

Tema 3

BALANCES

MACROSCÓPICOS

DE ENERGÍA

Este material se publica bajo licencia: Creative Commons BY-NC-SA 4.0





3.1.
Balances
macroscópicos
de energía

Tema 3

BALANCES

MACROSCÓPICOS

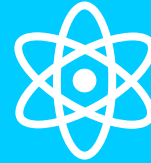
DE ENERGÍA



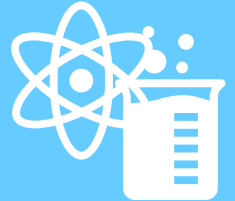
3.1.
Balances
macroscópicos
de energía



3.2.
Balances
macroscópicos
de energía
mecánica



3.3.
Balances
macroscópicos
de energía en
sistemas sin
reacción
química



3.4.
Balances
macroscópicos
de energía en
sistemas con
reacción
química

1

Formular y resolver balances macroscópicos de energía mecánica (sin estimación del factor de fricción)

Resultados de aprendizaje

- Formular balances macroscópicos de energía mecánica y energía en sistemas de diferente complejidad
- Aplicar la formulación de balances macroscópicos de energía para resolver casos de estudios seleccionados

1

Formular y resolver balances macroscópicos de energía mecánica (sin cálculo del factor de fricción)

2

Formular y resolver balances macroscópicos de energía en sistemas sin reacción química en estado estacionario

3

Formular y resolver balances macroscópicos de energía en sistemas sin reacción química en estado no estacionario

4

Formular y resolver balances macroscópicos de energía en sistemas con reacción química en estado estacionario

3.1. Balances macroscópicos de energía



Generalidades sobre balances de energía

El **balance de energía** de un sistema se utiliza para determinar la cantidad de energía que fluye dentro o fuera de cada unidad de proceso, calcular el requisito neto de energía para el proceso, así como evaluar formas de reducir los requisitos de energía con el fin de mejorar la rentabilidad y la eficiencia del proceso.



Generalidades sobre balances de energía

Definición de energía

La energía es la capacidad que un cuerpo o una sustancia posee y que puede manifestarse en la realización de energía mecánica

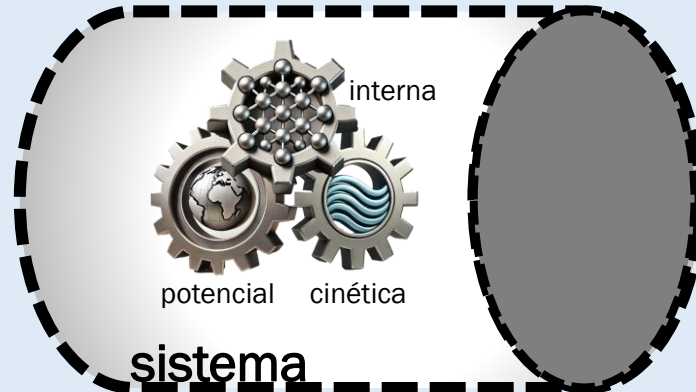


La energía es un concepto fundamental dentro de la termodinámica y uno de los aspectos más significativos dentro del análisis en ingeniería

Generalidades sobre balances de energía

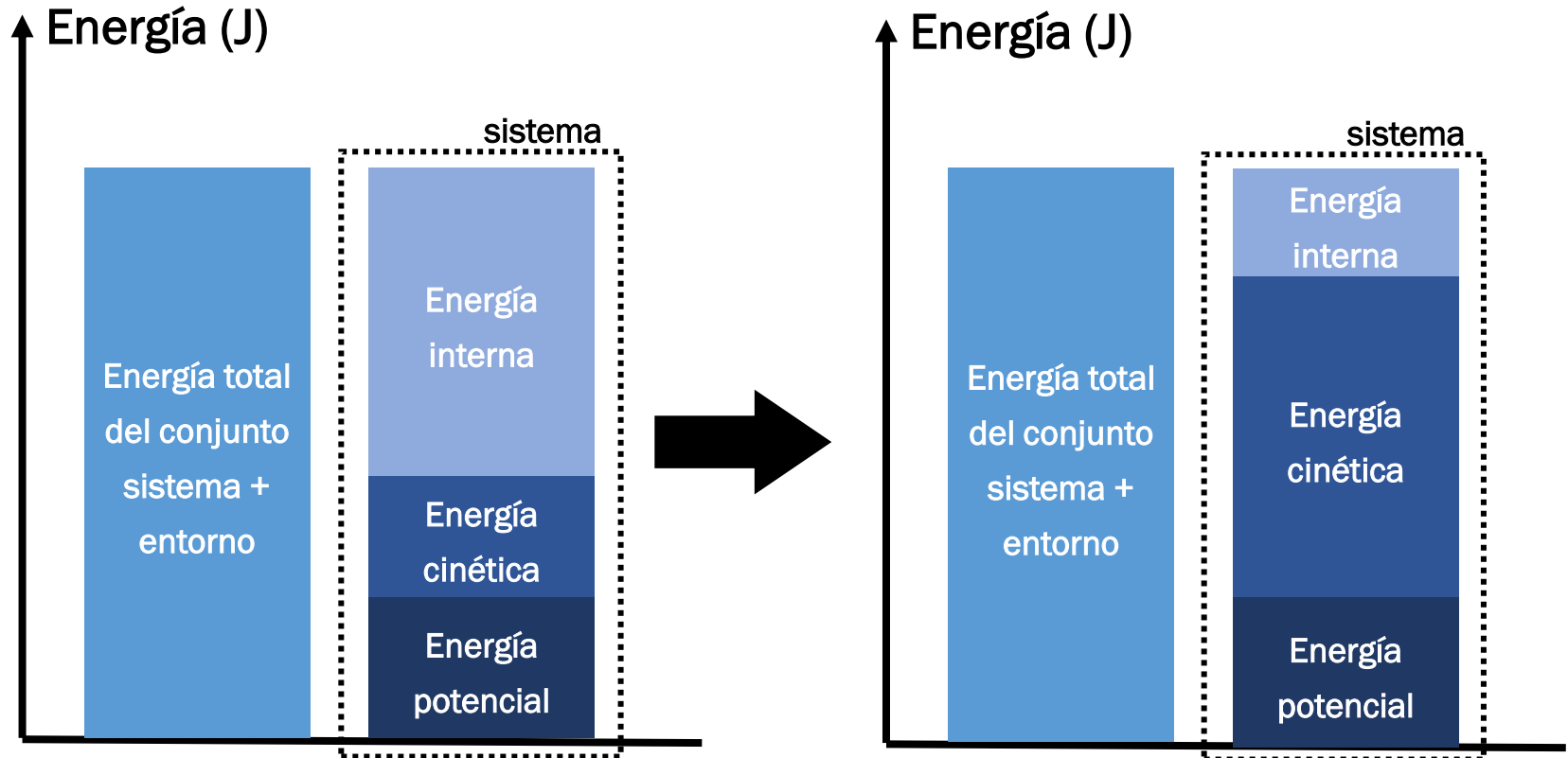
Definición de energía

La energía, que sólo puede observarse por sus efectos, puede *almacenarse* dentro de los sistemas en forma microscópica como la energía interna (rotación, traslación y vibración de moléculas) o macroscópica como la energía cinética (asociada al movimiento del sistema) y la energía potencial gravitatoria. (asociada a la posición del sistema en un sistema gravitatorio).



Generalidades sobre balances de energía

Definición de energía

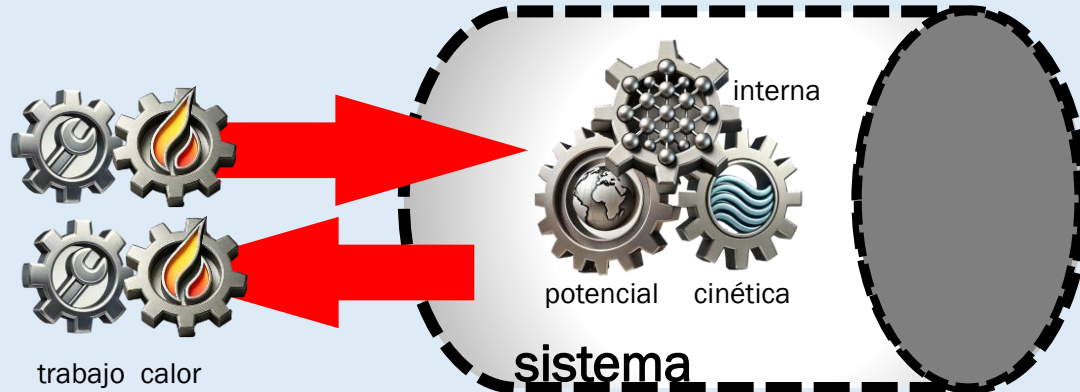


La energía total (sistema + entorno) se conserva: la energía interna ha descendido a cambio de aumentar la energía cinética. La energía potencial no cambia. Ej.: sistema gas + pistón en una expansión, el gas se enfría pero aumenta la cinética del pistón

Generalidades sobre balances de energía

Definición de energía

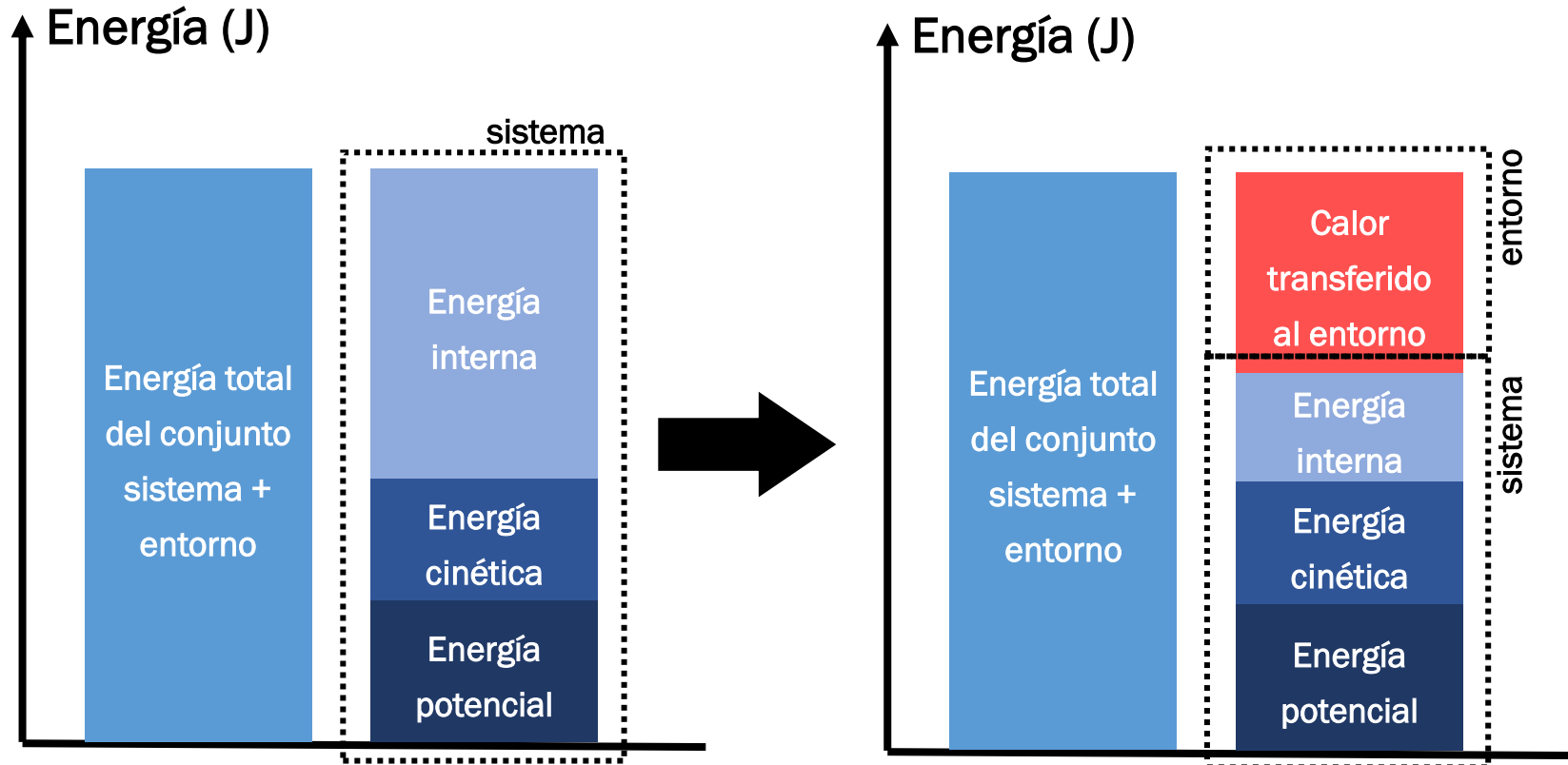
La energía puede transformarse de una forma a otra y transferirse entre sistemas mediante mecanismos de transferencia como el trabajo y el calor. La cantidad total de energía de un sistema cerrado (no hay corrientes de entrada/salida) y su entorno se conserva en todas las transformaciones y transferencias.



entorno

Generalidades sobre balances de energía

Definición de energía



La energía total (sistema + entorno) se conserva: la energía interna ha descendido a cambio de transferir calor al entorno. Las energías potencial y cinética no cambian. Ej.: una taza de café que se enfría. Ahora el entorno aumenta su energía.

Generalidades sobre balances de energía

Estados y propiedades

La condición de un sistema en un instante dado se llama **estado** (estado termodinámico). El estado en un momento determinado es descrito por las propiedades del sistema.

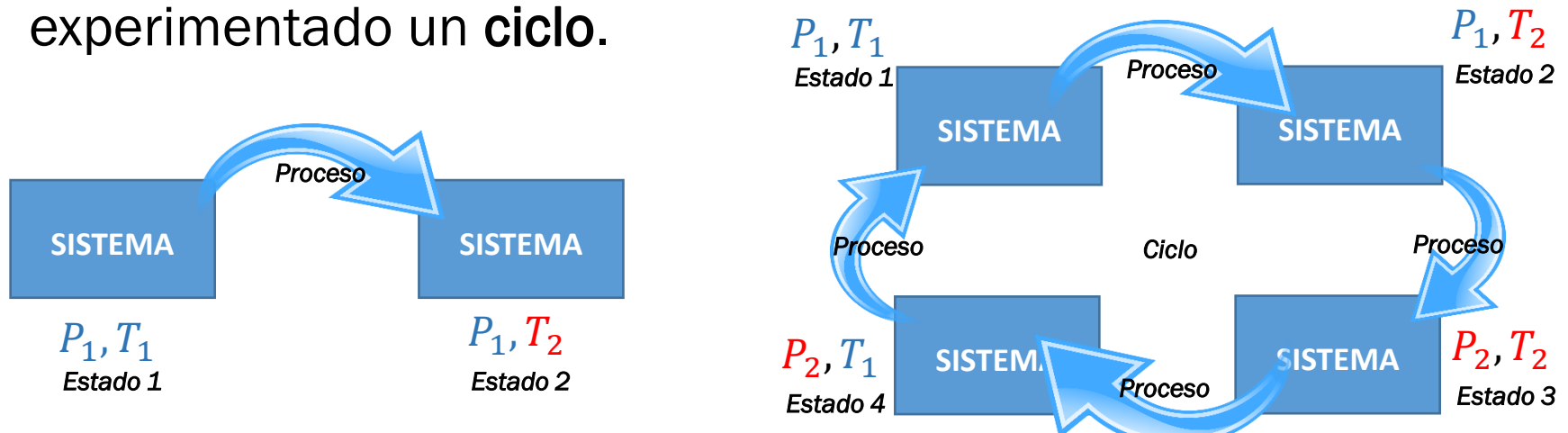
Una **propiedad** es una característica que describe el estado o condición de un sistema y que depende del estado del mismo, pero no de su historia. Una propiedad se mide, se representa o se describe a través de una **variable**, la cual sería el símbolo y cantidad cuyo valor numérico se utiliza para ello.

En principio, el valor de una propiedad se determina por una operación física o un test (medida de temperatura, presión, volumen,...). P. ej.: La temperatura es una propiedad que describe el estado (térmico) de un sistema y que se representa a través de la variable T .

Generalidades sobre balances de energía

Procesos, ciclos y equilibrio

Dos estados son idénticos si, y solo si, las propiedades independientes de ambos estados son idénticas. Cuando alguna propiedad de un sistema cambia de valor, hay un cambio de estado, y se dice que el sistema experimenta un **proceso**, el cual puede ser reversible o irreversible. Cuando un sistema en un estado inicial dado pasa por una secuencia de procesos y finalmente regresa a su estado inicial, se dice que ha experimentado un **ciclo**.



Generalidades sobre balances de energía

Procesos, ciclos y equilibrio

El **equilibrio** significa la existencia de una condición de balance. Para ser completo, deben existir individualmente todos los tipos de equilibrio. Para determinar si un sistema está en equilibrio hay que aislar el sistema de su entorno y observar si hay cambios en sus propiedades observables. Si no hay cambios, el sistema estaba en equilibrio en el momento en que fue aislado.

Equilibrio	Propiedad que se iguala
Térmico	Temperatura
Mecánico	Presión
Fases	Potencial químico

Generalidades sobre balances de energía

Formas de energía

Interna

Cinética y potencial microscópica

Energía **cinética microscópica**, (movimientos de traslación, rotación y vibración¹ de las moléculas) vinculada a la temperatura del sistema

+

Energía **potencial microscópica**, asociada a las fuerzas que mantienen unidos a los átomos dentro de las moléculas (*energía química*) y a las fuerzas de atracción o repulsión intermoleculares² (Van der Waals, enlaces de H₂, etc.).

Mecánica

Potencial, cinética y flujo

Asociada con:
el movimiento (**cinética**)
la posición (**potencial**) de un objeto dentro de un campo de fuerzas (gravitacional, eléctrico, magnético)
y en sistemas abiertos con la energía de presión/**flujo**.

Puede convertirse completamente en trabajo en sistemas ideales. En sistemas reales, puede disiparse en forma de calor u otras formas de energía no aprovechables

¹La vibración contiene parte cinética y parte potencial

²Aparece sobre todo en cambios de fase o estructura

*Demirel, *Energy: Production, Conversion, Storage, Conservation, and Coupling*, 2016, Springer;

*G. V. Reklaitis, *Introduction to Material and Energy Balances*, WILEY-VCH Verlag, 1983

Generalidades sobre balances de energía

Formas de energía mecánica

Potencial

Gravitacional, eléctrica, magnético

$$E_P = mgh$$

(gravedad terrestre,
alturas pequeñas)



$$E_{elec} = \frac{1}{2} \epsilon E^2$$

(eléctrico)

$$E_{mag} = \frac{1}{2\mu} B^2$$

(magnético)



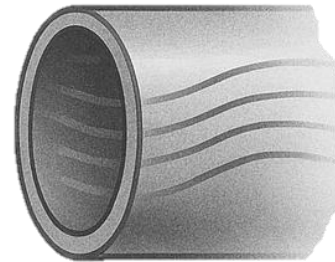
Cinética

$$E_C = \frac{1}{2} m u^2$$

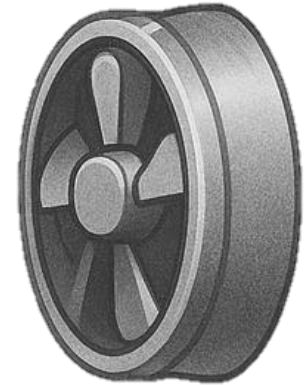
(traslacional)

$$E_{C,rot} = \frac{1}{2} I \omega^2$$

(rotacional)



Flujo



$$\dot{E}_{Flujo} = \dot{m} \frac{P}{\rho}$$

(sistemas abiertos como
bombas, turbinas,...)

Generalidades sobre balances de energía

Resumen de formas de energía

Energía	Componente	Comentarios
Interna	Cinética microscópica - Traslación molecular - Rotación molecular - Vibración molecular	Asociada a la temperatura
	Potencial microscópica - Enlaces atómicos (energía química) - Fuerzas intermoleculares (Van der Waals, H₂, etc.)	Cuando hay reacción, se contabiliza en la entalpía de la reacción
Mecánica	Cinética macroscópica - Traslacional - Rotacional	Movimiento global de la masa
	Potencial macroscópica - Gravitacional - Eléctrica - Magnética	Gravitacional es la más usada en balances; otras en casos especiales
	Flujo - Término de presión asociado a entrada/salida de masa	En sistemas abiertos; incluido dentro de la entalpía

Generalidades sobre balances de energía

Formas de transferir/intercambiar energía

Trabajo



Calor

Ejercer una fuerza
a lo largo de una distancia
(en sistemas abiertos incluye el trabajo de flujo)

Palas de un compresor

Por diferencia de temperatura
(a través de mecanismos de conducción, convección y radiación)

Intercambiador de calor

Sistemas abiertos



Transferencia de masa

La masa transporta
energía interna y mecánica
Mezclar dos corrientes a diferente
temperatura

Sistemas cerrados

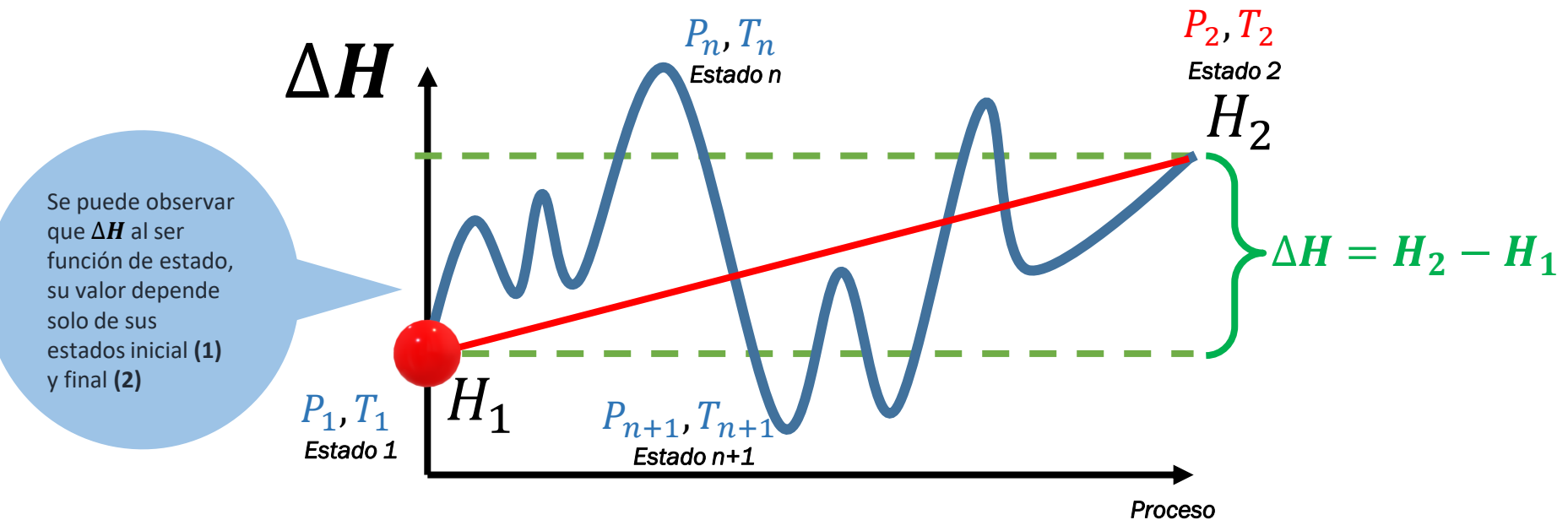
Campos externos

Por interacción con campos
electromagnéticos,
eléctricos o magnéticos
*Microondas,
hornos de infrarrojos, inducción
magnética en generadores*

Generalidades sobre balances de energía

Funciones de estado

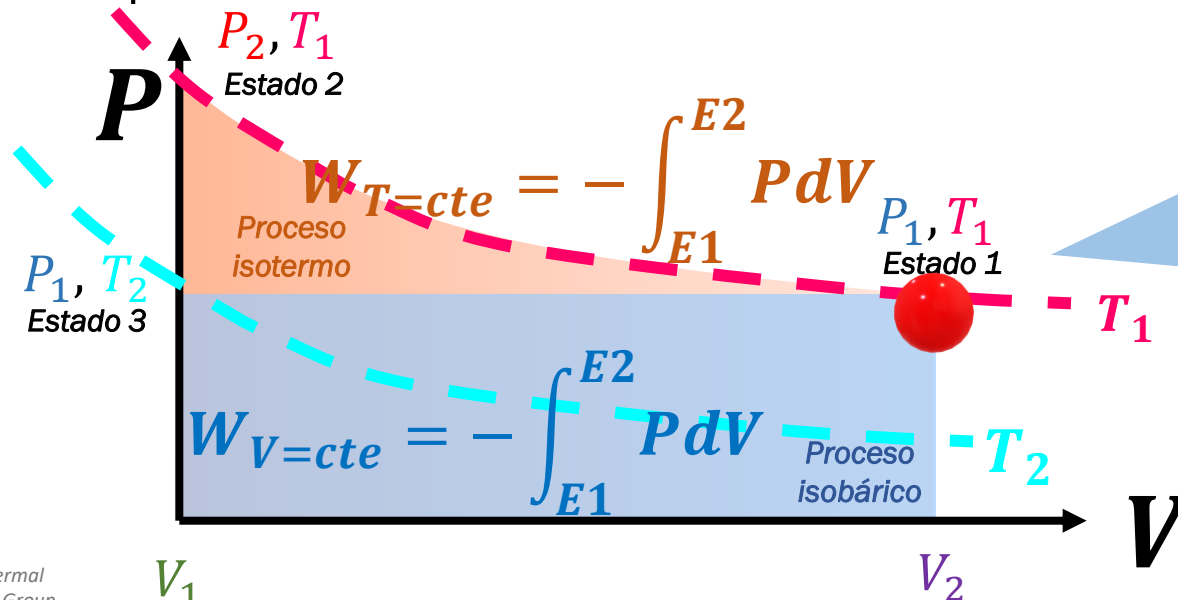
Una función de estado (o de punto) es una propiedad de un sistema termodinámico que depende sólo del estado del sistema, y no de la forma en que el sistema llegó a dicho estado. Ejemplos serían la energía interna, la entalpía, la energía libre de Gibbs, la entropía, así como la temperatura, la presión, el volumen, la densidad y el potencial químico.



Generalidades sobre balances de energía

Funciones de proceso

Una **función de proceso** (o de camino) es aquella en la que su valor depende del tipo de transformación que experimenta un sistema desde su estado inicial a su estado final. El valor de una función de proceso varía según cómo se realice el proceso y no se puede determinar únicamente con el estado inicial y final. **El calor y el trabajo no son funciones de estado**, son funciones de camino (o de proceso). Las funciones que no son de estado representan procesos en los que las funciones de estado varían.



El área bajo la curva de la compresión isoterma a T_1 representa el trabajo $W_{T=cte}$, que es mayor que el área bajo la curva de la compresión isobárica a P_1 que representa el trabajo $W_{V=cte}$.

Elementos de un balance de energía

Energía interna

La energía interna U (medida en julios, J) es la energía almacenada que posee un sistema debido a la energía atómica y molecular de la materia que la constituye: cinética microscópica como energías vibracionales de enlace, energías rotacionales moleculares, y traslacionales y potenciales microscópicas como las debidas a fuerzas intramoleculares e intermoleculares...), es decir, es la debida a todas las interacciones moleculares, atómicas y subatómicas (lo que incluye la energía química debida a los enlaces de átomos en las moléculas).

Elementos de un balance de energía

Energía interna

No existe una expresión analítica sencilla para su cálculo. Únicamente resulta de interés el cambio ΔU . Debe medirse en un marco de referencia de tal forma que **U sea una función de estado**, es decir, que en cada instante el valor de **U** solo dependa de su estado (no puede estar influenciada por el marco de referencia), es decir, que solo depende del estado final e inicial y no de la ruta empleada. ΔU estará vinculada a la temperatura.

Elementos de un balance de energía

Energía potencial

ΔE_p es la variación de energía potencial (medida en julios, J) debida a la posición dentro de un campo gravitacional (en la Tierra $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$) entre un punto 2 determinado por una elevación $z_2(\text{m})$ y la elevación de referencia z_1 (m) siendo m la masa del sistema (kg)

$$\Delta E_p = mg(z_2 - z_1) \quad [J]$$

$$\Delta E_p = mg\Delta z \quad [J]$$

La energía potencial es una función de estado.



Elementos de un balance de energía

Energía potencial

$\Delta \dot{E}_p$ es la variación de energía potencial por unidad de tiempo (medida en julios, J/s o W) debida a la posición dentro de un campo gravitacional (en la Tierra $g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$) entre un punto 2 determinado por una elevación $z_2(\text{m})$ y la elevación de referencia $z_1 (\text{m})$, siendo $\dot{m}$ la masa por unidad de tiempo o caudal másico del sistema (kg/s)

$$\Delta \dot{E}_p = \dot{m}g(z_2 - z_1) \quad [\text{J/s}]$$

$$\Delta \dot{E}_p = \dot{m}g\Delta z \quad [\text{J/s}]$$

La energía potencial es una función de estado.



Elementos de un balance de energía

Energía cinética

La energía cinética E_C (medida en julios, J) es la energía transportada por un sistema en movimiento debido a su velocidad lineal u

$$E_C = \frac{1}{2} m u^2 \quad [J]$$

Siendo m la masa del sistema que se mueve con una velocidad u (m/s). ΔE_C es la variación de la energía cinética entre dos puntos 2 (*salida*) y 1 (*entrada*) en los que las velocidades lineales son u_2 (m/s) y u_1 (m/s)

$$\Delta E_C = \frac{1}{2} m (u_2^2 - u_1^2) \quad [J]$$

La energía cinética es una función de estado.



Elementos de un balance de energía

Energía cinética

La energía cinética $\dot{E}_C$ por unidad de tiempo (medida en julios, J/s o W) es la energía por unidad de tiempo transportada por un sistema en movimiento debido a su velocidad lineal u

$$\dot{E}_C = \frac{1}{2} \dot{m} u^2 \quad [J/s]$$

Siendo $\dot{m}$ la masa por unidad de tiempo o caudal másico del sistema (kg/s) que se mueve con una velocidad u (m/s). $\Delta \dot{E}_C$ es la variación de la energía cinética (medida en julios, J/s o W) por unidad de tiempo entre dos puntos 2 (*salida*) y 1 (*entrada*) en los que las velocidades lineales son u_2 (m/s) y u_1 (m/s)

$$\Delta \dot{E}_C = \frac{1}{2} \dot{m} (u_2^2 - u_1^2) = \frac{1}{2} \dot{m} \Delta u^2 \quad [J/s]$$

La energía cinética es una función de estado.



Elementos de un balance de energía

Energía de presión / flujo

La energía de presión o flujo (*pressure energy*) $\dot{E}_{PV}$ (medida en J/s) es la e. mecánica debida al estado de presión y volumen de un fluido (s. abierto)

$$\dot{E}_{PV} = (\dot{P}V) = P\dot{V} = P \frac{\dot{m}}{\rho} = \dot{m} \frac{P}{\rho} \quad [J/s]$$

Siendo $\dot{m}$ la masa por unidad de tiempo o caudal/flujo másico del sistema (kg/s), P es la presión del fluido (Pa) y ρ es la densidad del fluido (kg/m³). Como la P tiene unidades de Pa=N/m²=N·m/m³=J/m³, al dividir por la densidad (kg·m⁻³) se obtiene J/kg. De nuevo, al multiplicar por $\dot{m}$, que tiene unidades de kg/s, se obtienen J/s o W. La variación de energía de presión $\Delta\dot{E}_{PV}$ dependerá de la diferencia de presión entre la salida y la entrada ΔP :

$$\Delta\dot{E}_{PV} = \Delta(\dot{P}V) = \dot{m} \frac{\Delta P}{\rho} \quad [J/s]$$

Un $\Delta P > 0$ significa que $\Delta\dot{E}_{PV} > 0$ y por tanto se acumula más energía mecánica en el sistema.

Elementos de un balance de energía

Calor

El calor Q (medido en julios, J) se refiere a la transferencia de energía a través de un límite debido a la existencia de un gradiente de temperatura a ambos lados del límite. El calor siempre fluye desde las zonas de mayor temperatura a las de menor temperatura. Por criterio, el calor es positivo si fluye hacia el sistema (es ganado por el sistema). El calor no se transfiere si el sistema está perfectamente aislado térmicamente del entorno (proceso adiabático, $Q = 0$) o si no existe gradiente térmico entre el sistema y el entorno. Conviene no confundir estos casos con un proceso isoterma: en un proceso isoterma la temperatura del sistema se mantiene constante precisamente porque hay transferencia de calor con el entorno que compensa el trabajo realizado o recibido.

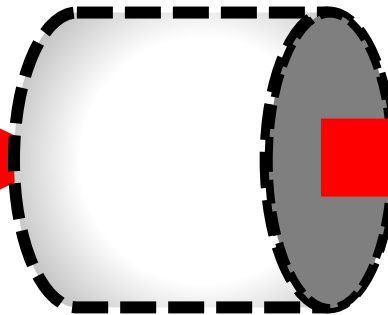
$$Q > 0$$

Calor positivo

Calentamiento del sistema

Si Q es positivo ($Q > 0$), con este criterio sería un flujo de energía (calor) de entrada al sistema:

flecha de entrada, valor positivo ($Q = 100 \text{ J}$)



$$Q < 0$$

Calor negativo

Enfriamiento del sistema

Si Q es negativo ($Q < 0$), con este criterio sería un flujo de energía (calor) de salida del sistema:

flecha de salida, valor positivo ($Q = 100 \text{ J}$)

Elementos de un balance de energía

Trabajo

El trabajo W (medido en julios, J) se refiere a la transferencia de energía a través de un límite debido al movimiento de una porción macroscópica relevante del sistema, en el que el entorno ejerce una fuerza, o bien por el movimiento directo de otros tipos de entidades (electrones) debido a una fuerza externa. Por tanto, es la energía que fluye debido a la acción de un gradiente de fuerzas. Por criterio, el trabajo es positivo si se realiza sobre el sistema desde el entorno del sistema. Si no hay ningún movimiento dentro de los límites del sistema entonces $W=0$.

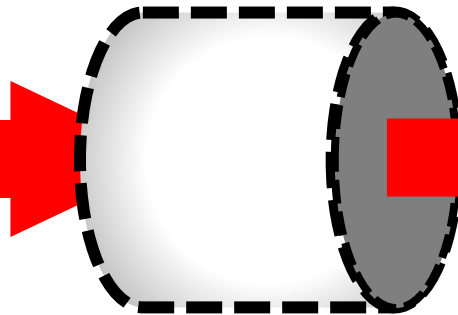
$$W > 0$$

Trabajo positivo

Realizado sobre el sistema desde el entorno

Si W es positivo ($W > 0$), con este criterio sería un flujo de energía (trabajo) de entrada al sistema:

flecha de entrada, valor positivo ($W=100$ J)



$$W < 0$$

Trabajo negativo

Realizado por el sistema hacia el entorno

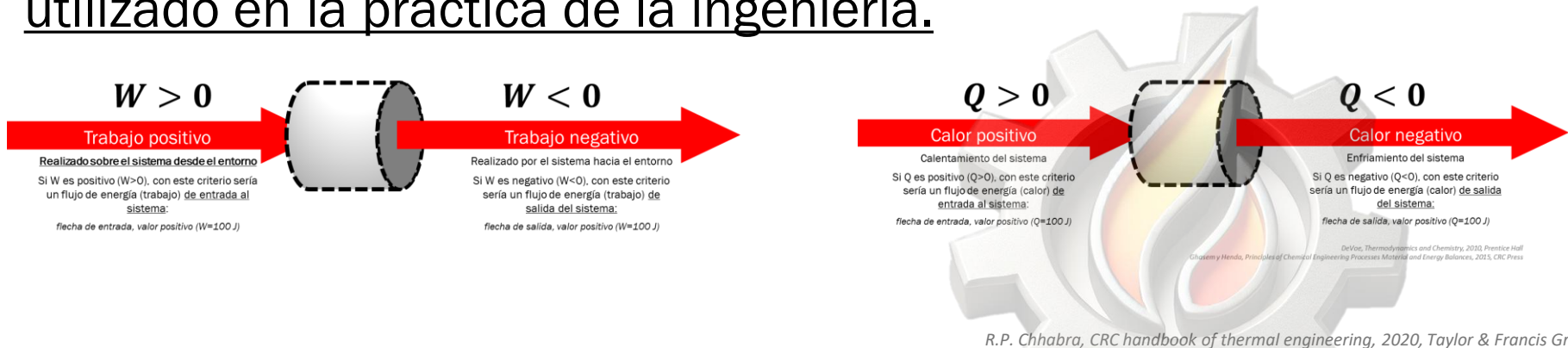
Si W es negativo ($W < 0$), con este criterio sería un flujo de energía (trabajo) de salida del sistema:

flecha de salida, valor positivo ($W=100$ J)

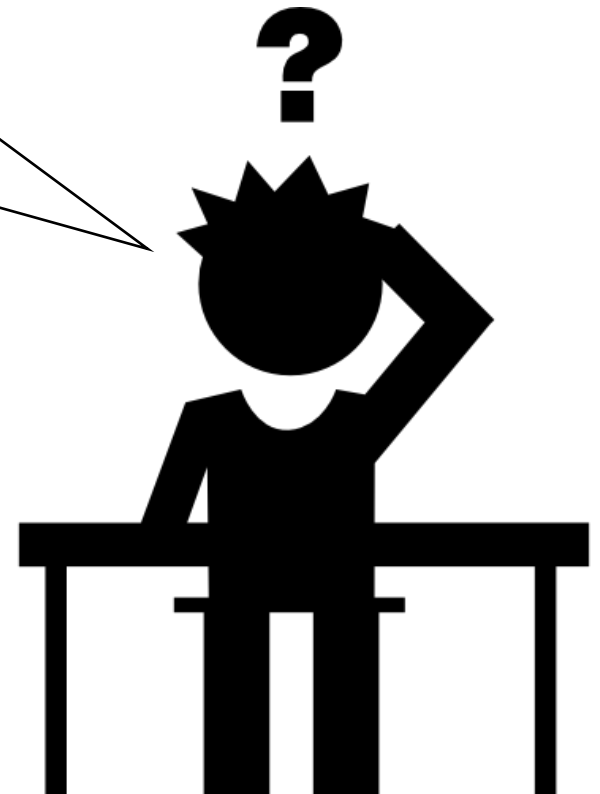
Elementos de un balance de energía

Sobre calor y trabajo

Los términos trabajo W y calor Q denotan diferentes medios por los cuales se transfiere energía, es decir, representan transferencias de energía y no lo que se transfiere. El trabajo y el calor no son propiedades, y es incorrecto hablar de trabajo o calor *contenidos* en un sistema. Sin embargo, para comunicarse de forma más fluida, W y Q se mencionan a menudo simplemente como trabajo y calor (o transferencia de calor), respectivamente. Este enfoque menos formal es comúnmente utilizado en la práctica de la ingeniería.



¿Es cierto que
hay distintos
tipos de
trabajo?



Elementos de un balance de energía

Tipos de trabajo

Sistemas cerrados

*De límite
(boundary)*

Realizado cuando los límites de un sistema cerrado se mueven debido a una expansión o compresión.

Un ejemplo típico es el movimiento de un pistón dentro de un cilindro, donde la presión actúa sobre un cambio de volumen $W = - \int P dV$. Este tipo de trabajo es característico de sistemas cerrados con cambios de volumen significativos

Es la energía (expresada como trabajo) que se transfiere en un sistema cerrado debido a compresiones o expansiones

Sistemas abiertos

*De flujo
de fluido (flow)*

*De eje
(shaft)*

Requerido para mantener un flujo continuo de fluido dentro o fuera de un volumen de control, característico de sistemas abiertos.

Se relaciona con la energía necesaria para que el fluido entre y salga del sistema, y se expresa como $\dot{W}_{PV} = - \dot{m} \int \left(\frac{P}{\rho} \right) dV$

Es la energía (expresada como trabajo) necesario para mover un fluido en un sistema abierto

Transmitido por un eje rotatorio y está relacionado con el torque T aplicado al eje y al número de revoluciones del eje por unidad de tiempo

Se expresa como $(\dot{W}_S = 2\pi NT)$. Es característico de sistemas abiertos como bombas centrífugas, turbinas y compresores (poseen elementos rotatorios), pero también puede presentarse en sistemas cerrados donde se transmita energía mecánica

Es la energía (expresada como trabajo) que necesita una bomba, compresor o el que genera turbina.

Elementos de un balance de energía

Tipos de trabajo: de límite (s. cerrados)

De límite (*boundary work*): cuando una fuerza mueve los límites de un sistema, como por ejemplo en un pistón dentro de un cilindro en sistemas cerrados. P.ej.: , cuando hay una expansión (estado 1 a estado 2, $V_2 > V_1$), el trabajo de límite representa la energía transferida desde el sistema al entorno.

$$W = - \int_{E1}^{E2} P dV \xrightarrow{P=cte} W = -P(V_2 - V_1)$$

Si $V_2 > V_1$ por expansión, entonces $W < 0$, el trabajo es negativo y eso significa que se transfiere energía en forma de trabajo desde el sistema al entorno

$$W = - \int_{E1}^{E2} P dV \xrightarrow{T=cte, Ideal} W = - \int_{E1}^{E2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} =$$

Si $V_2 > V_1$ por expansión, entonces $\ln \frac{V_2}{V_1} > 0$, luego $W < 0$, el trabajo es igualmente negativo aunque sea un proceso isoterma y por tanto se sigue transfiriendo energía en forma de trabajo desde el sistema al entorno

$$= -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

Elementos de un balance de energía

Tipos de trabajo: de límite (s. cerrados)

De límite (*boundary work*): cuando una fuerza mueve los límites de un sistema, como por ejemplo en un pistón dentro de un cilindro en sistemas cerrados. P.ej.: , cuando hay una compresión (estado 1 a estado 2, $V_2 < V_1$), el trabajo de límite representa la energía transferida desde el entorno al sistema.

$$W = - \int_{E1}^{E2} P dV \xrightarrow{P=cte} W = -P(V_2 - V_1)$$

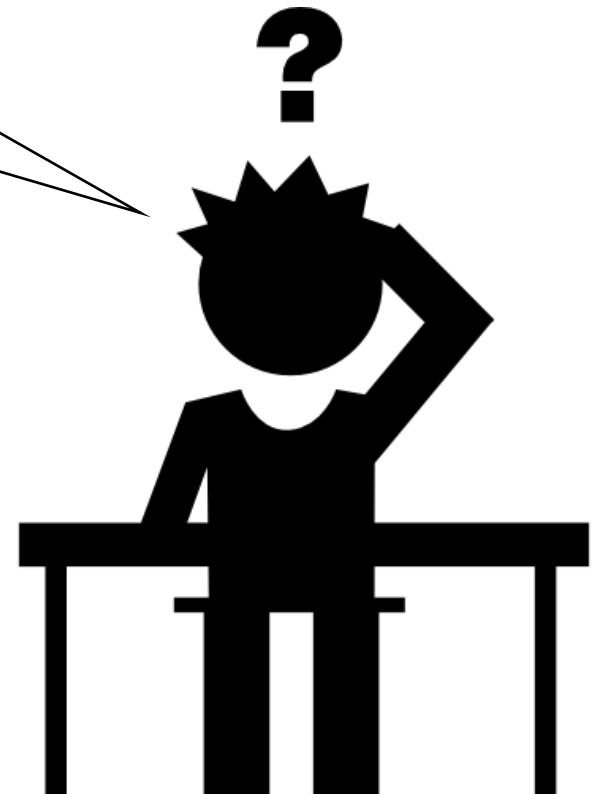
Si $V_2 < V_1$ por compresión, entonces $W > 0$, el trabajo es positivo y eso significa que se transfiere energía en forma de trabajo desde el entorno al sistema

$$W = - \int_{E1}^{E2} P dV \xrightarrow{T=cte, Ideal} W = - \int_{E1}^{E2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} =$$

Si $V_2 < V_1$ por compresión, entonces $\ln \frac{V_2}{V_1} < 0$, luego $W > 0$, el trabajo es igualmente positivo aunque sea un proceso isoterma y por tanto se sigue transfiriendo energía en forma de trabajo desde el entorno al sistema

$$= -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

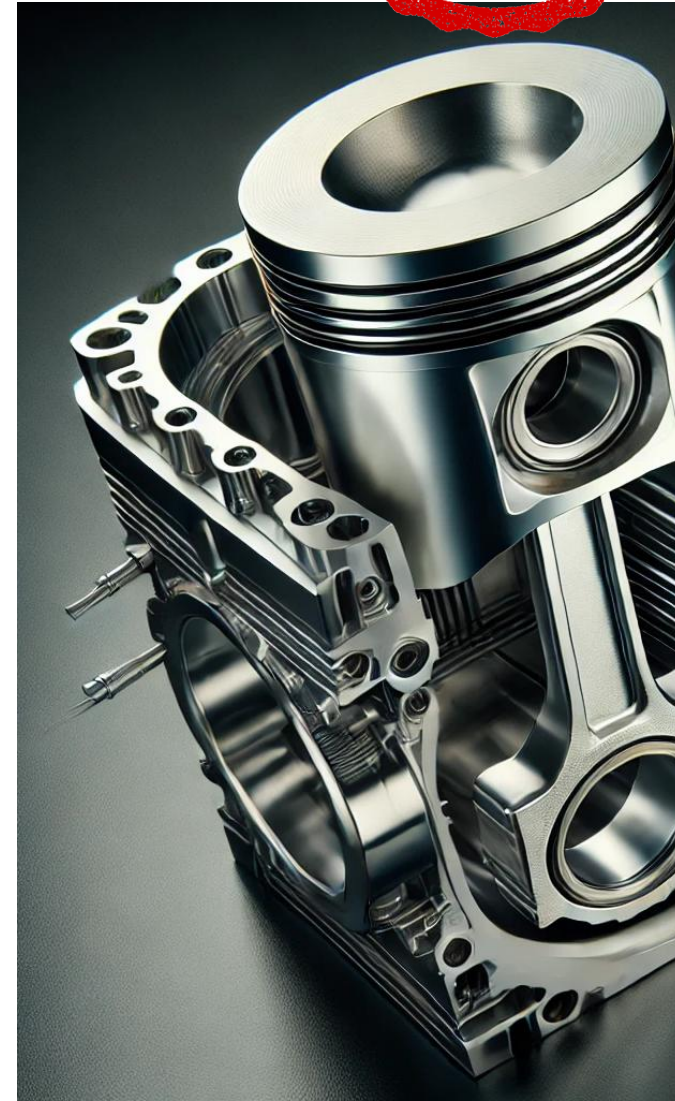
¿Podemos hacer
un ejemplo con
números?



Ej. funciones de estado



Se dispone de un pistón que realiza un trabajo de compresión en un gas ideal. Este gas se encuentra inicialmente a 400 K y 300 kPa. Dicho gas se comprime desde $0,3 \text{ m}^3$ a $0,1 \text{ m}^3$. Se pide calcular la energía necesaria para realizar esa compresión: 1) de forma isoterma a 400 K, 2) realizando una compresión isobárica a 300 KPa y posteriormente mediante un calentamiento isócoro ($0,1 \text{ m}^3$). Se conoce que C_V toma el valor de $20,8 \text{ kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$.



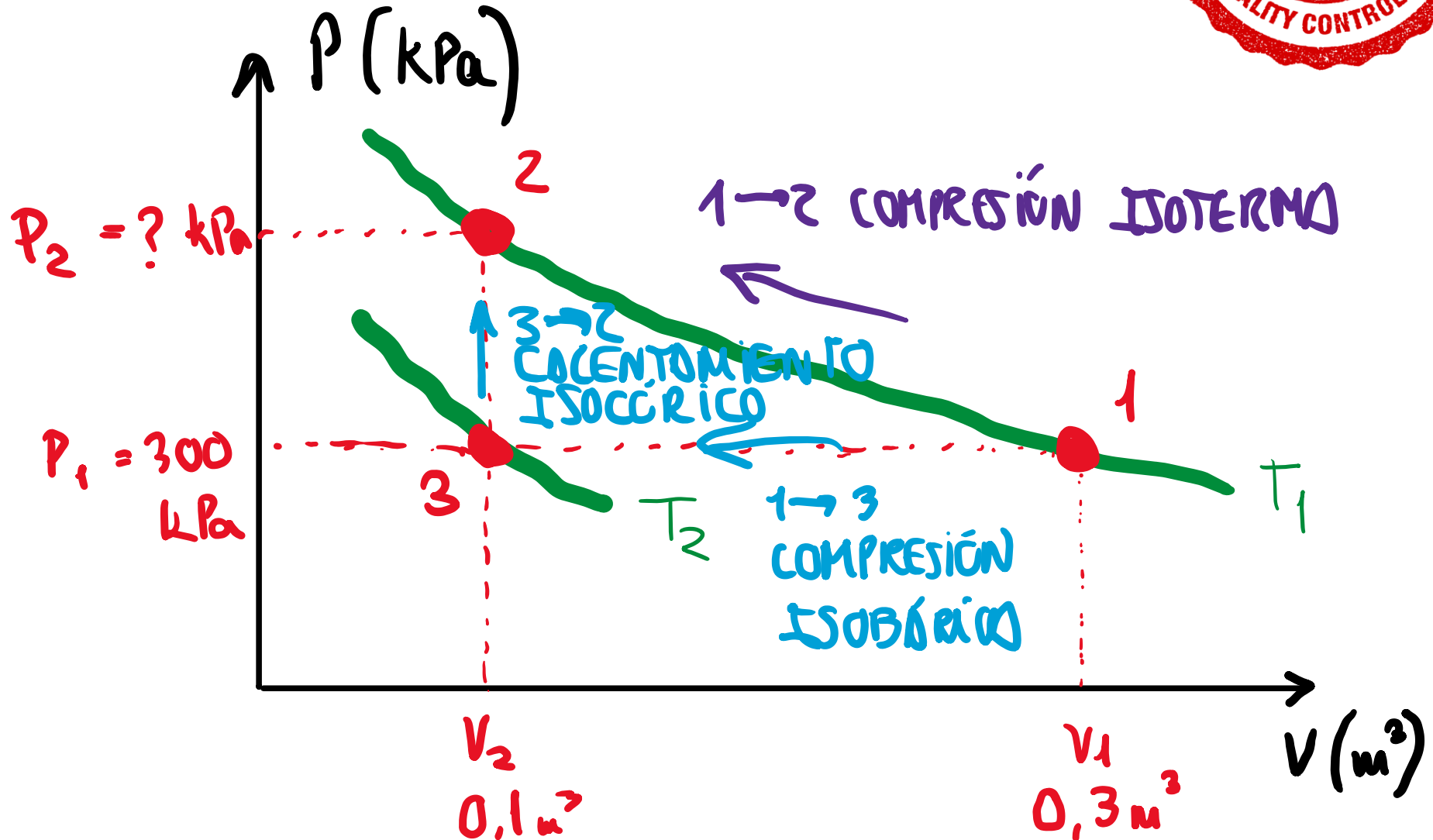
Ej. funciones de estado



En este caso, llamaremos punto 1 a las condiciones iniciales (P_1, V_1, T_1) , punto 2 a las condiciones finales (P_2, V_2, T_1) y punto 3 al estado intermedio (P_1, V_2, T_2)



Ej. funciones de estado





Ej. funciones de estado

Para el caso de compresión isotérmica: ^{1→2}

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -nRT \ln V_2/V_1$$

luego necesitamos calcular el valor de n

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{300 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101.325 \text{ kPa}} \cdot 0.3 \text{ m}^3 \cdot \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3}}{0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 400 \text{ K}} = 27 \text{ mol}$$



Ej. funciones de estado

Para el caso de compresión isotérmica:

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = -nRT \ln V_2/V_1$$

$$= -0,027 \text{ kmol} \cdot 8,314 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}} (400 \text{ K}) \ln \left(\frac{0,1 \text{ m}^3}{0,3 \text{ m}^3} \right) =$$
$$= 98,65 \text{ kJ} \Rightarrow \text{El trabajo es positivo}$$

luego se transfiere al sistema



Ej. funciones de estado

Para el caso de compresión isobárica 1-3

$$W = -P_1 (V_2 - V_1) =$$

boundary work

$\text{kPa} \cdot \text{m}^3$
 $= \text{kJ}$

$$= -300 \text{ kPa} (0,1 - 0,3) \text{ m}^3 =$$

$= +60 \text{ kJ} \Rightarrow$ El trabajo es positivo

luego se transfiere al sistema



Ej. funciones de estado

Para tener ahora el valor del calor que
hace falta para pasar desde T_2 a T_1
entonces $3 \rightarrow 2$

luego necesitamos calcular el valor de T_2

$$T_2 = \frac{PV_2}{nR} = \frac{300 \text{ kPa} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{101.325 \text{ kPa}} \cdot 0,1 \text{ m}^3 \cdot \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3}}{27 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}} = 133 \text{ K}$$



Ej. funciones de estado

Para tener ahora el valor del cabe que
hace falta para pasar desde T_2 a T_1
entonces $3 \rightarrow 2$ $2 \rightarrow 3$ T_2 a T_1
isocórico

$$Q = n C_v (T_1 - T_2) =$$
$$= 0,027 \text{ kmol} \cdot 20,8 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}} \cdot (400 - 133) \text{ K} =$$
$$= 150 \text{ kJ}$$



Ej. funciones de estado

Por tanto la energía necesaria para pasar del punto 1 (P_1, V_1, T_1) al punto 2 (P_2, V_2, T_2) será la suma del trabajo isobárico y el calentamiento isocórico:

$$E_T = U + Q = (60 + 150) \text{ kJ} = 210 \text{ kJ}$$



Ej. funciones de estado

Combinando las expresiones de isobárico e isocórico lleva a que:

$$Q = n C_V (T_1 - T_2) \quad 3 \rightarrow 2$$

$$W = - P_1 (V_2 - V_1) = - P_1 \left(\frac{nRT_2}{P_1} - \frac{nRT_1}{P_1} \right)$$

$= - nR (T_2 - T_1) \quad 1 \rightarrow 3$

isobárico

(Note: Red arrows in the original image point from the word 'isobárico' to the pressure terms P_1 in the equation above.)



Ej. funciones de estado

Por la relación de Mayer $C_p = C_v + R$

luego

$$\begin{aligned} E &= Q + W = n C_v (T_1 - T_2) - n R (T_2 - T_1) = \\ &= n (C_p - R) (T_1 - T_2) - n R (T_2 - T_1) = \\ &= n C_p (T_1 - T_2) - n R (T_1 - T_2) - n R (T_2 - T_1) = \\ &= n C_p (T_1 - T_2) - n R (T_1 - T_2) + n R (T_1 - T_2) = \\ &= n C_p (T_1 - T_2) \end{aligned}$$



Ej. funciones de estado

Al sustituir:

$$E = n C_p (T_1 - T_2)$$

$$E = 0,027 \text{ kmol} (20,8 + 8,314) \frac{\text{kJ}}{\text{kmol K}} (400 - 133) \text{ K} =$$

$$= 210 \text{ kJ}$$

que es la cantidad
obtenida en la suma de intercambio
e mecánico

Elementos de un balance de energía

Tipos de trabajo: debido al flujo y al eje (s. abiertos)

El trabajo debido al flujo $\dot{W}_{PV}$ (*flow work*) por unidad de tiempo resulta del movimiento de un fluido al fluir (sistemas abiertos) y es similar al trabajo PV asociado a la compresión/expansión de un sistema cerrado (*boundary work*). Para los sistemas abiertos, el flujo de fluido representa la continua realización de trabajo dado que el fluido aguas arriba empuja al fluido a entrar en el sistema y el fluido en el sistema empuja al fluido fuera del sistema. En un sistema abierto ideal, el trabajo de flujo $\dot{W}_{PV}$ se podrá convertir completamente en energía de presión $\dot{E}_{PV}$ (es la manifestación). Recordar que $W = F \cdot d = F \cdot \left(\frac{V}{A}\right) = V \cdot \left(\frac{F}{A}\right) = P \cdot V$

El trabajo debido al eje $\dot{W}_S$ (*shaft work*) por unidad de tiempo resulta cuando el fluido en movimiento contacta con partes móviles (p.ej. el eje de una turbina, bomba o compresor). El *shaft work* es positivo cuando el trabajo neto se realiza desde el entorno del sistema hacia el sistema (bomba/compresor donde las partes móviles empujan al fluido) o negativo, cuando es el fluido el que realiza trabajo sobre el entorno (turbina, donde el fluido hace que ese mueva el eje)

Elementos de un balance de energía

Trabajo debido al flujo (*flow work*)

El trabajo debido al flujo / a la presión de un fluido por unidad de tiempo o *flow work* es la manifestación de la energía derivada de la presión (*pressure energy*) $\dot{P}V$ (medida en J/s)

$$\dot{W}_{PV} = (\dot{P}V) = P\dot{V} = P \frac{\dot{m}}{\rho} = \dot{m} \frac{P}{\rho} \quad [J/s]$$

Siendo $\dot{m}$ la masa por unidad de tiempo o caudal/flujo másico del sistema (kg/s), P es la presión del fluido (Pa) y ρ es la densidad del fluido (kg/m³). Como la P tiene unidades de Pa=N/m²=N·m/m³=J/m³, al dividir por la densidad (kg·m⁻³) se obtiene J/kg. De nuevo, al multiplicar por $\dot{m}$, que tiene unidades de kg/s, se obtienen J/s o W. El trabajo debido al flujo $\dot{W}_{PV}$ dependerá de la diferencia de presión entre la salida y la entrada ΔP :

$$\dot{W}_{PV} = \Delta(\dot{P}V) = \dot{m} \frac{\Delta P}{\rho} \quad [J/s]$$

Un $\Delta P > 0$ significa que $\dot{W}_{PV} > 0$ y por tanto se transfiere energía como trabajo desde el entorno hacia el sistema

Elementos de un balance de energía

Trabajo debido al eje (*shaft work*)

El trabajo debido al eje por unidad de tiempo (*shaft work*) $\dot{W}_S$ es la manifestación de la energía transmitida por unidad de tiempo por un eje rotatorio y está relacionada con el torque T aplicado al eje y al número de revoluciones del eje por unidad de tiempo $\dot{N}$. En sistemas abiertos:

$$\dot{W}_S = 2\pi\dot{N}T \quad [\text{J/s}]$$

Siendo $\dot{N}$ el número de revoluciones por unidad de tiempo (rev/s) y T es el torque (N·m), por lo que $\dot{W}_S$ tiene unidades de J/s o W.

Elementos de un balance de energía

Componentes del balance en diferentes sistemas

Componente	Térm.	Sistemas cerrados	Sistemas abiertos	Normalmente relevante en...
Energía potencial	ΔE_P	Muy poco frecuente	Muy frecuente (puede ser cero si no hay variación de la E_P)	Balances de energía mecánica
Energía cinética	ΔE_C	Muy poco frecuente	Muy frecuente (puede ser cero si no hay variación de la E_C)	Balances de energía mecánica
Energía interna	ΔU	Necesario	Necesario, normalmente combinada con el trabajo debido al flujo para aparecer como variación de entalpía ΔH	Balances de energía sin Rx en sistemas abiertos Balances de energía con Rx en sistemas abiertos
Calor	Q	Depende del proceso considerado	Depende del proceso considerado	En todos los balances, menos en balances de energía mecánica
Trabajo debido al flujo	$\dot{W}_{PV}$	Depende del proceso considerado. Se conoce normalmente como trabajo de límite (<i>boundary work</i>). Depende de si la variación del límite se corresponde con un proceso isoterma, isobárico, etc. P.ej.: si es isobárico $\Delta \dot{P}V = -P(V_2 - V_1)$	Es el trabajo debido al flujo de fluido (<i>flow work</i>). P.ej.: $\dot{W}_{PV} = \dot{m} \frac{\Delta P}{\rho}$ Y es el necesario para que el fluido entre/salga del sistema	Balances de energía mecánica Junto con la ΔU en balances de energía sin Rx en sistemas abiertos como ΔH Balances de energía con Rx en sistemas abiertos como ΔH
Trabajo shaft	$\dot{W}_S$	Muy poco frecuente	Muy frecuente (relacionado con la conversión de energía mecánica)	Balances de energía mecánica Balances de energía sin Rx en sistemas abiertos

Elementos de un balance de energía

Energía de una corriente (s. abiertos)

Si el flujo de fluido está en estado estacionario y es unidimensional, la energía total de un fluido por unidad de tiempo $\dot{E}_f$ entre dos puntos (*salida, entrada*) viene dada como la suma de la energía interna y la energía mecánica: energía de presión, energía cinética y energía potencial en un punto de referencia:

$$\dot{E}_f = \dot{m}(\Delta U + \Delta(P/\rho) + 1/2 \Delta u^2 + g\Delta z) [J/s]$$

donde $\dot{m}$ la masa por unidad de tiempo o caudal/flujo másico del sistema (kg/s), ΔU es la e. interna, $\Delta(P/\rho)$ es la e. de presión, $1/2 \Delta u^2$ es la e. cinética, y $g\Delta z$ es la e. potencial. En sistemas abiertos con flujo de fluidos, se utiliza la entalpía preferentemente, luego si por definición, $\Delta H = \Delta U + \Delta(P/\rho)$ (J/kg) entonces:

$$\dot{E}_f = \dot{m}(\Delta H + 1/2 \Delta u^2 + g\Delta z) \quad [J/s]$$

Elementos de un balance de energía

Otras posibles formas de energía

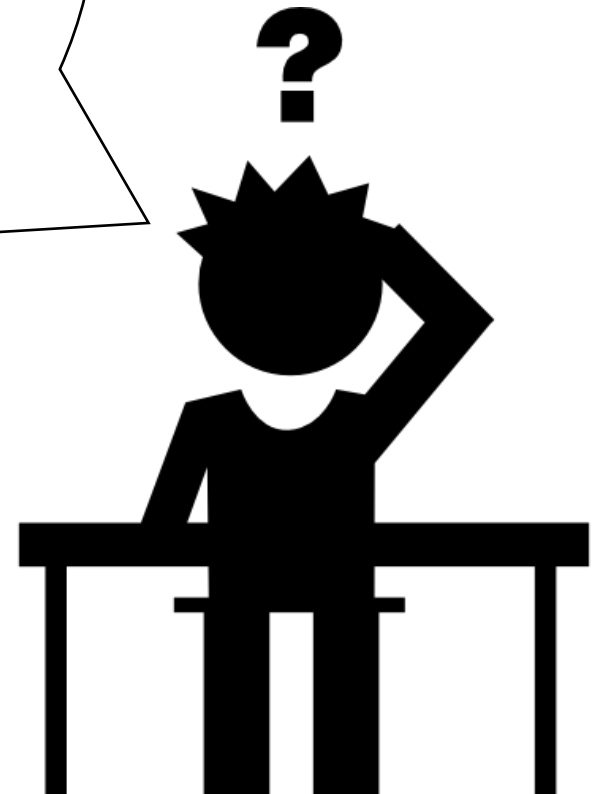
Energía eléctrica: las cargas positivas o negativas se atraen o repelen de acuerdo a la ley de Coulomb. La energía potencial electrostática es la energía de una partícula cargada eléctricamente de un campo eléctrico. Cuando se refiere a la unidad de carga se conoce como voltaje.

Energía de superficie: es una medida de las fuerzas intramoleculares que ocurren cuando una superficie se crea. Es una propiedad de los líquidos y está relacionado con su área superficial (razón por la que las gotas de agua forman esferas → minimizar el estado global de energía).

Energía del sonido: es la energía producida por las vibraciones de un objeto

¡De acuerdo! He entendido que existen distintas formas de energía, interna, potencial, cinética, distintos tipos de trabajo, de límite, de flujo, de eje, que existe un término calor.

Pero... ¿cómo planteo un balance de energía?



Balance de energía

Balance de energía total (integral)

$$E_A = E_E - E_S$$

La energía total puede acumularse: esto no es contradictorio con el hecho de que la energía no puede crearse o destruirse

La cantidad de energía total que entra a un sistema E_E (J) menos la cantidad de energía total que sale del mismo E_S (J) resulta en la cantidad total de energía que se acumula o permanece en el sistema E_A (J).

Estado estacionario

No hay cambios en la energía acumulada por el sistema con el tiempo

$$A = 0 \quad E_A = 0$$

Estado no estacionario

Hay cambios en la energía acumulada por el sistema con el tiempo

$$A \neq 0 \quad E_A \neq 0$$

Balance de energía

Balance de energía total (diferencial)

$$\frac{dE}{dt} = \dot{E}_A = \dot{E}_E - \dot{E}_S$$

La energía total puede acumularse: esto no es contradictorio con el hecho de que la energía no puede crearse o destruirse

El flujo de energía total que entra a un sistema $\dot{E}_E$ (J·s⁻¹) menos el flujo de energía total que sale del mismo $\dot{E}_S$ (J·s⁻¹) resulta en el flujo de energía que se acumula o permanece en el sistema $\dot{E}_A$ (J·s⁻¹). E es la cantidad de energía acumulada en el sistema (J)

Estado estacionario

No hay cambios en la energía acumulada por el sistema con el tiempo

$$A = 0 \quad \dot{E}_A = 0$$

Estado no estacionario

Hay cambios en la energía acumulada por el sistema con el tiempo

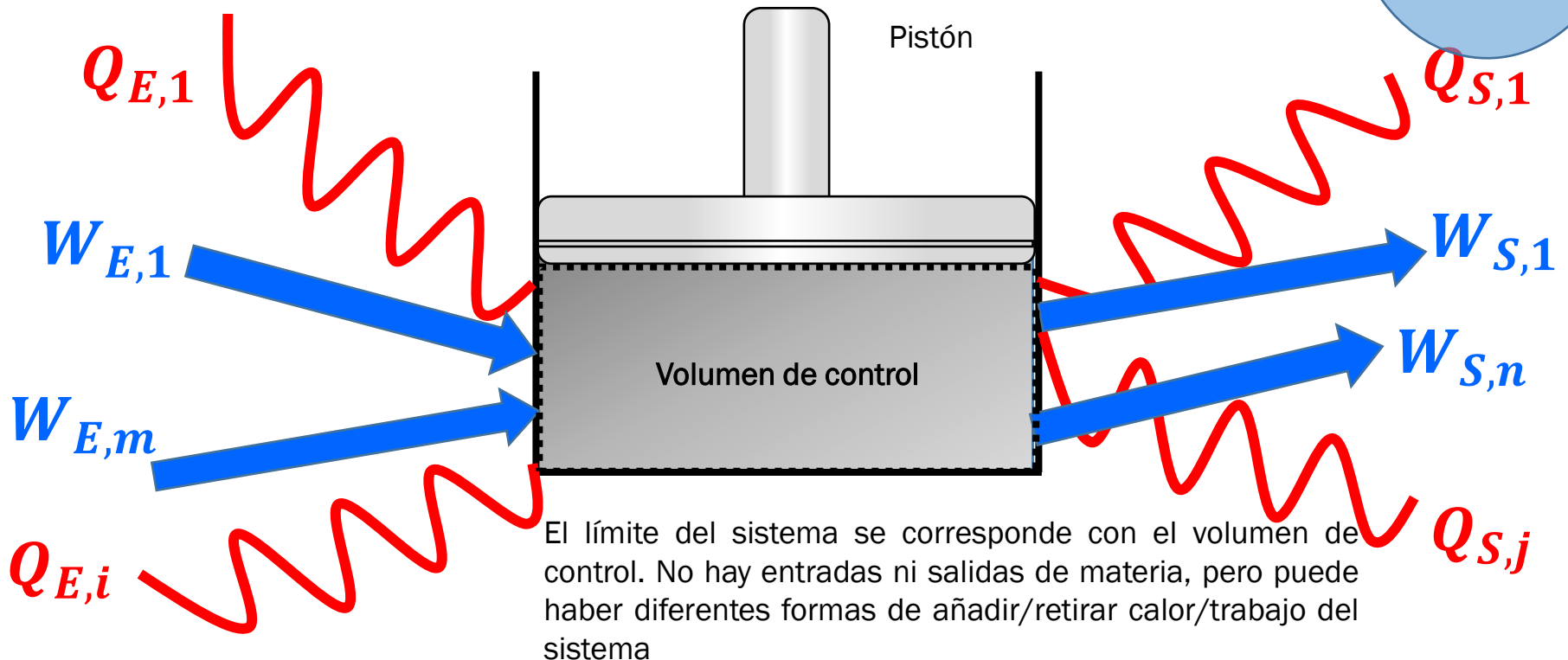
$$A \neq 0 \quad \dot{E}_A \neq 0$$

Balance de energía

En un sistema cerrado (integral)

$$E_A = E_E - E_S \text{ [J]}$$

Es habitual que el balance de energía para sistemas cerrados se presente en forma **integral**



Balance de energía

En un sistema cerrado (integral)

$$E_A = E_E - E_S \text{ [J]}$$

$$E_A = Q_{E,1} + \cdots + Q_{E,i} + W_{E,1} + \cdots + W_{E,m} - Q_{S,1} - \cdots - Q_{S,j} - W_{S,1} - \cdots - W_{S,n}$$

$$E_A = Q_{E,net} + W_{E,net} - Q_{S,net} - W_{S,net}$$

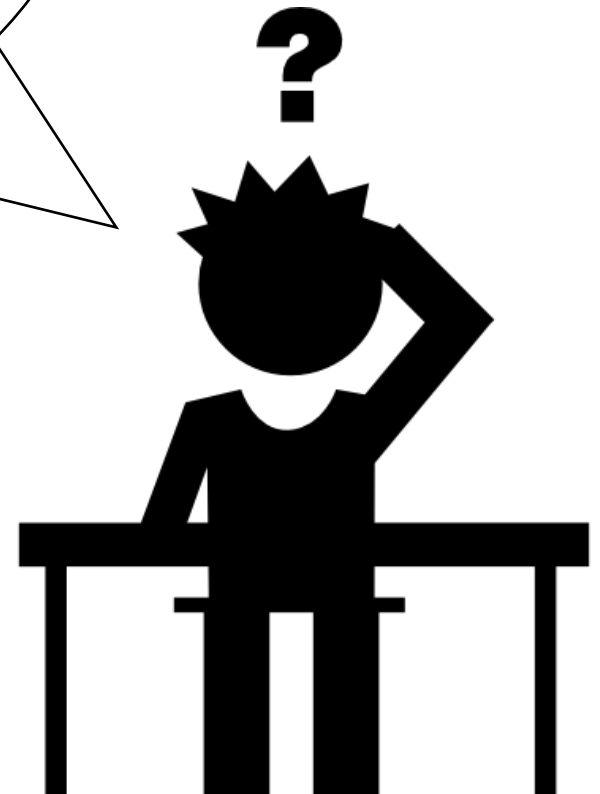
Es posible tener una expresión que obtiene el valor neto de calor Q_{net} y trabajo W_{net} aplicados o realizados sobre el sistema independientemente del número de acciones que intervengan

$$E_A = Q_{net} + W_{net}$$

Por simplicidad usamos Q y W para referirnos al calor neto Q_{net} y al trabajo neto W_{net}

$$E_A = Q + W$$

Pero... ¿entonces para que
hemos visto las diferentes
formas de energía asociada a la
materia? No entiendo que
tienen que ver si aquí solo
hablamos de calor y trabajo...



Balance de energía

En un sistema cerrado (integral)

En un sistema cerrado, la energía se puede presentar en forma de **energía interna, cinética y potencial** (no hay energía de presión). Estas tres formas de energía son funciones de estado. Consecuentemente, la energía que se puede acumular E_A (J) en ese sistema cerrado vendrá dada por la suma de las variaciones de energía correspondientes entre el momento final y el inicial (en forma de balance integral):

$$E_A = \Delta U + \Delta E_C + \Delta E_P \quad [J]$$

Siendo ΔU la variación de la energía interna entre el momento final y el inicial (J), ΔE_C la variación de la energía cinética entre el momento final y el inicial (J), y la ΔE_P la variación de la energía potencial entre el momento final y el inicial (J). Es muy importante señalar que el calor Q y el trabajo W , a diferencia de las energías interna, cinética y potencial no se acumulan, al ser funciones de camino o proceso.

Balance de energía

En un sistema cerrado (integral)

Ahora si se iguala el término procedente de la expresión derivada de la ecuación general de conservación $E_A = E_E - E_S$, es decir $E_A = Q + W$, con la expresión que representa la cantidad de energía acumulada en forma de energía interna, cinética y potencial, $E_A = \Delta U + \Delta E_C + \Delta E_P$ entonces se obtiene la expresión/ecuación del balance de energía para sistemas cerrados:

$$\underbrace{\Delta U + \Delta E_C + \Delta E_P}_{\text{Funciones de estado}} = \underbrace{Q + W}_{\text{Funciones de proceso}} \quad [J]$$

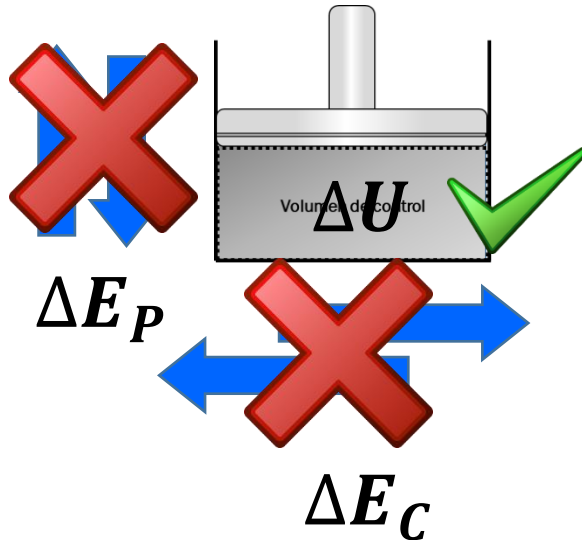
La acumulación de energía E_A podrá ser en forma de interna ΔU , cinética ΔE_C y/o potencial ΔE_P

Interna + Cinética + Potencial = Calor + Trabajo

La transferencia de energía (entrada o salida) $E_E - E_S$ podrá ser en forma de calor Q y/o trabajo W

Balance de energía

En un sistema cerrado (integral)



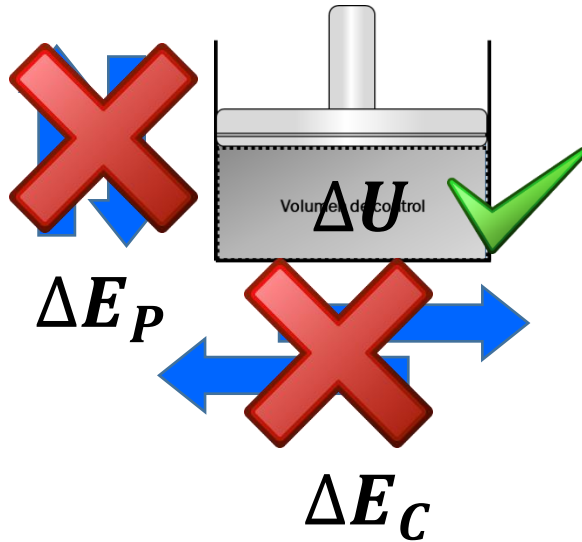
En el caso de que el sistema no esté en movimiento o no varíe su velocidad $\Delta u = 0$, luego $\Delta E_C = 0$ o que no sufra ningún desplazamiento dentro de un campo gravitatorio, es decir, $\Delta z = 0$, luego $\Delta E_P = 0$,

$$\Delta U + \cancel{\Delta E_C} = \cancel{Q} + \cancel{W} \quad [J]$$



Balance de energía

En un sistema cerrado (integral)



En el caso de que el sistema no esté en movimiento o no varíe su velocidad $\Delta u = 0$, luego $\Delta E_C = 0$ o que no sufra ningún desplazamiento dentro de un campo gravitatorio, es decir, $\Delta z = 0$, luego $\Delta E_P = 0$,

$$\Delta U + \cancel{\Delta E_C} + \cancel{\Delta E_P} = Q + W \quad [J]$$

Balance de energía

Primera ley de la termodinámica

Forma integral $\Delta U = Q + W$

Se aplica a sistemas cerrados (la masa no cambia), por lo que puede existir transferencia de calor y/o trabajo, pero no de materia (*si hubiera transferencia de materia sería un sistema abierto*). Supone la adaptación a la termodinámica del principio de conservación de la energía: la energía total, es decir, la suma de la energía del sistema y su entorno permanece constante en el tiempo. Alternativamente se podría enunciar como que **la energía ni se crea ni se destruye, únicamente se transforma**.

Si el sistema libera energía (cede energía interna), esa energía va al entorno en forma de calor y/o trabajo, que será el receptor de la misma, pero evidentemente “ni se destruye ni se consume”: la energía que sale del sistema se recibe al 100% por el entorno. Por eso, la energía total se conserva: lo que estaba en el sistema ahora está en el entorno

Balance de energía

Primera ley de la termodinámica

Forma integral $\Delta U = Q + W$

Mientras que la energía interna U es una función de estado (sólo es relevante el estado final e inicial independientemente de la trayectoria), el calor Q y el trabajo W son funciones de proceso (camino/ruta), es decir, es relevante la trayectoria seguida. Transferir calor Q y/o recibir trabajo W desde el entorno hace que aumente la U del sistema ($\Delta U > 0$). Retirar calor Q y/o realizar trabajo W sobre el entorno hace que disminuya la U del sistema ($\Delta U < 0$).

Balance de energía

Primera ley de la termodinámica

En el estado estacionario, la energía que se puede acumular E_A (J) en ese sistema cerrado es nula, al no haber variación con el tiempo. Dado que la energía que se puede acumular en el sistema vendría dada por $E_A = \Delta U$ (ya que $\Delta E_C = \Delta E_P = 0$) entonces si no hay variación con el tiempo, $\Delta U = 0$ y por tanto, en el caso particular de un sistema cerrado en estado estacionario se cumplirá que:

$$0 = Q + W$$

Es decir que cualquier inyección de calor y/o trabajo al sistema desde el entorno, se convertiría necesariamente en una cantidad equivalente de calor y/o trabajo sobre el entorno “*cualquier cantidad de energía que entra, sale*”. En ese caso, la temperatura del sistema no variaría (la U solo cambia con la T), y se trataría de un sistema isoterma (pero Q , W , P y V pueden cambiar).

Balance de energía

Criterio de signos

El criterio de la IUPAC es que $Q > 0$ o $W > 0$ suponen un incremento de energía en el sistema en la expresión

$$\Delta U = Q + W$$

2.11 CHEMICAL THERMODYNAMICS

The names and symbols of the more generally used quantities given here are also recommended by IUPAP [4] and by ISO [5.d,5.h]. Additional information can be found in [1.d,1.j] and [81].

Name	Symbol	Definition	SI unit	Notes
heat	Q, q		J	1
work	W, w		J	1
internal energy	U	$dU = dQ + dW$	J	1
enthalpy	H	$H = U + pV$	J	
thermodynamic temperature	$T, (\Theta)$		K	
International temperature	T_{90}		K	2
Celsius temperature	θ, t	$\theta/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15$	$^{\circ}\text{C}$	3
entropy	S	$dS = dQ_{\text{rev}}/T$	J K^{-1}	
Helmholtz energy, (Helmholtz function)	A, F	$A = U - TS$	J	4
Gibbs energy, (Gibbs function)	G	$G = H - TS$	J	
Massieu function	J	$J = -A/T$	J K^{-1}	
Planck function	Y	$Y = G/T$	J K^{-1}	
surface tension	γ		N m^{-1}	
molar quantity		at constant pressure	C_p	$C_p = (\partial H / \partial T)_p$ J K^{-1}
specific quantity		at constant volume	C_V	$C_V = (\partial U / \partial T)_V$ J K^{-1}
pressure coefficient				
relative pressure				
compressibility, isothermal				
isentropic	κ_S	$\kappa_S = -(1/V)(\partial V / \partial p)_S$	Pa^{-1}	
linear expansion coefficient	α_l	$\alpha_l = (1/l)(\partial l / \partial T)$	K^{-1}	
cubic expansion coefficient	α, α_V, γ	$\alpha = (1/V)(\partial V / \partial T)_p$	K^{-1}	7
heat capacity, at constant pressure	C_p	$C_p = (\partial H / \partial T)_p$	J K^{-1}	
at constant volume	C_V	$C_V = (\partial U / \partial T)_V$	J K^{-1}	

(1) In the differential form, d denotes an inexact differential. The given equation in integrated form is $\Delta U = Q + W$. $Q > 0$ and $W > 0$ indicate an increase in the energy of the system.

(1) In the differential form, d denotes an inexact differential. The given equation in integrated form is $\Delta U = Q + W$. $Q > 0$ and $W > 0$ indicate an increase in the energy of the system.

Balance de energía

Criterio de signos

$$\Delta U = Q + W$$

La energía total puede acumularse: esto no es contradictorio con el hecho de que la energía no puede crearse o destruirse

Calor positivo

Calentamiento del sistema, calor que se añade al sistema desde los alrededores, se absorbe calor por el sistema

$$Q > 0$$

$$W > 0$$

Trabajo positivo

Realizado sobre el sistema, realizado en el sistema, aplicado al sistema desde los alrededores

Calor negativo

Enfriamiento del sistema, calor que cede el sistema a los alrededores, se desprende calor

$$Q < 0$$

$$W < 0$$

Trabajo negativo

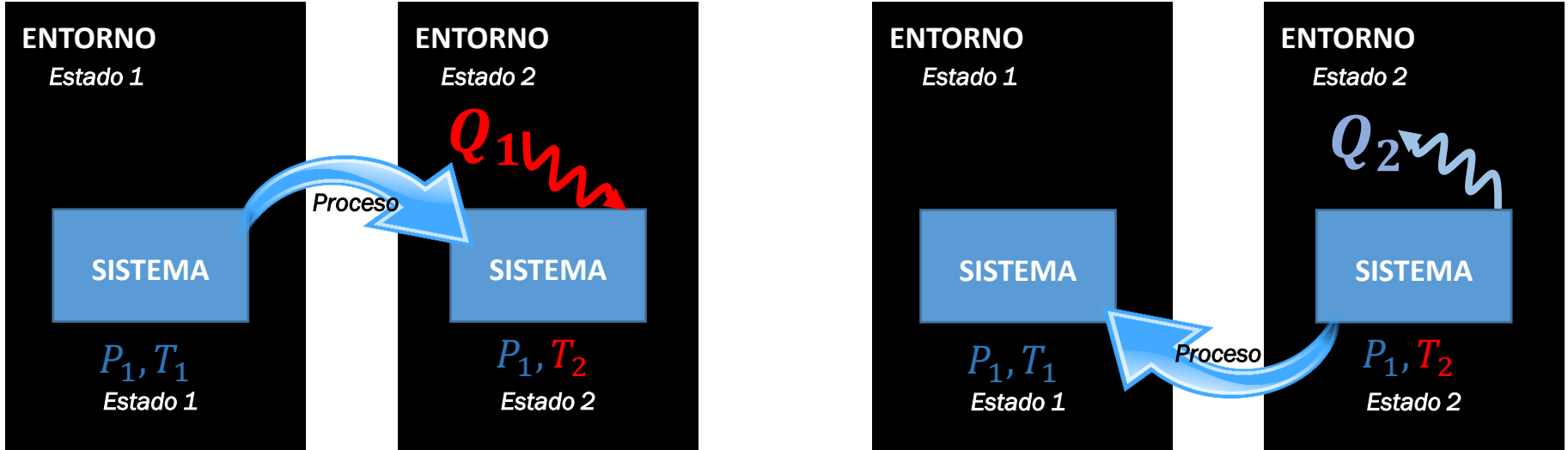
Realizado por el sistema, trabajo desde el sistema a los alrededores, "hace un trabajo"

El criterio moderno de la IUPAC es considerar las entradas como positivas (transferencias al sistema) y las salidas como negativas (fuera del sistema al entorno)*

Balance de energía

Reversibilidad de procesos

Un **proceso** se considera **reversible** si existe alguna manera en la que tanto el sistema como su entorno puedan ser devueltos exactamente a sus estados iniciales respectivos.

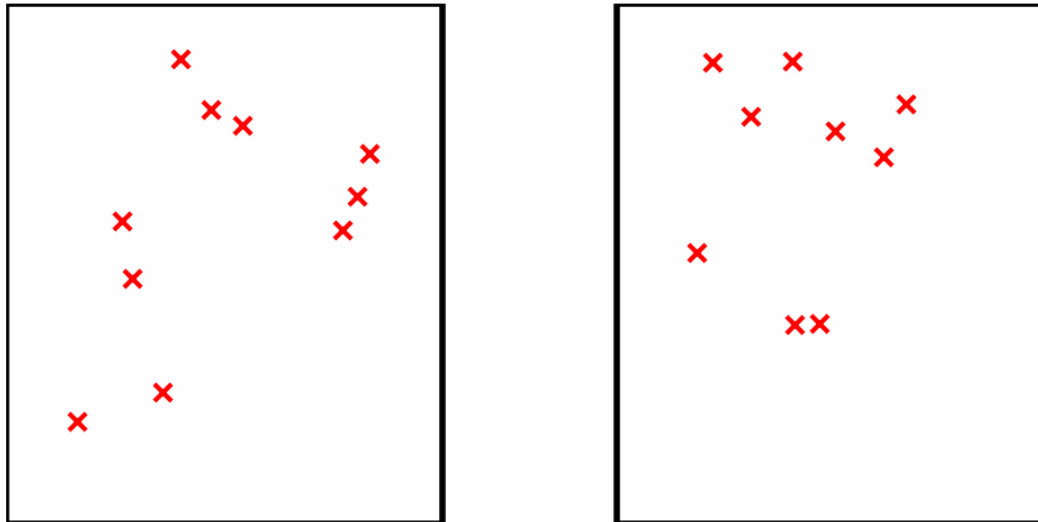


Ej.: Se trata de un proceso reversible ideal si sistema y entorno retornan exactamente a sus estados iniciales sin efectos netos (el valor neto de Q_1 coincide con Q_2)

Balance de energía

Reversibilidad de procesos

Un **proceso** se considera **reversible** si existe alguna manera en la que tanto el sistema como su entorno puedan ser devueltos exactamente a sus estados iniciales respectivos.

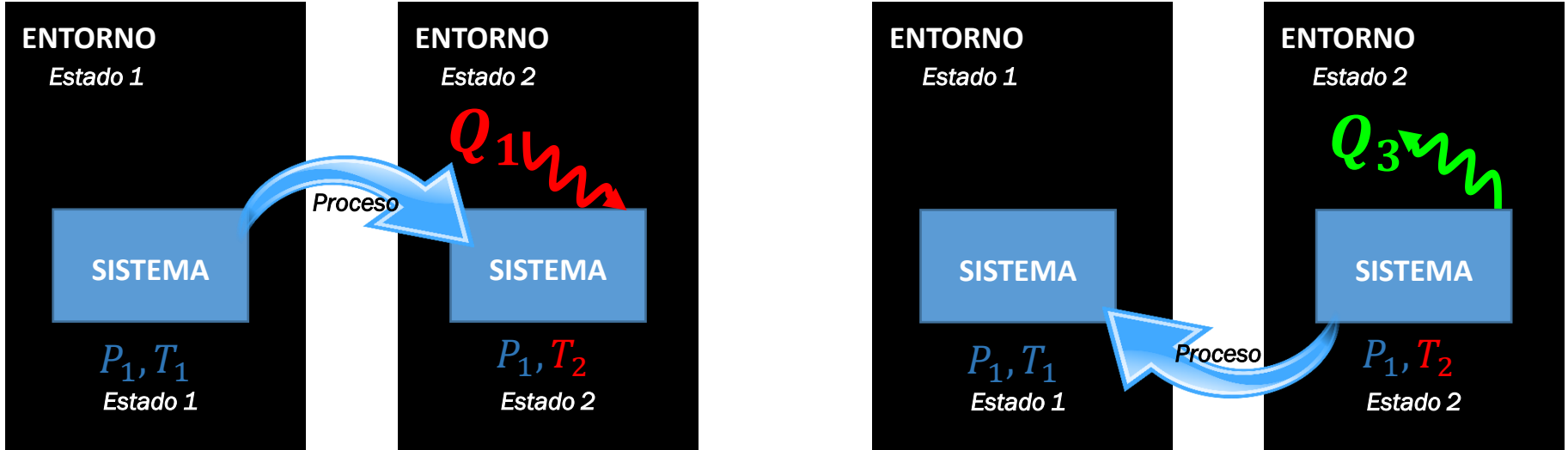


Ej.: Se trata de un proceso reversible ideal: las diferencias entre sistemas son infinitesimales (fluctúa entre 9 y 10 elementos **X** en cada sistema)

Balance de energía

Reversibilidad de procesos

Un **proceso** es **irreversible** si no hay forma de retornar a los estados iniciales. Si el sistema volviese al estado inicial, no sería posible simultáneamente devolver el entorno al mismo estado inicial. Puede ser restaurado a su estado inicial.

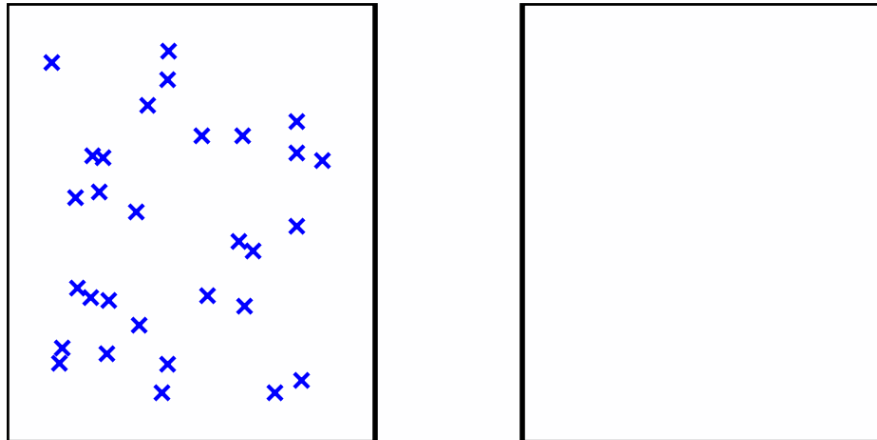


Ej.: Se trata de un proceso irreversible si, aun devolviendo el sistema a su estado 1, no puede restaurarse el entorno a su estado inicial sin dejar efectos netos en ningún otro lugar (Q_3 es diferente a Q_1)

Balance de energía

Reversibilidad de procesos

Un **proceso** es **irreversible** si no hay forma de retornar a los e. iniciales. Si el sistema volviese al e. inicial, no sería posible simultáneamente devolver el entorno al mismo e. inicial. No está necesariamente impedido de ser restaurado a su e. inicial.



Ej.: Se trata de un proceso irreversible: no hay forma de que el sistema retorne a la situación inicial sin aporte externo (15 elementos **X** en cada sistema)

Balance de energía

Reversibilidad de procesos

Ejemplos de fuentes de irreversibilidad son:

- transferencia de calor a través de una diferencia finita de temperatura
- expansión no restringida de un gas o líquido a una presión más baja
- reacción química espontánea
- mezcla de materias con diferentes composiciones o estados
- fricción (tanto fricción por deslizamiento como fricción en el flujo de fluidos)
- flujo de corriente eléctrica a través de una resistencia
- magnetización o polarización con histéresis
- deformación inelástica

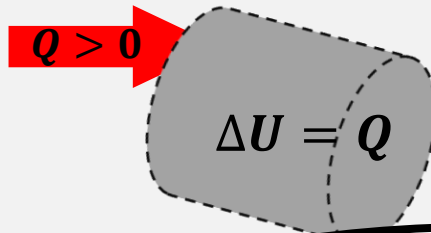
Balance de energía

Primera ley de la termodinámica

En sistemas cerrados, para un ejemplo de **gas ideal**, en función de lo que suceda con los cambios de las propiedades de T , P , V , etc. pueden darse diferentes tipos de procesos (aplicación de la 1ª LT):

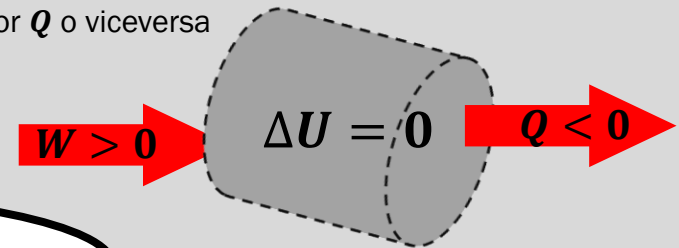
Isocórico ($P/T = cte$, $V = cte$)

Si $Q > 0$, Q se emplea en aumentar la U del sistema. Esto se debe a que, en un proceso isocórico, no se realiza trabajo ($W = 0$) de expansión o compresión del gas, ya que el volumen V no cambia



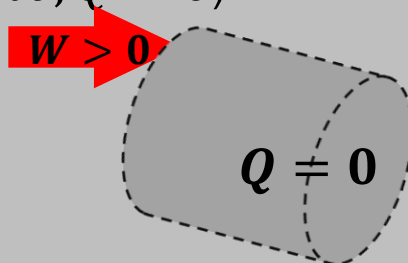
Isotérmico ($PV = cte$, $T = cte$)

Si $W > 0$, entonces $Q < 0$, ya que $Q + W = 0$, al ser $\Delta U = 0$ (la U sólo depende de la T). Todo el trabajo W que entra se convierte en calor Q o viceversa



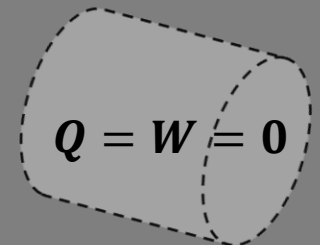
Adiabático (reversible gas ideal, $PV^\gamma = cte$, $Q = 0$)

Cualquier cambio en la U del sistema se debe al intercambio de W con el entorno. Con el convenio $W > 0$ cuando se realiza trabajo sobre el sistema, si $W > 0$ entonces $\Delta U > 0$. γ es el cociente entre las capacidades caloríficas a P y V constantes.



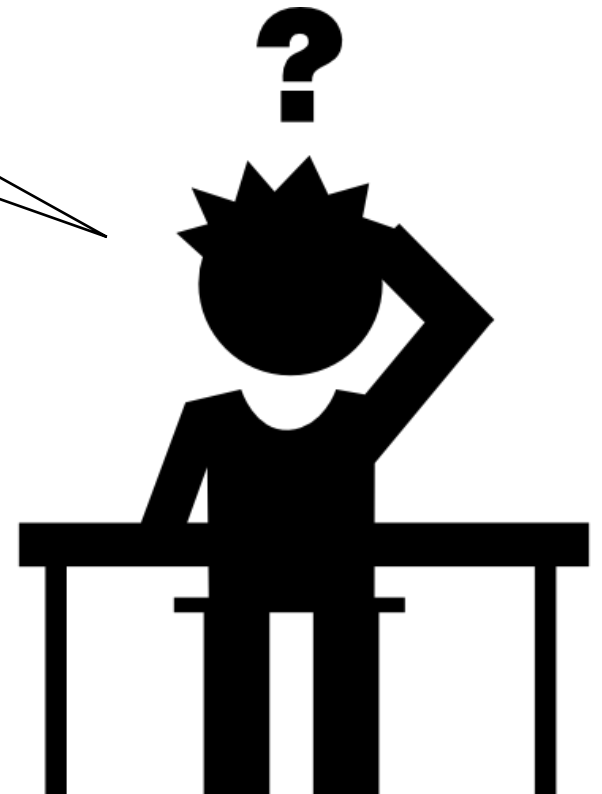
Aislado ($Q = W = 0$)

Si $Q = W = 0$, entonces $\Delta U = 0$. El sistema no intercambia ni Q ni W con el entorno



$$\Delta U = Q + W$$

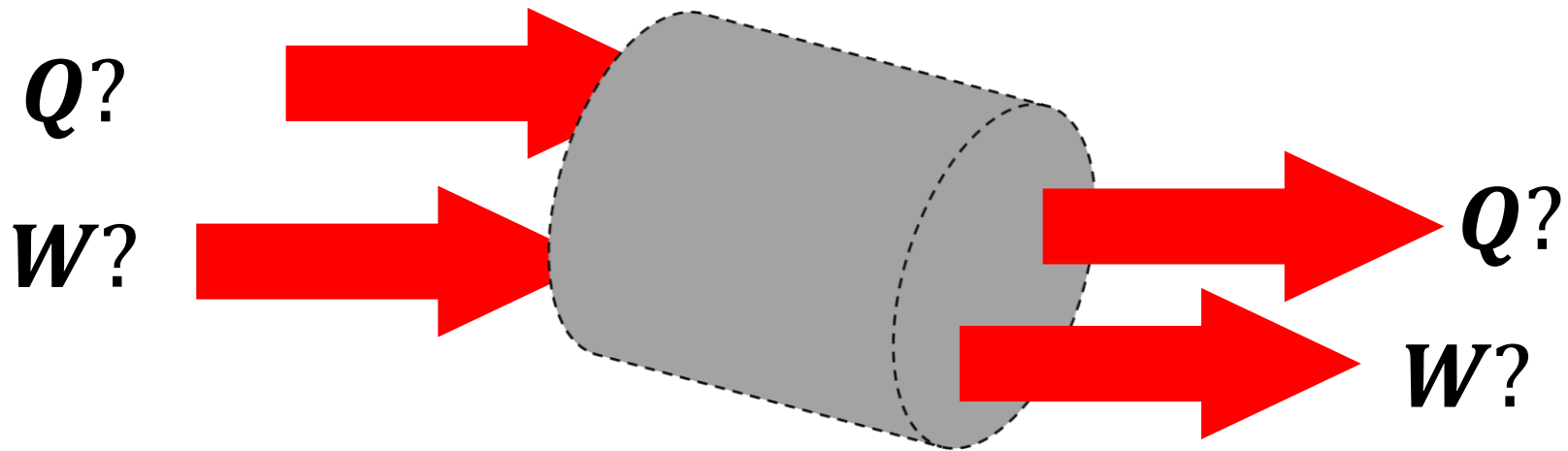
OK. Vale.
Necesito un
ejemplo





Ejemplo de la 1ª Ley de la Termodinámica

Se tienen disponibles 100 J de trabajo, que se aplican sobre el sistema cerrado, de tal forma que este aumenta su energía interna en 74 J. ¿Cuánta energía se absorbe o se transfiere como calor?



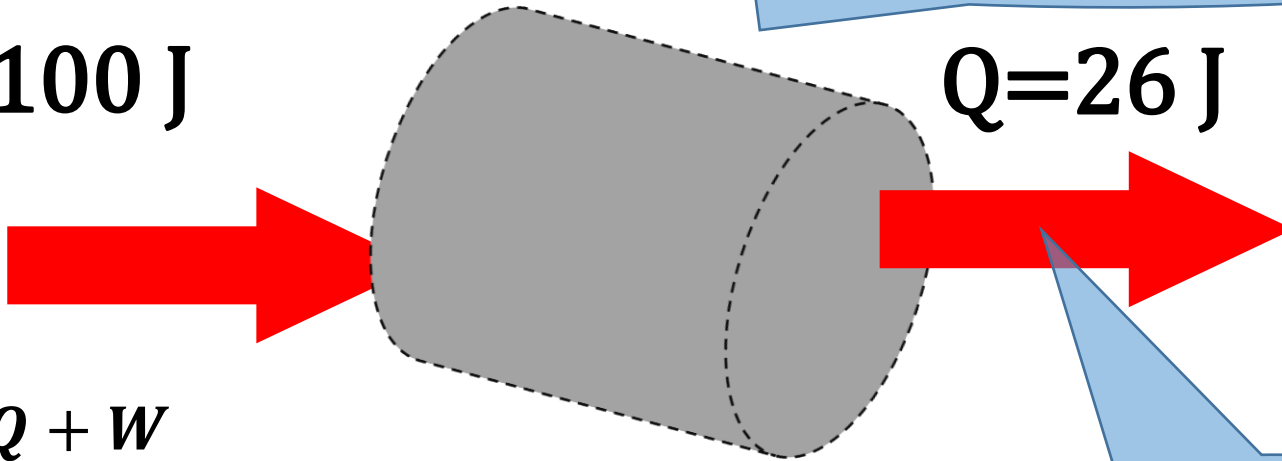
Ejemplo de la 1ª Ley de la Termodinámica



Señalar que se asume que se refiere a 100 J de W neto aplicado sobre el sistema, ya que de lo contrario una solución alternativa sería que salen 26 J de W , en lugar de 26 J de Q

$$W=100 \text{ J}$$

$$Q=26 \text{ J}$$



$$\Delta U = Q + W$$

$$74 \text{ J} = Q + 100 \text{ J}$$

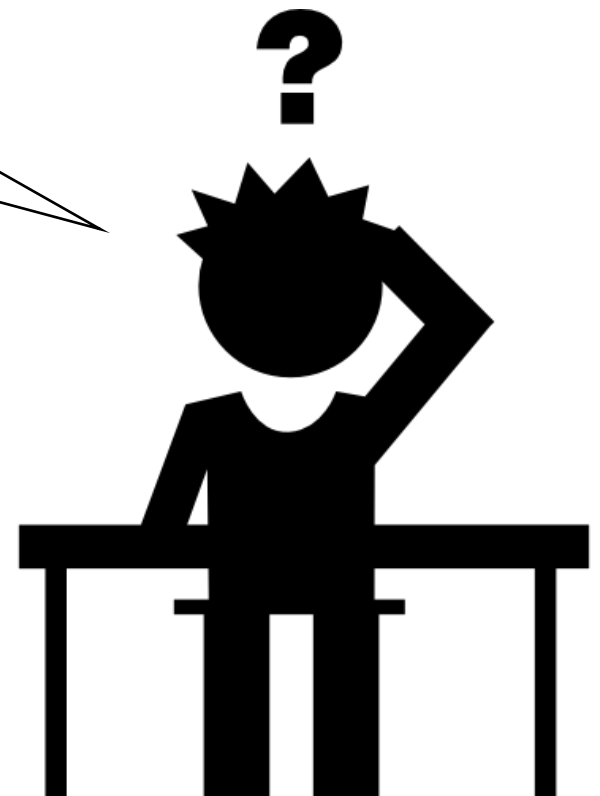
$$Q = -26 \text{ J}$$

Positivo porque dice que aumenta la U del sistema

Positivo porque dice que se aplica W sobre el sistema

Al ser el signo negativo ($Q = -26 \text{ J}$) quiere decir que sale del sistema. Por tanto, el sentido de la flecha es de salida y el valor es positivo. **Se transfieren 26 J energía desde el sistema al entorno**

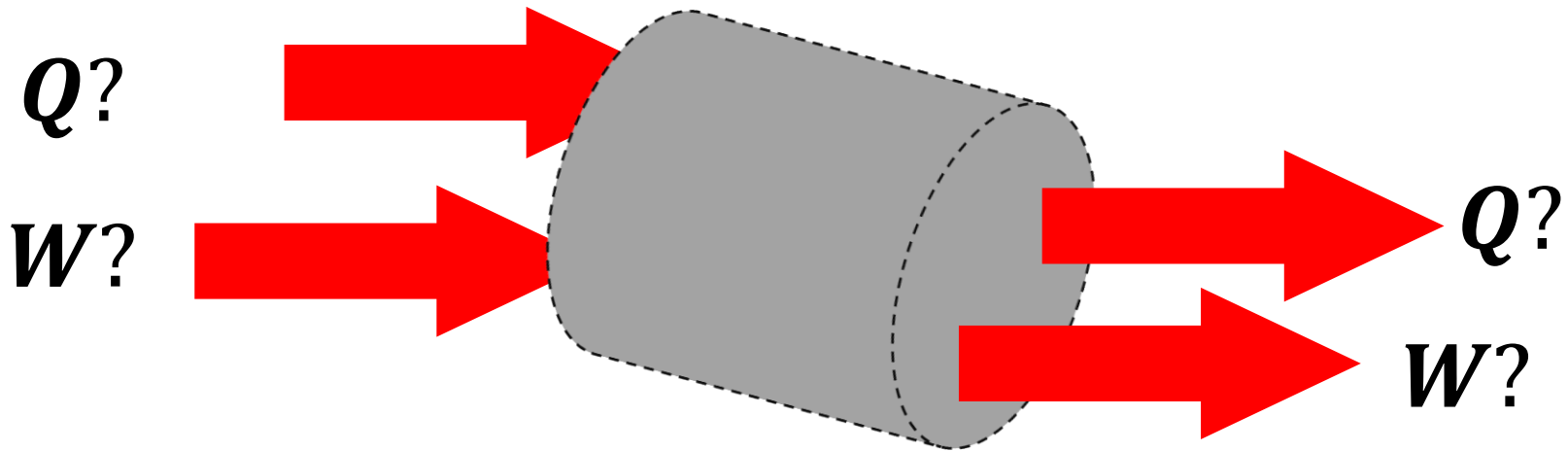
OK. Vale.
Necesito otro
ejemplo



Ejemplo de la 1ª Ley de la Termodinámica



Un gas que se expande (sistema cerrado) realiza un trabajo de 150 J, perdiendo 90 J de energía interna en el proceso. Entonces ¿este gas pierde o gana calor en el proceso? ¿Cuál sería su valor?



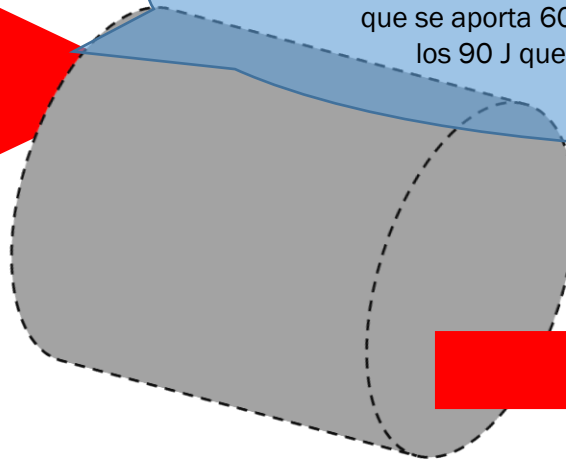


Ejemplo de la 1ª Ley de la Termodinámica

$$Q=60 \text{ J}$$



Al ser el signo positivo ($Q = 60 \text{ J}$) quiere decir que entra al sistema. Por tanto, el sentido de la flecha es de entrada y el valor es positivo. **El gas gana 60 J de energía** (en forma de Q en el proceso es una flecha de entrada). Alternativamente diríamos que se aporta 60 J de energía en forma de Q al gas y que junto a los 90 J que se pierden de ΔU se puede obtener 150 J de W



$$W=150 \text{ J}$$

$$\Delta U = Q + W$$

$$-90 \text{ J} = Q + (-150) \text{ J}$$

$$Q = 60 \text{ J}$$

Negativo porque dice que pierde ΔU

Negativo porque dice que se expande el sistema, el sistema realiza W , es un W que se realiza sobre los alrededores, sería el *boundary work*

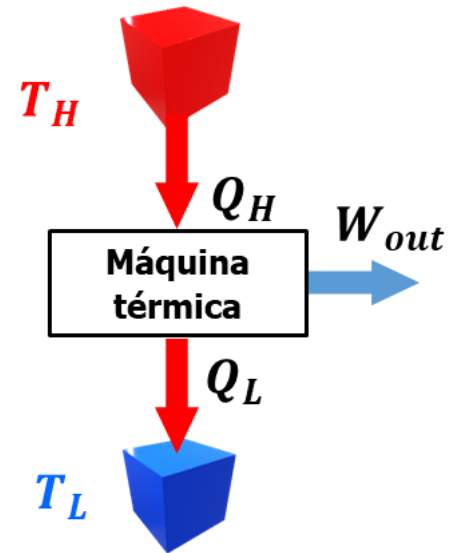
Evidentemente sería preciso analizar la pérdida de 90 J de ΔU qué supone a nivel de T . Si fuera 1 mol de aire, como gas ideal diatómico $C_V = 5R/2 = 20,8 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $\Delta T = \frac{\Delta U}{nC_V} \approx -4,33 \text{ K}$

Balance de energía

Ciclo de Carnot

Un ciclo ocurre cuando un sistema termodinámico, después de haber pasado por una serie de procesos, llega a un estado final que es exactamente igual a su estado inicial. Al ser la energía total una propiedad conservativa, en cada ciclo no hay un cambio neto en dicha energía total.

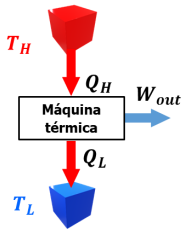
Carnot llegó a una definición de una máquina termodinámica perfecta: *"Cualquiera que sea la cantidad de efecto mecánico que pueda derivar de un cierto agente térmico, si se gasta una cantidad igual en hacerlo funcionar de forma inversa, se producirá un efecto térmico inverso igual"*.



Balance de energía

Ciclo de Carnot

Para el caso particular de un ciclo reversible que opera entre dos reservorios térmicos a las temperaturas T_H y T_L en la escala de Kelvin (o Rankine), se puede definir la eficiencia de Carnot η_{max} :



$$\eta_{max} = \frac{W_{out}}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Esta sería la eficiencia de todos los ciclos reversibles que operan entre T_H y T_L . Además este es el **valor máximo teórico** que cualquier ciclo, ya sea real o ideal, podría tener operando entre los dos mismos reservorios.

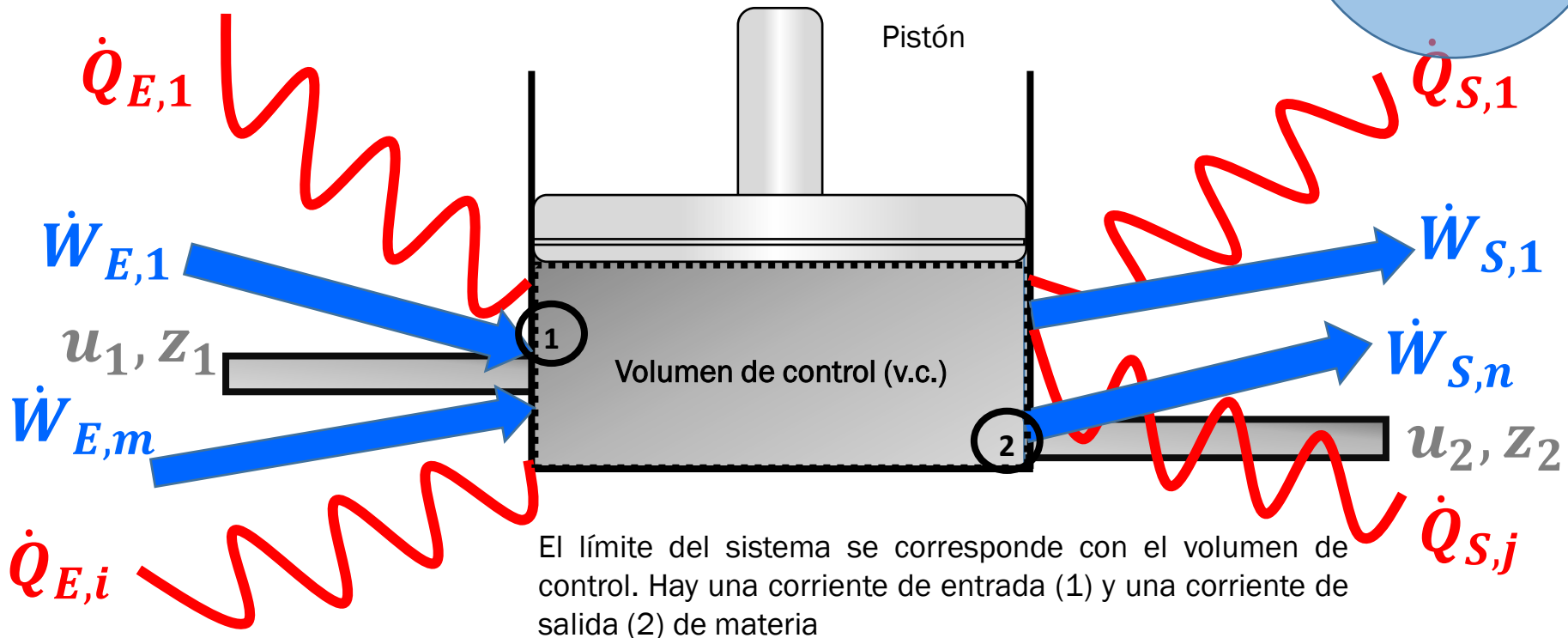
Ya que la variación de entropía en los procesos isotermos del ciclo deben ser iguales

Balance de energía

En un sistema abierto (diferencial)

$$\dot{E}_A = \dot{E}_E - \dot{E}_S \quad [J \cdot s^{-1}]$$

Es habitual que el balance de energía para sistemas abiertos se presente en forma **diferencial**



Balance de energía

En un sistema abierto (diferencial), estado estacionario

$$\dot{E}_A = 0 \qquad 0 = \dot{E}_E - \dot{E}_S \quad [J \cdot s^{-1}]$$

En EE no hay acumulación. Las entradas de e. por und. de tiempo al sistema son el calor neto $\dot{Q}_{net}$ y el trabajo neto $\dot{W}_{net}$ referido al v.c. (se consideran positivos por ser valores netos), así como la e. por und. de tiempo del fluido para las dos corrientes, entrada $\dot{E}_1^f$ y salida $\dot{E}_2^f$, por lo que se tendría:

¡No hay G ni C de energía!

$$0 = \dot{Q}_{net} + \dot{W}_{net} + \dot{E}_1^f - \dot{E}_2^f \quad [J \cdot s^{-1}]$$

Por tener un sistema abierto

Al sustituir el trabajo neto $\dot{W}_{net}$ referido al v.c. por el trabajo debido al eje $\dot{W}_S$, y si se expresa $\dot{Q}_{net}$ como $\dot{Q}$, las expresiones de e. por und. de tiempo del fluido, se tendría:

$$0 = \dot{Q} + \dot{W}_S + \left[\dot{m} \left(U_1 + \frac{P_1}{\rho} + \frac{1}{2} u_1^2 + g z_1 \right) \right] - \left[\dot{m} \left(U_2 + \frac{P_2}{\rho} + \frac{1}{2} u_2^2 + g z_2 \right) \right] \quad [J \cdot s^{-1}]$$

Balance de energía

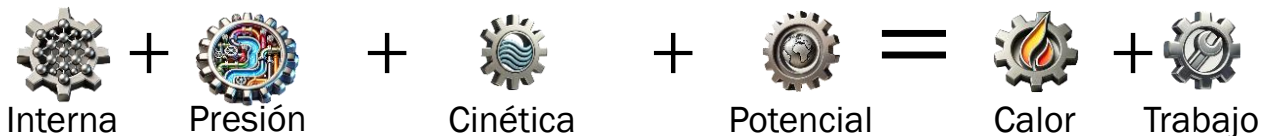
En un sistema abierto (diferencial), estado estacionario

Agrupando ahora los términos similares, y operando se llega a:

$$0 = \dot{Q} + \dot{W}_S + \dot{m} \left[-(U_2 - U_1) - \left(\frac{P_2}{\rho} - \frac{P_1}{\rho} \right) - \frac{1}{2} (u_2^2 - u_1^2) - g(z_2 - \Delta z_1) \right] \quad [J \cdot s^{-1}]$$
$$0 = \dot{Q} + \dot{W}_S - \dot{m} \left[\Delta U + \frac{\Delta P}{\rho} + \frac{1}{2} \Delta u^2 + g(\Delta z) \right] \quad [J \cdot s^{-1}]$$

Por lo que la siguiente expresión nos permite resolver **problemas de balances de energía en sistemas abiertos en forma diferencial (J/s)**.

$$\dot{m} \left[\underbrace{\Delta U + \frac{\Delta P}{\rho} + \frac{1}{2} \Delta u^2 + g \Delta z}_{\text{Funciones de estado}} \right] = \underbrace{\dot{Q} + \dot{W}_S}_{\text{Funciones de proceso}} \quad [J \cdot s^{-1}]$$



Balance de energía

En un sistema abierto (integral), estado estacionario

Simplemente dividiendo cada lado por el caudal másico $\dot{m}$ (kg/s), obtendremos el mismo balance en forma integral (J/kg), por lo que:

$$\left[\Delta U + \frac{\Delta P}{\rho} + \frac{1}{2} \Delta u^2 + g \Delta z \right] = \frac{\dot{Q}}{\dot{m}} + \frac{\dot{W}_S}{\dot{m}} = Q + W_S \quad [J \cdot kg^{-1}]$$

Esta expresión nos permite resolver problemas de balances de energía para sistemas abiertos en forma integral (J/kg).

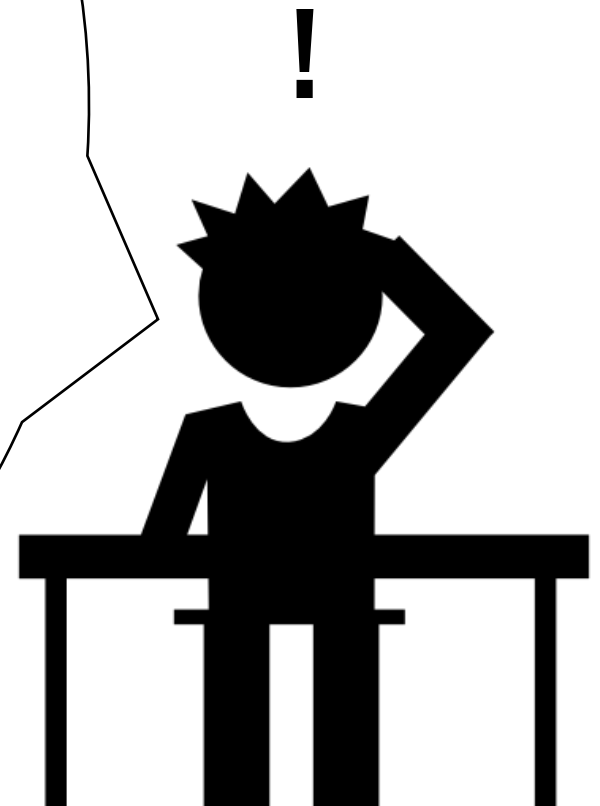
$$\left[\Delta U + \frac{\Delta P}{\rho} + \frac{1}{2} \Delta u^2 + g \Delta z \right] = Q + W_S \quad [J \cdot kg^{-1}]$$

¡Se trata de una diferencia de cuadrados y no del cuadrado de una diferencia!

En este sentido son equivalentes los términos en (J/kg), Pa/(kg/m³) y (m/s)².

¡Mucho ojo!
Por simplicidad recordamos que Q representa al calor neto sobre el sistema Q_{net}

¡Entendido! Entonces desde la ecuación general de balances de energía puedo llegar a plantear cualquier balance de energía, ya sea un balance centrado en la energía sin Rx (*turbinas*), un balance con energía con Rx (*reactores químicos*), o el balance de energía mecánica, centrado en la energía potencial y/o cinética, y/o de presión (*bombas, compresores*)



3.2. Balances macroscópicos de energía mecánica



Balance de Energía Mecánica

Fluido incompresible que circula en estado estacionario

Útil especialmente en situaciones donde el principal interés está en cambios en energías cinética, potencial y de presión, más que cambios en la energía interna o el calor (no hay reacciones químicas, transferencia de calor o cambios de fase). Para un fluido incompresible, es decir $1/\rho = \text{cte}$, si partimos del balance de energía total para sistemas abiertos en forma integral:

$$\underbrace{\left[\Delta U + \Delta \left(\frac{P}{\rho} \right) + \frac{1}{2} \Delta u^2 + g \Delta z \right]}_{\text{Funciones de estado}} \left[\frac{J}{kg} = \frac{m^2}{s^2} \right] = \underbrace{Q_{net} + W_s}_{\text{Funciones de proceso}}$$

Diagram illustrating the mechanical energy balance equation for a fluid incompressible flow in a steady state. The equation is presented in a graphical format with icons representing different energy forms and processes.

The equation is:

$$\left[\Delta U + \Delta \left(\frac{P}{\rho} \right) + \frac{1}{2} \Delta u^2 + g \Delta z \right] \left[\frac{J}{kg} = \frac{m^2}{s^2} \right] = Q_{net} + W_s$$

The terms are grouped into two categories:

- Funciones de estado (State Functions):** ΔU (Internal Energy), $\Delta \left(\frac{P}{\rho} \right)$ (Pressure/Potential Energy), $\frac{1}{2} \Delta u^2$ (Kinetic Energy), and $g \Delta z$ (Potential Energy).
- Funciones de proceso (Process Functions):** Q_{net} (Net Heat Transfer) and W_s (Shaft Work).

Below the equation, icons represent the energy forms and processes:

- Interna:** Gear icon.
- Presión:** Gear icon with a blue swirl.
- Cinética:** Gear icon with a blue swirl.
- Potencial:** Gear icon.
- Calor:** Gear icon with a flame.
- Trabajo:** Gear icon with a wrench.

A blue speech bubble contains the text: "Si quiero calentar, aumentar la presión, la velocidad o la cota o elevación para una corriente tengo que añadir trabajo/calor".

Balance de Energía Mecánica

Fluido incompresible que circula en estado estacionario

En un sistema isoterma sucede que $\Delta U = 0$. Si despreciamos los intercambios de calor con el exterior $Q = 0$ y definimos las **pérdidas por rozamiento** ΣF como un trabajo que realiza el fluido sobre el entorno por el rozamiento interno en una conducción, y que se manifiesta como calor que sale del sistema a los alrededores, entonces ΣF se considera valor negativo. Por tanto, si $Q_{net} = Q - \Sigma F$, entonces

Calor neto Q_{net} es calor que entra menos calor que sale

$$\left[\Delta \left(\frac{P}{\rho} \right) + \frac{1}{2} \Delta u^2 + g \Delta z \right] = W_s - \Sigma F \quad \left[\frac{J}{kg} = \frac{m^2}{s^2} \right]$$

Funciones de estado Funciones de proceso



Presión

+



Cinética

+



Potencial

=



Trabajo

-



Rozamiento

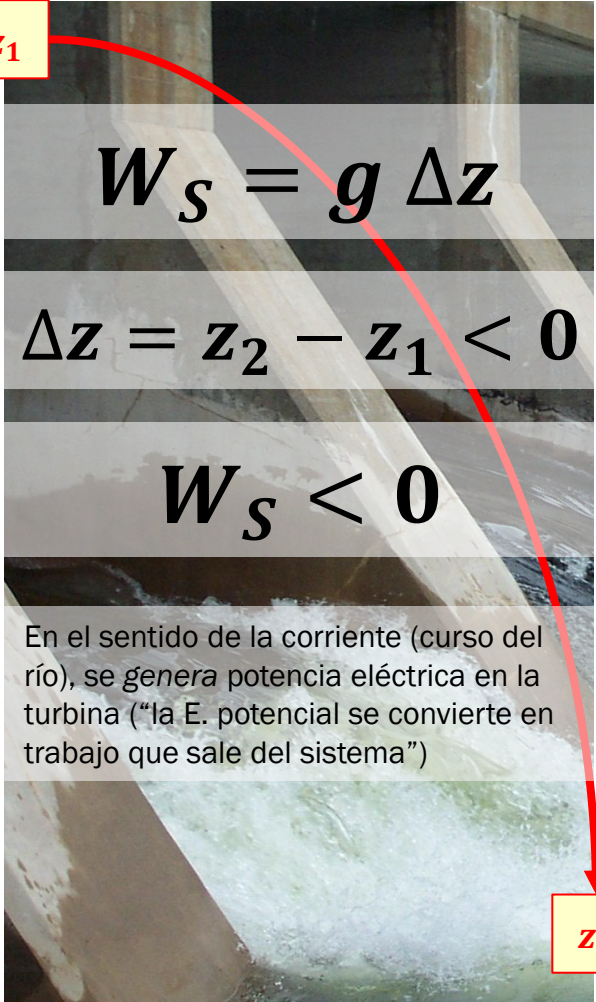
Para aumentar la presión, la velocidad o la cota, y vencer el rozamiento de una conducción, hay que aportar trabajo W_s al fluido.

Balance de Energía Mecánica

Compon ente	Valor positivo	Ejemplo (+)	Valor negativo	Ejemplo (-)
Energía debida al flujo  $\left(\frac{\Delta P}{\rho}\right)$	Aumento de presión Trabajo a realizar por el sistema, a entregar al sistema desde el entorno o alrededores (no disponible, hay que entregar este trabajo, esta energía)	Se inyecta el fluido en un tanque presurizado desde un punto a presión atmosférica	Descenso de presión Trabajo realizado por el sistema, a entregar desde el sistema al entorno o alrededores (disponible, es posible entregar este trabajo, esta energía)	Se extrae un fluido presurizado desde un tanque hacia un punto a presión atmosférica
Energía cinética  $\Delta\left(\frac{u^2}{2}\right)$	Aumento de la velocidad lineal Trabajo a realizar por el sistema, a entregar al sistema desde el entorno o alrededores (no disponible, hay que entregar este trabajo, esta energía)	Se toma agua desde un lago o mar, donde la u es cero, pero el agua circula a una cierta u por la conducción hasta un tanque (aumenta u)	Reducción de la velocidad Trabajo realizado por el sistema, a entregar desde el sistema al entorno o alrededores (disponible, es posible entregar este trabajo, esta energía)	Se toma agua desde una tubería y se vierte en un lago, río o mar (descenso de u)
Energía potencial  $g \Delta z$	Aumento de la altura (dentro de un campo gravitatorio) Trabajo a realizar por el sistema, a entregar al sistema desde el entorno o alrededores (no disponible, hay que entregar este trabajo, esta energía)	Bombeo hacia una cota superior en una presa	Descenso de la altura (dentro de un campo gravitatorio) Trabajo realizado por el sistema, a entregar desde el sistema al entorno o alrededores (disponible, es posible entregar este trabajo, esta energía)	Turbinar agua desde una presa para obtener energía eléctrica
Pérdidas friccionales  ΣF	Siempre es positivo, porque se corresponde con la pérdida de energía por rozamiento. Se trata de un trabajo o energía a compensar. Se manifiesta como un calor que pasa del sistema al entorno o alrededores	Un fluido que circula por una conducción o atraviesa un determinado equipo, y como consecuencia de ello genera calor hacia el exterior	No resulta posible	No resulta posible
Trabajo shaft  W_S	Se realiza trabajo desde el entorno hacia el sistema, a entregar al sistema desde el entorno o alrededores	Bomba o compresor que consume electricidad para realizar un bombeo, aumentar presión, aumentar la velocidad o para compensar pérdidas friccionales	Se extrae trabajo desde el entorno	Turbinar agua desde una presa para obtener energía eléctrica

Ejemplo de Balance de Energía Mecánica

Central hidroeléctrica



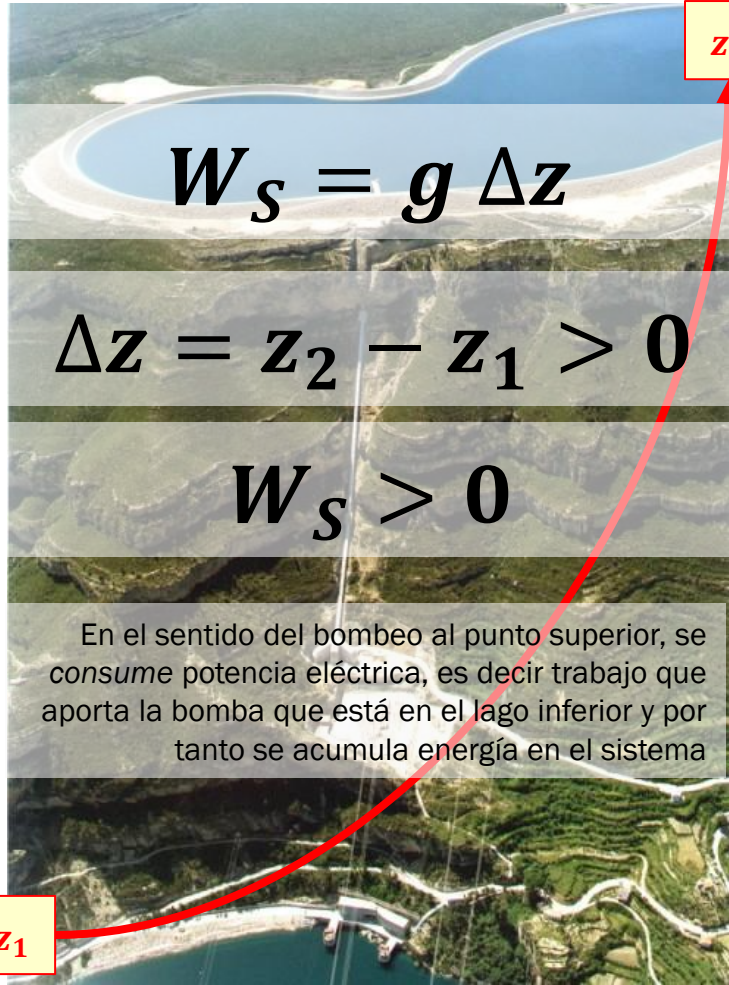
z_1

$$W_S = g \Delta z$$
$$\Delta z = z_2 - z_1 < 0$$
$$W_S < 0$$

En el sentido de la corriente (curso del río), se genera potencia eléctrica en la turbina ("la E. potencial se convierte en trabajo que sale del sistema")

z_2

Central de bombeo



z_2

$$W_S = g \Delta z$$
$$\Delta z = z_2 - z_1 > 0$$
$$W_S > 0$$

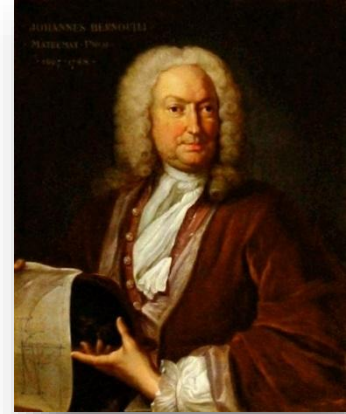
En el sentido del bombeo al punto superior, se consume potencia eléctrica, es decir trabajo que aporta la bomba que está en el lago inferior y por tanto se acumula energía en el sistema

z_1

Balance de Energía Mecánica

Ecuación de Bernoulli

Al simplificar el balance de energía mecánica considerando que: 1) las pérdidas friccionales son tan pequeñas comparadas con los otros términos del balance que pueden despreciarse ($\sum F \approx 0$), y 2) no hay asociado un trabajo de eje ($W_S = 0$) (lo que ocurre en muchas situaciones habituales, como el flujo de un fluido a través de una tubería sin bombas) entonces queda:

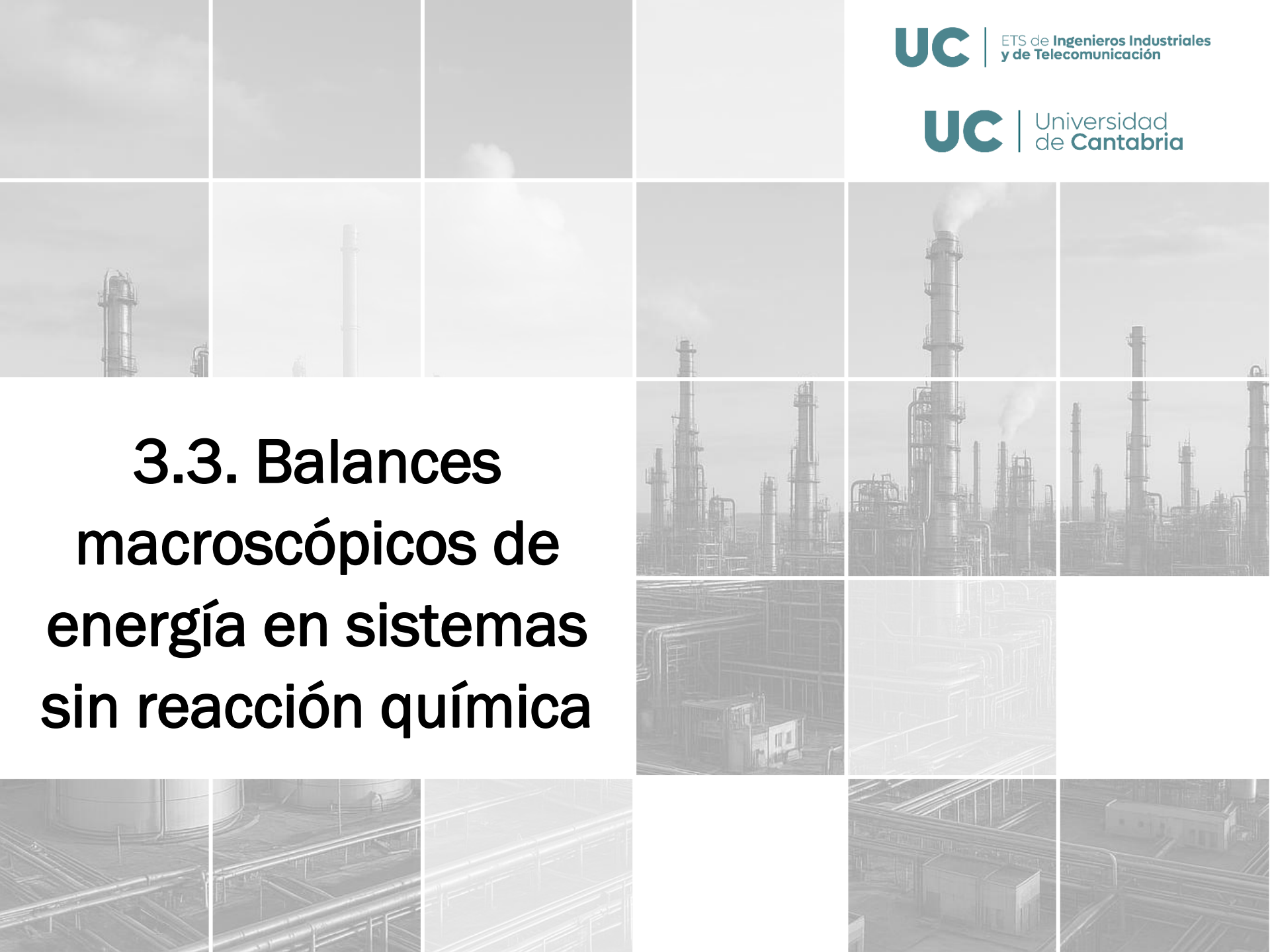


$$\left(\frac{\Delta P}{\rho} \right) + \Delta \left(\frac{u^2}{2} \right) + g \Delta z = 0 \quad \left[\frac{J}{kg} = \frac{Pa}{kg/m^3} = \frac{m^2}{s^2} \right]$$

$$W_S = 0; \sum F \approx 0$$

Significa que la energía debido al flujo, la energía cinética y la energía potencial se tienen que compensar, es decir que una variación negativa de una se debe compensar con una variación positiva de una de las otras

3.3. Balances macroscópicos de energía en sistemas sin reacción química



Balance de energía en sistemas sin Rx

Aplicación a sistema abiertos, ee, única entrada

Útil especialmente en situaciones donde el cambio entálpico de las corrientes se convierte en trabajo realizado por el sistema/ para el sistema → **sistemas reales como turbinas/bombas/compresores**. La siguiente expresión nos permite resolver **problemas de balances de energía sin Rx en sistemas abiertos en forma diferencial (J/s)** cuando existe una única entrada y una única salida:

$$\dot{m} \left[\underbrace{\Delta U + \frac{\Delta P}{\rho} + \frac{1}{2} \Delta u^2 + g \Delta z}_{\text{Funciones de estado}} \right] = \underbrace{\dot{Q} + \dot{W}_S}_{\text{Funciones de proceso}} \quad [J \cdot s^{-1}]$$

 +  +  +  =  + 
Interna + Presión + Cinética + Potencial = Calor + Trabajo

Balance de energía en sistemas sin Rx

Aplicación a sistema abiertos, ee, única entrada

En el caso de bombas, turbinas y compresores, se puede despreciar el flujo de energía debido al término potencial y al término cinético, por lo que la anterior expresión se puede simplificar, con lo que, si además consideramos la definición de cambio de entalpía como $\Delta H = \Delta U + \Delta P / \rho$ (J/kg), entonces :

$$\dot{m}[\Delta H + \cancel{1/\rho} \cancel{u^2} + \cancel{g} \cancel{z}] = \dot{Q} + \dot{W}_s \quad [J \cdot s^{-1}]$$

$$\dot{m}[\Delta H] = \underbrace{\Delta \dot{H}}_{\text{Funciones de estado}} = \underbrace{\dot{Q} + \dot{W}_s}_{\text{Funciones de proceso}} \quad [J \cdot s^{-1}]$$

$$\begin{array}{ccc} \text{Entalpía} & = & \text{Calor} + \text{Trabajo} \end{array}$$

Balance de energía en sistemas sin Rx

Aplicación a sistema abiertos, ee, múltiples entradas

Si se puede despreciar el flujo de energía debido al término potencial y al término cinético, entonces la siguiente expresión nos permite resolver **problemas de balances de energía sin Rx en sistemas abiertos en forma diferencial** (J/s) cuando existen múltiples entradas y salidas:

$$\dot{m}[\Delta H] = \Delta \dot{H} = \dot{Q} + \dot{W}_S \quad [J \cdot s^{-1}]$$

Donde $\Delta \dot{H}$ es la diferencia entre la suma de los cambios de entalpías de todas las corrientes de salida $\Sigma \dot{H}_{Sal}$ y la suma de los cambios de entalpías de las corrientes de entrada $\Sigma \dot{H}_{Ent}$:

$$\Delta \dot{H} = \Sigma \dot{H}_{Sal} - \Sigma \dot{H}_{Ent} \quad [J \cdot s^{-1}]$$

Y por tanto, la expresión del **balance de energía sin Rx en sistemas abiertos en forma diferencial** con múltiples entradas/salidas sería:

$$\Sigma \dot{H}_{Ent} + \dot{Q} + \dot{W}_S = \Sigma \dot{H}_{Sal} \quad [J \cdot s^{-1}]$$

Balance de energía en sistemas sin Rx

Cambio de entalpía de una sustancia/corriente (ΔH)

Cuando la capacidad calorífica a presión constante C_p (J/(kg·K)) es constante, el **cambio de la entalpía** ΔH de una única sustancia de masa m o flujo másico $\dot{m}$ debido a un cambio de temperatura $(T - T_{Ref})$ a presión constante viene dado por:

$$\Delta H = m C_p (T - T_{Ref}) \quad [J]$$

O bien en términos de flujo, tendríamos la variación del flujo entálpico:

$$\Delta \dot{H} = \dot{m} C_p (T - T_{Ref}) \quad [J \cdot s^{-1}]$$

Donde T es la temperatura de la corriente y T_{Ref} es la temperatura de referencia. Como consecuencia, una corriente que se encuentre a la **temperatura de referencia** $T = T_{Ref}$ no experimenta ningún cambio entálpico.

Balance de energía en sistemas sin Rx

Cambio de entalpía de una sustancia/corriente (ΔH)

Consecuentemente, entonces para un conjunto de j corrientes separadas, la suma de los cambios de entalpía de todas las corrientes de entradas $\Sigma \dot{H}_{Ent}$ sería:

$$\Sigma \dot{H}_{Ent} = \dot{H}_1 + \dot{H}_2 + \cdots \dot{H}_j$$

$$= \dot{m}_1 C_{P,1} (T_1 - T_{Ref})$$

$$+ \dot{m}_2 C_{P,2} (T_2 - T_{Ref})$$

$$+ \dot{m}_j C_{P,j} (T_j - T_{Ref}) \quad [J \cdot s^{-1}]$$

Cada corriente j puede estar a su propia temperatura T_j

Donde $C_{P,j}$ sería la capacidad calorífica a presión constante (J/(kg·K)) de la corriente j y $\dot{H}_j$ será la variación de la entalpía de la corriente j

Balance de energía en sistemas sin Rx

Cambio de entalpía de una sustancia/corriente (ΔH)

Consecuentemente, entonces para una única corriente de entrada con i especies/compuestos (A, B,...i), la variación de la entalpía $\dot{H}_1$ de una corriente 1 sería:

$$\begin{aligned}\dot{H}_1 = & \dot{m}_A C_{P,A} (T - T_{Ref}) \\ & + \dot{m}_B C_{P,B} (T - T_{Ref}) \\ & + \dot{m}_i C_{P,i} (T - T_{Ref})\end{aligned}$$

Al ser una corriente necesariamente la temperatura será siempre la misma: T , pero cada especie o compuesto de los i presentes tendrá su propio valor de capacidad calorífica a presión constante $C_{P,i}$

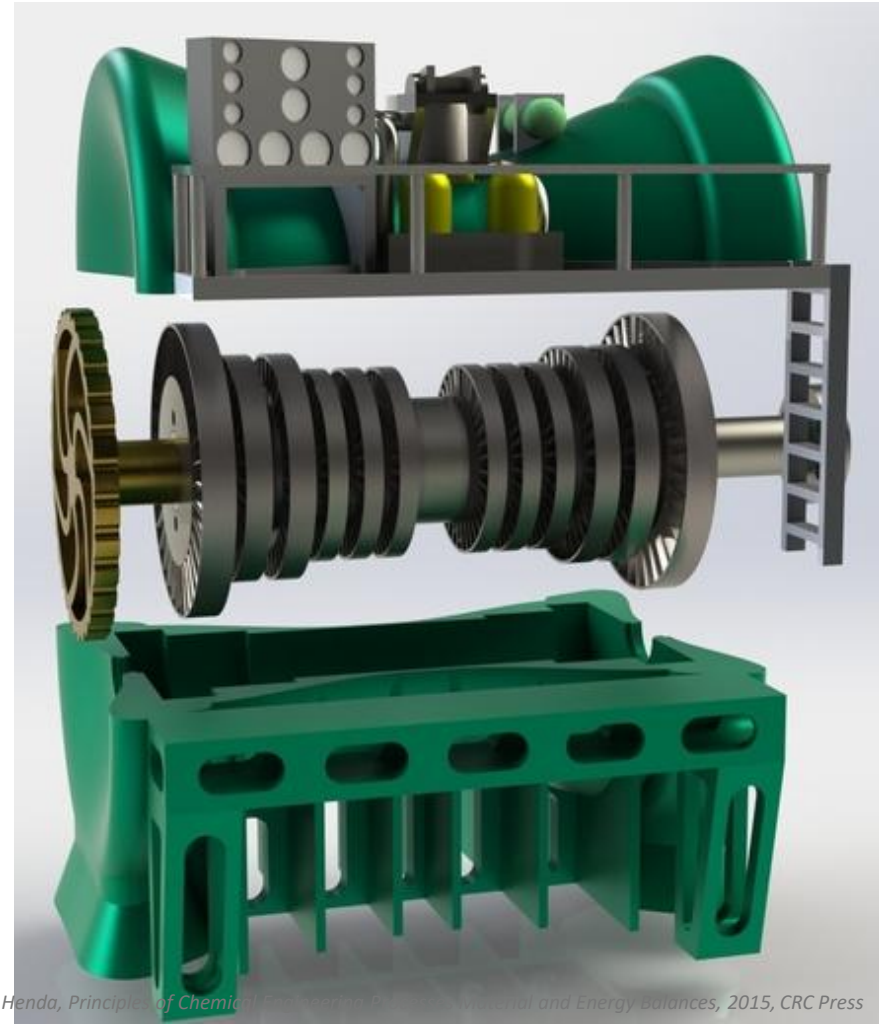
Donde $C_{P,i}$ sería la capacidad calorífica a presión constante (J/(kg·K)) de la especie i y donde $\dot{m}_i$ es el flujo másico de la especie i en la corriente 1. Dado que se trata de una única corriente, su temperatura T es única. Si se da que $T = T_{Ref}$ la variación entálpica de esa corriente será nula.



Ej. BE en sistemas sin Rx

Turbina de vapor

Una corriente de vapor de agua sobrecalentado de 10 kg/s entra a una turbina de vapor a una velocidad de 50 m/s y abandona dicha turbina en un punto 5 m inferior, a una velocidad de 300 m/s. Hay una pérdida de calor con el exterior de 10 kW, y la turbina potencia de eje de 4 MW. ¿Cuál es el cambio de entalpía del proceso?

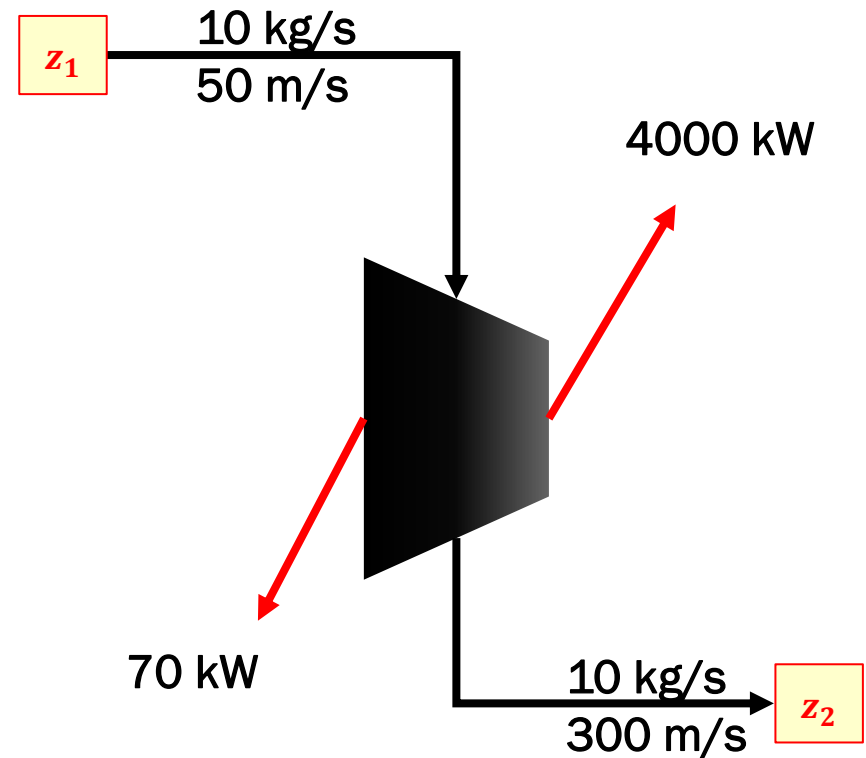




Ej. BE en sistemas sin Rx

Turbina de vapor

Una corriente de vapor de agua sobrecalentado de 10 kg/s entra a una turbina de vapor a una velocidad de 50 m/s y abandona dicha turbina en un punto 5 m inferior, a una velocidad de 300 m/s. Hay una pérdida de calor con el exterior de 10 kW, y la turbina potencia de eje de 4 MW. ¿Cuál es el cambio de entalpía del proceso?





Ej. BE en sistemas sin Rx

Turbina de vapor (una entrada/una salida)

$$\dot{m}g \Delta z = 10 \frac{kg}{s} 9,81 \frac{m}{s^2} (-5 m) = -0,49 kW$$

Negativo
porque
pierde altura

$$\dot{m}\Delta\left(\frac{u^2}{2}\right) = 10 \frac{kg}{s} \frac{1}{2} (300^2 - 50^2) \frac{m^2}{s^2} = 437,5 kW$$

Positivo
porque va
más rápido
el fluido

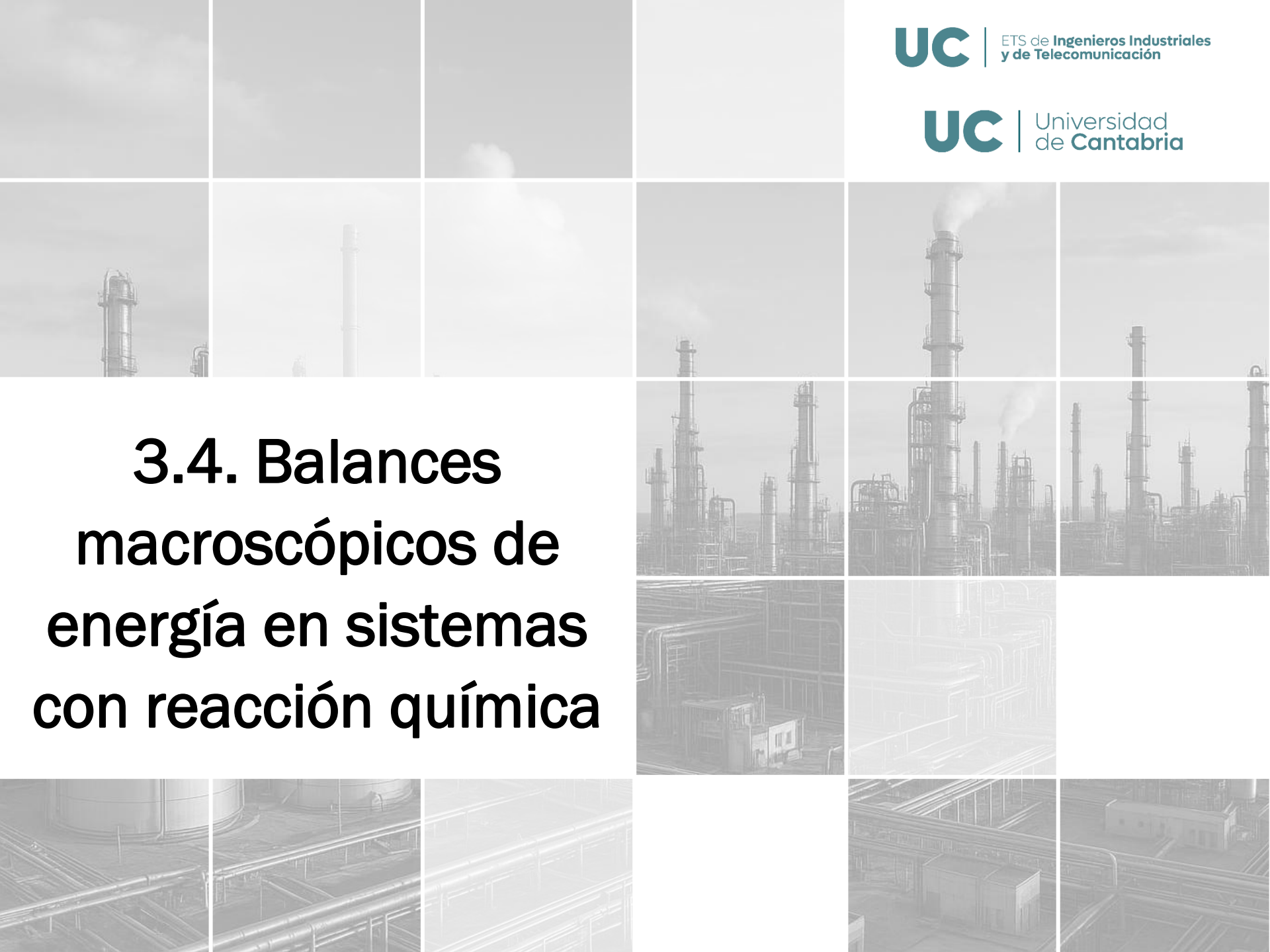
$$\dot{W}_S = -4000 kW; \dot{Q} = -10 kW$$

El término cinético NO es despreciable (437,5 kW); sólo lo es el potencial (0,5 kW). En la mayoría de turbinas industriales suele despreciarse el cinético, pero aquí las velocidades cambian mucho.

$$\Delta\dot{H} + \dot{m}\Delta\left(\frac{u^2}{2}\right) + \dot{m}g \Delta z = \dot{Q} + \dot{W}_S$$
$$\Delta\dot{H} + 437,5 kW - 0,49 kW = -10 kW - 4000 kW$$

$$\Delta\dot{H} = -4447 kW$$

3.4. Balances macroscópicos de energía en sistemas con reacción química



Balance de energía en sistemas con Rx

Consideraciones a la entalpía de reacción

El **calor de reacción** o la **entalpía de reacción** $\Delta H_r(T, P)$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) es el cambio de entalpía de un proceso en el que cantidades estequiométricas de reactivos a una temperatura T y a una presión P reaccionan completamente en una única reacción para formar productos a la misma temperatura T y presión P . El **calor estándar de reacción** ΔH_r^0 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) se da a $25\text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm . El cambio de entalpía debido a una reacción química será ΔH_{RX} (kJ):

$$\Delta H_{RX} = \xi \Delta H_r(T, P) = m_i^C \Delta H_r(T, P)$$

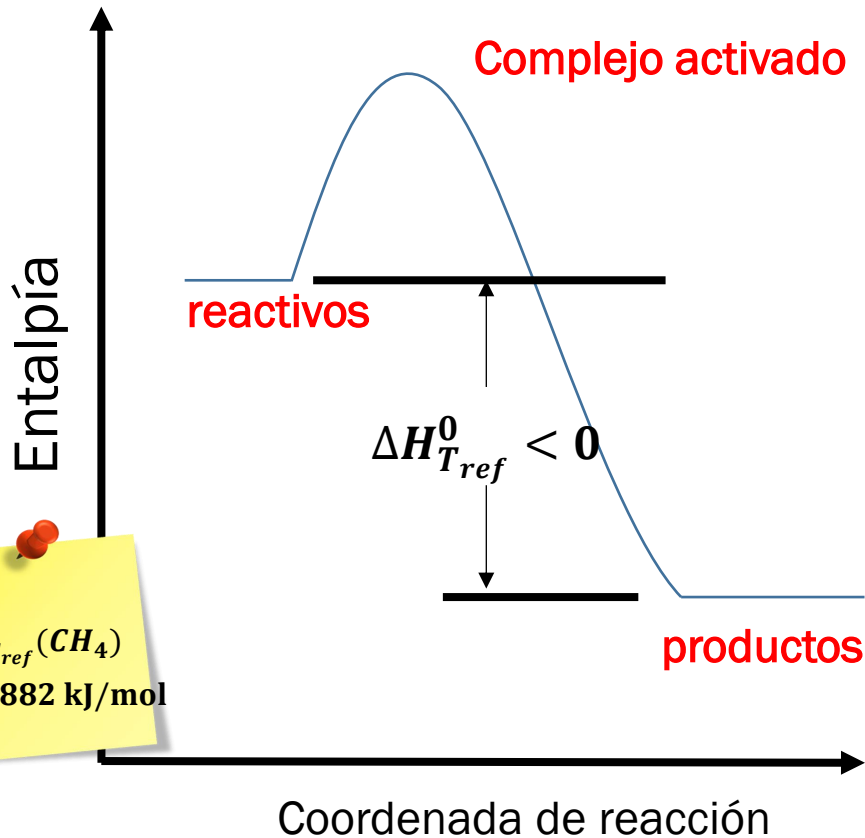
Siendo ξ la extensión de la reacción o de forma equivalente, m_i^C la cantidad de moles que han consumido del reactivo limitante en la reacción considerada

Balance de energía en sistemas con Rx

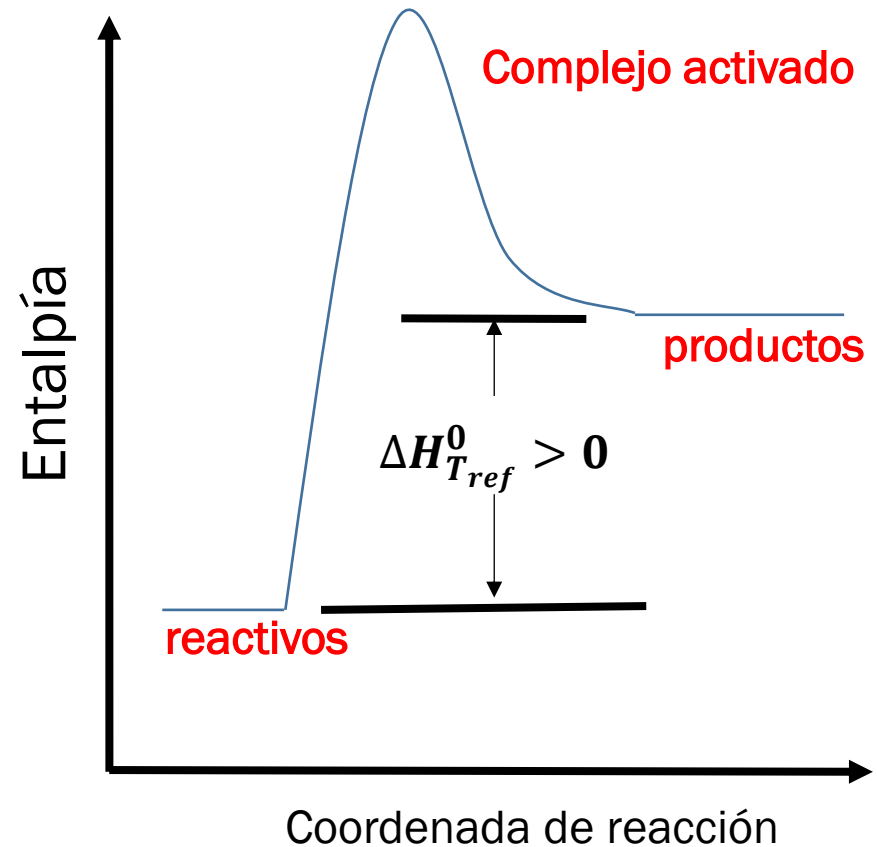
Consideraciones a la entalpía de reacción

Exotérmica

Endotérmica



$\Delta H_{T_{ref}}^0(\text{CH}_4)$
 $= -882 \text{ kJ/mol}$

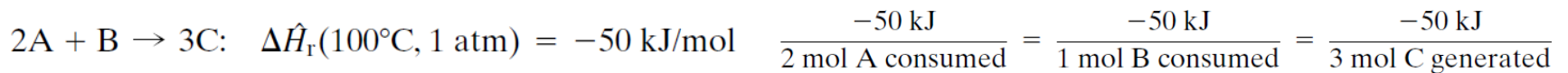
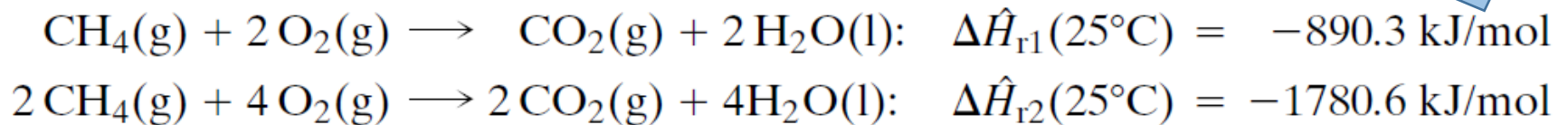


Balance de energía en sistemas con Rx

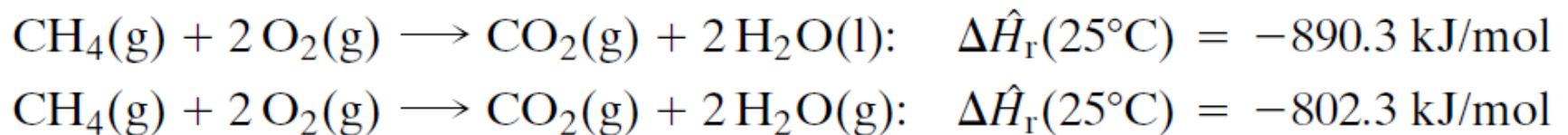
Consideraciones a la entalpía de reacción

- Es casi independiente de la presión
- Depende de cómo se escriba la estequiometría

El mol en el denominador indica que se realiza en base a la cantidad de moles que reaccionan según la estequiometría



- El valor del calor de reacción depende de los estados de agregación de los reactivos y productos



Balance de energía en sistemas con Rx

Entalpía de reacción a partir de entalpía de formación

La reacción de formación de un compuesto es la reacción en la que la especie/compuesto i se forma a partir de sus constituyentes principales tal y como se encontrarían en la naturaleza. El cambio de entalpía asociado a la formación de un mol de una especie/compuesto i a una temperatura y presión de referencia (25 °C y 1 atm) es el calor estándar de formación ΔH_f^0 . A partir de la Ley de Hess se puede deducir que:

$$\Delta H_r^0 = \sum_{\text{productos}} |v_i| \Delta H_{fi}^0 - \sum_{\text{reactivos}} |v_i| \Delta H_{fi}^0 \quad [J]$$

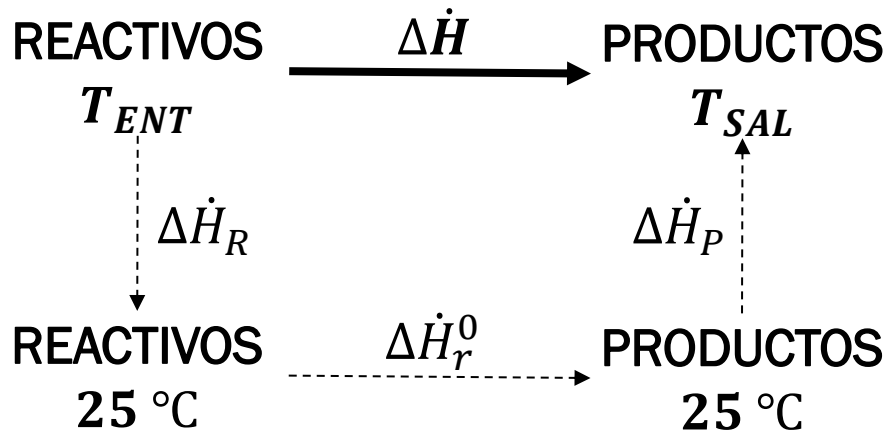
Donde v_i es el coeficiente estequiométrico. El valor de ΔH_{fi}^0 para las especies elementales como O₂, N₂, etc. se toma como cero.

Balance de energía en sistemas con Rx

Enfoques para resolver BEC con Rx

Método del calor de reacción

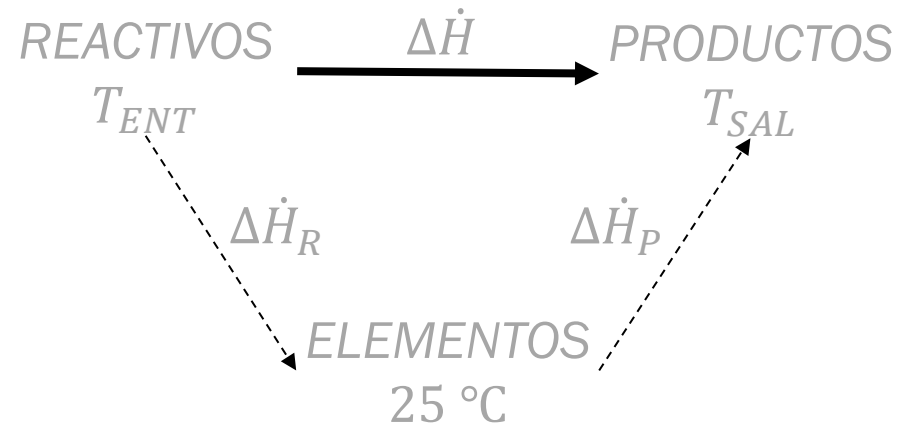
Es el más adecuado cuando hay una única Rx para la cual se conoce el valor de ΔH_r^0



El valor de ΔH_r^0 se reporta normalmente a 25°C (298 K)

Método del calor de formación

Es el más adecuado cuando hay más de una RX y no se conoce directamente el valor de ΔH_r^0



Balance de energía en sistemas con Rx

Si se asume que no hay trabajo debido al eje $W_s = 0$, y en el estado estacionario donde no se acumula energía, entonces, la variación de entalpía que entra a un sistema con los materiales de entrada, más el cambio de entalpía debido a la RX, más el calor neto que se añade al sistema, debe balancearse con la variación de entalpía que sale con los materiales de salida (*método del calor de reacción*)

$$\sum H_R + (-\Delta H_{RX}^0) + Q = \sum H_P \quad [J]$$

Donde $\sum H_R$ es la suma de las variaciones de entalpías de todas las corrientes de materiales que entran al sistema con respecto al estado de referencia (R indica reactivos, aunque no tienen que participar todos en la Rx). ΔH_{RX}^0 es el cambio de entalpía debido a la Rx en condiciones estándar: si la Rx es exotérmica entonces $\Delta H_{RX}^0 < 0$, y si la Rx es endotérmica: $\Delta H_{RX}^0 > 0$; Q es el calor neto añadido al sistema (si el sistema desprende calor, este término será negativo); $\sum H_P$ es la suma de las variaciones de las entalpías de todas las corrientes de materiales que salen del sistema con respecto al estado de referencia (P indica productos, aunque no tienen que participar todos en la Rx).

Balance de energía en sistemas con Rx

En términos diferenciales, tendríamos

$$\sum \dot{H}_R + (-\Delta \dot{H}_{RX}^0) + \dot{Q} = \sum \dot{H}_P \quad [J \cdot s^{-1}]$$

Donde $\sum \dot{H}_R$ es la suma de las variaciones de los flujos entálpicos de todas las corrientes de materiales que entran al sistema con respecto al estado de referencia (R indica reactivos, aunque no tienen que participar todos en la Rx). $\Delta \dot{H}_{RX}^0$ es el cambio del flujo entálpico debido a la Rx en condiciones estándar: si la Rx es exotérmica entonces $\Delta \dot{H}_{RX}^0 < 0$, y si la Rx es endotérmica: $\Delta \dot{H}_{RX}^0 > 0$; $\dot{Q}$ es el flujo de calor neto añadido al sistema (si el sistema desprende calor, este término será negativo); $\sum \dot{H}_P$ es la suma de las variaciones de los flujos entálpicos de todas las corrientes de materiales que salen del sistema con respecto al estado de referencia (P indica productos, aunque no tienen que participar todos en la Rx).

Balance de energía en sistemas con Rx

Consideraciones al balance de energía

- Resulta de utilidad tomar como condiciones de referencia (25 °C y 1 atm) ya que los calores de formación (necesarios para el cálculo de la entalpía de reacción) suelen reportarse en condiciones estándar
- Dado que la capacidad calorífica específica (J/g·K) varía con la temperatura, salvo que se aporte el valor de la capacidad calorífica específica promedio a la temperatura deseada, puede ser necesario resolver la correspondiente integral:

$$C_P = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad \left[\frac{J}{gK} \right]$$

$$\frac{\Delta H}{m} = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT = a(T_f - T_i) + \frac{b}{2}(T_f^2 - T_i^2) + \frac{c}{3}(T_f^3 - T_i^3) + \frac{d}{4}(T_f^4 - T_i^4) \quad \left[\frac{J}{g} \right]$$

Donde a, b, c y d son constantes experimentales para una especie/compuesto i en un correspondiente estado de agregación y dentro de un rango de temperaturas. $\frac{\Delta H}{m}$ representa la entalpía específica (J/g).

Balance de energía en sistemas con Rx

Criterio de signos

$$\sum H_R + (-\Delta H_{RX}) + Q = \sum H_P$$

La Rx endotérmica retira energía en forma de calor del sistema

$$\Delta H_{RX} > 0$$

Entradas

Todas las corrientes de entrada

$$\sum H_R$$

$$Q < 0$$

Se libera energía en forma de calor (libera calor) desde el sistema al entorno o alrededores

$$\Delta H_{RX} < 0$$

La Rx exotérmica aporta energía al sistema en forma de calor

Salida

Todas las corrientes de salida

$$\sum H_P$$

$$Q > 0$$

Se añade energía en forma de calor al sistema (absorbe calor) desde el entorno o alrededores

Si la reacción es exotérmica ΔH_{RX} será negativo, luego en el BECal aparecerá como positivo $-\Delta H_{RX} > 0$ debido al signo menos luego tendrá valor positivo como la entalpía de las corrientes de entrada. Si la reacción es endotérmica ΔH_{RX} será positivo, luego en el BECal aparecerá como negativo $-\Delta H_{RX} < 0$ debido al signo menos luego tendrá valor negativo, distinto al de la entalpía de las corrientes de entrada.



Ej. BE en sistemas con Rx

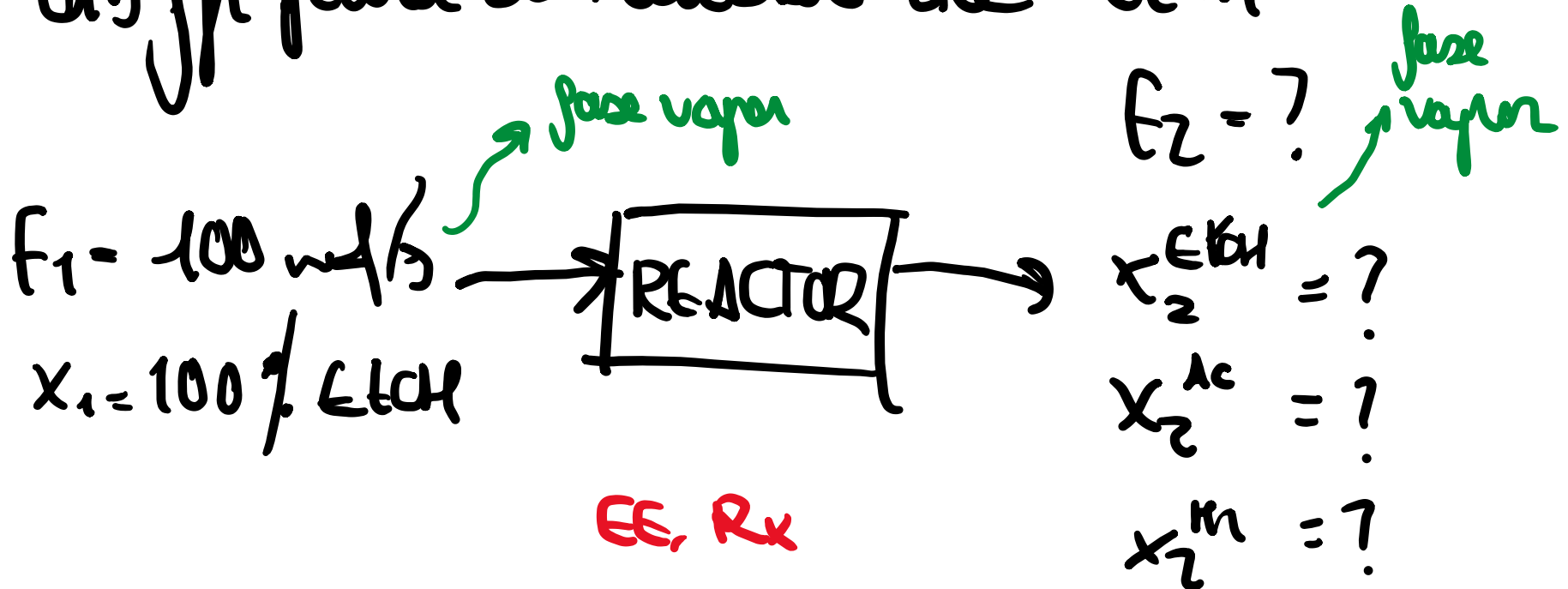
La deshidrogenación de etanol para dar acetaldehído ($C_2H_5OH(v) \rightarrow CH_3CHO + H_2(g)$) tiene lugar en un reactor adiabático operado en continuo. La alimentación al reactor es de 100 mol/s de etanol en fase vapor. La conversión en estas condiciones es de 30%. **Se pide calcular la temperatura de la corriente de salida.** Las entalpía de formación de etanol es -235,31 kJ/mol (gas); acetaldehído -162,2 kJ/mol (gas); e hidrógeno 0 kJ/mol (gas). Las constantes para la entalpía específica en unidades de kJ/mol cuando la temperatura se introduce en °C vienen dadas por la siguiente tabla:

	a	b	c	d
Etanol	0,06134	0,0001572	-8,749E-08	1,983E-11
Acetaldehído	0,05048	1,33E-04	-8,05E-08	2,38E-11
Hidrógeno	0,02884	7,65E-08	3,29E-09	-8,698E-13



Ej. BE en sistemas con Rx

En primer lugar dibujamos un
absp para el reactor de EtOH:





Ej. BE en sistemas con Rx

Para resolver este problema, planteamos un balance a los 3 componentes presentes:

$$\text{BM EtOH} \quad 0 = 100 - S^{\text{EtOH}} + 0 - 100 \cdot \frac{30}{100} \quad (\text{mol EtOH/s})$$

$$\text{BM Ace} \quad 0 = 0 - S^{\text{Ace}} + 100 \cdot \frac{30}{100} \left(\frac{1}{1}\right) - 0 \quad (\text{mol Ace/s})$$

$$\text{BM H}_2 \quad 0 = 0 - S^{\text{H}_2} + 100 \cdot \frac{30}{100} \left(\frac{1}{1}\right) - 0 \quad (\text{mol H}_2/\text{s})$$

Por tanto, en este caso podemos resolver directamente:



Ej. BE en sistemas con Rx

$$\text{BM EtOH} \quad 0 = 100 - S^{\text{EtOH}} + 0 - 100 \cdot \frac{30}{100} \quad (\text{mol EtOH/s})$$

$$\text{BM Ace} \quad 0 = 0 - S^{\text{Ace}} + 100 \cdot \frac{30}{100} \left(\frac{1}{1}\right) - 0 \quad (\text{mol Ace/s})$$

$$\text{BM H}_2 \quad 0 = 0 - S^{\text{H}_2} + 100 \cdot \frac{30}{100} \left(\frac{1}{1}\right) - 0 \quad (\text{mol H}_2/\text{s})$$

Por tanto, en este caso podemos resolver directamente:

$$S^{\text{EtOH}} = 70 \text{ mol/s} \quad S^{\text{Ace}} = 30 \text{ mol/s} \quad S^{\text{H}_2} = 30 \text{ mol/s}$$



Ej. BE en sistemas con Rx

Ahora podemos plantear el BE en Rx:

$$\sum H_R + (-\Delta H_R) + Q = \sum H_P$$

Sin embargo, ahora el problema radica en que no conocemos la entalpía de la corriente de salida ya que no conocemos su temperatura que es el dato que se solicita.



Ej. BE en sistemas con Rx

¿Cuál es ahora la estrategia de solución?

Iterar valores de temperatura de la corriente de salida hasta que se acople el BEC con RX.

El resto de términos sí pueden calcularse.



Ej. BE en sistemas con Rx

El calor de reacción ΔH_r será

$$\Delta H_r = (1)(-166,2) \text{ kJ/mol} + \\ (1)(0) \text{ kJ/mol} + \\ (-1)(-235,31) \text{ kJ/mol} =$$

+ por ser
productos

$$= 69,11 \text{ kJ/mol}$$

- por ser reactivo



Ej. BE en sistemas con Rx

El valor de ΣH_R sería:

$$\frac{\Delta H}{m} = a (T - T_{ref}) +$$

$$\frac{b}{2} (T^2 - T_{ref}^2) +$$

$$\frac{c}{3} (T^3 - T_{ref}^3) +$$

$$\frac{d}{4} (T^4 - T_{ref}^4)$$

kJ/mol



Ej. BE en sistemas con Rx

El valor de ΣH_R será al sustituir

$$\begin{aligned} \frac{\Delta H}{m} = & 0,06134 (400 - 25) + \\ & \frac{0,0001572}{2} (400^2 - 25^2) + \\ & + \frac{-8,749 \cdot 10^{-8}}{3} (400^3 - 25^3) + \\ & + \frac{1,983 \cdot 10^{-11}}{4} (400^4 - 25^4) = \end{aligned}$$



Ej. BE en sistemas con Rx

El valor de ΣH_R será al sustituir

$$\frac{\Delta H}{m} = 23,00$$

$$+ 12,53$$

$$- 1,86$$

$$+ 0,127 = 33,8 \text{ kJ/mol}$$

luego $\Sigma H_R = 33,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 100 \frac{\text{mol}}{\text{h}} = 3380 \text{ kJ/h}$



Ej. BE en sistemas con Rx

El valor de ΣH_P dependerá del valor de la temperatura a la corriente de salida luego:

$$\Sigma H_P = \left(\frac{\Delta H}{m} \right)^{EtOH} m^{EtOH} + \left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \frac{\text{mol}}{s} \right) + \left(\frac{\Delta H}{m} \right)^{O_2} m^{O_2} + \left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \frac{\text{mol}}{s} \right) + \left(\frac{\Delta H}{m} \right)^{H_2} m^{H_2} + \left(\frac{\text{kg}}{\text{mol}} \frac{\text{mol}}{s} \right)$$



Ej. BE en sistemas con Rx

El valor de ΣH_P dependerá del valor de la temperatura a la corriente de salida luego:

$$\Sigma H_P = \left[0,05134 (T - 25) + \frac{0,0001572}{2} (T^2 - 25^2) + \frac{-8,749 \cdot 10^{-8}}{3} (T^3 - 25^3) + \frac{1,983 \cdot 10^{-11}}{4} (T^4 - 25^4) \right] \cdot 70 + \dots$$



Ej. BE en sistemas con Rx

El valor de ΣH_P dependerá del valor de la temperatura a la corriente de salida luego:

$$\begin{aligned} &+ \left[0,05048 (T - 25) + \right. \\ &\quad \frac{1,93 \cdot 10^{-4}}{2} (T^2 - 25^2) + \\ &\quad + \frac{-8,05 \cdot 10^{-8}}{3} (T^3 - 25^3) + \\ &\quad \left. + \frac{2,38 \cdot 10^{-11}}{4} (T^4 - 25^4) \right] \cdot 30 + \dots \end{aligned}$$



Ej. BE en sistemas con Rx

El valor de ΣH_P dependerá del valor de la temperatura a la corriente de salida luego:

$$+ \left[0.02884 (T - 25) + \frac{7.65 \cdot 10^{-8}}{2} (T^2 - 25^2) + \frac{3.24 \cdot 10^{-9}}{3} (T^3 - 25^3) + \frac{-8.648 \cdot 10^{-9}}{4} (T^4 - 25^4) \right] \cdot 30$$



Ej. BE en sistemas con Rx

Ahora podemos resolver el BE en Rx:

$$\sum H_R + (-\Delta H_R) + Q = \sum H_P$$

al sustituir:

$$3380 + \left(-69,11 \cdot 100 \cdot \frac{30}{100} \right) + 0 = \sum H_P \left(\frac{10}{7} \right)$$

↑ por ser adiabático

son los mol / s
que ha reaccionado ←

daré valores a T
hasta que ambos términos
se igualen ↓



Ej. BE en sistemas con Rx

$$3380 + \left(-69,11 \cdot 100 \cdot \frac{30}{100} \right) + 0 = \sum H_p \left(\frac{10}{2} \right)$$

↓

$$1307 = \sum H_p$$

$$\text{Si } T = 185^\circ\text{C} \Rightarrow \sum H_p \approx 1302 \text{ kJ}, \text{ luego}$$

$$\Rightarrow T_{\text{calida}} = 185^\circ\text{C}$$