

Unidad 3: Balances macroscópicos de energía térmica en procesos metalúrgicos y de materiales

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA

PROFESOR: LUIS ENRIQUE JARDÓN PÉREZ

Índice

- Introducción
- Conceptos previos
- Ley de conservación de la energía
- Ecuación de balance macroscópico de energía térmica
- Diagrama de Sankey
- Ejemplo de un balance macroscópico de energía térmica

Introducción

¿Qué es un balance de energía térmica?

¿Para que se puede emplear un balance macroscópico de energía térmica?

Introducción

Los **balances de energía térmica** están fundamentados en la **ley de conservación de la energía**.

Son útiles en el control de procesos metalúrgicos, porque en su mayoría involucran el **calentamiento** y/o **enfriamiento**, la **transformación de fases** y la **transformación** de diversos materiales.

Nos permiten controlar **la temperatura**, o más específicamente el **flujo de calor** o **calor total** de los productos, los reactivos y los componentes de un determinado proceso metalúrgico.

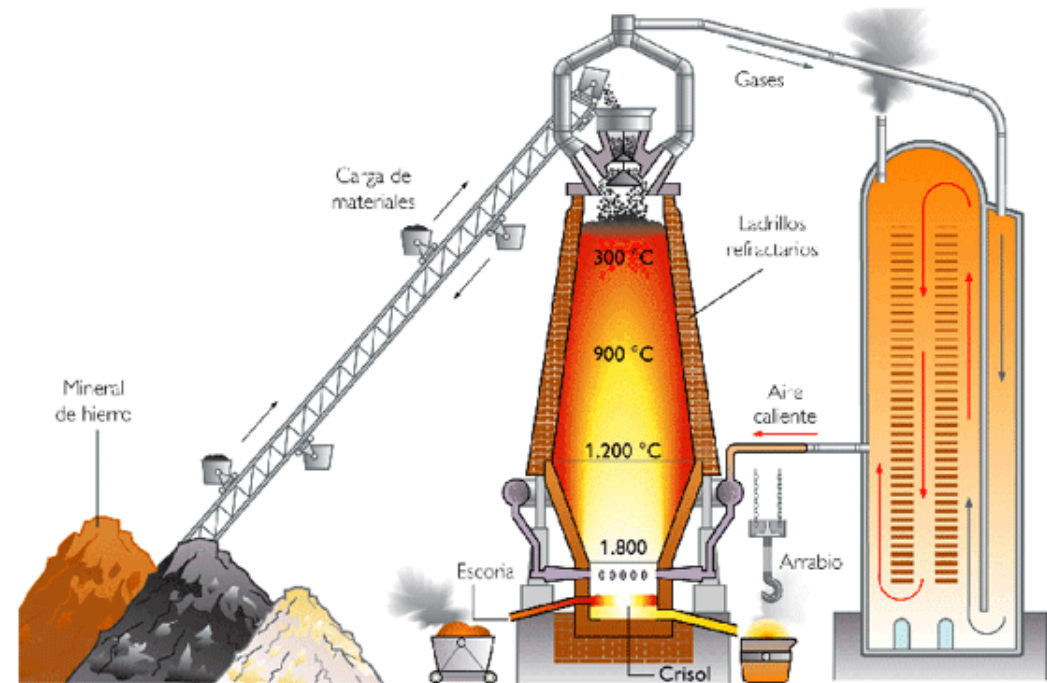
Existen **ecuaciones** para **describir** el **transporte de energía térmica** dentro de un sistema dado.

Introducción

La **aproximación macroscópica** nos permite realizar balances en sistemas independientemente de la dimensión de los mismos, de manera rápida y concisa.

Permiten un **control rápido** de proceso pero a costa de **no poder “visualizar”** a detalle lo que ocurre dentro del mismo.

Se realizan por medio de **conjuntos de ecuaciones algebraicas o diferenciales**, recientemente pudiendo aplicarse aprendizaje automático a los mismos.

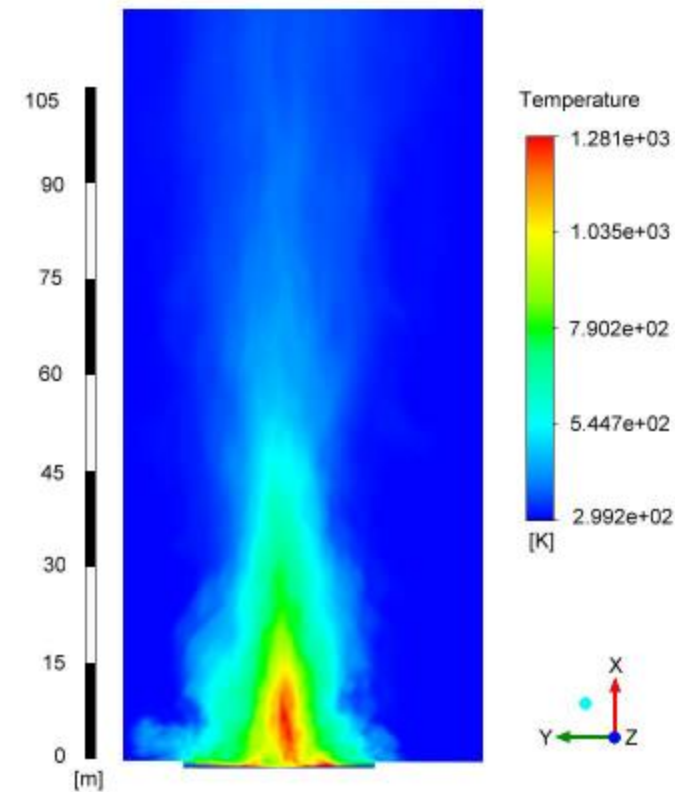


Introducción

La **aproximación microscópica** permite **aproximarse a conocer**, con mayor o menor certeza, a **lo que ocurre “dentro”** de un determinado proceso.

Son **relativamente complejos** de desarrollar, involucrando suposiciones para aproximarse a la realidad del proceso, aunque, cada vez son más accesibles por la mayor disponibilidad de software y hardware computacional.

Se realizan a partir de resolver **ecuaciones diferenciales**, muchas veces mediante software CFD, permitiendo entender los **fenómenos que gobiernan un proceso**.



Introducción

Sus aplicaciones en ingeniería metalúrgica son muy variadas, por ejemplo:

- Temperatura de flama en quemadores
- Solidificación de piezas producto de fundición
- Calculo de temperatura de trabajo para tratamientos térmicos
- Pérdidas de calor en procesos de aceración

Conceptos previos

¿Qué conocimientos necesito para realizar un balance macroscópico de energía térmica?

Conceptos previos

- Conceptos de balances macroscópicos de materia
- Reacción química
- Termodinámica
- Entalpía
 - ❖ Calor sensible
 - ❖ Calor latente
 - ❖ Calor de reacción
- Propiedades de una mezcla
- Ley de Hess

Conceptos previos

Morris, A. E., Geiger, G., & Fine, H. A. (2012). *Handbook on material and energy balance calculations in material processing*. John Wiley & Sons.

Kubaschewski, O., Alcock, C. B., & Spencer, P. J. (1993). *Materials Thermochemistry*. Revised. Pergamon Press Ltd, Headington Hill Hall, Oxford OX 3 0 BW, UK, 1993. 363.

Kubaschewski, O., & Alcock, C. B. (1960). *Metallurgical Thermochemistry*, (1979).

Entalpía

Es una magnitud termodinámica.

Viene del griego ἐνθάλπω [enthálpō], «agregar calor».

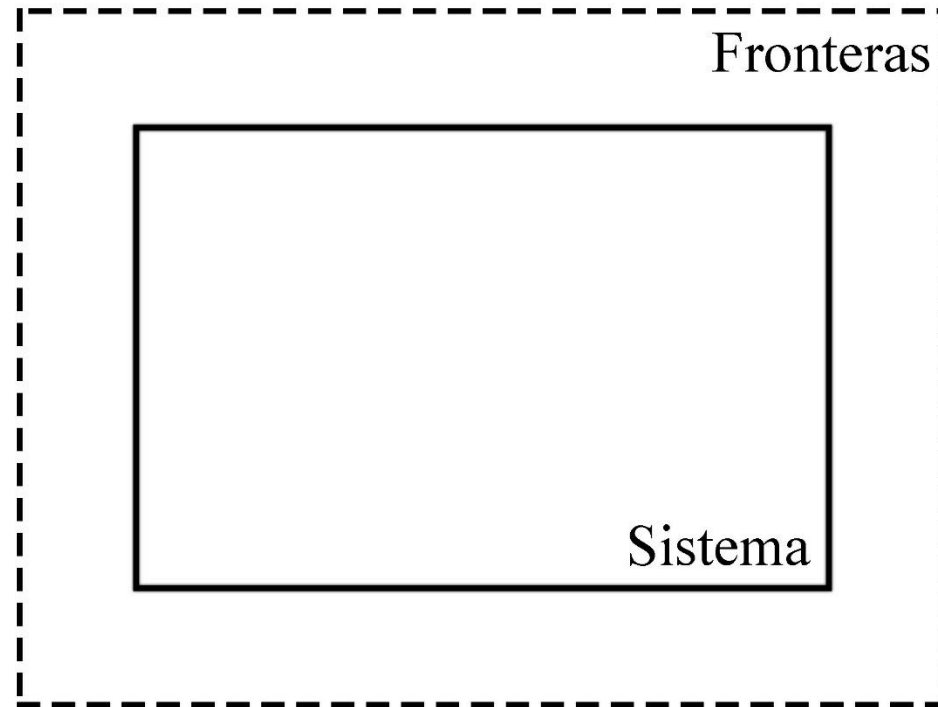
Se simboliza con la letra H mayúscula.

Se define como «el **flujo de energía térmica** en los procesos químicos efectuados a **presión constante** cuando el único trabajo es de presión-volumen», es decir, la cantidad de energía térmica que un sistema intercambia con su entorno.

Podemos decir que es el **calor** en condiciones **isobáricas**.

Entalpía

Universo

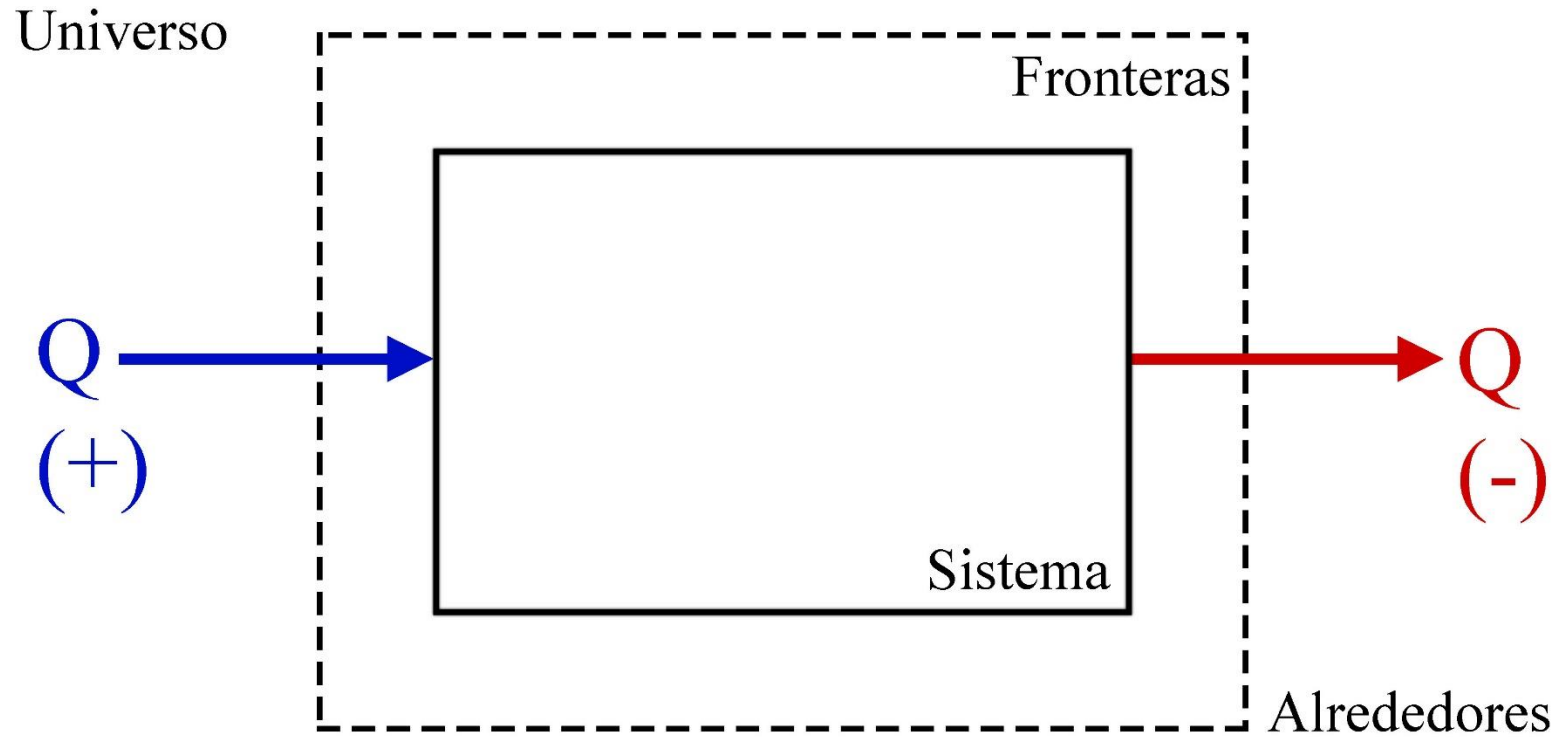


Sistema

Fronteras

Alrededores

Entalpía



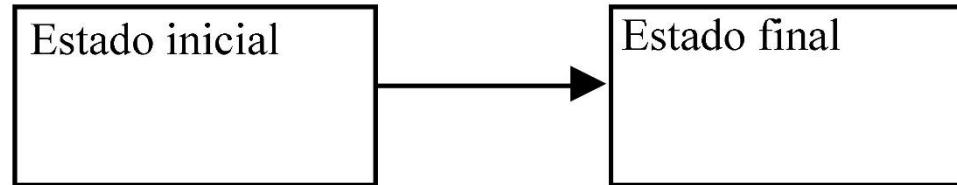
Entalpía

La entalpía es una **propiedad de estado** por lo que su calculo requiere de una **ecuación de estado**, por ejemplo la ley de gas ideal, para ser realizado.

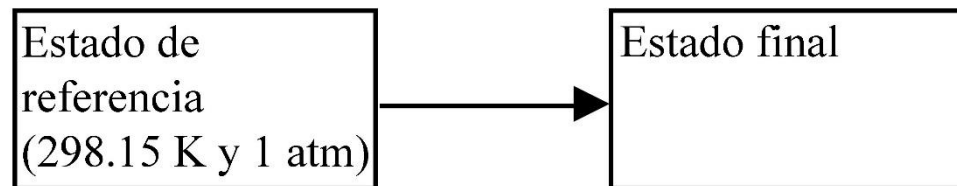
Lamentablemente es muy difícil describir el comportamiento de la mayoría de los materiales mediante una ecuación de estado, es por ello que en la mayoría de las ocasiones la entalpía no se calcula directamente, sino que se **cuantifican cambios** entre la **entalpía** desde un estado del sistema termodinámico a un segundo estado, por lo que en la mayoría de los casos no se puede cuantificar H, sino que **se cuantifica un ΔH** .

$$H_2 - H_1 \rightarrow \Delta H$$

Entalpía



$$H_f - H_i \rightarrow \Delta H$$



$$\Delta H_f - \Delta H^\circ \rightarrow \Delta H$$

Entalpía

Calor sensible, se percibe como un cambio en temperatura.

Capacidad calorífica a presión constante:

$$C_p = \frac{\delta Q_P}{\delta T}$$
$$\delta Q_P = C_p \delta T$$

Entalpía sensible:

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

Entalpía

Calor latente de cambio de fase, muchas transformaciones de los materiales implican un intercambio de calor entre el material y sus alrededores, por ejemplo:

➤ Entalpía de transformación

$$\Delta H_{Tr} = \lambda_{Tr}$$

➤ Entalpía de fusión

$$\Delta H_{fus} = \lambda_{fus}$$

➤ Entalpía de solidificación

$$\Delta H_{sol} = \lambda_{sol} = -\lambda_{fus}$$

➤ Entalpía de vaporización

$$\Delta H_{Eb} = \lambda_{Eb}$$

Entalpía

Fusión:

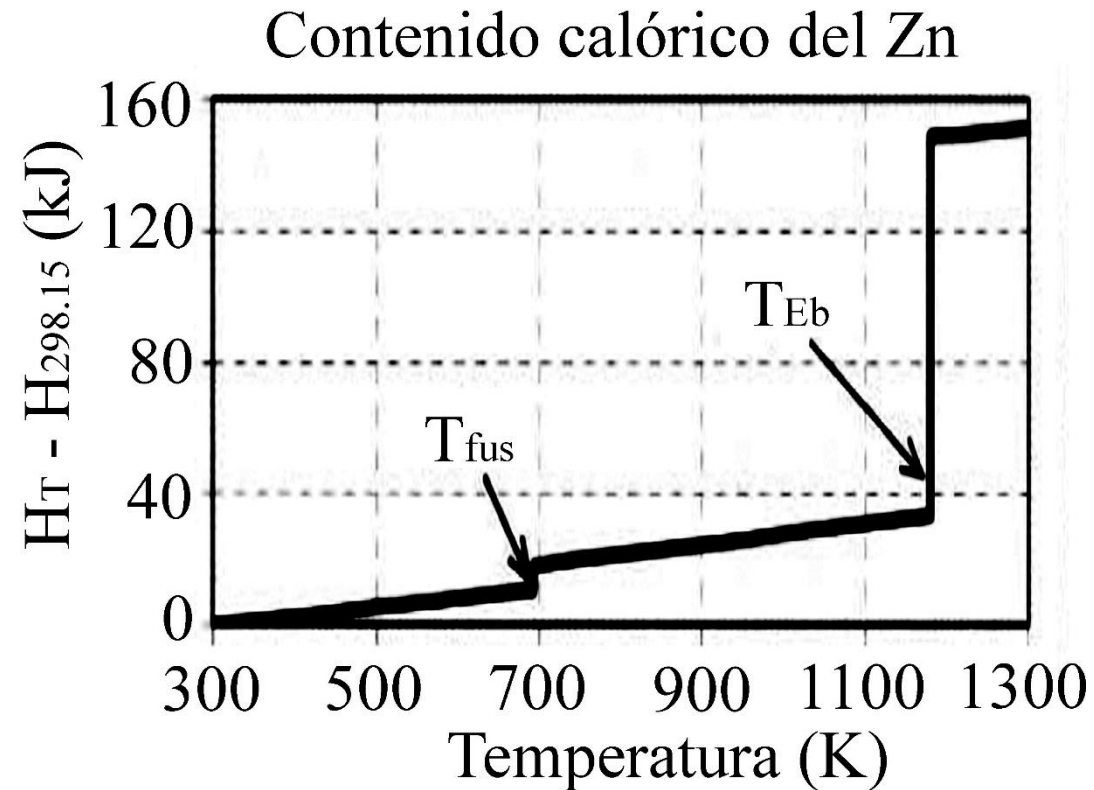
$$T_{fus} = 693K$$

$$\lambda_{fus} = 7323 J$$

Ebullición:

$$T_{Eb} = 1180K$$

$$\lambda_{Eb} = 115\,332 J$$



Entalpía

Ejemplo: Podemos obtener un esquema de la entalpía en función de la temperatura para el Fe, desde 298.15K hasta 2000 K.

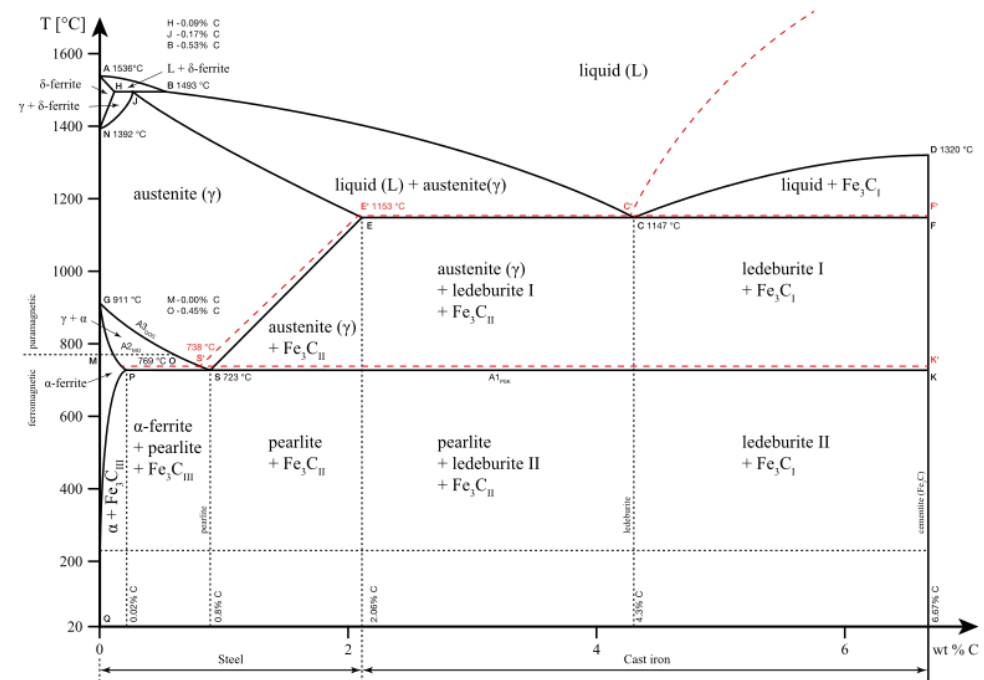
Para ello, debemos considerar las transformaciones que ocurren en el material en este rango de temperaturas:

$$T_{Tr, T_{Curie}} = 760 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \lambda_{Tr, T_{Curie}} = 1.22 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$T_{Tr, \alpha \rightarrow \gamma} = 914 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \lambda_{Tr, \alpha \rightarrow \gamma} = 0.16 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$T_{Tr, \gamma \rightarrow \delta} = 1391 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \lambda_{Tr, \gamma \rightarrow \delta} = 0.2 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$T_f = 1536 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \lambda_f = 3.29 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$



Entalpía

Ejemplo: Podemos obtener un esquema de la entalpía en función de la temperatura para el Fe, desde 298.15K hasta 2000 K.

También tenemos que conocer la capacidad calorífica a presión constante (C_p) de el Fe, para poder calcular el calor sensible:

$$C_{p_{Fe(s),\alpha}} = 8.873 + 0.001474T - 56.92T^{-\frac{1}{2}} \frac{cal}{molK}$$

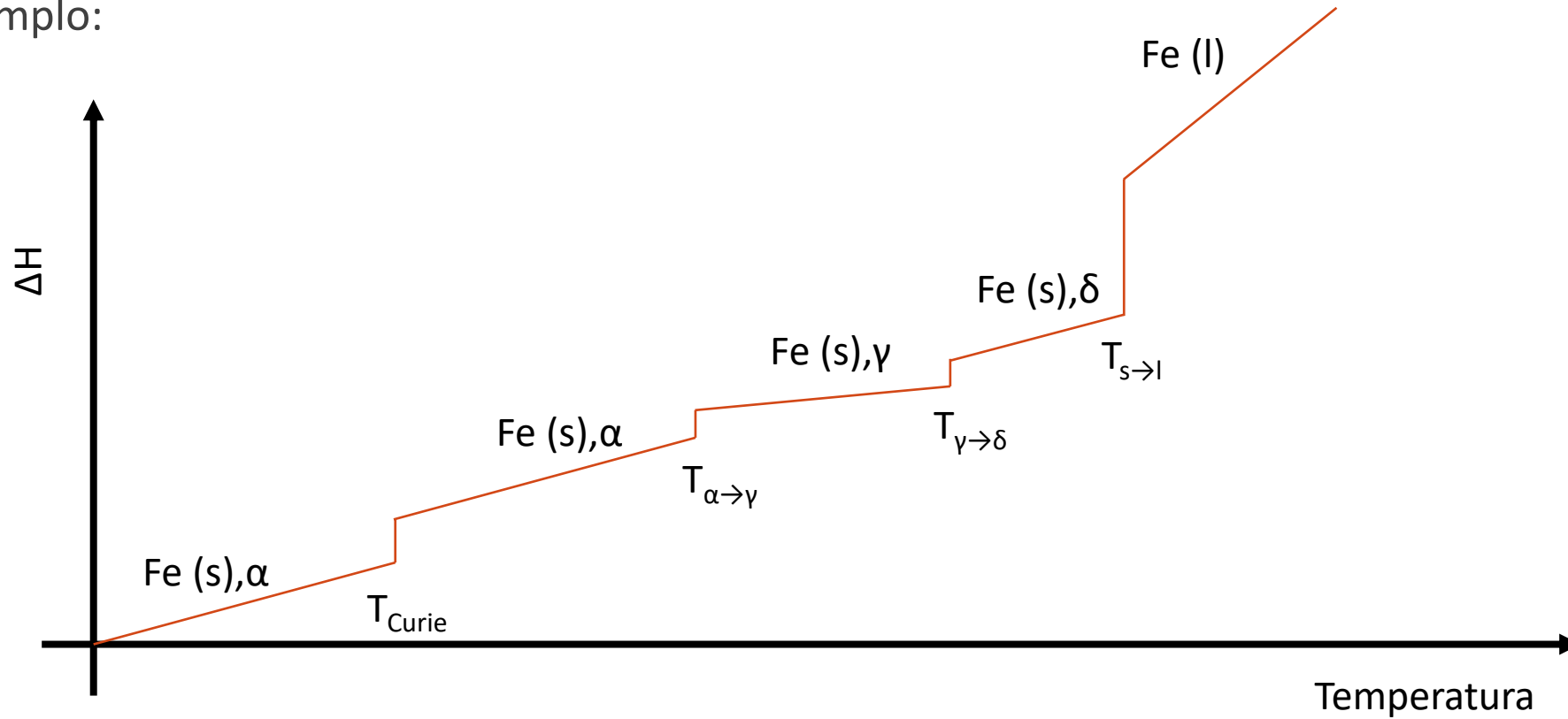
$$C_{p_{Fe(s),\gamma}} = 5.85 + 0.00202T \frac{cal}{molK}$$

$$C_{p_{Fe(s),\delta}} = 8.873 + 0.001474T - 56.92T^{-\frac{1}{2}} \frac{cal}{molK}$$

$$C_{p_{Fe(l)}} = 10 \frac{cal}{molK}$$

Entalpía

Ejemplo:



Entalpía

Ejemplo:

$$\Delta H = \int_{298.15K}^{1033.15K} C_{p_{Fe(s),\alpha}} dT + \lambda_{Tr,T_{Curie}} + \int_{1033.15K}^{1187.15K} C_{p_{Fe(s),\alpha}} dT + \lambda_{Tr,\alpha \rightarrow \gamma} \\ + \int_{1187.15K}^{1664.15K} C_{p_{Fe(s),\gamma}} dT + \lambda_{Tr,\gamma \rightarrow \delta} + \int_{1664.15K}^{1809.15K} C_{p_{Fe(s),\delta}} dT + \lambda_f + \int_{1809.15K}^{2000K} C_{p_{Fe(l)}} dT$$

$$\Delta H = \int_{298.15K}^{1033.15K} \left(8.873 + 0.001474T - 56.92T^{-\frac{1}{2}} \frac{cal}{molK} \right) dT + 1.22 \frac{kcal}{mol} \\ + \int_{1033.15K}^{1187.15K} \left(8.873 + 0.001474T - 56.92T^{-\frac{1}{2}} \frac{cal}{molK} \right) dT + 0.16 \frac{kcal}{mol} \\ + \int_{1187.15K}^{1664.15K} \left(5.85 + 0.00202T \frac{cal}{molK} \right) dT + 0.2 \frac{kcal}{mol} + \int_{1664.15K}^{1809.15K} \left(8.873 + 0.001474T - 56.92T^{-\frac{1}{2}} \frac{cal}{molK} \right) dT \\ + 3.29 \frac{kcal}{mol} + \int_{1809.15K}^{2000K} \left(10 \frac{cal}{molK} \right) dT$$

Entalpía

Ejemplo:

$$\begin{aligned}\Delta H = & \left(8.873T + \frac{0.001474}{2}T^2 - 2 * 56.92T^{\frac{1}{2}}\right) \frac{1033.15K}{298.15K} \frac{cal}{mol} + 1220 \frac{cal}{mol} \\ & + \left(8.873T + \frac{0.001474}{2}T^2 - 2 * 56.92T^{\frac{1}{2}}\right) \frac{1187.15K}{1033.15K} \frac{cal}{mol} + 160 \frac{cal}{mol} \\ & + \left(5.85T + \frac{0.00202}{2}T^2\right) \frac{1664.15K}{1187.15K} \frac{cal}{mol} + 200 \frac{cal}{mol} \\ & + \left(8.873T + \frac{0.001474}{2}T^2 - 2 * 56.92T^{\frac{1}{2}}\right) \frac{1809.15K}{1664.15K} \frac{cal}{mol} \\ & + 3290 \frac{cal}{mol} + (10T) \frac{2000K}{1809.15K} \frac{cal}{mol}\end{aligned}$$

Entalpía

Ejemplo:

$$\begin{aligned}\Delta H = & \left(8.873T + \frac{0.001474}{2}T^2 - 2 * 56.92T^{\frac{1}{2}}\right) \frac{1033.15K}{298.15K} \frac{cal}{mol} + 1220 \frac{cal}{mol} \\ & + \left(8.873T + \frac{0.001474}{2}T^2 - 2 * 56.92T^{\frac{1}{2}}\right) \frac{1187.15K}{1033.15K} \frac{cal}{mol} + 160 \frac{cal}{mol} \\ & + \left(5.85T + \frac{0.00202}{2}T^2\right) \frac{1664.15K}{1187.15K} \frac{cal}{mol} + 200 \frac{cal}{mol} \\ & + \left(8.873T + \frac{0.001474}{2}T^2 - 2 * 56.92T^{\frac{1}{2}}\right) \frac{1809.15K}{1664.15K} \frac{cal}{mol} \\ & + 3290 \frac{cal}{mol} + (10T) \frac{2000K}{1809.15K} \frac{cal}{mol}\end{aligned}$$

Entalpía

Ejemplo:

$$\begin{aligned} \Delta H = & \left(8.873(1033.15 - 298.15) + \frac{0.001474}{2} (1033.15^2 - 298.15^2) - 2 * \right. \\ & \left. 56.92(1033.15^{1/2} - 298.15^{1/2}) \right) + \left(8.873(1187.15 - 1033.15) + \frac{0.001474}{2} (1187.15^2 - \right. \\ & \left. 1033.15^2) - 2 * 56.92(1187.15^{1/2} - 1033.15^{1/2}) \right) + \left(5.85(1664.15 - 1187.15) + \right. \\ & \left. \frac{0.00202}{2} (1664.15^2 - 1187.15^2) \right) + \left(8.873(1809.15 - 1664.15) + \frac{0.001474}{2} (1809.15^2 - \right. \\ & \left. 1664.15^2) - 2 * 56.92(1809.15^{1/2} - 1664.15^{1/2}) \right) \\ & + (10(2000 - 1809.15)) \\ & + 1220 + 160 + 200 + 3290 \end{aligned}$$

Entalpía

Ejemplo:

$$\Delta H = (6521.655 + 721.158 - 1693.44) + (1366.442 + 251.999 - 4.624) + (2790.45 + 1373.6708) + (1286.585 + 371.1742 - 198.094) + (1908.5) + 1220 + 160 + 200 + 3290$$

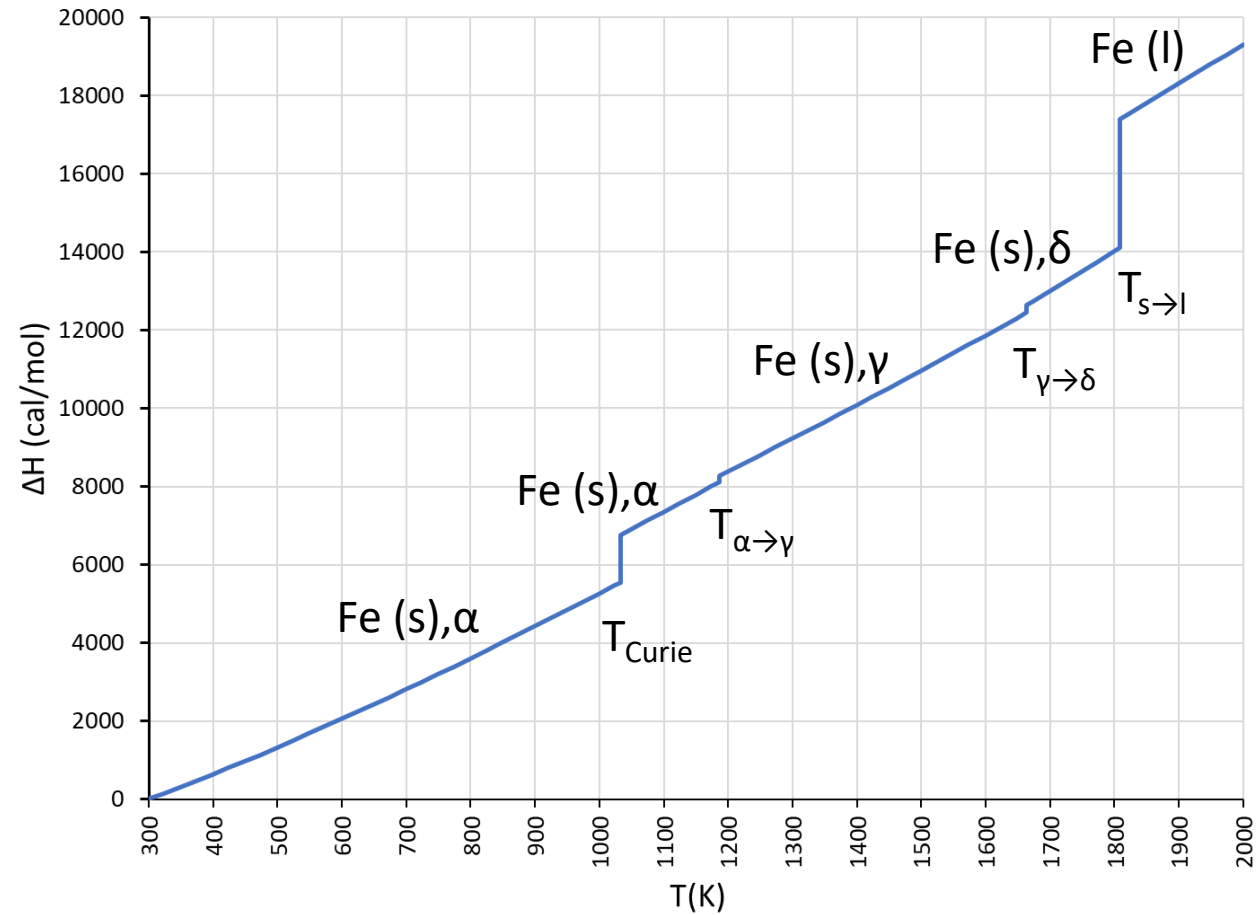
$$\Delta H = (5549.373) + (1613.817) + (4164.1208) + (1459.6652) + (1908.5) + 1220 + 160 + 200 + 3290$$

$$\Delta H = 14695.476 + 4870$$

$$\Delta H = 19565.476 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Entalpía

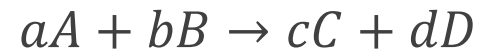
Ejemplo:



Entalpía

Calor de reacción, una reacción química es una transformación que involucra un cambio de energía dentro del sistema, este cambio en energía implica un transporte de calor entre el sistema y sus alrededores.

Considerando la siguiente reacción:



El calor de reacción se calcula de la siguiente manera:

$$\Delta H_{RXN}^0 = c\Delta H_{F,C}^0 + d\Delta H_{F,D}^0 - a\Delta H_{F,A}^0 - b\Delta H_{F,B}^0$$

Es importante mencionar que las unidades del calor de reacción son por ejemplo:

$$\left[\frac{\text{cal}}{a \text{ mol de A}} \right] \text{ o } \left[\frac{\text{cal}}{b \text{ mol de B}} \right] \text{ o } \left[\frac{\text{cal}}{c \text{ mol de C}} \right] \text{ o } \left[\frac{\text{cal}}{d \text{ mol de D}} \right]$$

Entalpía

De manera general:

$$\Delta H_{RXN}^0 = \sum p_i \Delta H_{F,i}^0 - \sum q_j \Delta H_{F,j}^0$$

Donde:

p_i es el coeficiente estequiométrico del i-ésimo producto de reacción.

q_j es el coeficiente estequiométrico del j-ésimo reactivo de reacción.

$\Delta H_{F,i}^0$ es el calor de formación estándar del i-ésimo producto de reacción.

$\Delta H_{F,j}^0$ es el calor de formación estándar del j-ésimo reactivo de reacción.

Nota: para cuantificar el efecto de la **temperatura** se puede emplear la **Ecuación de Kirchhoff**.

Entalpía

Ejemplo: Calcular el calor de las siguientes reacciones carbotérmicas para la reducción de sulfuros de cobre a 25°C.



Para el calor de reacción necesitamos conocer la entalpia de formación:

$\Delta H_{f,\text{CuS}}^0 = -12.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\Delta H_{f,\text{CaO}}^0 = -151.6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\Delta H_{f,\text{Cu}}^0 = 0.0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\Delta H_{f,\text{CO}}^0 = -26.42 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
$\Delta H_{f,\text{C}}^0 = 0.0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\Delta H_{f,\text{Cu}_2\text{S}}^0 = -19.0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	$\Delta H_{f,\text{CaS}}^0 = -113.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$	

Entalpía

Ejemplo:



$$\Delta H_{\text{RxN}}^0 = \Delta H_{f,\text{Cu}}^0 + \Delta H_{f,\text{CaS}}^0 + \Delta H_{f,\text{CO}}^0 - \Delta H_{f,\text{CuS}}^0 - \Delta H_{f,\text{C}}^0 - \Delta H_{f,\text{CaO}}^0$$

$$\Delta H_{\text{RxN}}^0 = 0.0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} - 113.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} - 26.42 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} + 12.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} - 0.0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} + 151.6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{\text{RxN}}^0 = 23.88 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Entalpía

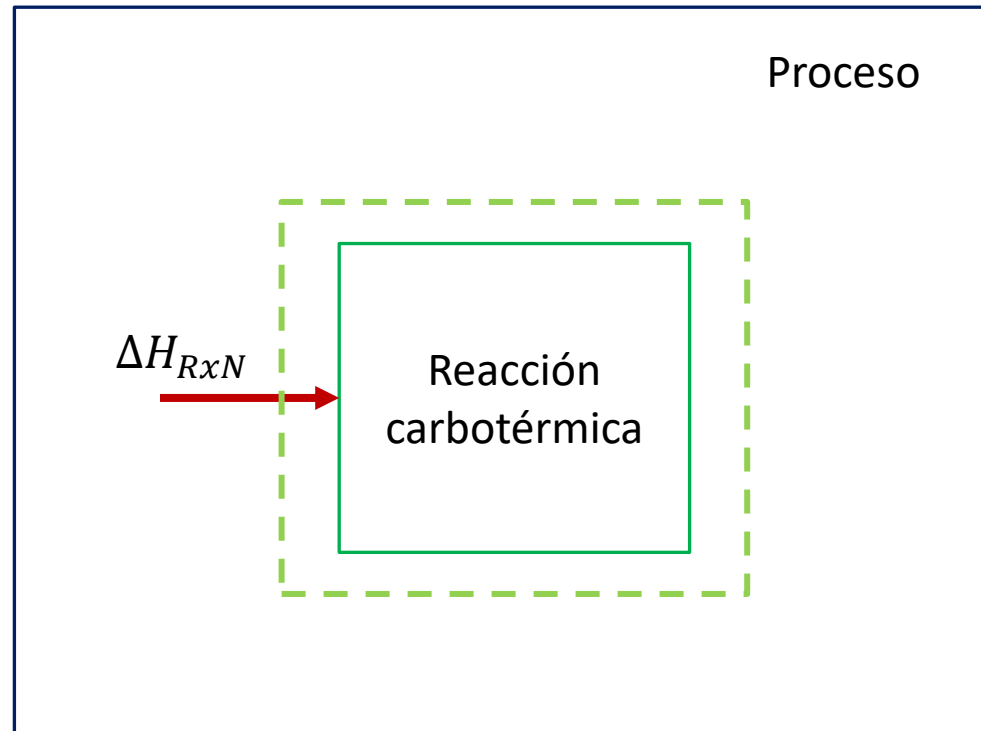
Ejemplo:

Para la reacción:

$$\Delta H_{RxN}^0 = 23.88 \frac{kcal}{mol}$$

Para el proceso:

$$\Delta H = -\Delta H_{RxN}^0 = -23.88 \frac{kcal}{mol}$$



Las reacciones endotérmicas requieren energía, por lo cual, desde el punto de vista del proceso son salidas de calor

Entalpía

Ejemplo:



$$\Delta H_{\text{RxN}}^0 = 2\Delta H_{f,\text{Cu}}^0 + \Delta H_{f,\text{CaS}}^0 + \Delta H_{f,\text{CO}}^0 - \Delta H_{f,\text{Cu}_2\text{S}}^0 - \Delta H_{f,\text{C}}^0 - \Delta H_{f,\text{CaO}}^0$$

$$\Delta H_{\text{RxN}}^0 = 2 \left(0.0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right) - 113.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} - 26.42 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} + 19.0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} - 0.0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} + 151.6 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{\text{RxN}}^0 = 30.38 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Para el cobre:

$$\Delta H_{\text{RxN}}^0 = 30.38 \frac{\text{kcal}}{2 \text{ mol Cu}}$$

La entalpía de reacción depende de los coeficientes estequiométricos de la misma

Propiedades de una mezcla

Difícilmente en la realidad se trabaja con sustancias puras, en su gran mayoría se trata de mezclas ya sea homogéneas o heterogéneas.

En el caso de las mezclas homogéneas lo más probable es que sus propiedades termodinámicas estén cercanas al componente que se encuentre en mayor proporción. Sin embargo, si cambian las mismas con respecto a las que tendría la sustancia pura.

Lo mejor es medir las propiedades de esta mezcla mediante experimentos, pero en muchas ocasiones no tenemos tiempo o acceso al equipo para realizar las mediciones.

Otro inconveniente es que las propiedades de las mezclas no se encuentran reportadas en la literatura con tanta frecuencia como los datos de sustancias puras.

Propiedades de una mezcla

¿Qué podemos hacer si requerimos hacer cálculos termodinámicos o cinéticos de una mezcla y no poseemos sus propiedades?

- **Medir** sus propiedades **experimentalmente** (costoso y requiere de tiempo)
- **Supongamos** que las propiedades de la mezcla son similares al elemento o **sustancia pura** que se encuentra en mayor proporción (en la mayoría de los casos no es una buena aproximación)
- Realizar un **promedio ponderado** con base en la composición química de la mezcla (basado en la masa, en la cantidad de sustancia o en el volumen de la mezcla)

Propiedades de una mezcla

Para sacar el promedio ponderado de la propiedad (φ) de una mezcla, se puede usar:

➤ Basado en masa:

$$\varphi_{Mezcla} = \frac{\sum m_i \varphi_i}{m_{Total}}$$
$$\varphi_{Mezcla} = \sum W_i \varphi_i$$

➤ Basado en volumen:

$$\varphi_{Mezcla} = \frac{\sum V_i \varphi_i}{V_{Total}}$$

En el caso de los gases quedaría:

$$\varphi_{Mezcla} = \sum X_i \varphi_i$$

Propiedades de una mezcla

Para sacar el promedio ponderado de la propiedad (φ) de una mezcla, se puede usar:

➤ Basado en cantidad de sustancia:

$$\varphi_{Mezcla} = \frac{\sum n_i \varphi_i}{n_{Total}}$$
$$\varphi_{Mezcla} = \sum X_i \varphi_i$$

Propiedades de una mezcla

En el caso de los balances macroscópicos de energía térmica, una propiedad que se necesita muy frecuentemente es el Cp, para lo cual podemos usar la definición del Cp de Mezcla:

➤ Cp de mezcla:

$$Cp_{Mezcla} = \frac{\sum n_i Cp_i}{n_{Total}}$$
$$Cp_{Mezcla} = \sum X_i Cp_i$$

➤ Cp total:

$$Cp_{Total} = \sum n_i Cp_i$$

Propiedades de una mezcla

Los cuales empleados para calcular el calor sensible de una mezcla quedarían como:

➤ Cp de mezcla:

$$\Delta H_{Sensible,Mezcla} = n_{Mezcla} \int C_{p_{Mezcla}} dT$$

➤ Cp total:

$$\Delta H_{Sensible,Mezcla} = \int C_{p_{Total}} dT$$

Propiedades de una mezcla

Ejemplo: Obtenga una expresión para estimar el C_p de los hierros grises cuya composición química se presenta en la siguiente tabla que sea valido desde temperatura ambiente hasta 300°C.

Tabla.- Composición química de hierros grises

Material	%C	%Si	%Mn	%S	%P	%Fe
Hierro gris HT10-26	3.4 - 3.9	2.1 - 2.6	0.5 - 0.8	0.15 max	0.3 max	Balance
Hierro gris HT25-47	2.9 - 3.2	1.3 - 1.6	0.9 - 1.1	0.12 max	0.15 max	Balance

Propiedades de una mezcla

Ejemplo:

Para **estimar** la capacidad calorífica de los hierros, vamos a considerar la composición química promedio de los mismos, es decir:

Material	%C	%Si	%Mn	%S	%P	%Fe
Hierro gris HT10-26	3.65	2.35	0.65	0.00	0.00	93.35
Hierro gris HT25-47	3.05	1.45	1.00	0.00	0.00	94.50

Propiedades de una mezcla

Ejemplo:

Los Cp individuales de los elementos:

$$Cp_{Fe,\alpha} = 8.873 + 0.001474 T - 56.92 T^{-\frac{1}{2}} \frac{cal}{molK} \quad \text{Rango de validez (K)} \quad 298 - 1187$$

$$Cp_C = 0.026 + 0.009307 T - 35400 T^{-2} - 4.155 \times 10^{-6} T^2 \frac{cal}{molK} \quad 298 - 1100$$

$$Cp_{Si} = 5.72 + 0.00059 T - 99000 T^{-2} \frac{cal}{molK} \quad 298 - 1683$$

$$Cp_{Mn} = 5.70 + 0.00338 T - 37500 T^{-2} \frac{cal}{molK} \quad 298 - \mathbf{990}$$

Propiedades de una mezcla

Ejemplo:

Para estimar el C_p de los hierros, se puede usar la siguiente expresión:

$$C_{p_{Mezcla}} = \sum X_i C_{p_i}$$

Para lo cual necesitamos las fracciones mol de los elementos que componen el hierro:

$$M_{Fe} = 55.85 \frac{g}{mol}$$

$$M_C = 12.01 \frac{g}{mol}$$

$$M_{Si} = 28.09 \frac{g}{mol}$$

$$M_{Mn} = 54.94 \frac{g}{mol}$$

Propiedades de una mezcla

Ejemplo:

Vamos a considerar una base de calculo de 100g de hierro:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

$$X_i = \frac{n_i}{n_{Total}}$$

Material	m_C (g)	m_{Si} (g)	m_{Mn} (g)	m_{Fe} (g)	n_C (mol)	n_{Si} (mol)	n_{Mn} (mol)	n_{Fe} (mol)	n_{Total} (mol)	X_C	X_{Si}	X_{Mn}	X_{Fe}	$\sum X_i$
Hierro gris HT10-26	3.65	2.35	0.65	93.35	0.3039	0.0837	0.0118	1.6714	2.0708	0.1468	0.0404	0.0057	0.8071	1.0000
Hierro gris HT25-47	3.05	1.45	1.00	94.50	0.2540	0.0516	0.0182	1.6920	2.0158	0.1260	0.0256	0.0090	0.8394	1.0000

Propiedades de una mezcla

Ejemplo:

En % másico la composición es:

Material	%C	%Si	%Mn	%S	%P	%Fe
Hierro gris HT10-26	3.65	2.35	0.65	0.00	0.00	93.35
Hierro gris HT25-47	3.05	1.45	1.00	0.00	0.00	94.50

Mientras que en % molar es:

Material	%C	%Si	%Mn	%S	%P	%Fe
Hierro gris HT10-26	14.68	4.04	0.57	0.00	0.00	80.71
Hierro gris HT25-47	12.60	2.56	0.90	0.00	0.00	83.94

Propiedades de una mezcla

Ejemplo:

Para calcular el Cp de mezcla de los hierros, se usa la formula:

$$Cp_{Mezcla} = \sum X_i Cp_i = X_C Cp_C + X_{Si} Cp_{Si} + X_{Mn} Cp_{Mn} + X_{Fe} Cp_{Fe}$$

Rango de validez (K)
298 - 990

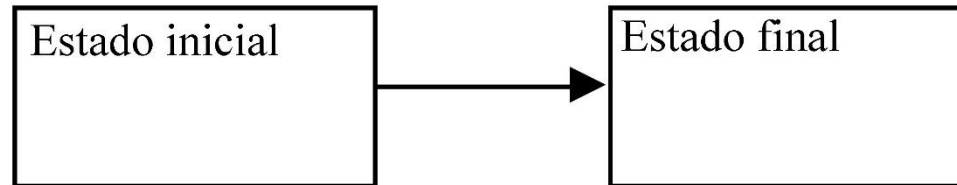
El Cp del hierro HT10-26 es:

$$Cp_{HT10-26} = 7.4291 + 0.0026 T - 9408.9622 T^{-2} - 0.6098 \times 10^{-6} T^2 - 45.9418 T^{-\frac{1}{2}} \frac{cal}{molK}$$

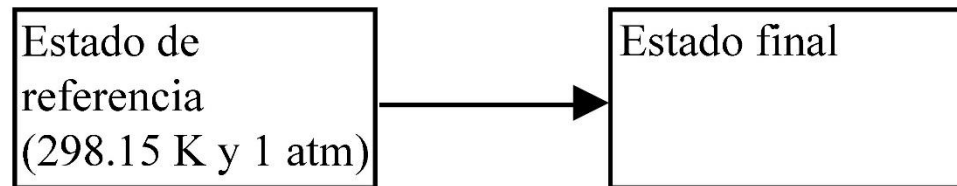
El Cp del hierro HT25-47 es:

$$Cp_{HT25-47} = 7.6491 + 0.0025 T - 7333.4987 T^{-2} - 0.5235 \times 10^{-6} T^2 - 47.7776 T^{-\frac{1}{2}} \frac{cal}{molK}$$

Ley de Hess

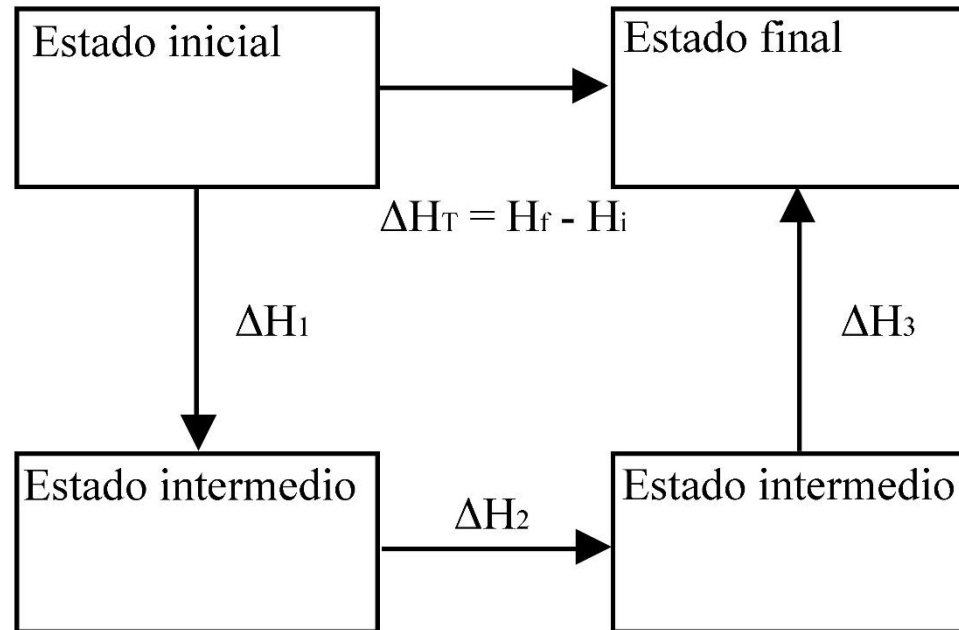


$$H_f - H_i \rightarrow \Delta H$$



$$\Delta H_f - \Delta H^\circ \rightarrow \Delta H$$

Ley de Hess



$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

Ley de conservación de la energía

¿En que se fundamentan los balances macroscópicos de energía térmica?

Ley de conservación de la energía

La ley de conservación de la energía establece que:

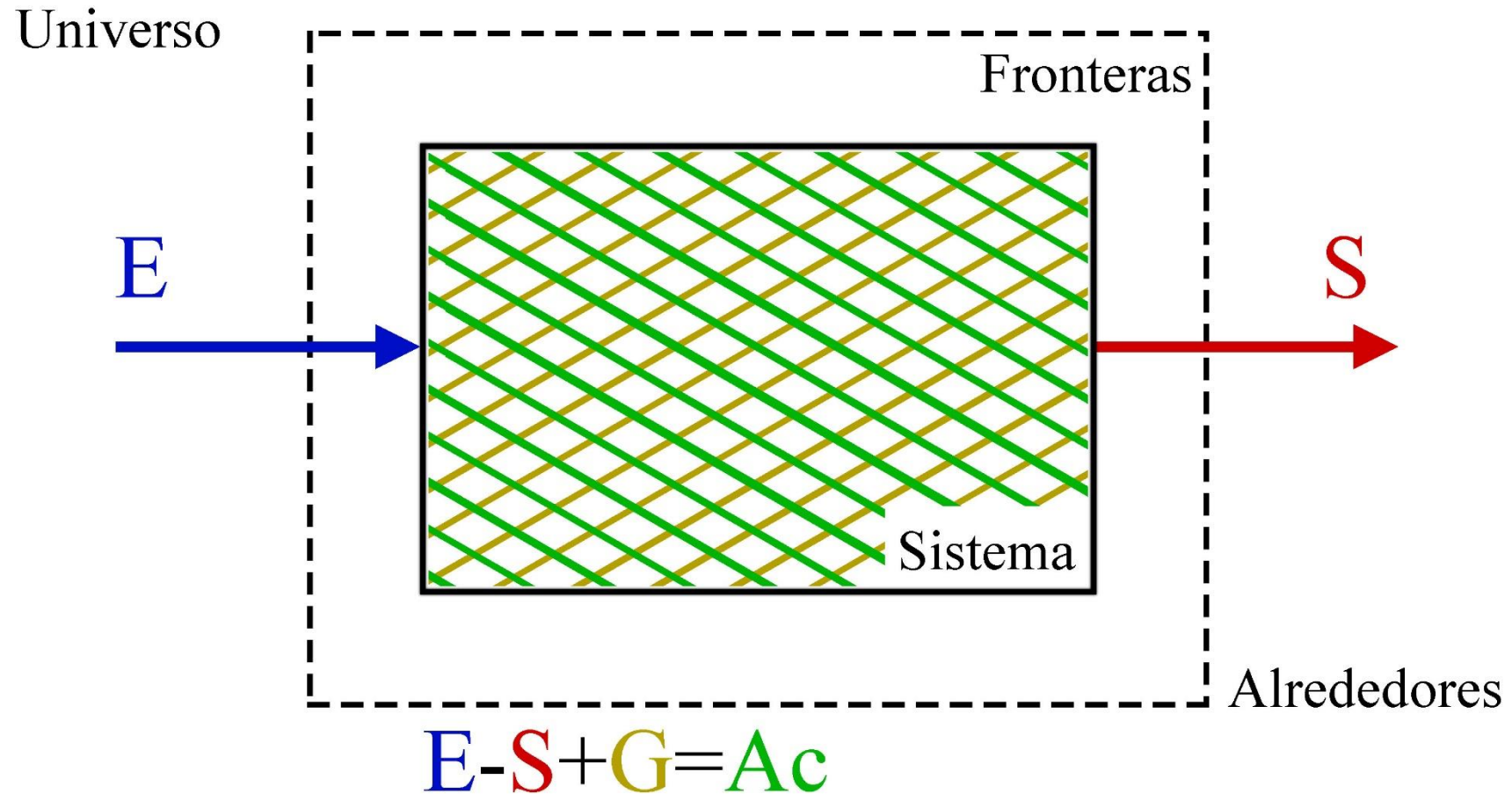
- La energía ni se crea ni se destruye, solo se transforma.
- La **cantidad total de energía** en cualquier sistema físico aislado (sin interacción con ningún otro sistema) **permanece invariable** con el tiempo, aunque dicha energía **puede transformarse** en otra forma de energía.

Al igual que en la ley de conservación de la materia, en el caso de tener una reacción nuclear, hay que considerar la equivalencia entre masa y energía.

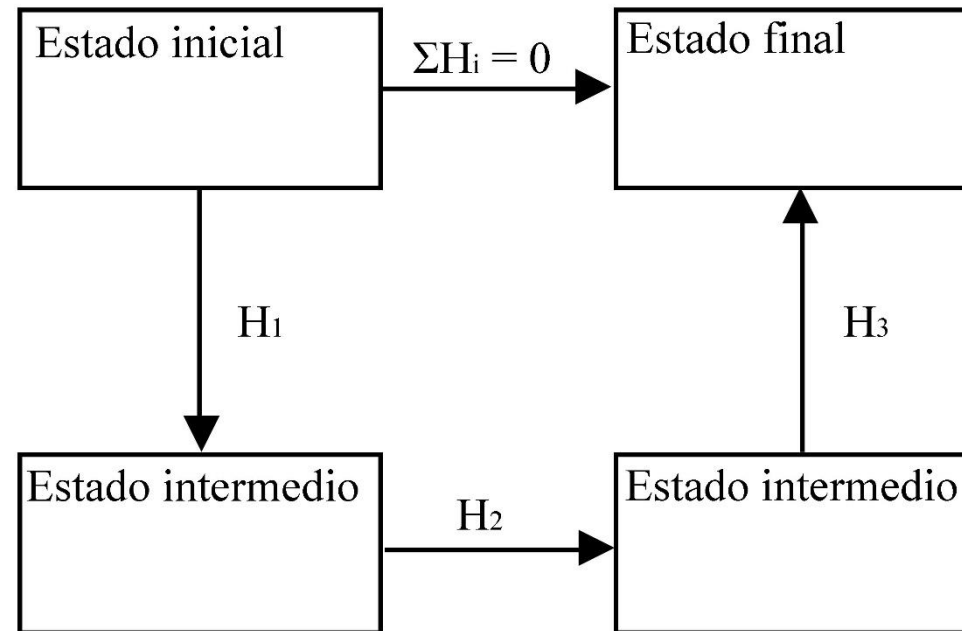
Ecuación de balance macroscópico de energía térmica

¿Qué forma tienen las ecuaciones de un balance macroscópico de energía térmica?

Ecuación de balance macroscópico de energía térmica

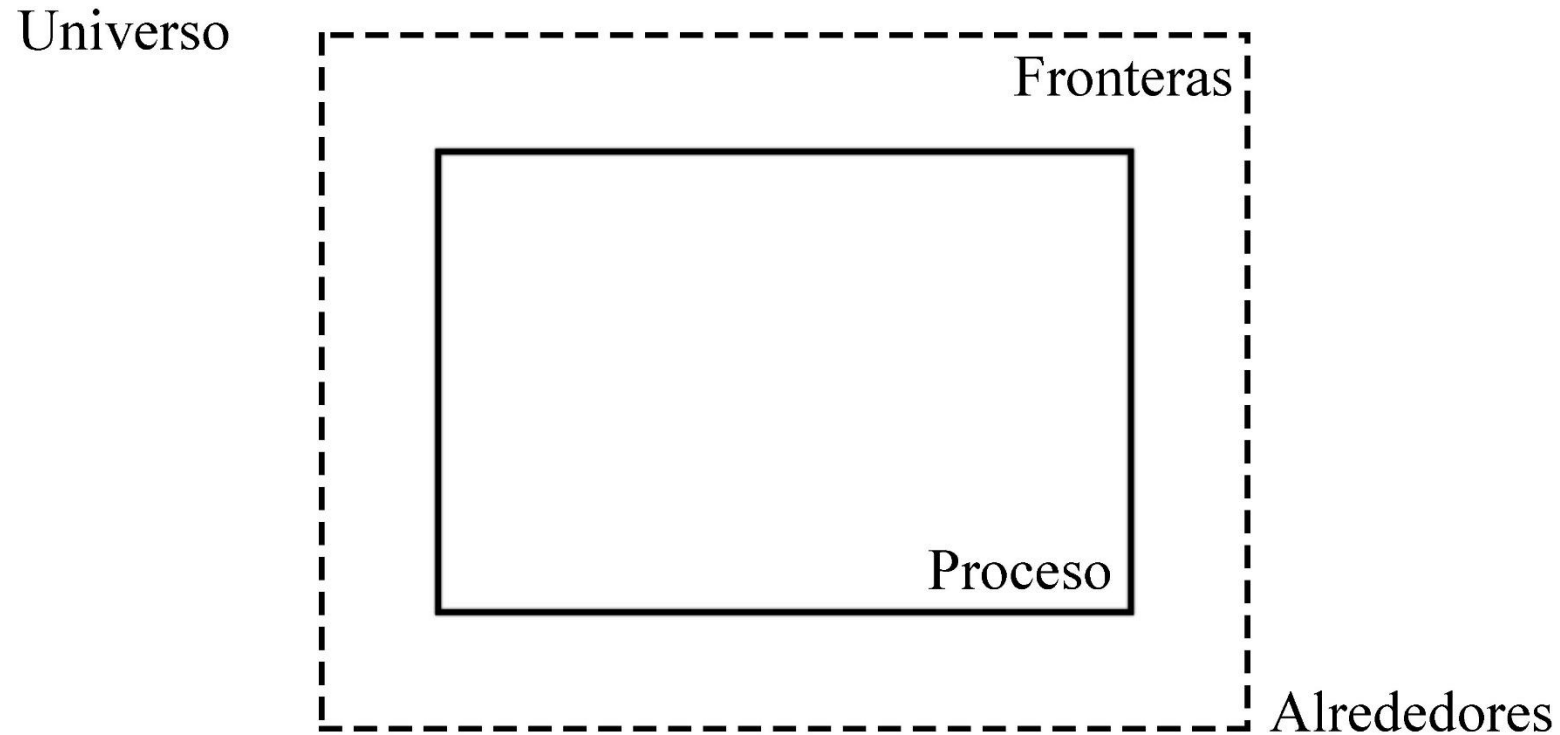


Ecuación de balance macroscópico de energía térmica

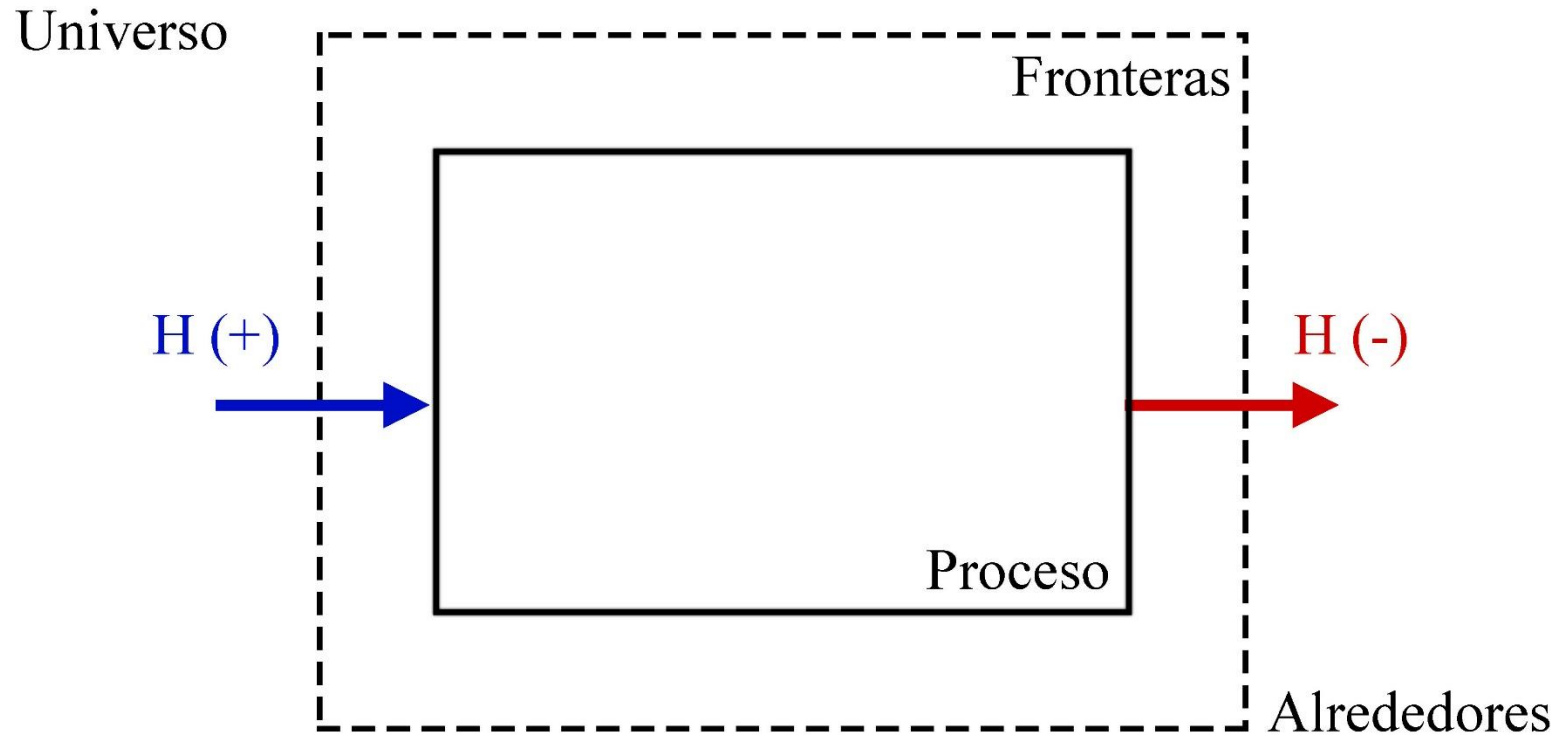


$$H_1 + H_2 + H_3 = 0$$

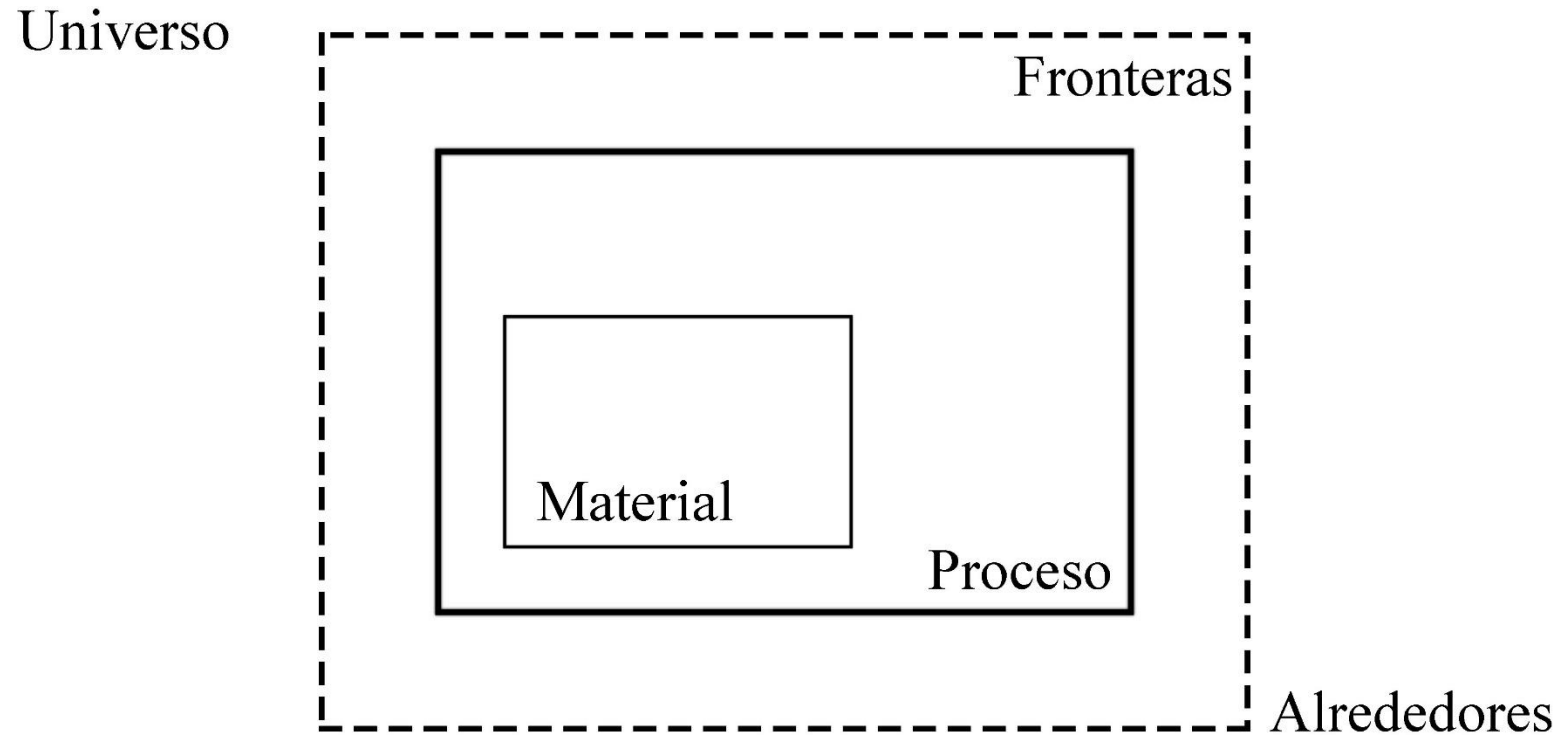
Ecuación de balance macroscópico de energía térmica



Ecuación de balance macroscópico de energía térmica



Ecuación de balance macroscópico de energía térmica



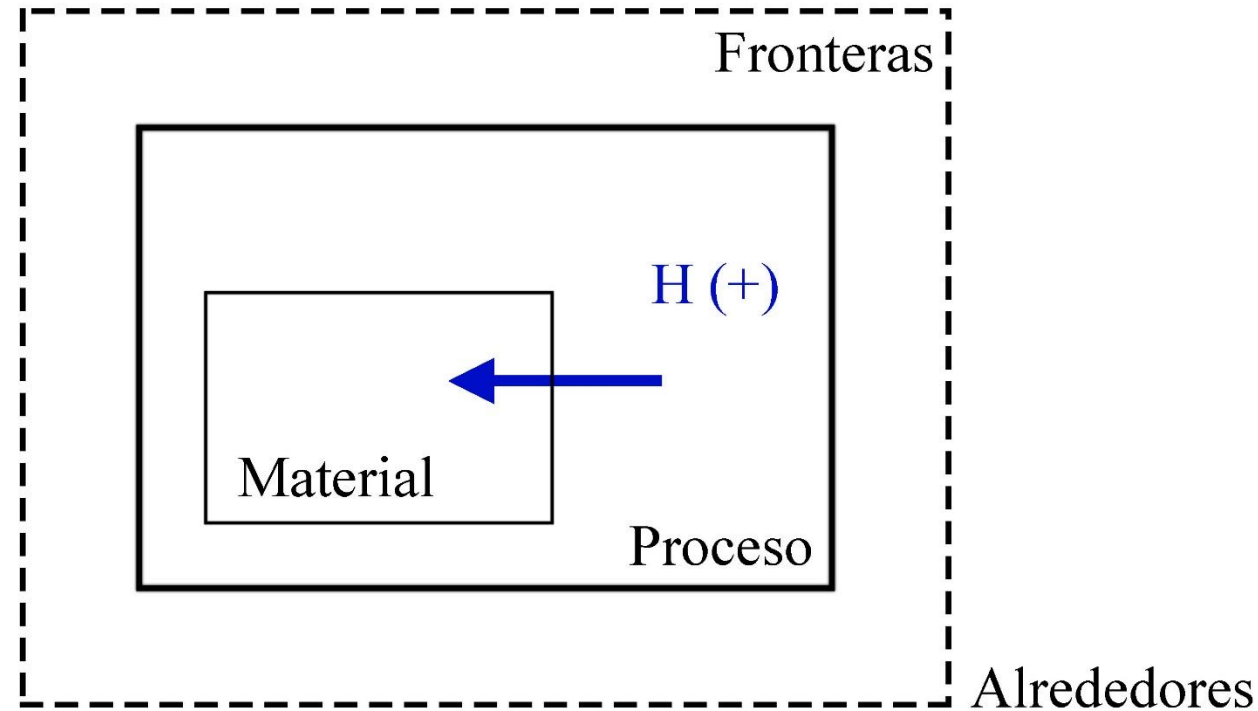
Ecuación de balance macroscópico de energía térmica

Incremento en la temperatura del material:

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

Transformación o cambio de fase endotérmico:

$$\Delta H_{Tr} = \lambda_{Tr}$$



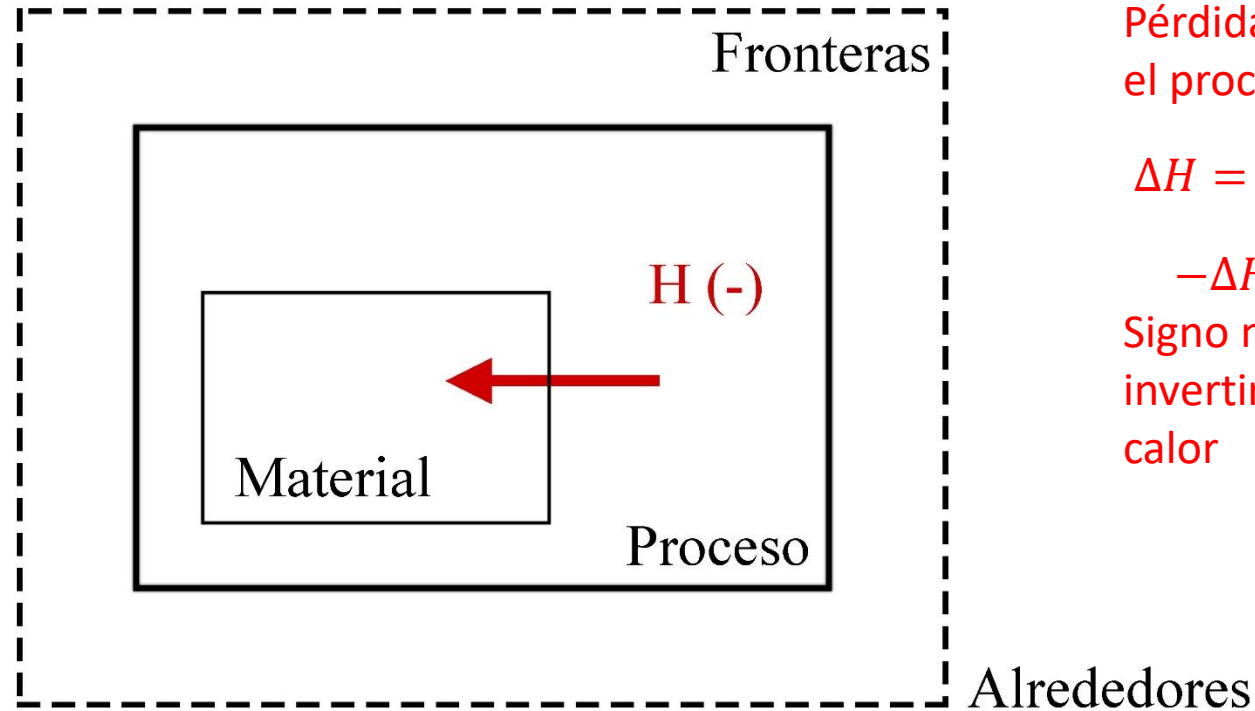
Ecuación de balance macroscópico de energía térmica

Incremento en la temperatura del material:

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

Transformación o cambio de fase endotérmico:

$$\Delta H_{Tr} = \lambda_{Tr}$$



Pérdida de calor en el proceso:

$$\Delta H = - \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

$$-\Delta H_{Tr} = -\lambda_{Tr}$$

Signo negativo para invertir el flujo de calor

Ecuación de balance macroscópico de energía térmica

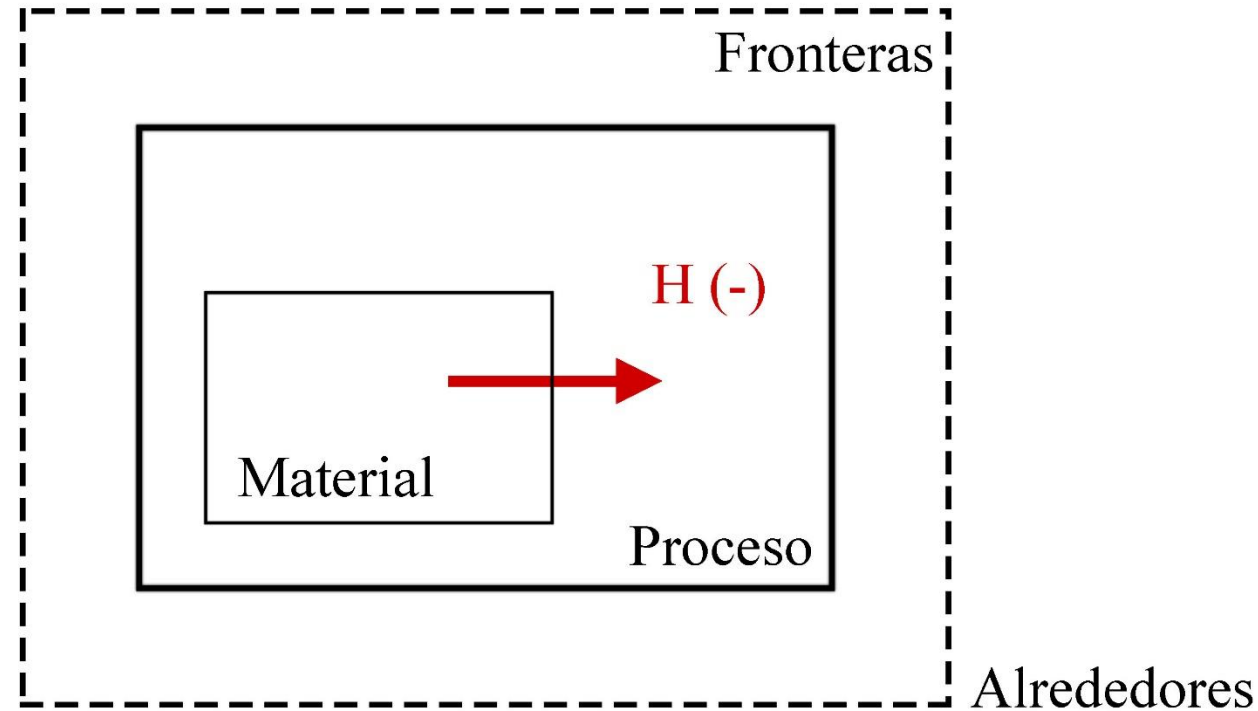
Decremento en la temperatura del material:

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

Transformación o cambio de fase

exotérmico:

$$\Delta H_{Tr} = \lambda_{Tr}$$



Ecuación de balance macroscópico de energía térmica

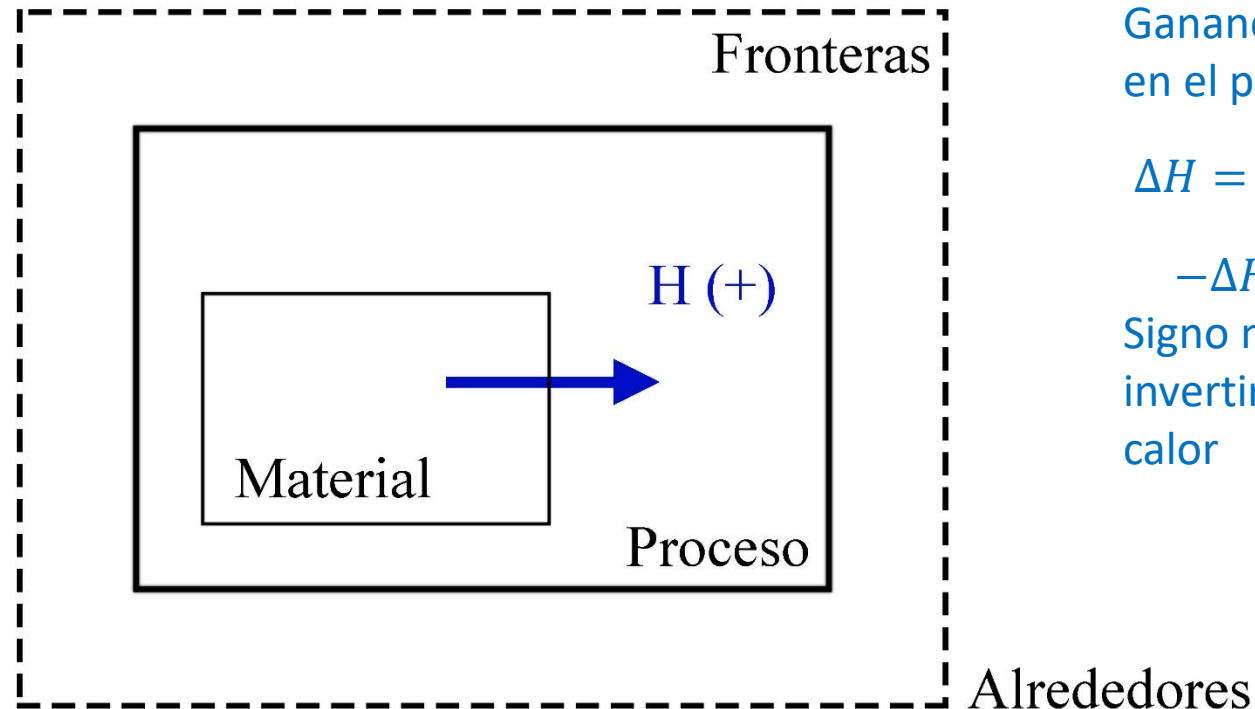
Decremento en la temperatura del material:

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

Transformación o cambio de fase

exotérmico:

$$\Delta H_{Tr} = \lambda_{Tr}$$



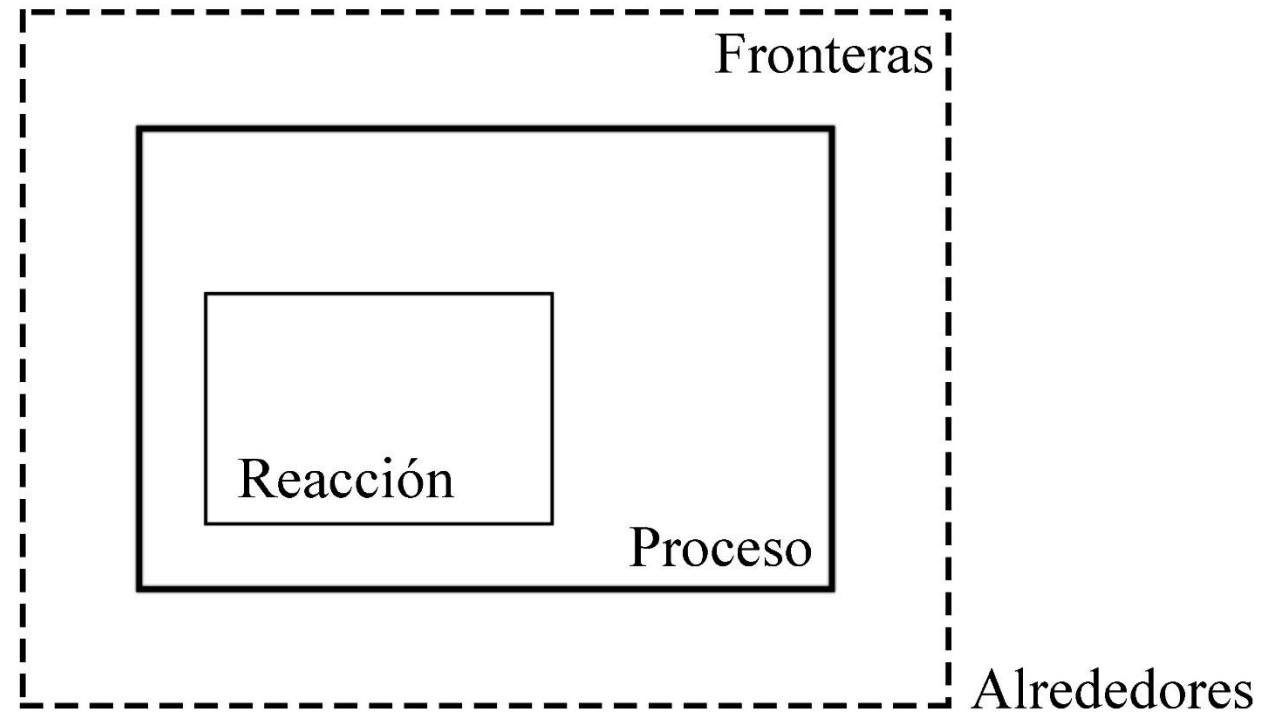
Ganancia de calor en el proceso:

$$\Delta H = - \int_{T_i}^{T_f} C_p dT$$

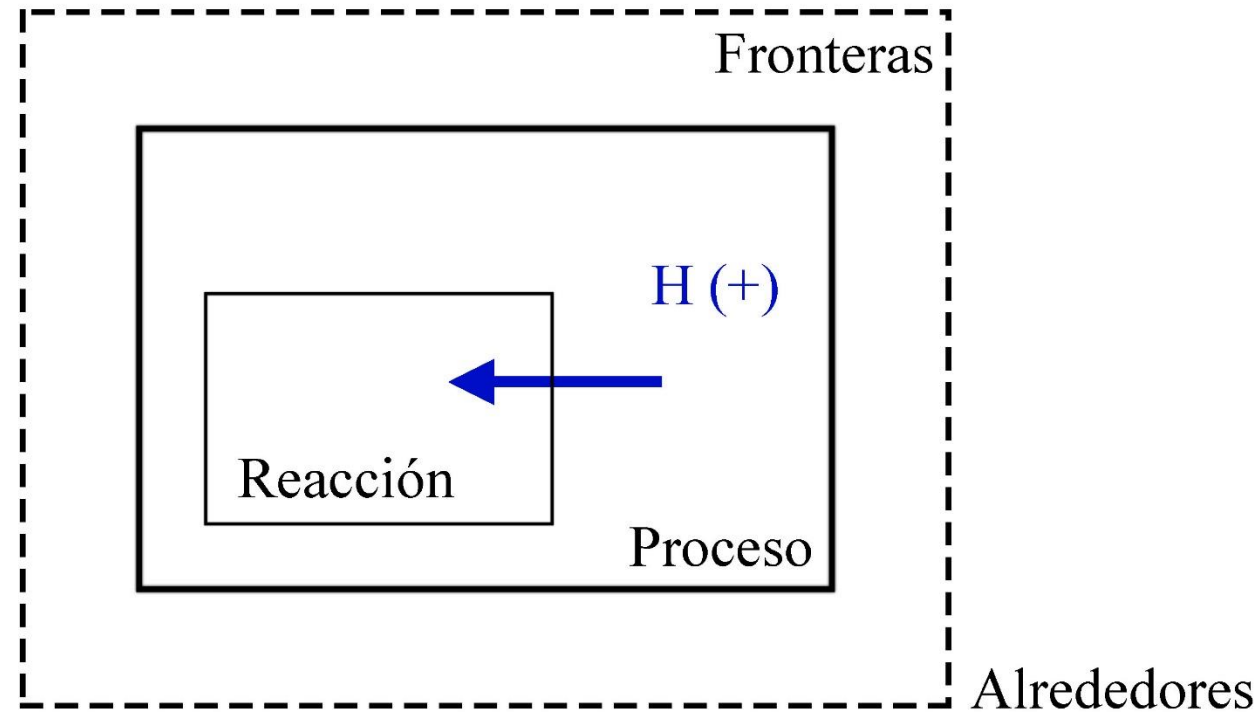
$$-\Delta H_{Tr} = -\lambda_{Tr}$$

Signo negativo para invertir el flujo de calor

Ecuación de balance macroscópico de energía térmica



Ecuación de balance macroscópico de energía térmica



Reacción **endotérmica**:

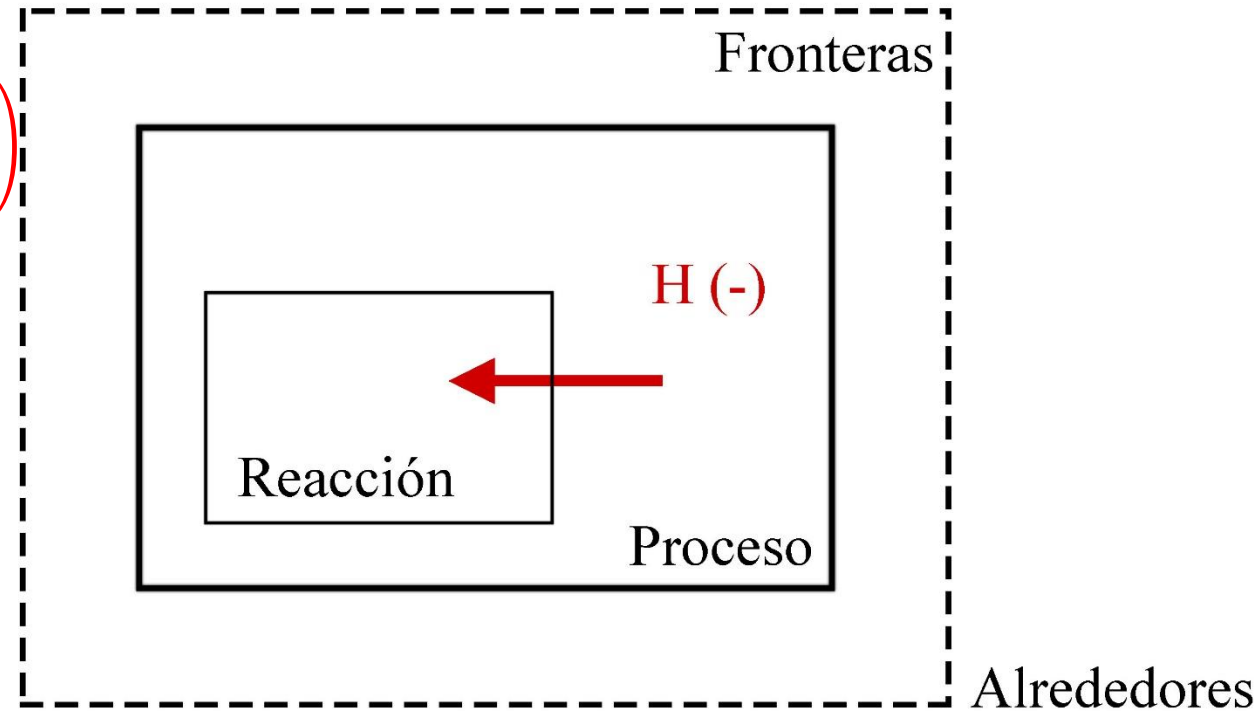
$$\Delta H_{RXN}^0 = \sum p_i \Delta H_{F,i}^0 - \sum q_j \Delta H_{F,j}^0$$

Ecuación de balance macroscópico de energía térmica

Pérdida de calor en el proceso:

$$\Delta H_{RXN}^0 = - \left(\sum p_i \Delta H_{F,i}^0 - \sum q_j \Delta H_{F,j}^0 \right)$$

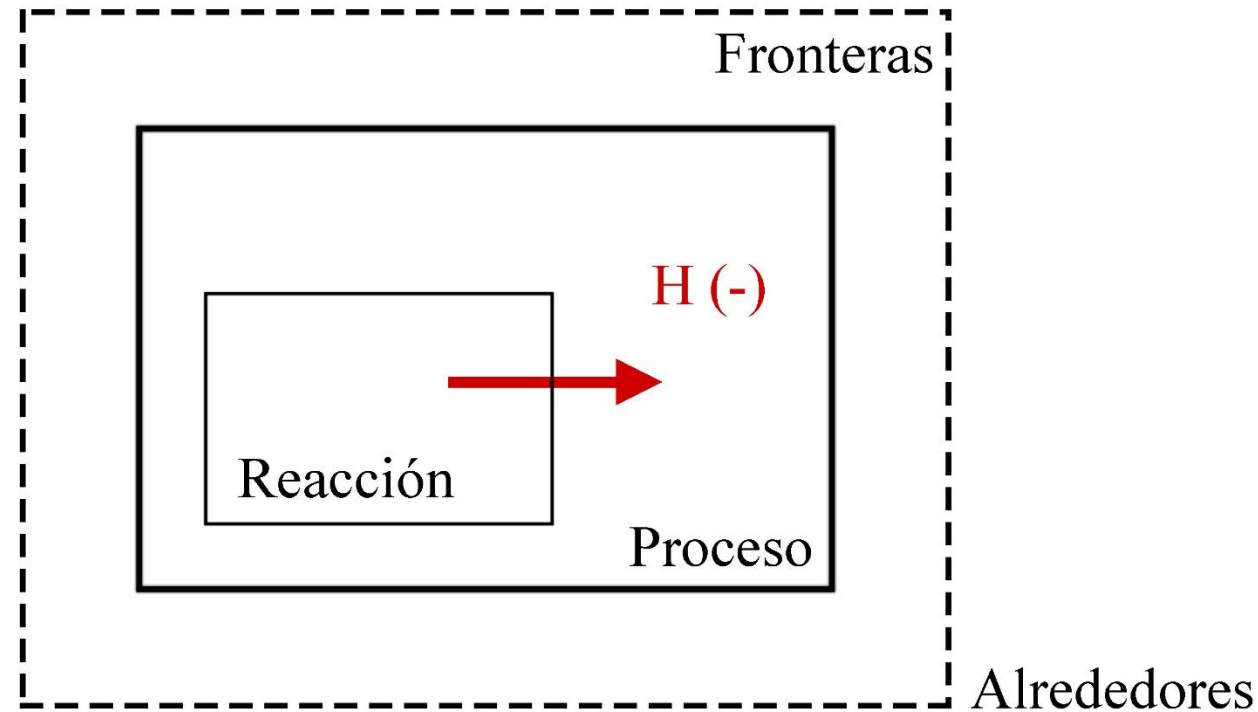
Signo negativo para invertir el flujo de calor



Reacción **endotérmica**:

$$\Delta H_{RXN}^0 = \sum p_i \Delta H_{F,i}^0 - \sum q_j \Delta H_{F,j}^0$$

Ecuación de balance macroscópico de energía térmica



Reacción **exotérmica**:

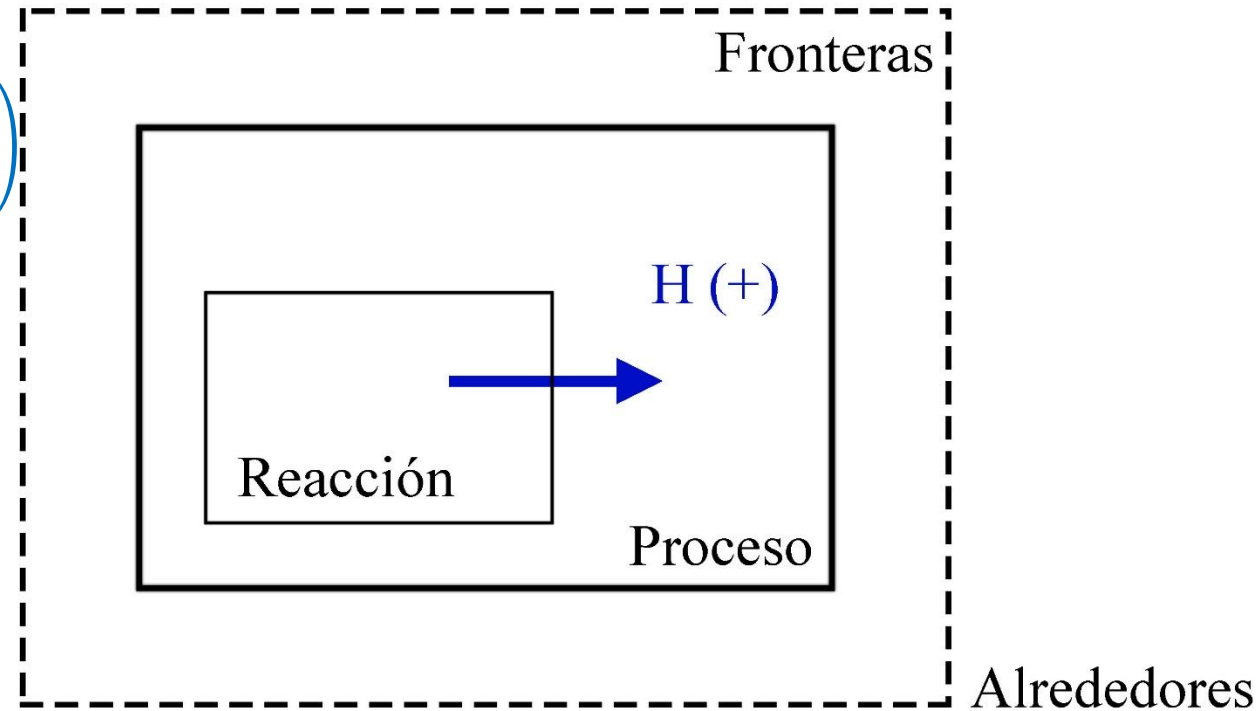
$$\Delta H_{RXN}^0 = \sum p_i \Delta H_{F,i}^0 - \sum q_j \Delta H_{F,j}^0$$

Ecuación de balance macroscópico de energía térmica

Ganancia de calor en el proceso:

$$\Delta H_{RXN}^0 = - \left(\sum p_i \Delta H_{F,i}^0 - \sum q_j \Delta H_{F,j}^0 \right)$$

Signo negativo para invertir el flujo de calor



Reacción **exotérmica**:

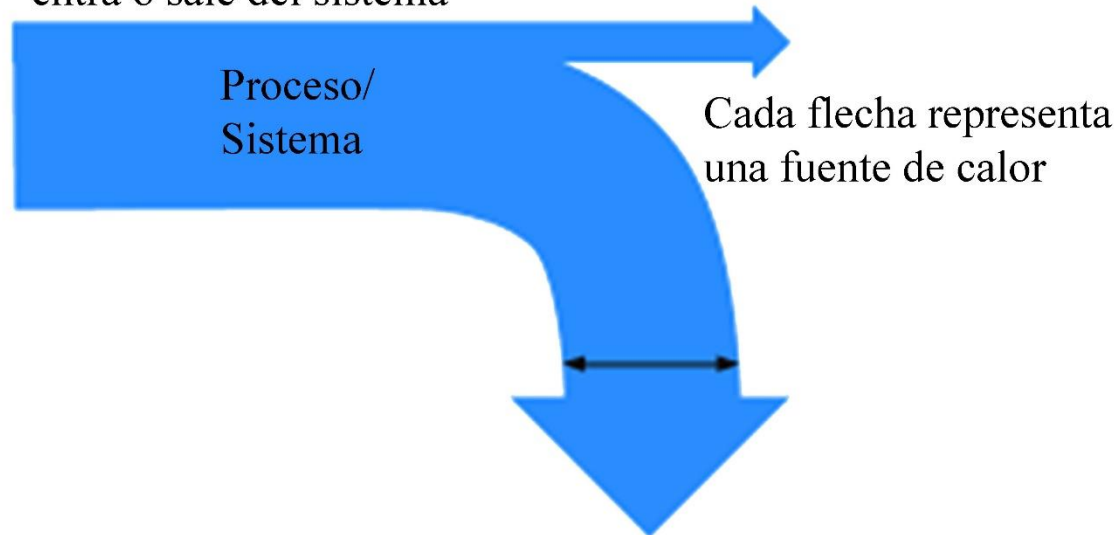
$$\Delta H_{RXN}^0 = \sum p_i \Delta H_{F,i}^0 - \sum q_j \Delta H_{F,j}^0$$

Diagrama de Sankey

¿Cómo analizo los resultados de un balance macroscópico de energía térmica?

Diagrama de Sankey

Las flechas indican si el calor entra o sale del sistema



El ancho de la flecha es proporcional al aporte calórico de la entrada o salida

Diagrama de Sankey

La representación permite interconectar varios sistemas

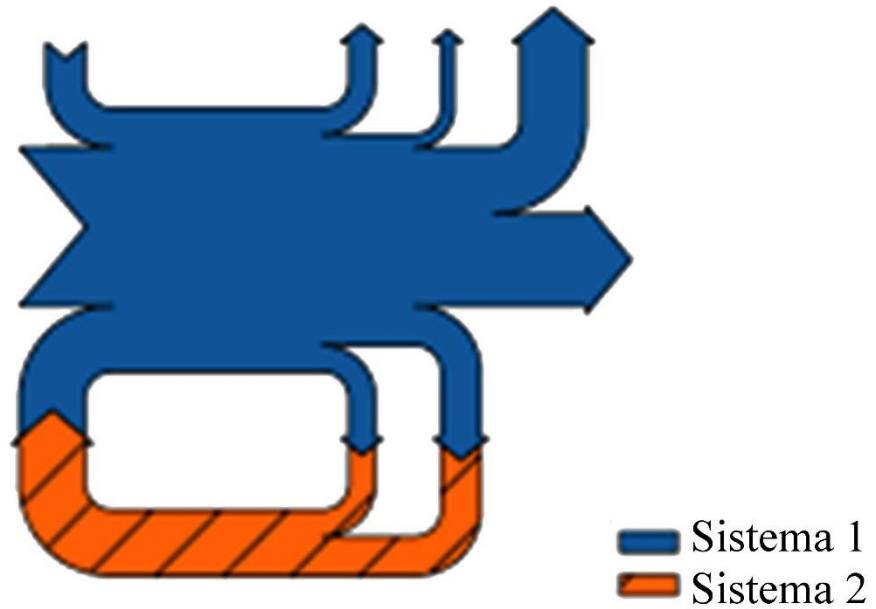
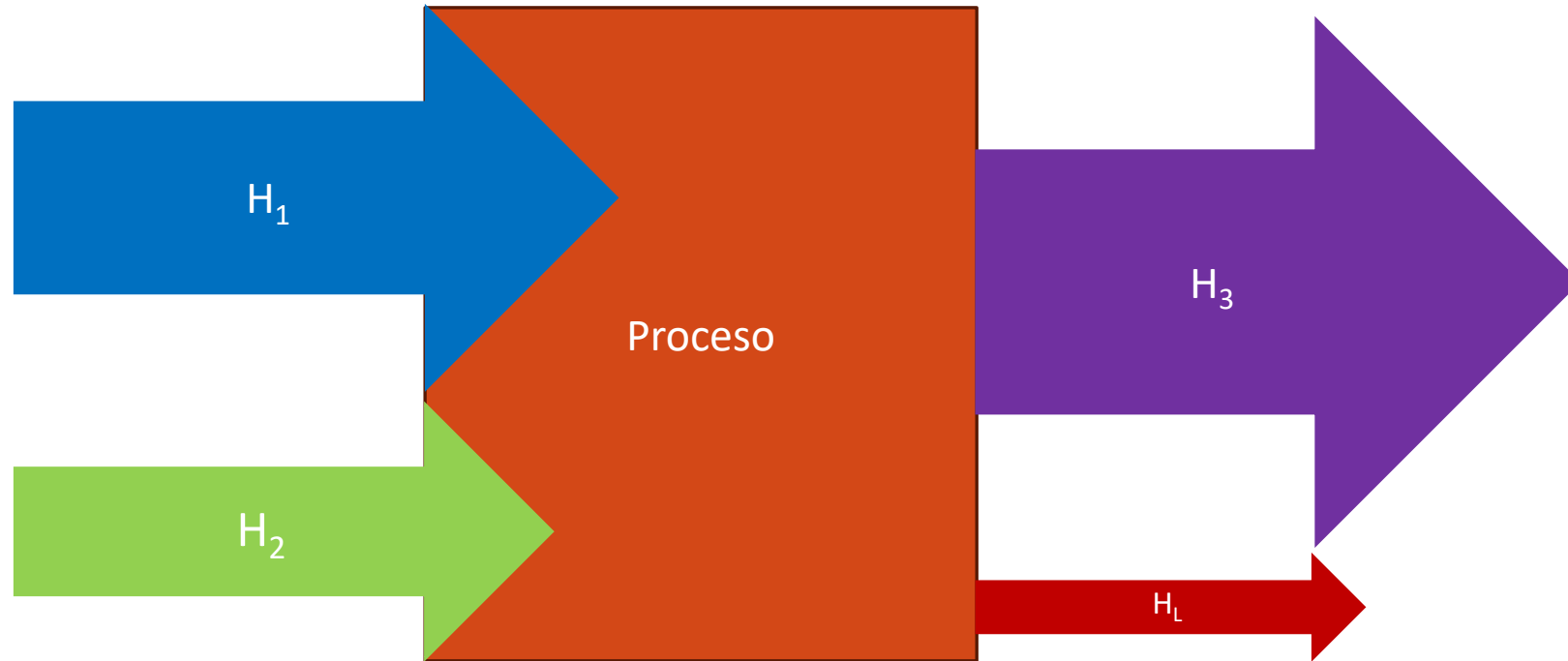


Diagrama de Sankey

El diagrama de Sankey se asocia a una tabla que nos permite calcular el tamaño (ancho) de cada flecha.

Fuente de calor	Calor (cal, KJ, etc)	Calor (%)
Entradas de calor		
H ₁ (sensible, latente o de reacción)	X	$(X/(X + Y)) * 100 \%$
H ₂ (sensible, latente o de reacción)	Y	$(Y/(X + Y)) * 100 \%$
Total de entradas (H ₁ + H ₂)	X + Y	100 %
Salidas de calor		
H ₃ (sensible, latente o de reacción)	W	$(W/(W + Z)) * 100 \%$
H _L (pérdidas de calor)	Z	$(Z/(W + Z)) * 100 \%$
Total de salidas (H ₃ + H _L)	W + Z	100 %
Total	$X + Y + W + Z \approx 0$	0

Diagrama de Sankey



Pasos para realizar un balance macroscópico de energía térmica

¿Cómo realizo un balance macroscópico de energía térmica?

¿Qué consideraciones debo tener?

Metodología de balances macroscópicos de energía térmica

- 1.- Resolver el **balance macroscópico de materia**, o en su defecto verificar que se cumpla el mismo.
- 2.- Identificar el **estado inicial** y **final** de los componentes del sistema. Para ello podemos apoyarnos del esquema que empleamos en el balance macroscópico de materia.
- 3.- Establecer una **ruta de calculo basada en la Ley de Hess** que nos permita cambiar del estado inicial al estado final, sabiendo que la **suma de las entalpias es cero**.
- 4.- **Calcular las entalpías** que participan en la ruta planteada.

Metodología de balances macroscópicos de energía térmica

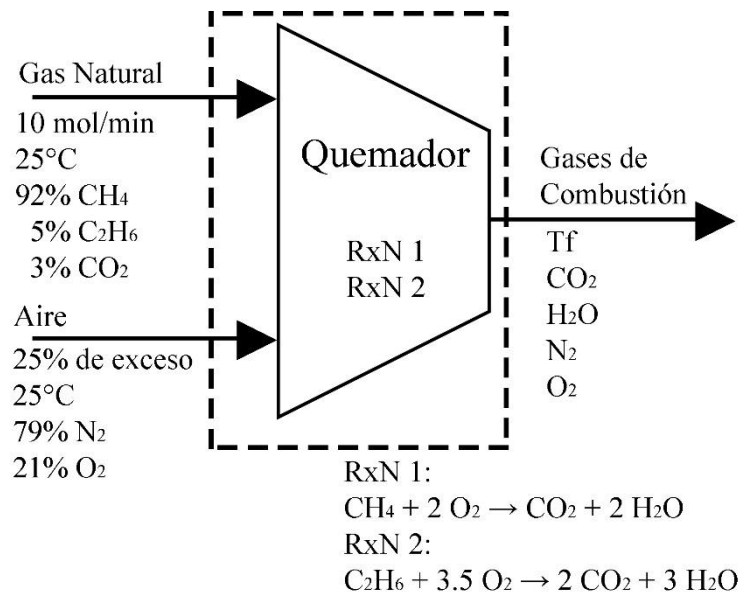
- 5.- **Sumar las entalpías calculadas** para obtener la ecuación o ecuaciones de balance macroscópico de energía térmica.
- 6.- **Resolver el sistema de ecuaciones obtenido** del planteamiento previo, en este punto es posible que se deban resolver simultáneamente los balances macroscópicos de materia y energía, siendo el balance macroscópico de energía térmica una ecuación adicional al sistema obtenido.
- 7.- **Analizar el proceso** o realizar cambios al mismo con base en el balance de materia, también nos puede servir para obtener esquemas o gráficas de control del proceso, como el diagrama de Sankey.

Pasos para realizar un balance macroscópico de energía térmica

Ejemplo de un balance macroscópico de energía térmica

Metodología de balances macroscópicos de energía térmica

1.- Resolver el **balance macroscópico de materia**, o en su defecto verificar que se cumpla el mismo.



$$G_{CH_4, RxN 1} = -9.20 \frac{\text{mol } CH_4}{\text{min}}$$

$$G_{C_2H_6, RxN 2} = -0.50 \frac{\text{mol } C_2H_6}{\text{min}}$$

$$G_{O_2, RxN 1} = -9.20 \frac{\text{mol } CH_4}{\text{min}} \left(\frac{2 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } CH_4} \right) = -18.40 \frac{\text{mol } O_2}{\text{min}}$$

$$G_{O_2, RxN 2} = -0.50 \frac{\text{mol } C_2H_6}{\text{min}} \left(\frac{3.5 \text{ mol } O_2}{1 \text{ mol } C_2H_6} \right) = -1.75 \frac{\text{mol } O_2}{\text{min}}$$

$$G_{CO_2, RxN 1} = 9.20 \frac{\text{mol } CH_4}{\text{min}} \left(\frac{1 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } CH_4} \right) = 9.20 \frac{\text{mol } CO_2}{\text{min}}$$

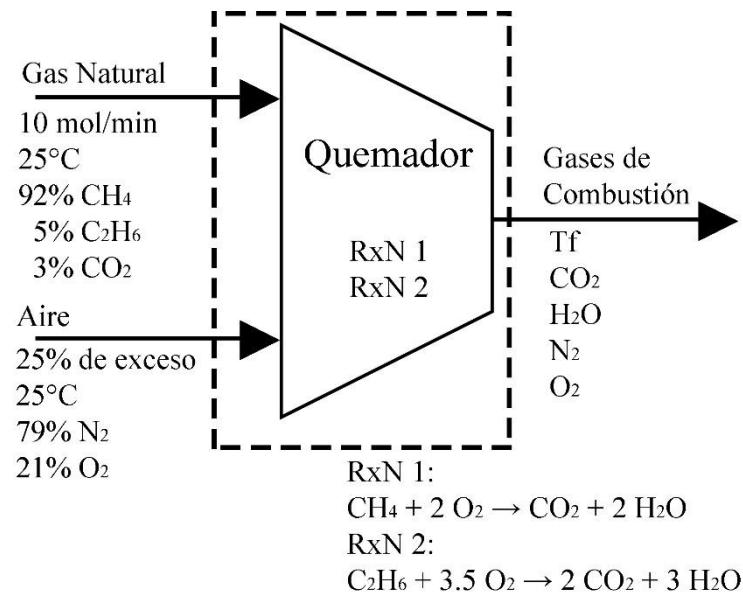
$$G_{CO_2, RxN 2} = 0.50 \frac{\text{mol } C_2H_6}{\text{min}} \left(\frac{2 \text{ mol } CO_2}{1 \text{ mol } C_2H_6} \right) = 1.00 \frac{\text{mol } CO_2}{\text{min}}$$

$$G_{H_2O, RxN 1} = 9.20 \frac{\text{mol } CH_4}{\text{min}} \left(\frac{2 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } CH_4} \right) = 18.40 \frac{\text{mol } H_2O}{\text{min}}$$

$$G_{H_2O, RxN 2} = 0.50 \frac{\text{mol } C_2H_6}{\text{min}} \left(\frac{3 \text{ mol } H_2O}{1 \text{ mol } C_2H_6} \right) = 1.50 \frac{\text{mol } H_2O}{\text{min}}$$

Metodología de balances macroscópicos de energía térmica

1.- Resolver el **balance macroscópico de materia**, o en su defecto verificar que se cumpla el mismo.



Ahora como sabemos que se introducirá un 25% de exceso de oxígeno, calculamos la cantidad de aire que entrará al sistema:

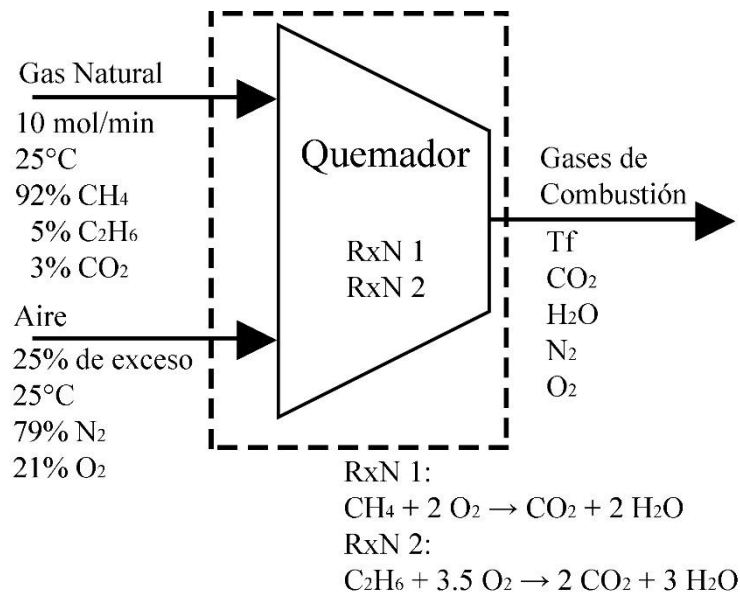
$$G_{O_2, RxN 1} + G_{O_2, RxN 2} = -18.40 \frac{\text{mol O}_2}{\text{min}} - 1.75 \frac{\text{mol O}_2}{\text{min}} = -20.15 \frac{\text{mol O}_2}{\text{min}}$$

$$\dot{n}_{\text{Aire}} = 20.15 \frac{\text{mol O}_2}{\text{min}} \left(\frac{100 \text{ mol Aire req}}{21 \text{ mol O}_2} \right) \left(\frac{125 \text{ mol Aire}}{100 \text{ mol Aire req}} \right)$$

$$= 119.94 \frac{\text{mol Aire}}{\text{min}}$$

Metodología de balances macroscópicos de energía térmica

1.- Resolver el **balance macroscópico de materia**, o en su defecto verificar que se cumpla el mismo.



$$\dot{n}_{GC} = 130.19 \frac{\text{mol GC}}{\text{min}}$$

$$\%_{\text{CO}_2,GC} = 8.07 \%$$

$$\%_{\text{H}_2\text{O},GC} = 15.29 \%$$

$$\%_{\text{O}_2,GC} = 3.87 \%$$

$$\%_{\text{N}_2,GC} = 72.78 \%$$

$$X_{\text{CO}_2,GC} \dot{n}_{GC} = 10.50 \frac{\text{mol CO}_2}{\text{min}}$$

$$X_{\text{H}_2\text{O},GC} \dot{n}_{GC} = 19.90 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{min}}$$

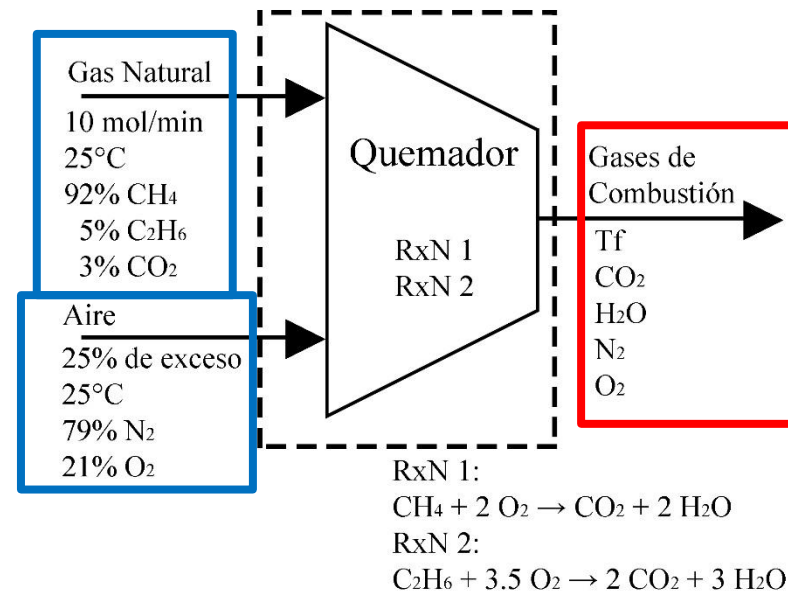
$$X_{\text{N}_2,GC} \dot{n}_{GC} = 94.75 \frac{\text{mol N}_2}{\text{min}}$$

$$X_{\text{O}_2,GC} \dot{n}_{GC} = 5.04 \frac{\text{mol O}_2}{\text{min}}$$

Metodología de balances macroscópicos de energía térmica

2.- Identificar el **estado inicial** y **final** de los componentes del sistema. Para ello podemos apoyarnos del esquema que empleamos en el balance macroscópico de materia.

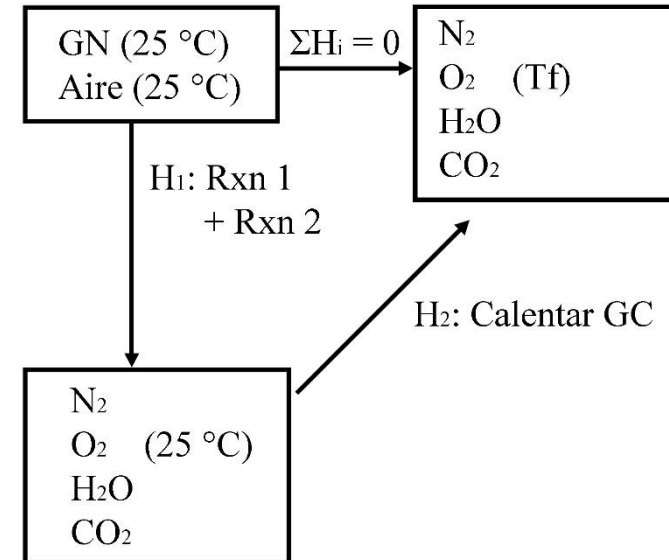
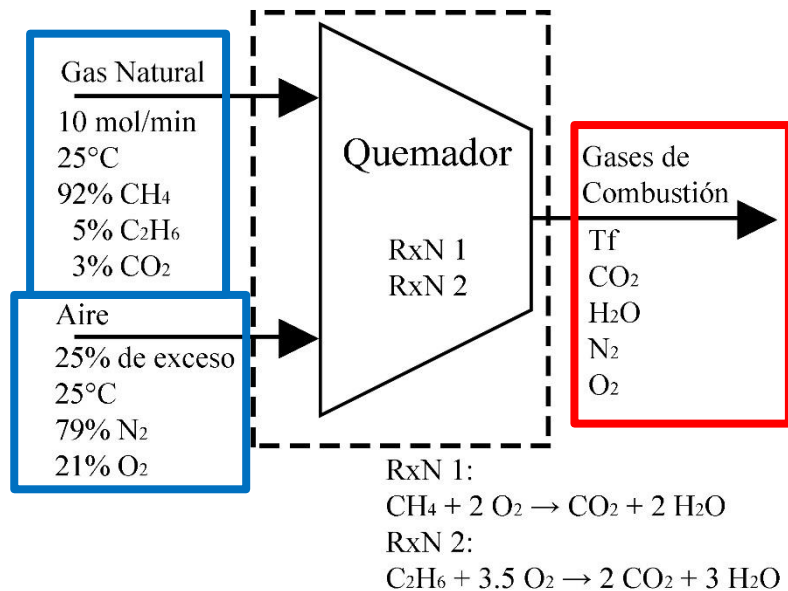
El **estado inicial** termodinámico es la forma en la que entran los componentes al proceso, es decir, las **corrientes de entrada**.



El **estado final** termodinámico es la forma en la que salen los componentes al proceso, es decir, las **corrientes de salida**.

Metodología de balances macroscópicos de energía térmica

3.- Establecer una **ruta de calculo basada en la Ley de Hess** que nos permita cambiar del estado inicial al estado final, sabiendo que la **suma de las entalpias es cero**.



Metodología de balances macroscópicos de energía térmica

4.- Calcular las entalpías que participan en la ruta planteada.

H1: Calor de las reacciones de combustión

Para calcular el calor de reacción hay que emplear la siguiente expresión:

$$\Delta H_{RXN}^0 = \sum p_i \Delta H_{F,i}^0 - \sum q_j \Delta H_{F,j}^0$$

$$\Delta H_{RXN 1}^0 = 2 \text{ mol } H_2O \left(-57.80 \frac{\text{kcal}}{\text{mol } H_2O} \right) + 1 \text{ mol } CO_2 \left(-94.05 \frac{\text{kcal}}{\text{mol } CO_2} \right) - 1 \text{ mol } CH_4 \left(-17.89 \frac{\text{kcal}}{\text{mol } CH_4} \right) - 2 \text{ mol } O_2 \left(0.00 \frac{\text{kcal}}{\text{mol } O_2} \right)$$

$$\Delta H_{RXN 1}^0 = -191.76 \frac{\text{kcal}}{\text{mol } CH_4}$$

$$\Delta H_{RXN 2}^0 = 3 \text{ mol } H_2O \left(-57.80 \frac{\text{kcal}}{\text{mol } H_2O} \right) + 2 \text{ mol } CO_2 \left(-94.05 \frac{\text{kcal}}{\text{mol } CO_2} \right) - 1 \text{ mol } C_2H_6 \left(-20.23 \frac{\text{kcal}}{\text{mol } C_2H_6} \right) - 3.5 \text{ mol } O_2 \left(0.00 \frac{\text{kcal}}{\text{mol } O_2} \right)$$

$$\Delta H_{RXN 2}^0 = -341.27 \frac{\text{kcal}}{\text{mol } C_2H_6}$$

$$H_1 = - \left(9.20 \frac{\text{mol } CH_4}{\text{min}} \left(-191760 \frac{\text{cal}}{\text{mol } CH_4} \right) + 0.50 \frac{\text{mol } C_2H_6}{\text{min}} \left(-341270 \frac{\text{cal}}{\text{mol } C_2H_6} \right) \right)$$

$$H_1 = 1934827 \frac{\text{cal}}{\text{min}}$$

Metodología de balances macroscópicos de energía térmica

4.- Calcular las entalpías que participan en la ruta planteada.

H2: Calor sensible de los gases producto de la combustión

Como se trata del calor sensible de una mezcla, se puede utilizar la siguiente expresión para calcular su calor sensible:

$$\Delta H = \dot{n}_M \int_{T_i}^{T_f} C_{p_M} dT$$

Donde:

$$C_{p_M} = \sum X_{i,M} C_{p_i}$$

O bien se puede emplear la siguiente expresión:

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_{p_T} dT$$

Donde:

$$C_{p_T} = \sum \dot{n}_{i,M} C_{p_i}$$

Alternativamente se puede calcular el calor sensible de cada uno de los componentes de la mezcla y realizar la suma al final para obtener el calor sensible:

$$\Delta H = \sum \dot{n}_i \int_{T_i}^{T_f} C_{p_i} dT$$

Metodología de balances macroscópicos de energía térmica

4.- Calcular las entalpías que participan en la ruta planteada.

$$H_2 = - \int_{298.15 \text{ K}}^{T_f} C_{p_T} dT \qquad C_{p_T} = \sum \dot{n}_{i,M} C_{p_i}$$

C_{p_T}

$$= 10.50 \frac{\text{mol CO}_2}{\text{min}} \left(10.55 + 0.00216T - 204000T^{-2} \frac{\text{cal}}{\text{mol CO}_2 \text{ K}} \right) + 19.90 \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{min}} \left(7.17 + 0.00256T + 8000T^{-2} \frac{\text{cal}}{\text{mol H}_2\text{O K}} \right)$$

$$+ 5.04 \frac{\text{mol O}_2}{\text{min}} \left(7.16 + 0.001T - 40000T^{-2} \frac{\text{cal}}{\text{mol O}_2 \text{ K}} \right) + 94.75 \frac{\text{mol N}_2}{\text{min}} \left(6.66 + 0.00102T \frac{\text{cal}}{\text{mol N}_2 \text{ K}} \right)$$

$$C_{p_T} = 920.5813 + 0.1753 T - 2184300 T^{-2} \frac{\text{cal}}{\text{min K}}$$

Metodología de balances macroscópicos de energía térmica

4.- Calcular las entalpías que participan en la ruta planteada.

$$H_2 = - \int_{298.15 \text{ K}}^{Tf} \left(920.5813 + 0.1753T - 2184300T^{-2} \frac{\text{cal}}{\text{min K}} \right) dT$$

$$H_2 = -0.0877Tf^2 - 920.5813Tf + 370467.10 - 2184300Tf^{-1} \frac{\text{cal}}{\text{min}}$$

Metodología de balances macroscópicos de energía térmica

5.- **Sumar las entalpías calculadas** para obtener la ecuación o ecuaciones de balance macroscópico de energía térmica.

$$H_1 + H_2 = 0$$

$$1934827 \frac{\text{cal}}{\text{min}} - 0.0877Tf^2 - 920.5813Tf + 370467.10 - 2184300Tf^{-1} \frac{\text{cal}}{\text{min}} = 0$$

$$-0.0877Tf^2 - 920.5813Tf + 2305294.10 - 2184300Tf^{-1} \frac{\text{cal}}{\text{min}} = 0$$

Metodología de balances macroscópicos de energía térmica

6.- Resolver el sistema de ecuaciones obtenido del planteamiento previo, en este punto es posible que se deban resolver simultáneamente los balances macroscópicos de materia y energía, siendo el balance macroscópico de energía térmica una ecuación adicional al sistema obtenido.

$$-0.0877Tf^2 - 920.5813Tf + 2305294.10 - 2184300Tf^{-1} \frac{\text{cal}}{\text{min}} = 0$$

$$-0.0877Tf^3 - 920.5813Tf^2 + 2305294.10Tf - 2184300 \frac{\text{cal}}{\text{min}} = 0$$

$$Tf = 2087.94 \text{ K}$$

$$Tf = 1814.79 \text{ }^\circ\text{C}$$

Metodología de balances macroscópicos de energía térmica

6.- Resolver el sistema de ecuaciones obtenido del planteamiento previo, en este punto es posible que se deban resolver simultáneamente los balances macroscópicos de materia y energía, siendo el balance macroscópico de energía térmica una ecuación adicional al sistema obtenido.

$$H_2 = -0.0877(2087.94)^2 - 920.5813(2087.94) + 370467.10 - 2184300(2087.94)^{-1} \frac{\text{cal}}{\text{min}}$$

$$H_2 = -1934833.53 \frac{\text{cal}}{\text{min}}$$

$$H_1 + H_2 = 0$$

$$1934827 \frac{\text{cal}}{\text{min}} - 1934833.53 \frac{\text{cal}}{\text{min}} = 0$$

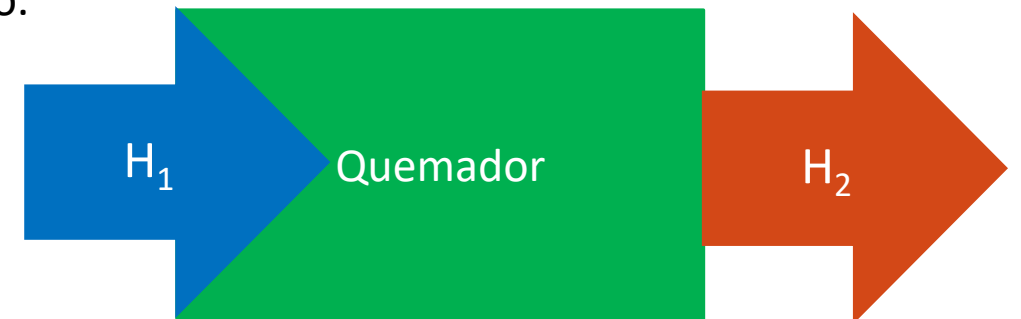
$$-6.53 \frac{\text{cal}}{\text{min}} \cong 0$$

Metodología de balances macroscópicos de energía térmica

7.- **Analizar el proceso** o realizar cambios al mismo con base en el balance de materia, también nos puede servir para obtener esquemas o gráficas de control del proceso, como el diagrama de Sankey.

A partir de los resultados del balance:

- Voy a conocer los flujos de calor en mi sistema.
- Conocer el efecto de modificar una variable en el comportamiento del proceso.
- Agilizar el proceso de evaluar cambios en mis variables de proceso.
- Puede ser la base para realizar optimizaciones de proceso.



Ejemplo de un balance macroscópico de energía térmica

Ejemplo balance macroscópico de energía térmica:

Flama

Polvo de cobre

Reverbero

Se encuentra en pdf dentro de la pagina AMyD de la Facultad de Química de la UNAM:

<https://amyd.quimica.unam.mx/course/view.php?id=354>