



Bases de la Ingeniería Ambiental
Ldo. Ciencias Ambientales
Grupo C
Curso 2009-2010

Tema 2 – Balances de Energía

Tipos de sistemas termodinámicos:

■ Sistema Abierto:

Es aquel que puede intercambiar **materia y energía** con los alrededores.

■ Sistema Cerrado:

Puede intercambiar **energía** (en la forma que sea) pero **NO materia** con los alrededores. No es lo contrario de un sistema abierto

■ Sistema Aislado:

NO puede intercambiar ni **materia** ni **energía** con los alrededores. Es lo contrario de un sistema abierto.

■ Sistema Adiabático:

Puede intercambiar materia y **energía en forma de trabajo** pero **NO** puede intercambiar **energía en forma de calor**.

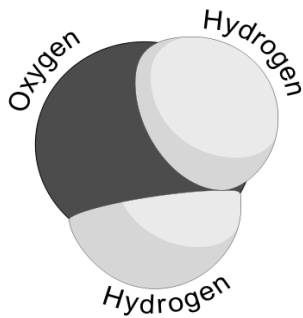
Formas de Energía



Formas de Energía



Formas de Energía



Formas de Energía

■ Energía Cinética (E_c):

La tiene cualquier cuerpo que se encuentre en movimiento.

$$E_{c_T} = \frac{1}{2} m \cdot v^2 \rightarrow E_c = \frac{1}{2} v^2 \text{ unidades: Julio (J) y } \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

■ Energía Potencial (E_p):

Se debe a la posición de un cuerpo dentro de un campo gravitatorio, es decir, a su altura.

$$E_{p_T} = m \cdot g \cdot h \rightarrow E_p = g \cdot h \text{ unidades: Julio (J) y } \frac{\text{J}}{\text{kg}}$$

Formas de energía externa

■ Energía Interna (U):

Las moléculas poseen energía cinética (vibraciones, rotaciones, traslaciones) y potencial (gravitatoria, electromagnética, nuclear, etc.)

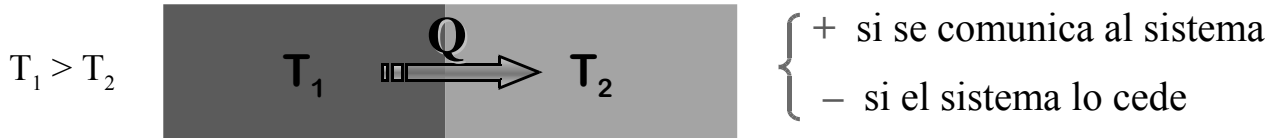
→ La suma de esas energías = $U_T \Leftrightarrow U \text{ (J } \Leftrightarrow \text{ J/kg)}$

Funciones de Estado

Formas de intercambiar energía

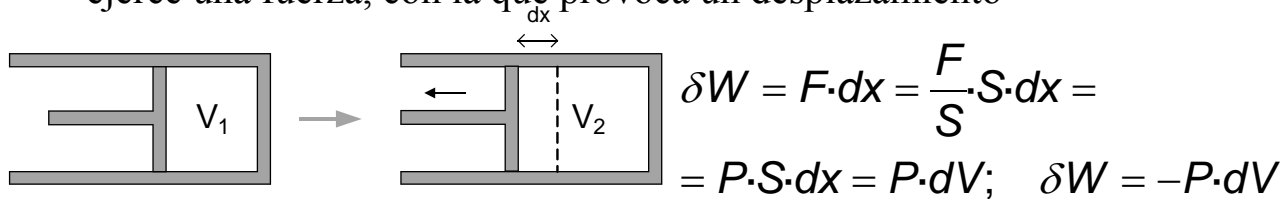
■ Calor (Q):

Dos sistemas intercambian energía en forma de calor cuando entre ellos existe un gradiente (“diferencia”) de temperatura.



■ Trabajo (W)

Un sistema realiza un trabajo sobre otro o sobre el medio que lo rodea si ejerce una fuerza, con la que provoca un desplazamiento



+ si se realiza sobre el sistema y - si lo realiza el sistema

+ si el sistema gana energía - si el sistema pierde energía

No son funciones de estado

Aclaración: Unidades de la Energía

Las unidad en la que se cuantifica la energía (cinética, potencia, interna, trabajo, calor) en el S.I. es el julio (J).

Sin embargo, es también usual utilizar la caloría para medir la cantidad de calor cedida o ganada por un cuerpo. En sus orígenes se define la caloría como la cantidad de calor que se precisa para aumentar la temperatura del agua de 14.5 a 15.5°C y a la presión de 1 atmósfera.

$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J} \quad \text{ó} \quad 1 \text{ J} = 0.24 \text{ cal}$$

En la práctica se usa también mucho para medir el consumo de energía (particularmente eléctrica) el kWh.

El W (vatio) es una unidad de potencia, que se define como energía consumida por unidad de tiempo, y por tanto en el S.I. equivale a J/s.

Así un kWh equivale a:

$$1 \text{ kWh} = 1 \text{ kW} \cdot 1 \text{ h} = 1000 \text{ W} \cdot 1 \text{ h} = 1000 \frac{\text{J}}{\text{s}} \cdot 3600 \text{ s} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Concepto de función de estado



50 km/h v_1

$$Ec_1 = \frac{1}{2} v_1^2$$

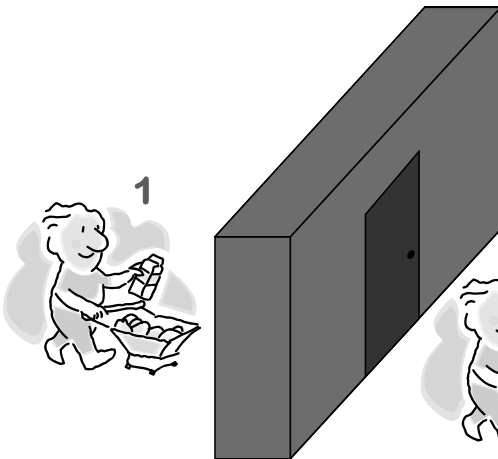


80 km/h v_2

$$Ec_2 = \frac{1}{2} v_2^2$$

función de estado

$$\Delta Ec = Ec_2 - Ec_1$$



- Escalar el muro
- Rodear el muro
- Atravesar el muro

$$(W_{1 \rightarrow 2})_a \neq (W_{1 \rightarrow 2})_b \neq (W_{1 \rightarrow 2})_c$$

NO función de estado

Balances de Energía

“La energía ni se crea ni se destruye, sólo se transforma” (1^{er} Principio Termodinámica)

ACUMULACIÓN	ENTRADA DE	SALIDA DE
DE ENERGÍA EN	ENERGÍA DESDE	ENERGÍA HACIA
EL SISTEMA	EL EXTERIOR	EL EXTERIOR

Sistema Cerrado sin Reacción Química

- No hay entrada ni salida de materia.
- Puede intercambiar energía como calor o como trabajo.



$$\Delta U + \Delta Ec + \Delta Ep = Q + W$$

$$(U_2 - U_1) + (Ec_2 - Ec_1) + (Ep_2 - Ep_1) = Q + W$$

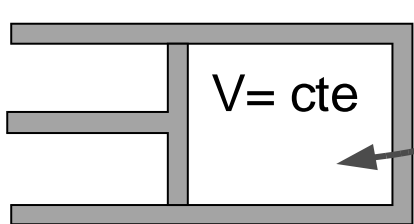
Sistema en reposo y en ausencia de campos externos: sólo se producen variaciones de energía interna:

$$\Delta U = Q + W$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

Balance de energía para un sistema en reposo y en ausencia de campos externos

Si el volumen del sistema permanece constante:



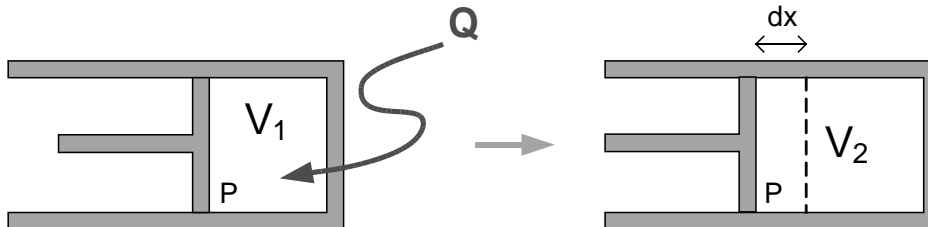
$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\delta W = -P \cdot dV = 0$$

$$(dU)_{V=cte} = (\delta Q)_{V=cte}$$

$$(dU)_V = (\delta Q)_V$$

Si la presión del sistema permanece constante:



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

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

Definición de entalpía

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

si $P=cte$

$$dH = dU + PdV$$

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

Capacidad calorífica

Es una propiedad termodinámica que relaciona el calor recibido por un cuerpo con la variación de su temperatura

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \equiv \frac{J}{K}$$

Su valor depende del tipo de proceso:

□ Si es a volumen constante:

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v \Rightarrow (dU)_v = C_v dT$$

$C_v = f(V, T)$, de modo que para calcular la variación de energía interna de un sistema que evoluciona entre dos estados 1 y 2:

$$U_2 - U_1 = \Delta U = \int_1^2 dU = \int_1^2 C_v \cdot dT$$

Si C_v es constante: $\int_1^2 C_v \cdot dT = C_v \int_1^2 dT = C_v (T_2 - T_1)$

□ Si es a presión constante:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \Rightarrow (dH)_p = C_p dT$$

$C_p = f(P, T)$, de modo que para calcular la variación de entalpía de un sistema que evoluciona entre dos estados 1 y 2:

Si C_p es constante

$$H_2 - H_1 = \int_1^2 dH = \int_1^2 C_p \cdot dT \quad \int_1^2 C_p \cdot dT = C_p \cdot \int_1^2 dT = C_p \cdot (T_2 - T_1)$$

Normalmente la capacidad calorífica se define por unidad de masa (mol ó kg):

▪ Si es por mol: Capacidad calorífica molar

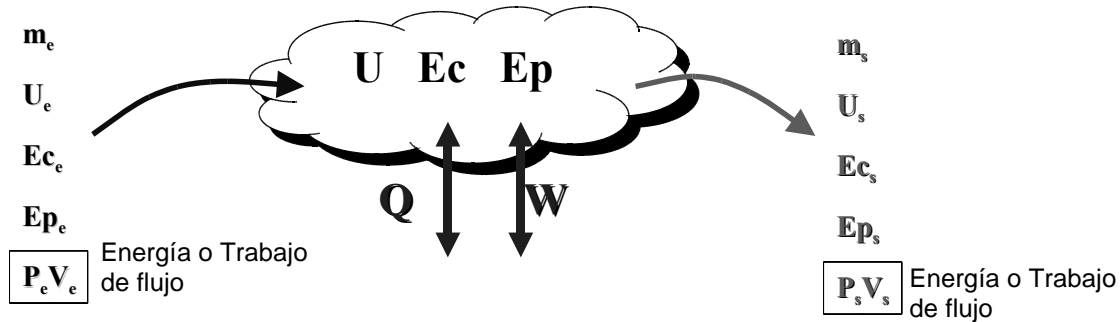
$$C_{P,m} \text{ ó } C_{V,m} \equiv \frac{J}{\text{mol} \cdot K}$$

Si es por kg: Capacidad calorífica específica

$$c_P \text{ ó } c_V \equiv \frac{J}{\text{kg} \cdot K}$$

Sistema Abierto sin Reacción Química

1. Hay intercambio de materia con los alrededores.
2. Puede intercambiar energía como calor o como trabajo, así como a través de la materia que entra o sale del sistema.
3. También hay que tener en cuenta el llamado trabajo de flujo, que es el que realiza el entorno para introducir la materia en el sistema o el sistema para sacar la materia hacia el entorno.



$$m_e(U_e + E_{c_e} + E_{p_e} + P_e \dot{V}_e) + Q + W_{eT} = m_s(U_s + E_{c_s} + E_{p_s} + P_s \dot{V}_s) + \Delta E$$

\dot{V}_e y \dot{V}_s son volúmenes específicos (por unidad de masa)

Aclaración: Trabajo en sistemas abiertos

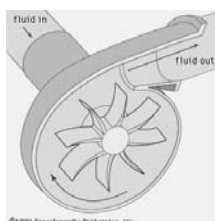
En los sistemas abiertos se distinguen dos tipos de trabajo:

- ❑ **EL TRABAJO DE FLUJO** que consiste en el trabajo que realiza el entorno sobre el sistema para introducir en él materia, o el que realiza el sistema sobre el entorno para sacar materia de su interior. Se calcula como se ha indicado en la ecuación anterior:

$$W_{FT} = m \cdot P \cdot \dot{V} = m \cdot P \cdot \frac{1}{\rho}, \text{ ya que } \dot{V} \left(\frac{m^3}{kg} \right) = \frac{1}{\rho \left(\frac{kg}{m^3} \right)}$$

- ❑ **EL TRABAJO DE EJE O “A LA FLECHA”** que representa el trabajo externo realizado sobre el sistema, y que en la práctica lo realiza un equipo de impulsión o bombeo, tales como una bomba o un compresor.

W_{eT}



Operando con la ecuación anterior, y teniendo en cuenta la definición de entalpía:

$$\Delta E = m_e(U_e + Ec_e + Ep_e + P_e \cdot \dot{V}_e) - m_s(U_s + Ec_s + Ep_s + P_s \cdot \dot{V}_s) + Q + W$$

$$= m_e(Ec_e + Ep_e + H_e) - m_s(Ec_s + Ep_s + H_s) + Q + W$$

Y por tanto:

$$\Delta E = m_e(H_e + Ec_e + Ep_e) - m_s(H_s + Ec_s + Ep_s) + Q + W_{eT}$$

Esta ecuación se puede simplificar en muchos casos prácticos, ya que:

- Si se trata de un sistema continuo (en estado estacionario: $\Delta E = 0$ y además $m_e = m_s$)

$$m(H_e + Ec_e + Ep_e) + Q + W_{eT} = m(H_s + Ec_s + Ep_s)$$

$$m(\Delta H + \Delta Ec + \Delta Ep) = Q + W_{eT}$$

Ejemplo de aplicación → Problema 4 de la relación

- Si se trata de un sistema en reposo y en ausencia de campos externos la energía cinética y potencial se pueden despreciar, con lo que:

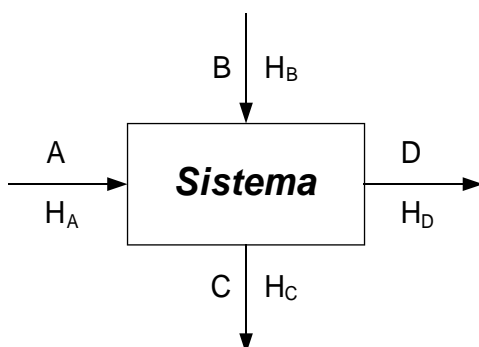
$$m \cdot H_e + Q + W_{eT} = m \cdot H_s$$

- Siempre que en el sistema no exista ningún instrumento que realice un trabajo de bombeo o impulsión, el trabajo realizado sobre el sistema es nulo, y por ello $W = 0$, de modo que:

$$m \cdot H_e + Q = m \cdot H_s \quad \text{Ecuación de las entalpías}$$

Ecuación válida en un sistema en estado estacionario, en reposo, en ausencia de campos externos y en el que no existen equipos de bombeo o impulsión.

Ejemplo de aplicación: Sistema con dos corrientes de entrada y dos de salida



$$m \cdot H_e + Q = m \cdot H_s$$

$$m \cdot H_s - m \cdot H_e = Q$$

$$C \cdot H_C + D \cdot H_D - A \cdot H_A - B \cdot H_B = Q$$

La ecuación anterior pone de manifiesto que para aplicar Balances de Energía en sistemas abiertos, es imprescindible conocer los caudales másicos y evaluar los valores de entalpía de las corrientes de entrada y salida.

Sin embargo **NO es posible evaluar valores absolutos de entalpía** (al igual que tampoco se pueden evaluar valores absolutos de energía interna) y por ello es necesario calcular **variaciones de entalpía**, lo que implica elegir un estado de referencia.

Evaluación de las entalpías.

Para evaluar **la entalpía de una corriente**, bastará elegir una temperatura (T_R) de referencia para calcular la entalpía de dicha corriente **con respecto a ese valor de referencia**. Normalmente se toma la temperatura más baja del sistema, para así no trabajar con valores negativos de entalpía. **DA IGUAL LA TEMPERATURA DE REFERENCIA ELEGIDA, SIEMPRE QUE SEA LA MISMA PARA TODAS LAS CORRIENTES.**

Sin embargo si usamos las tablas de vapor de agua para evaluar la entalpía de alguna corriente, como dichas tablas toman 0°C como T_R deberemos **obligatoriamente** escoger dicha temperatura para todo el sistema.

Entalpía de una corriente:

$$H_A = c_p(T - T_R), \quad \frac{\text{J}}{\text{kg}} \quad \text{ó} \quad \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Si la corriente de entrada contiene una mezcla de componentes:

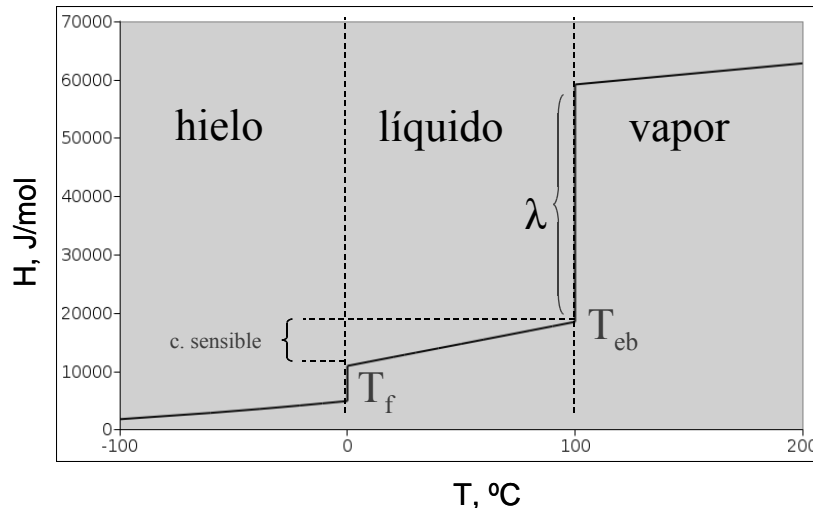
$$\bar{c}_p = \sum_i x_i c_{p,i}, \quad \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$$

Supongamos que la corriente A tiene 2 componentes, O_2 (un 21%) y N_2 (un 79%):

$$\bar{c}_{pA} = x_{\text{O}_2} \bar{c}_{p,\text{O}_2} + x_{\text{N}_2} \bar{c}_{p,\text{N}_2} = (0.21 \cdot \bar{c}_{p,\text{O}_2} + 0.79 \cdot \bar{c}_{p,\text{N}_2})$$

Cálculo de entalpía con cambio de fase: Aplicación al vapor de agua

Diagrama de H-T del agua a 1 atm

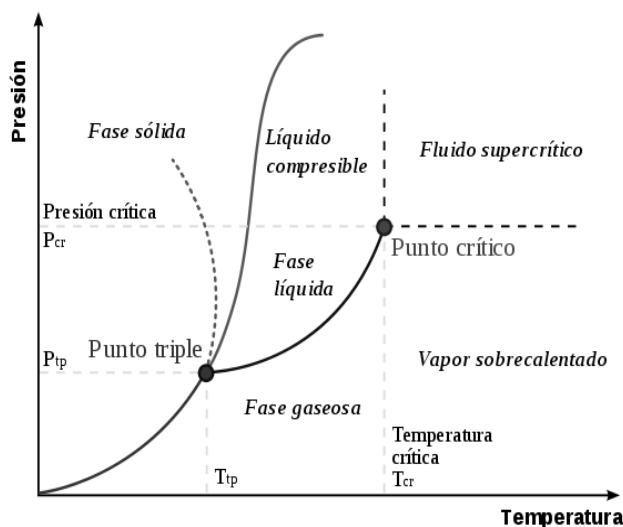


Al calor necesario para pasar de T_f a T_v (o entre cualquier par de temperaturas intermedias), se le llama **calor sensible** y se puede calcular como:

$$\text{Calor sensible} = \bar{c}_p(T_v - T_f) \text{ ó } \bar{c}_p(T_2 - T_1)$$

El calor necesario para producir un cambio de fase es el llamado **calor latente**, λ , y no implica un aumento de temperatura. Si lo que se genera es la fase vapor a partir del líquido se llama calor latente de vaporización

Líquido y vapor saturado – Diagrama de fases del agua



Cálculo de la variación de entalpía con cambios de fase

Por tanto, si existen cambios de fase la ecuación que nos permite calcular la entalpía será:

$$H_A = c_{pvapor}(T_{eb} - T_R) + \lambda + c_{p,II}(T - T_{eb}), \quad \frac{J}{kg}$$

Ejemplos (aplicando las tablas de vapor saturado):

1. Calcular la entalpía del agua líquida saturada a 1 kg/cm² **99.12 kcal/kg**
2. Calcular la entalpía del vapor saturado a 1 kg/cm² **638.5 kcal/kg**
3. Calcular el calor latente de vaporización del agua a 1 kg/cm² **539.38 kcal/kg**
4. Calcular la entalpía de un vapor recalentado a 150°C y 1 kg/cm², sabiendo que la c_p del vapor de agua a 1 kg/cm² es de 0.5 cal/g·°C

$$638.5 \text{ kcal/kg} + 0.5 \text{ kcal/kg} \cdot (150 - 99.09) = 663.96 \text{ kcal/kg}$$

5. Calcular el calor latente de vaporización del agua a 2 kg/cm²

$$645.8 \text{ kcal/kg} - 119.87 \text{ kcal/kg} = 525.93 \text{ kcal/kg}$$

6. Calcular el calor latente de vaporización del agua a 21 kg/cm²

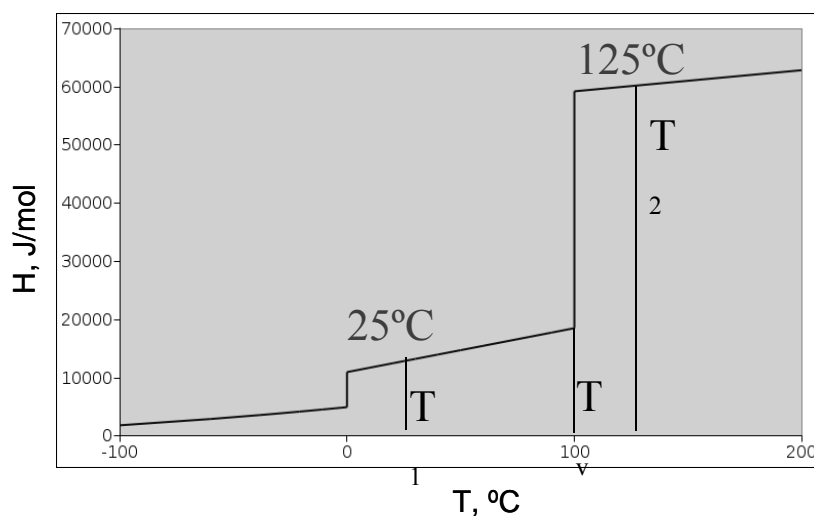
Presión, kg/cm ²	h (liq.), kcal/kg	H (vapor), kcal/kg	λ, kcal/kg
20	215.8	668.5	452.7
21			450.2
22	221.2	668.9	447.7

Ejemplo: Calcular el cambio de entalpía del agua entre 25 y 125°C a 1 kg/cm², sabiendo que:

c_p del agua líquida es de 1.0 kcal/kg·°C

calor latente de vaporización del agua es de 538.86 kcal/kg

c_p del vapor de agua a 1 atm es de 0.5 kcal/kg·°C



$$\Delta H = c_{p,liq}(T_v - T_1) + \lambda + c_{p,vap}(T_2 - T_v)$$

$$\Delta H = 1 \cdot (100 - 25) + 538.86 + 0.5 \cdot (125 - 100) = 626.36 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$$

Sistemas con Reacción Química

Cuando en un sistema se produce una reacción química los átomos de los reactivos se reorganizan para formar las moléculas de los productos. Este proceso va siempre acompañado de un desprendimiento o absorción de energía, más o menos importante. Así podemos distinguir:

☐ **Reacciones exotérmicas:** En las que se desprende energía.

☐ **Reacciones endotérmicas:** En las que se absorbe energía

El efecto energético de la reacción hay que considerarlo en el balance de energía, para lo cual se incluye en el cálculo de la variación de entalpía un nuevo término, que es el calor de reacción (ΔH_R), el cual hay que evaluarlo en unas condiciones de referencia determinadas.

Por ejemplo, para un sistema abierto en estado estacionario, en reposo, ausencia de campos externos y bombas/compresores:

$$m \cdot H_s - m \cdot H_e + \Delta H_R = Q \begin{cases} \Delta H_R^* < 0 \text{ EXOTÉRMICA} \\ \Delta H_R^* > 0 \text{ ENDOTÉRMICA} \end{cases}$$

ΔH_R es el calor (o mejor dicho entalpía) de reacción

Normalmente se establecen como condiciones de referencia para evaluar el calor de reacción las llamadas condiciones estándar (1 atm y 25°C) y por tanto se habla de calor de reacción estándar, que se representa por ΔH_R^o

¿Cómo se puede calcular el calor estándar de reacción?

1. **A partir de los calores de formación estándar de los reactivos y de los productos, que suelen encontrarse tabulados (ver ejemplo →).** :

$$\Delta H_R^o = \sum_{\text{productos}} \nu_i \Delta H_{f,i}^o - \sum_{\text{reactivos}} \nu_i \Delta H_{f,i}^o$$

ν_i es el coeficiente estequiométrico

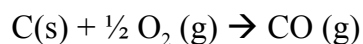
2. **A partir de los calores estándar de combustión de los reactivos y de los productos, que también suelen encontrarse tabulados, y que presentan unas condiciones de referencia particulares.**

$$\Delta H_R^o = - \left(\sum_{\text{productos}} \nu_i \Delta H_{c,i}^o - \sum_{\text{reactivos}} \nu_i \Delta H_{c,i}^o \right)$$

3. **Dado que la entalpía es un función de estado, es posible calcular el calor estándar de una reacción si se conocen los otra serie de reacciones tales que es posible expresar la primera como una combinación lineal de las otras. Esto es lo que se conoce como ley de Hess (ver ejemplo →).**

Calores de formación estándar (ΔH_f°):

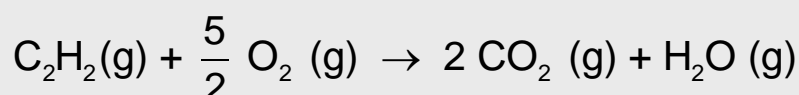
Es la variación de entalpía que se produce en la formación de un mol de una sustancia a partir de sus elementos constituyentes, estando los reactivos iniciales y los productos finales a 1 atm y 25°C.



El calor de formación para cada elemento se considera igual a 0. Un elemento puede ser tanto el carbono, C(s), como un gas, el oxígeno, O₂ (g), por ejemplo.

Ejemplo del cálculo del calor de reacción estándar a partir de los calores de formación estándar:

Supongamos que queremos calcular el calor de combustión del acetileno (CH≡CH), a partir de los calores de formación de las sustancias implicadas en la reacción de combustión:



$$\Delta H_C^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = 2 \cdot \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) - \frac{5}{2} \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)$$

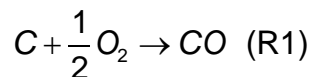
$$\Delta H_C^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = 2 \cdot (-393.5) + (-241.83) - (226.75) - \frac{5}{2} \cdot (0) = -1255.6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Entalpías (calores) de formación y combustión

Compuesto	Fórmula	ΔH_f° kJ/mol	ΔH_c° kJ/mol
Acetileno	C ₂ H ₂	+ 226.75	- 1255.59
Agua	H ₂ O	- 285.84 (l) - 241.83 (g)	-
n-Butano	C ₄ H ₁₀	- 124.7 (g)	- 2658.45 (g)
Carbono	C	-	- 393.51
Dióxido de azufre	SO ₂	- 296.90	-
Dióxido de carbono	CO ₂	- 393.5	-
Dióxido de nitrógeno	NO ₂	+ 33.8	-
Etano	C ₂ H ₆	- 84.67	- 1427.87
Etileno	C ₂ H ₄	+ 52.28	- 1322.97
Hidrógeno	H ₂	-	- 241.83
Metano	CH ₄	- 74.85	- 802.34
Monóxido de carbono	CO	- 110.52	- 282.99
Propano	C ₃ H ₈	- 103.8 (g)	- 2043.96 (g)

Ejemplo de aplicación de la ley de Hess

Supongamos que queremos calcular la entalpía de la siguiente reacción



Y conocemos la de las dos reacciones siguientes:

