

Cuestiones generales sobre balances

$$\left[\begin{array}{l} \text{Acumulación} \\ \text{de la propiedad X} \\ \text{dentro de las fronteras} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Generación} \\ \text{de la propiedad X} \\ \text{dentro de las fronteras} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Consumo} \\ \text{de la propiedad X} \\ \text{dentro de las fronteras} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Entrada} \\ \text{de la propiedad X} \\ \text{a través de las fronteras} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Salida} \\ \text{de la propiedad X} \\ \text{a través de las fronteras} \end{array} \right]$$

Balance general de masa

$$\left[\begin{array}{l} \text{Acumulación} \\ \text{de la masa} \\ \text{dentro de las fronteras} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Generación} \\ \text{de masa} \\ \text{dentro de las fronteras} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Consumo} \\ \text{de masa} \\ \text{dentro de las fronteras} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Entrada de masa} \\ \text{a través de las fronteras} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Salida de masa} \\ \text{a través de las fronteras} \end{array} \right]$$

$$\frac{dM}{dt} = \dot{M}_{ent1} + \dot{M}_{ent2} + \dot{M}_{ent3} - \dot{M}_{sal1} - \dot{M}_{sal2} = \sum_{i=1}^N \dot{M}_i$$

Balance general de masa

Table 2.2-1 The Mass Conservation Equation

	Mass Basis	Molar Basis
<i>Rate-of-change form of the mass balance</i>		
General equation	$\frac{dM}{dt} = \sum_{k=1}^K \dot{M}_k$	$\frac{dN}{dt} = \sum_{k=1}^K \dot{N}_k$
Special case:		
Closed system	$\frac{dM}{dt} = 0$ $M = \text{constant}$	$\frac{dN}{dt} = 0$ $N = \text{constant}$
<i>Difference form of the mass balance*</i>		
General equation	$M_2 - M_1 = \sum_{k=1}^K \Delta M_k$	$N_2 - N_1 = \sum_{k=1}^K \Delta N_k$
Special cases:		
Closed system	$M_2 = M_1$	$N_2 = N_1$
Steady flow	$M_2 - M_1 = \sum_{k=1}^K \dot{M}_k \Delta t$	$N_2 - N_1 = \sum_{k=1}^K \dot{N}_k \Delta t$

Balance general de energía

$$\begin{bmatrix} \text{Acumulación} \\ \text{de energía} \\ \text{dentro de las fronteras} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Generación} \\ \text{de energía} \\ \text{dentro de las fronteras} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Consumo} \\ \text{de energía} \\ \text{dentro de las fronteras} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Entrada de energía} \\ \text{a través de las fronteras} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{Salida de energía} \\ \text{a través de las fronteras} \end{bmatrix}$$

$$\frac{d}{dt} \left[U + M \left(\frac{v^2}{2} + gh \right) \right] = \sum_{i=1}^N \dot{M}_i \left(\widehat{U} + \frac{v^2}{2} + gh \right)_i + \dot{Q} + \dot{W}_{eje} - P \frac{dV}{dt} + \sum_{i=1}^N \dot{M}_i (P\widehat{V})_i$$

Balance general de energía

$$\frac{d}{dt} \left[U + M \left(\frac{v^2}{2} + gh \right) \right] = \sum_{i=1}^N \dot{M}_i \left(\widehat{U} + \frac{v^2}{2} + gh \right)_i + \dot{Q} + \dot{W}_{eje} - P \frac{dV}{dt} + \sum_{i=1}^N \dot{M}_i \left(P \widehat{V} \right)_i$$

Si definimos una nueva función de estado, la entalpía, podemos recombinar:

$$H = U + PV$$

$$\frac{d}{dt} \left[U + M \left(\frac{v^2}{2} + gh \right) \right] = \sum_{i=1}^N \dot{M}_i \left(\widehat{H} + \frac{v^2}{2} + gh \right)_i + \dot{Q} + \dot{W}_{eje} - P \frac{dV}{dt}$$

Balance general de energía

En general, los cambios de energía cinética y potencial, en los casos analizados en la materia, son despreciables:

$$\frac{dU}{dt} = \sum_{i=1}^N \dot{M}_i \hat{H}_i + \dot{Q} + \dot{W}_{eje} - P \frac{dV}{dt}$$
$$\dot{M} = \frac{dM}{dt}$$

En base molar:

$$\frac{dU}{dt} = \sum_{i=1}^N \dot{N}_i \bar{H}_i + \dot{Q} + \dot{W}_{eje} - P \frac{dV}{dt}$$

Balance general de energía

Finalmente, para un sistema cerrado tenemos

$$U_2 - U_1 = \dot{Q} + \dot{W}_{eje} - P \frac{dV}{dt}$$

Y para un sistema abierto en estado estacionario pero sin cambios de energía potencial ni cinética:

$$\sum_{i=1}^N \dot{N}_i \bar{H}_i = \dot{Q} + \dot{W}_{eje} - P \frac{dV}{dt}$$

Balance general de energía

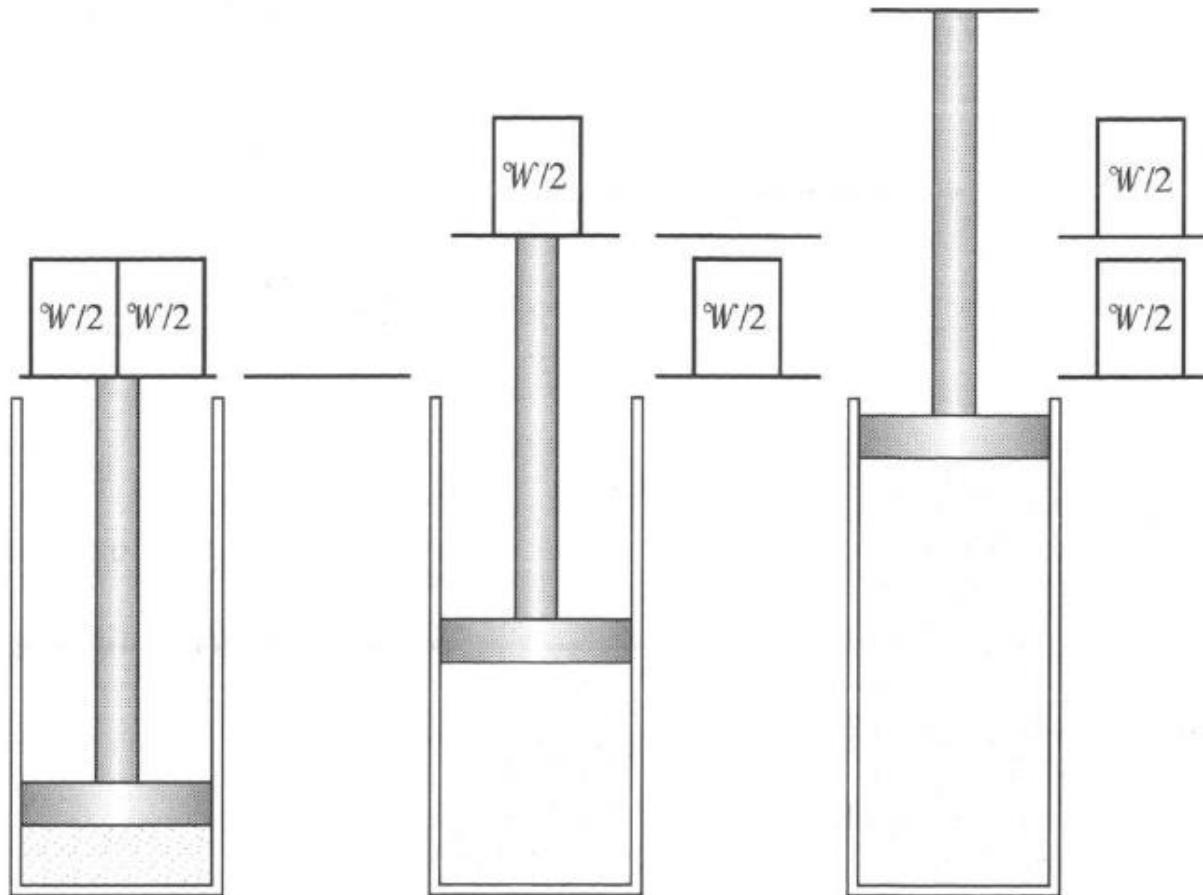
En definitiva, en el formato que usaremos los balances:

$$\frac{d(mU)_{vc}}{dt} + \Delta \left[\dot{m} \left(H + \frac{1}{2} v^2 + gh \right) \right] = \dot{Q} + \dot{W}_{eje} - P \frac{dV}{dt}$$

Y para un sistema en estado estacionario:

$$\Delta \left[\dot{m} \left(H + \frac{1}{2} v^2 + gh \right) \right] = \dot{Q} + \dot{W}_{eje} - P \frac{dV}{dt}$$

Expansión de un gas por remoción de pesas en un sistema Cilindro-Pistón



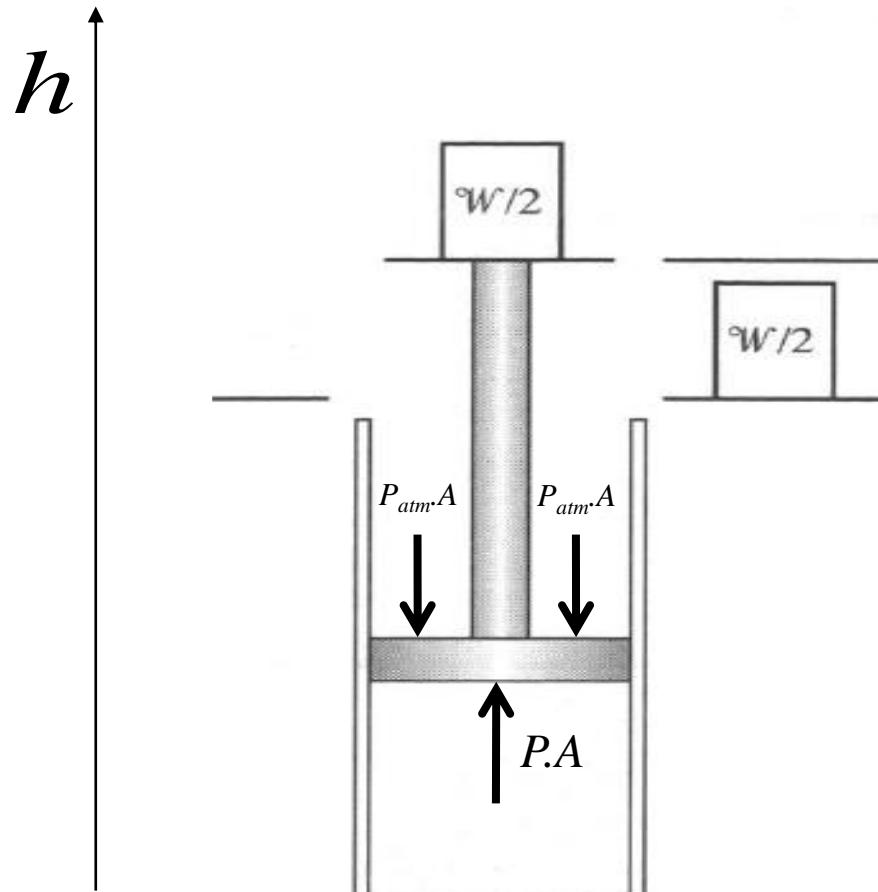
Balance de fuerzas

$$P \cdot A - P_{atm} \cdot A - (W + \omega) \cdot g + F_{fr} = (W + \omega) \frac{dv}{dt}$$

$\underbrace{}_{Fuerza P}$ $\underbrace{\phantom{P_{atm} \cdot A}}_{Fuerza P_{atm}}$ $\underbrace{}_{Peso}$ $\underbrace{\phantom{F_{fr}}}_{Fricción}$ $\underbrace{\phantom{(W + \omega) \frac{dv}{dt}}}_{Masa \cdot aceleración}$

Fuerza P interna

Donde W es la masa de la pesa que se coloca sobre el pistón y ω es la masa del pistón.



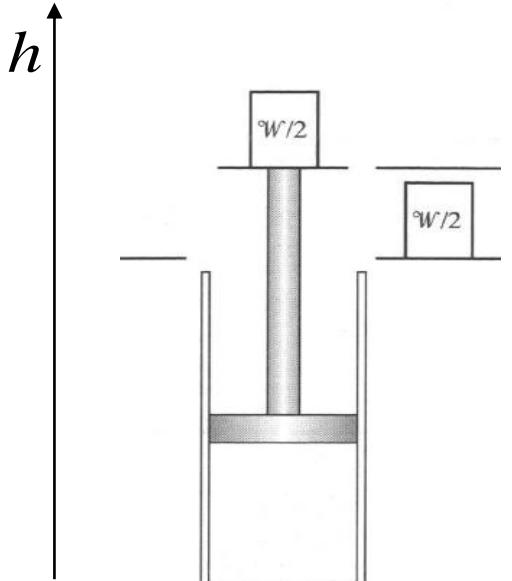
$$P = P_{atm} - \frac{(W + \omega)}{A} \cdot g - \frac{F_{fr}}{A} + \frac{(W + \omega)}{A} \frac{dv}{dt}$$

Cuando el pistón se detiene, se alcanza el equilibrio, cesa el movimiento y no hay fuerza de fricción:

$$P = P_{atm} - \frac{(W + \omega)}{A} \cdot g$$

Para calcular el trabajo mecánico tendremos que:

$$\int P dV = \int \left[P_{atm} - \frac{(W + \omega)}{A} \cdot g - \frac{F_{fr}}{A} + \frac{(W + \omega)}{A} \frac{dv}{dt} \right] dV$$



Trabajo de expansión total hecho por el gas sobre los alrededores:

$$\int P dV = \left[P_{atm} - \frac{(W + \omega)}{A} \cdot g \right] \Delta V - \frac{1}{A} \int F_{fr} dV + \frac{(W + \omega)}{A} \int \frac{d\nu}{dt} dV$$

$$\int \frac{d\nu}{dt} dV = \Delta \left(\frac{1}{2} v^2 \right)$$

Cambio de energía cinética

$$\frac{1}{A} \int F_{fr} dV = -k_{fr} \int v^2 dt$$

Pérdida por fricción

Trabajo de expansión total hecho por el gas sobre los alrededores:

$$\int P dV = \left[P_{atm} - \frac{(W + \omega)}{A} \cdot g \right] \Delta V - \frac{1}{A} \int F_{fr} dV + \frac{(W + \omega)}{A} \int \frac{d\nu}{dt} dV$$

$$\int \frac{d\nu}{dt} dV = \Delta \left(\frac{1}{2} v^2 \right)$$
$$\frac{1}{A} \int F_{fr} dV = -k_{fr} \int v^2 dt$$

Cambio de energía cinética

Pérdida por fricción

Si la velocidad del pistón es nula, tanto en el estado inicial como el estado final y además no hay fricción:

$$\int PdV = P_{atm}\Delta V + (W + \omega)g\Delta h$$

El trabajo que realiza el gas se invierte exclusivamente en incrementar la energía potencial de pesas y pistón, y en vencer la P_{atm}

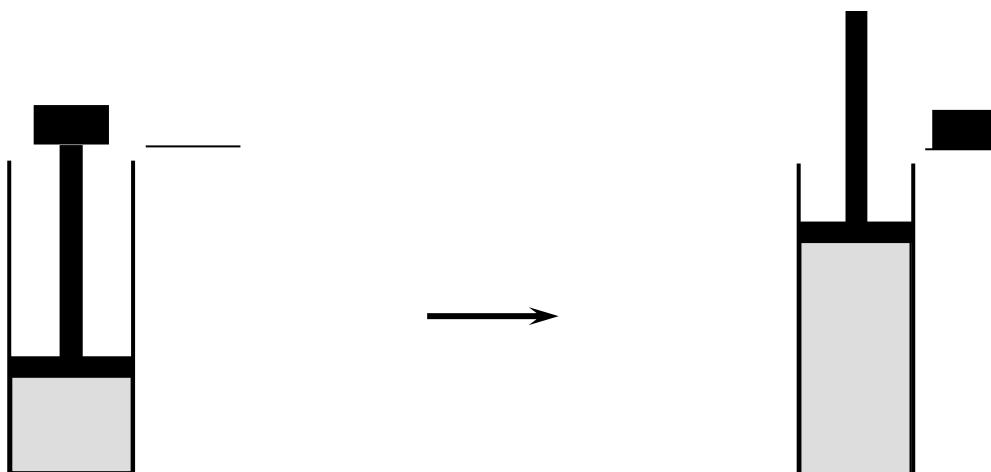
Procesos Reversibles e Irreversibles

Estudiamos proceso de expansión isotérmica a **297K**, de un mol de gas ideal contenido en un sistema cilindro-pistón

El pistón tiene:
un diámetro = **11 cm**
una masa = **5.3 kg.**

Las pesas tienen una masa total de **91.6 kg.**

En la condición final se han quitado todas las pesas ubicadas sobre el pistón



Procesos Reversibles e Irreversibles

Diámetro piston = 11 cm

masa piston = 5.3 kg.

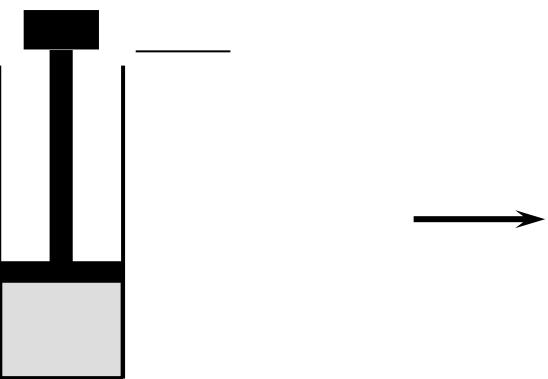
Masa total pesas = 91.6 kg.

T = 297K

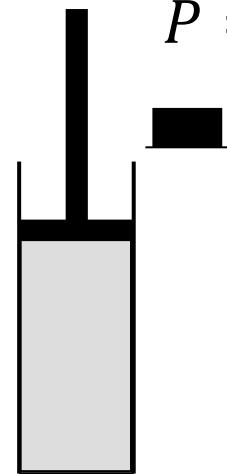
un mol de gas ideal

TRABAJO REALIZADO POR EL GAS SOBRE LOS ALREDEDORES cuando tanto el estado inicial como el final son estados de equilibrio (velocidad del pistón nula), y además no hay fricción.

$$\int PdV = P_{atm}\Delta V + (W + \omega)g\Delta h$$



$$P = P_{atm} + \frac{(W + \omega)}{A} g$$



Presión de
equilibrio

Cálculo de Volúmenes:

$$P_i = 1bar + \frac{(5.3 + 91.6)kg \times 9.8m/seg^2}{\pi \times (0.055)^2 m^2} \times \frac{bar}{10^5 Pa} = 2bar$$

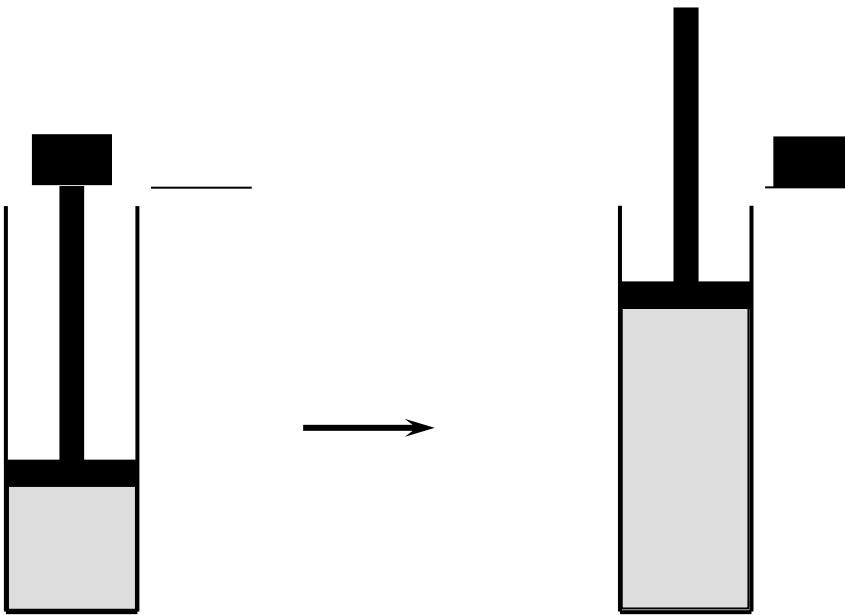
$$V_i = RT/P_i = 83.14 \times 297/2 = 12346cm^3$$

$$P_f = 1bar + \frac{5.3kg \times 9.8m/seg^2}{\pi \times (0.055)^2 m^2} \times \frac{bar}{10^5 Pa} = 1.05bar$$

$$V_f = RT/P_f = 83.14 \times 297/1.05 = 23517cm^3$$

Proceso en 1 etapa

T = constante = 297K



$$P = 2 \text{ bar}$$
$$V = 12346 \text{ cm}^3$$

$$P = 1.05 \text{ bar}$$
$$V = 23517 \text{ cm}^3$$

$$\Delta U = \int c_V dT = 0$$

$$W = - \int P dV = -1.05 \text{ bar} \times (23517 - 12346) \text{ cm}^3 \times \frac{10^5 \text{ N/m}^2}{\text{bar}} \times \frac{\text{m}^3}{10^6 \text{ cm}^3} = -1173 \text{ J}$$

$$Q = -W = 1173 \text{ J}$$

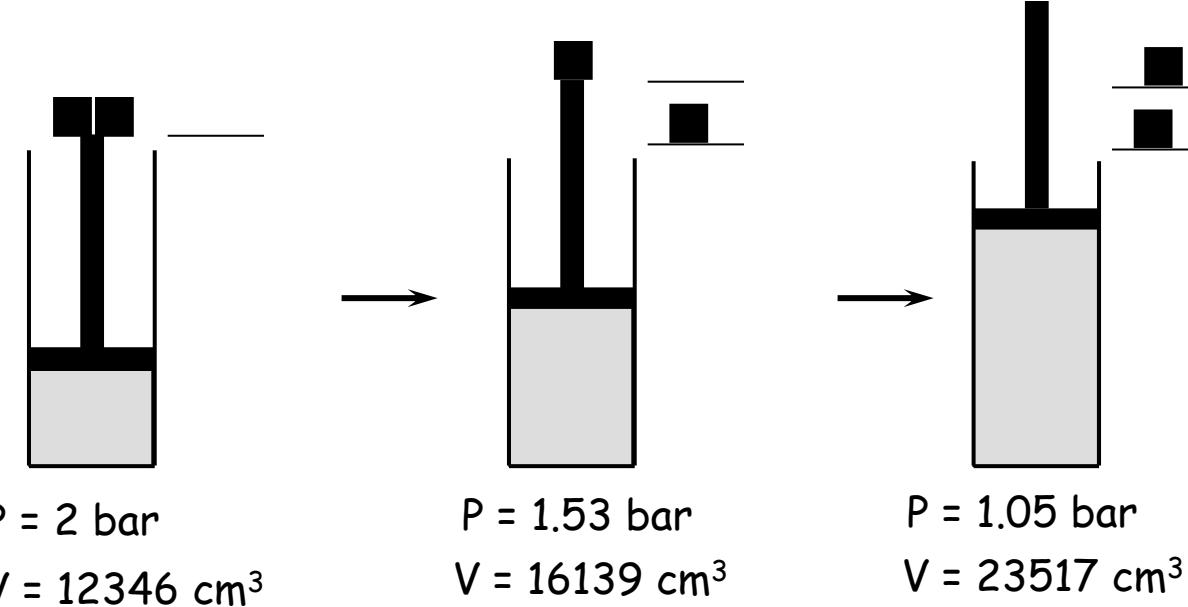
Se debe proporcionar calor para que T se mantenga constante e igual a 297K

Proceso en 2 etapas

Se quita la mitad de las pesas en cada etapa

Masa
pistón:
5.3 kg.

Masa total
pesas:
91.6 kg.



$$W_1 = -1.53 \text{ bar} \times (16139 - 12346) \text{ cm}^3 = -580.3 \text{ J}$$

$$Q_1 = -W = 580.3 \text{ J}$$

$$W_2 = -1.05 \text{ bar} \times (23517 - 16139) \text{ cm}^3 = -774.7 \text{ J}$$

$$Q_2 = -W = 774.7 \text{ J}$$

$$V_f = RT/P_f = 83.14 \times 297/1.05 = 23517 \text{ cm}^3$$

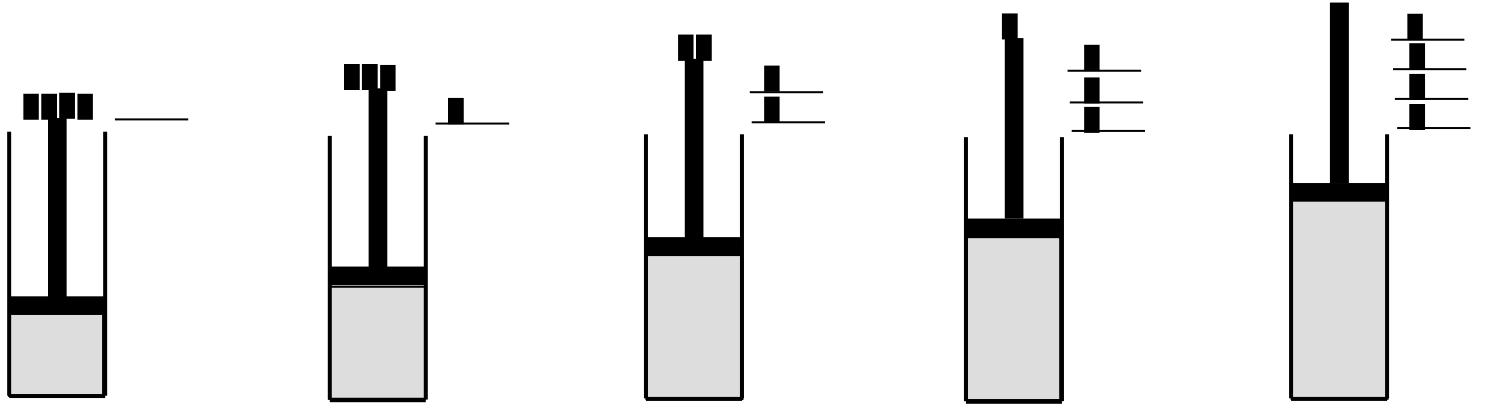
$$Q = -W = 1355 \text{ J}$$

Proceso en 4 etapas

La pesa inicial se divide en 4 partes y se va quitando 1/4 cada vez

Masa
pistón:
5.3 kg.

Masa total
pesas:
91.6 kg.



$$P = 2 \text{ bar}$$
$$V = 12346 \text{ cm}^3$$

$$P = 1.76 \text{ bar}$$
$$V = 14030 \text{ cm}^3$$

$$P = 1.53 \text{ bar}$$
$$V = 16139 \text{ cm}^3$$

$$P = 1.29 \text{ bar}$$
$$V = 19141 \text{ cm}^3$$

$$P = 1.05 \text{ bar}$$
$$V = 23517 \text{ cm}^3$$

$$W_1 = -1.76 \text{ bar} \times (14030 - 12346) \text{ cm}^3 = -296 \text{ J} \quad Q_1 = -W_1 = 296 \text{ J}$$

$$W_2 = -1.53 \text{ bar} \times (16139 - 14030) \text{ cm}^3 = -323 \text{ J} \quad Q_2 = -W_2 = 323 \text{ J}$$

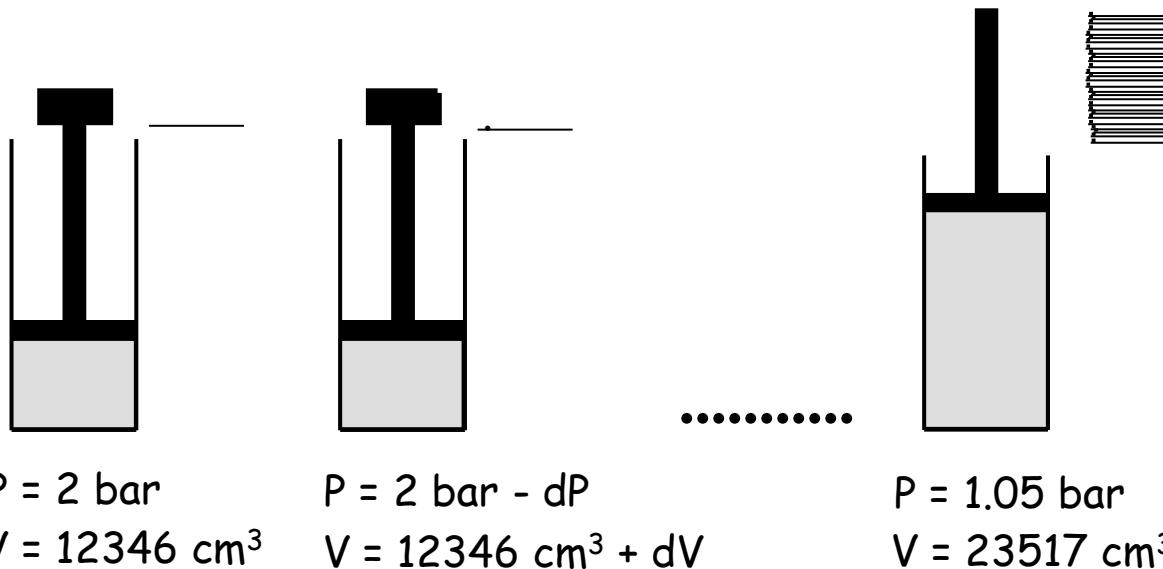
$$W_3 = -1.29 \text{ bar} \times (19141 - 16139) \text{ cm}^3 = -387 \text{ J} \quad Q_3 = -W_3 = 387 \text{ J}$$

$$W_4 = -1.05 \text{ bar} \times (23517 - 19141) \text{ cm}^3 = -459 \text{ J} \quad Q_4 = -W_4 = 459 \text{ J}$$

$$W = -296 - 323 - 387 - 459 = -1465 \text{ J} \quad Q = -W = 1465 \text{ J}$$

Proceso en infinitas etapas

Se divide la pesa en porciones infinitesimales que se van quitando de una a la vez. En cada etapa la presión externa es sólo infinitesimalmente inferior a la presión del gas contenido en el cilindro, y se produce un aumento infinitesimal dV del volumen.



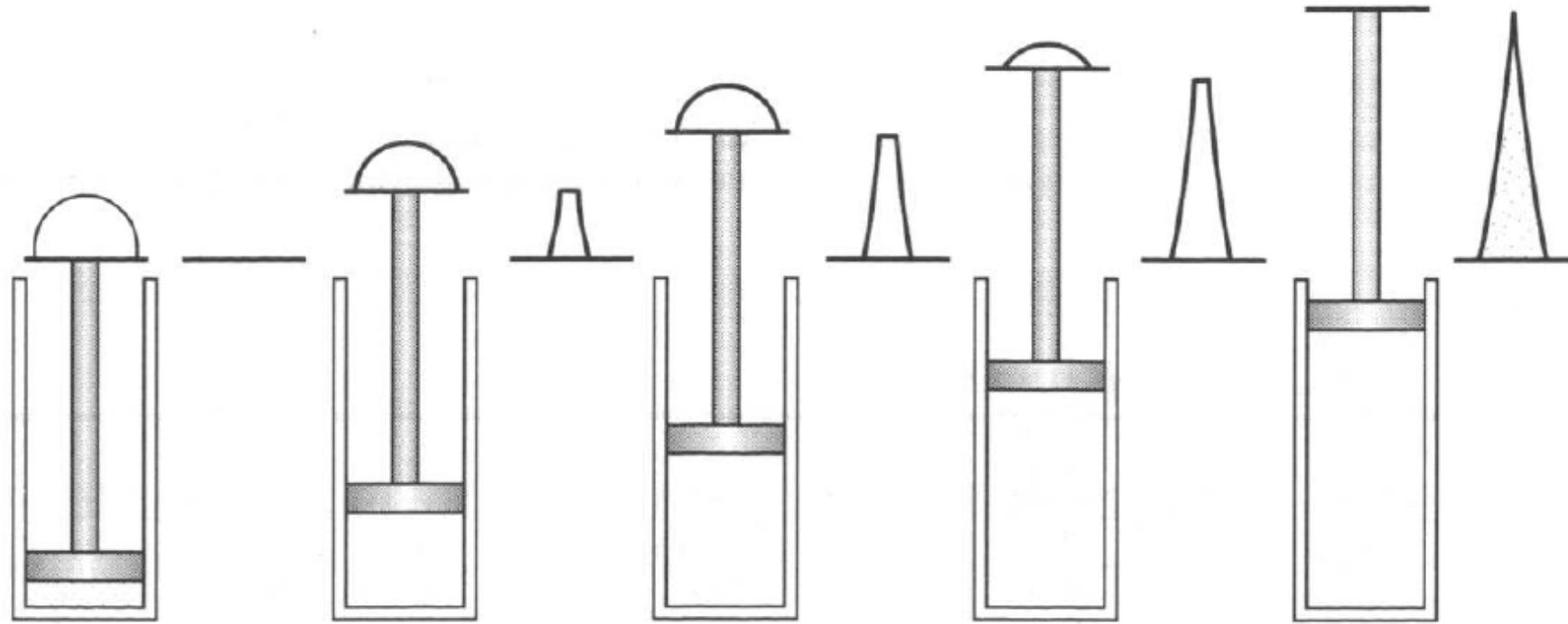
$$W = - \sum_{i=1}^{\infty} P_i \Delta V_i = - \int_{V_i}^{V_f} P dV = - \int_{V_i}^{V_f} RT \frac{dV}{V} = - RT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = RT \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

$$Q = -W$$

$$W = 8.314 \times 297 \times \ln(1.05/2) = -1591J$$

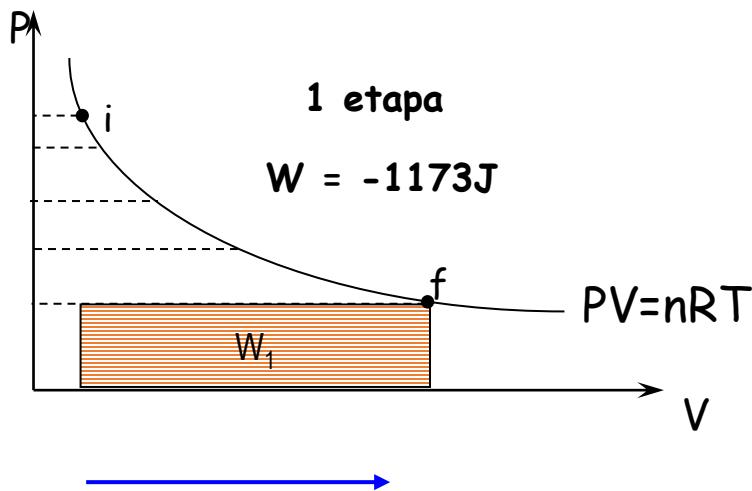
$$Q = 1591J$$

Proceso en infinitas etapas

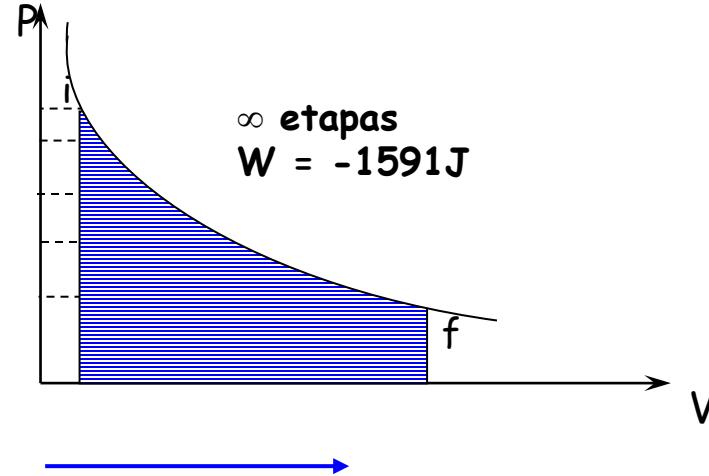
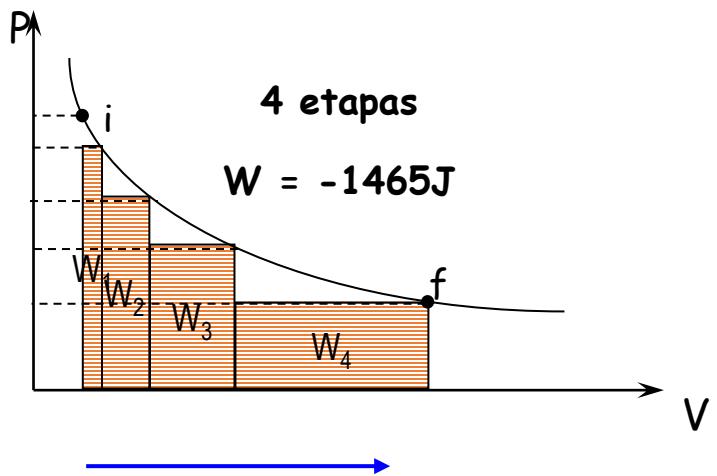
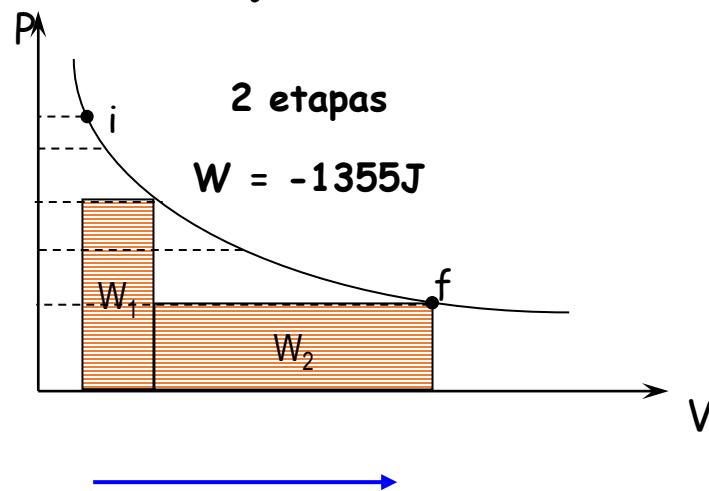


Representación gráfica del trabajo de expansión

$$W = -P\Delta V$$



$$W = -\int PdV$$



Efecto Joule - Thomson

