de combustión del metano:



Este cambio de entalpía implica que:

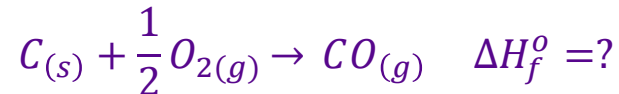
$$\frac{-890,36 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } CH_4 \text{ consumido}} = \frac{-890,36 \text{ kJ}}{2 \text{ moles de } O_2 \text{ consumido}} = \frac{-890,36 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } CO_2 \text{ formado}} = \frac{-890,36 \text{ kJ}}{2 \text{ moles de } H_2O \text{ formado}}$$



Balance de entalpía. Con reacción química

Calor de reacción. Ley de Hess

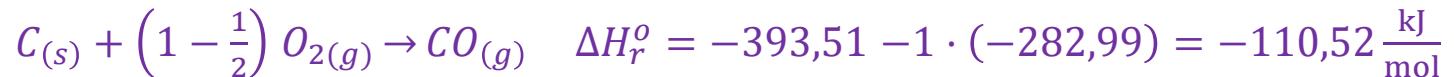
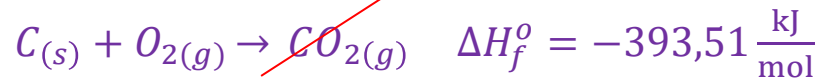
La entalpía es una función de estado, por lo que la trayectoria mediante la que ocurre un cambio de entalpía es independiente del resultado final. Por ejemplo, para calcular la entalpía de formación del monóxido de carbono:



Se puede utilizar el calor de formación del CO_2 y el de combustión del CO:



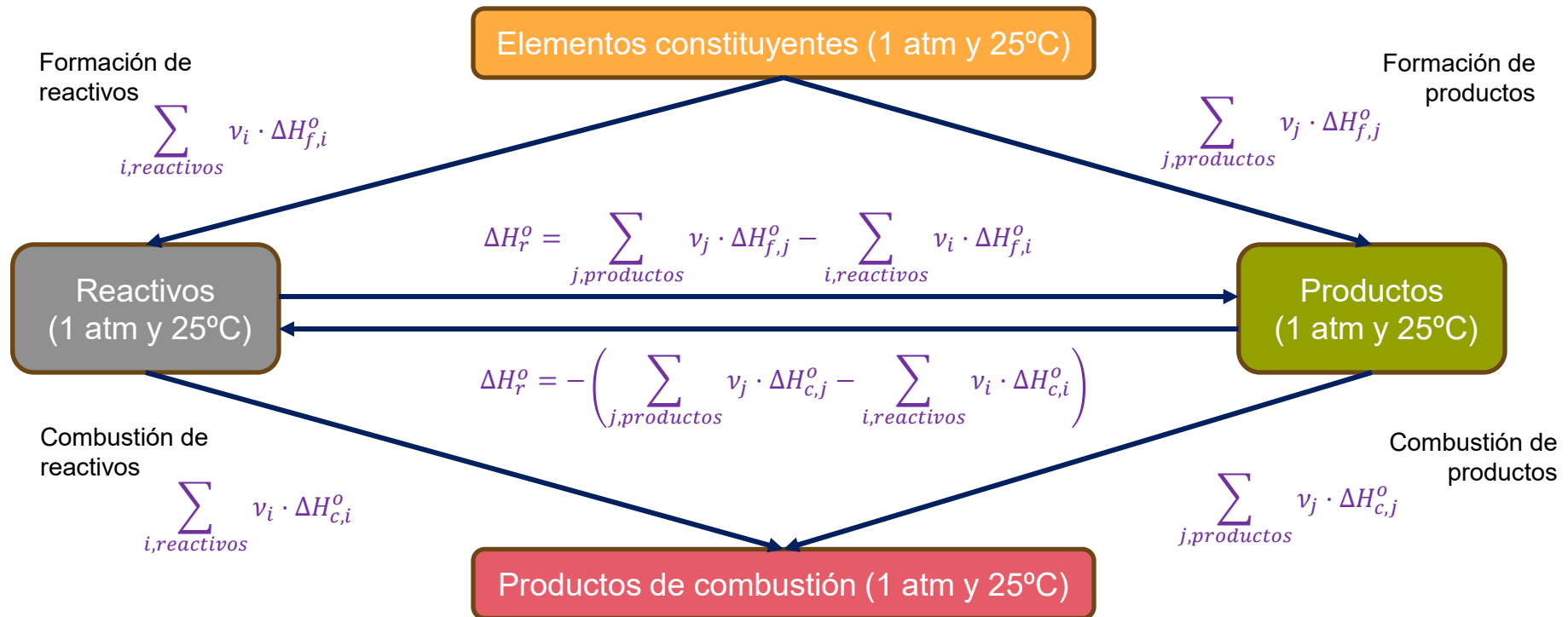
Combinando estas reacciones:



Balance de entalpía. Con reacción química

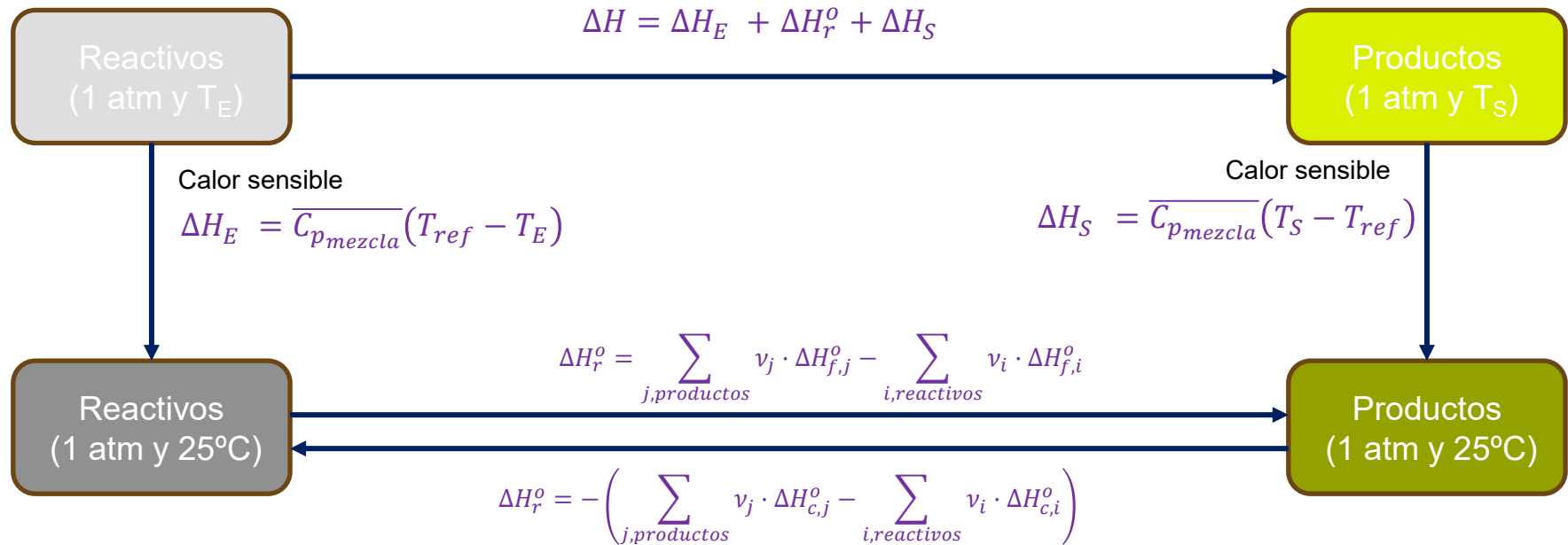
Calor de reacción. Ley de Hess

Si la ecuación estequiométrica de una reacción puede obtenerse mediante operaciones algebraicas de otras reacciones, el calor de reacción puede obtenerse llevando a cabo las mismas operaciones.



Balance de entalpía. Con reacción química

Calor de reacción. ¿Qué pasa cuando ni los reactivos ni los productos están a 25 °C?



$$\overline{C_{pmezcla}} \left(\frac{J}{mol_{total} \cdot K} \right) = \sum x_k \cdot \bar{C}_{p,k}$$

$$x_k = \frac{mol_k}{mol_{total}} \quad ; \quad \bar{C}_{p,i} \left(\frac{J}{mol_k \cdot K} \right) \quad ; k = \text{reactivo o producto}$$



