APÉNCICES

APÉNDICE 1

ANEXOS DEL CAPÍTULO 2

ANEXO 1. Considérese un arreglo como el mostrado en la figura A1.1. Un sistema recibe una cantidad de energía δQ procedente de un reservorio a temperatura T_{res} a través de una parte de su frontera que está a temperatura T mientras realiza una cantidad de trabajo δW. La transferencia de calor entre el reservorio y el sistema se lleva a cabo a través de un sistema intermedio el cual opera cíclicamente y no presenta irreversibilidades. Este sistema intermedio recibe una cantidad de energía δQ del reservorio, cede una cantidad δQ´ al sistema y genera una cantidad δW´ de trabajo.

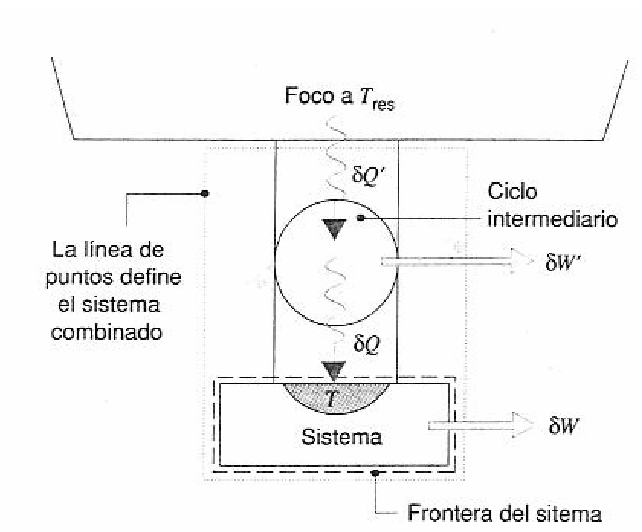

Figura A1.1 Figura utilizada para elaborar la desigualdad de Clausius (fuente: Moran 1996).

A partir de la definición de la escala de temperatura Kelvin, tenemos la siguiente relación:

$$\frac{\delta Q'}{T_{res}} = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_b \qquad \text{(A1.1)}$$

Para el sistema combinado de sistema más sistema intermedio, el balance de energía es

$$dE_C = \delta Q' - \delta W_C \qquad \text{(A1.2)}$$

Donde dE_C se refiere al cambio de energía del sistema combinado y $\delta W_C = \delta W + \delta W'$ al trabajo generado por el sistema combinado. Resolviendo para δW_C y utilizando la ecuación A1.1 para eliminar $\delta Q'$, se obtiene

$$\delta W_C = T_{res}\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_b - dE_C \qquad \text{(A1.3)}$$

Al realizar el sistema un ciclo mientras el sistema intermedio realiza uno o más ciclos, el trabajo generado por el sistema combinado resulta

$$W_C = \oint T_{res}\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_b - \oint dE_C = T_{res}\oint\left(\frac{\delta Q}{T}\right)_b \qquad \text{(A1.4)}$$

El sistema combinado realiza un ciclo mientras intercambia energía por transferencia de calor con un único reservorio de modo que el trabajo generado W_C no puede ser positivo y a la vez satisfacer el postulado de Kelvin-Planck. Por lo tanto, la ecuación A1.5 se reduce finalmente a

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_b \leq 0 \qquad \text{(A1.5)}$$

La igualdad se aplica en el caso en que no haya irreversibilidades en el sistema durante el proceso y la desigualdad en el caso en que sí las haya.

ANEXO 2. En la figura A2.1 se muestra un ciclo realizado por un sistema, el cual consiste de un proceso irreversible I que lleva al sistema del estado 1 al estado 2, seguido de un proceso reversible R que lo lleva del estado 2 al estado 1.

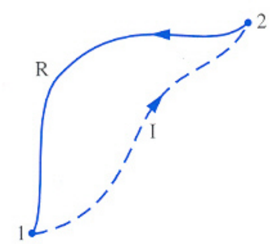

Figura A2.1 Figura utilizada para desarrollar el balance de entropía para sistemas cerrados (fuente: Moran 2002).

Para este ciclo, la ecuación 2.8 toma la forma

$$\left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_b + \left(\int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int}\, rev} = -S_{gen} \qquad \text{(A2.1)}$$

Ya que toda irreversibilidad durante el ciclo se debe al proceso I, el término S_{gen} se refiere solamente a este proceso.

Sustituyendo la expresión para el cambio de entropía $S_1 - S_2 = \left(\int_2^1 \delta Q / T \right)_{\text{int}\,rev}$ en la ecuación anterior y reordenando, se obtiene el balance de entropía para sistemas cerrados:

$$S_2 - S_1 = \left(\int_1^2 \frac{\delta Q}{T_b} \right)_{\text{int}\,rev} + S_{gen} \qquad \text{(A2.2)}$$

ANEXO 3. Para desarrollar la expresión del principio de la conservación de la masa para un volumen de control considérese la figura A3.1, la cual muestra un sistema cerrado que consiste de una cantidad determinada de materia m la cual ocupa diferentes regiones al tiempo t y al tiempo t+Δt.

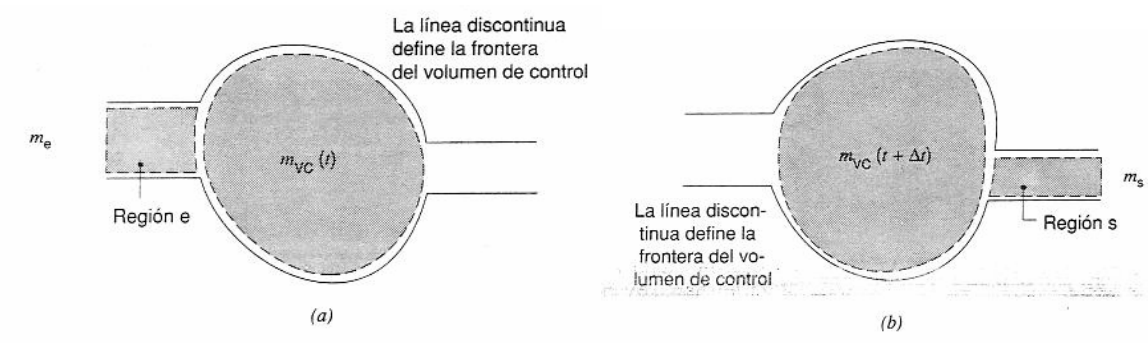

Figura A3.1 Figura utilizada para desarrollar la expresión del principio de la conservación de la masa para un volumen de control a) al tiempo t y b) al tiempo t+Δt (fuente: Moran, 1996).

Al tiempo t, la cantidad total de materia viene dada por

$$m = m_{cv}(t) + m_e \tag{A3.1}$$

donde $m_{cv}(t)$ es la materia contenida en la región denominada volumen de control y m_e es la materia contenida en la región adyacente denominada *e*. Durante el intervalo de tiempo Δt, toda la materia originalmente en la región *e* pasa a ocupar parte del volumen de control, mientras que parte de la materia originalmente en éste pasa a ocupar otra región adyacente denominada *s*. Al tiempo t+Δt, la cantidad total de materia viene dada por

$$m = m_{cv}(t+\Delta t) + m_s \tag{A3.2}$$

Ya que la cantidad total de materia es la misma al tiempo t que al tiempo t+Δt,

$$m_{cv}(t) + m_e = m_{cv}(t+\Delta t) + m_s \tag{A3.3}$$

Reordenando y dividiendo entre Δt, se obtiene

$$\frac{m_{cv}(t+\Delta t) - m_{cv}(t)}{\Delta t} = \frac{m_e}{\Delta t} - \frac{m_s}{\Delta t} \tag{A3.4}$$

Y tomando el límite en que Δt tiende a cero, balance de masa para volumen de control resulta

$$\frac{dm_{cv}}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_s \qquad \text{(A3.5)}$$

donde dm_{cv}/dt es el ritmo de cambio de la masa contenida en el volumen de control al tiempo t; y $\dot{m}_e$ y $\dot{m}_s$ son los flujos de masa instantáneos a la entrada y a la salida del volumen de control respectivamente.

En el caso en que la materia atraviese la frontera del volumen de control en varias partes, resulta la ecuación 2.25.

ANEXO 4. Para desarrollar la expresión para el trabajo de flujo, es necesario expresar el flujo de masa instantáneo $\dot{m}$ en una forma más conveniente. Considérese una pequeña cantidad de materia la cual fluye a través de un área dA con velocidad V_n normal a ésta en un intervalo de tiempo Δt, como se muestra en la figura A4.1.

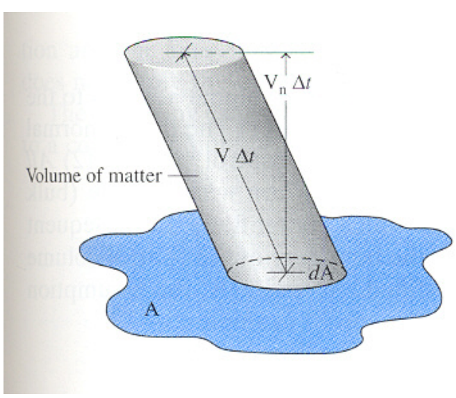

Figura A4.1 Figura utilizada para desarrollar la expresión de trabajo de flujo (fuente: Moran 2002).

El volumen de la materia que atraviesa el área dA durante el tiempo Δt es igual al producto del área de la base dA por la altura V_nΔt. La cantidad de masa que atraviesa dA durante el intervalo de tiempo Δt se obtiene al multiplicar el volumen por la densidad; es decir, es igual a ρ(V_nΔt)dA. El flujo másico instantáneo en dA se obtiene dividiendo entre Δt y tomando el límite en que Δt tiende a cero; es decir, se obtiene ρVndA. Integrando sobre toda el área a través de la cual atraviesa materia, se obtiene la siguiente expresión para el flujo másico instantáneo:

$$\dot{m} = \int_A \rho V_n dA \qquad \text{(A4.1)}$$

Considerando al flujo másico como unidimensional, la ecuación anterior se reduce a $\dot{m}$ = *ρAV* o, en términos del volumen específico, a $\dot{m}$ = *AV/v*, donde el producto *AV* se conoce como ritmo de flujo volumétrico.

El trabajo de flujo es el trabajo asociado a la presión del fluido en las entradas o salidas del volumen de control. El ritmo de transferencia de energía por trabajo puede expresarse como el producto de una fuerza por la velocidad en el punto de aplicación de la fuerza. Entonces, en las partes de la frontera del volumen de control donde entra o sale materia, el ritmo de transferencia de trabajo es el producto de la fuerza normal a la frontera *pA* y la velocidad del fluido *V*, donde se asume que la presión y la velocidad son uniformes sobre toda el área. Con *AV* = $\dot{m}$ *v*, el trabajo de flujo viene dado por $\dot{m}$ *v*.

ANEXO 5. Para desarrollar el balance de energía para un volumen de control, considérese la figura A5.1, la cual muestra un sistema cerrado el cual consta de una determinada cantidad de materia que ocupa una región en el tiempo t y otra en le tiempo t+Δt.

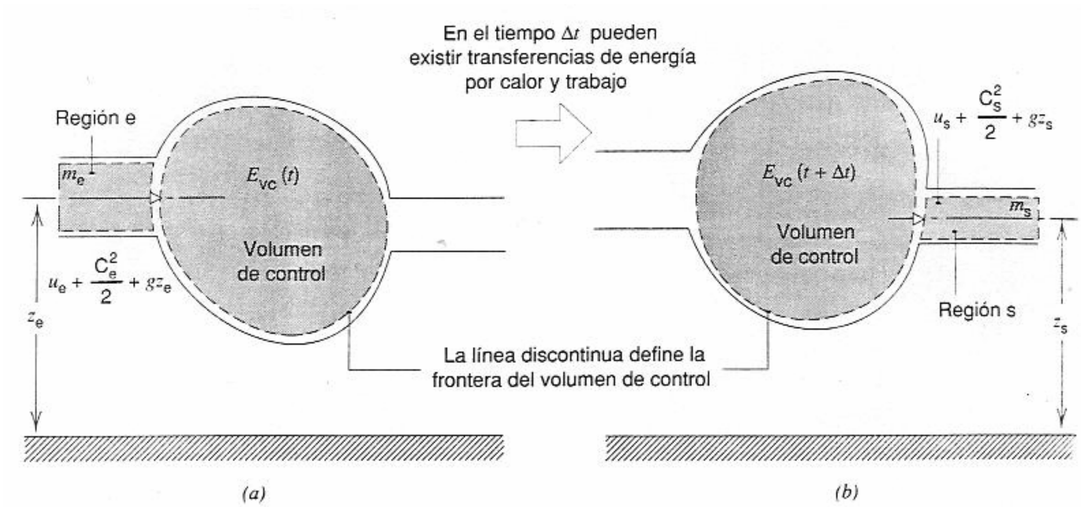

Figura A5.1 Figura utilizada para desarrollar el balance de energía para un volumen de control a) al tiempo t y b) al tiempo t+Δt (fuente: Moran, 2002).

Al tiempo t, la energía del sistema es

$$E(t) = E_{cv}(t) + m_e\left(u_e + \frac{V_e^2}{2} + gz_e\right) \tag{A5.1}$$

Donde $E_{cv}(t)$ es la energía de la masa contenida en el volumen denominado volumen de control y el segundo término de la ecuación es la energía asociada a la cantidad de materia contenida en la región denominada *e*. Durante el intervalo de tiempo Δt, la masa m_e pasa a ocupar parte del volumen de control mientras que una cantidad de materia m_s pasa a ocupar una región adyacente denominada *s*. Así mismo, durante este período de tiempo puede haber intercambio de trabajo o calor entre el sistema y los alrededores. Al tiempo t+Δt, la energía del sistema es

$$E(t+\Delta t) = E_{cv}(t+\Delta t) + m_s\left(u_s + \frac{V_s^2}{2} + gz_s\right) \qquad \text{(A5.2)}$$

Aplicando el balance de energía para sistemas cerrados a la cantidad total de materia, tenemos

$$E(t+\Delta t) - E(t) = Q - W \qquad \text{(A5.3)}$$

Sustituyendo las ecuaciones A5.1 y A5.2 en la ecuación A5.3 y reordenando los términos se obtiene

$$E_{cv}(t+\Delta t) - E_{cv}(t) = Q - W + m_e\left(u_e + \frac{V_e^2}{2} + gz_e\right) - m_s\left(u_s + \frac{V_s^2}{2} + gz_s\right) \qquad \text{(A5.4)}$$

Dividiendo cada término entre el intervalo de tiempo Δt y considerando el límite cuando Δt tiende a cero resulta

$$\frac{dE_{cv}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \dot{m}_e\left(u_e + \frac{V_e^2}{2} + gz_e\right) - \dot{m}_s\left(u_s + \frac{V_s^2}{2} + gz_s\right) \qquad \text{(A5.5)}$$

donde dE_{cv}/dt representa el ritmo de cambio de la energía contenida en el volumen de control. En el límite en que Δt tiende a cero, las fronteras del sistema cerrado y del volumen de control coinciden. Por lo tanto, $\lim_{\Delta t \to 0} \frac{Q}{T} = \dot{Q}$ y $\lim_{\Delta t \to 0} \frac{W}{T} = \dot{W}$, donde $\dot{Q}$ y $\dot{W}$ son los ritmos de transferencia de energía por calor y por trabajo respectivamente a través de la frontera del volumen de control. Finalmente, $\dot{m}$ son los flujos instantáneos de la materia que entra o sale del volumen de control, y los términos *(u + V2/2 + gz)* representan las energías específicas de ésta. Se observa que además de por trabajo y por calor, también se transfiere energía junto con los flujos de materia que entran o salen de un volumen de control.

Es conveniente identificar dos contribuciones al término del trabajo $\dot{W}$ de la ecuación A5.5. Una es el trabajo de flujo asociado a la presión del fluido en la frontera del volumen de control; la otra se refiere a todos los otros modos de trabajo. El trabajo puede expresarse entonces como

$$\dot{W} = \dot{W}_{cv} + \dot{m}_s \left(p_s v_s \right) - \dot{m}_e \left(p_e v_e \right) \qquad \text{(A5.6)}$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación A5.5, e introduciendo la definición de la entalpía *h* = *u* + *pv*, el balance de energía resulta

$$\frac{dE_{cv}}{dt} = \dot{Q}_{cv} - \dot{W}_{cv} + \dot{m}_e \left(h_e + \frac{V_e^2}{2} + gz_e \right) - \dot{m}_s \left(h_s + \frac{V_s^2}{2} + gz_s \right) \qquad \text{(A5.7)}$$

y resulta la ecuación 2.26 en el caso más general en que la materia entra y salga a través de varias entradas.

ANEXO 6. Para desarrollar las ecuaciones *Tds*, considérese un sistema cerrado el cual atraviesa un proceso internamente reversible. El balance de energía en forma diferencial es

$$dU = (\delta Q)_{int\ rev} - (\delta W)_{int\ rev} \quad \text{(A6.1)}$$

Por la desigualdad de Clausius sabemos que

$$(\delta Q)_{int\ rev} = Tds \quad \text{(A6.2)}$$

de modo que

$$dU = Tds - (\delta W)_{int\ rev} \quad \text{(A6.3)}$$

Para un sistema compresible simple la única transferencia de trabajo significativa ocurre debido a un cambio de volumen y viene dada por $(\delta W)_{int\ rev} = pdV$. Por lo tanto, para un sistema compresible simple, la primera ecuación *Tds* toma la forma

$$dU = TdS - pdV \quad \text{(A6.4)}$$

Sustituyendo la diferencial de la entalpía, $dH = dU + pdV + Vdp$, en la ecuación anterior, resulta la segunda ecuación *Tds*:

$$dH = TdS + Vdp \quad \text{(A6.5)}$$

Finalmente, introduciendo la función de Gibbs, definida como $G = H - TS$, y sustituyendo su diferencial $dG = dH - TdS - SdT$ en la segunda ecuación *Tds*, resulta la tercera ecuación *Tds*:

$$dG = Vdp - SdT \tag{A6.6}$$

Las ecuaciones A6.4, A6.5 y A6.6 expresadas por unidad de masa resultan en las ecuaciones 2.32, 2.33 y 2.34 respectivamente.

ANEXO 7. Esta ecuación se deriva aplicando los balance de energía y de entropía a un sistema combinado que consiste de un sistema cerrado, cuyo estado inicial está determinado por los valores de energía interna, entropía y volumen U, S y V respectivamente, y su ambiente, determinado por la presión y temperatura ambientales p_o y T_o, como el que se muestra en la figura A7.1. El sistema está en reposo respecto al ambiente. Se considera que la frontera del sistema combinado permite únicamente interacciones de trabajo y que es tal que el volumen del sistema combinado permanece constante, a fin de que todo el trabajo esté disponible y no sea utilizado en desplazarla.

El balance de energía se reduce entonces a

$$\Delta U_c = -W_c \tag{A7.1}$$

donde ΔU es el cambio en la energía interna del sistema combinado, W_c es el trabajo generado y $Q_c=0$ debido a que la frontera del sistema combinado es adiabática.

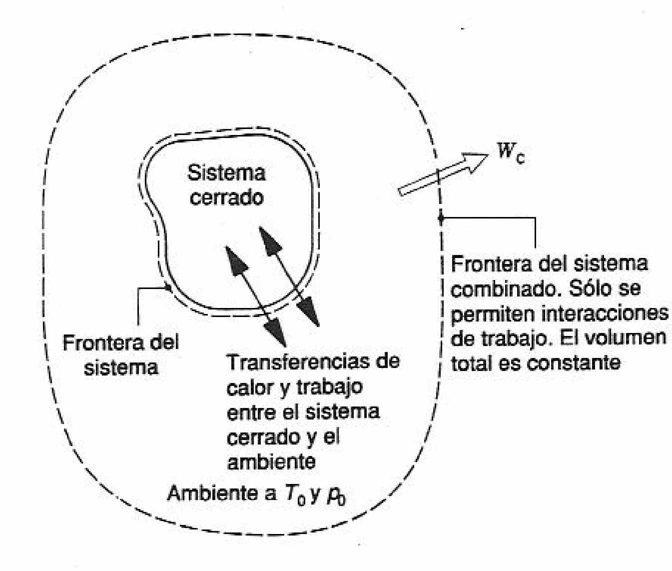

Figura A7.1 Sistema combinado de un sistema cerrado y su ambiente (fuente: Moran 1996).

El cambio en la energía interna del sistema combinado es igual al cambio de las energías internas del sistema cerrado y del ambiente. Es decir,

$$\Delta U_c = \Delta U + \Delta U_a \tag{A7.2}$$

Ya que el proceso lleva al sistema cerrado de su estado inicial al estado ambiental, el cambio en su energía interna viene dado por

$$\Delta U = U_o - U \tag{A7.3}$$

Haciendo uso de la primera ecuación *TdS*, el cambio en la energía interna del ambiente puede expresarse de la siguiente manera:

$$\Delta U_a = T_o \Delta S_a - p_o \Delta V_a \qquad \text{(A7.4)}$$

Aunque el volumen del sistema cerrado puede variar, el volumen del sistema combinado permanece constante. Por lo tanto,

$$\Delta V_a = -\Delta V = -(V_o - V) \qquad \text{(A7.5)}$$

Del balance de entropía para un sistema aislado sabemos que

$$\Delta S_c = S_{gen} \qquad \text{(A7.6)}$$

y por lo tanto,

$$\Delta S_a = S_{gen} - (S_o - S) \qquad \text{(A7.7)}$$

Sustituyendo A7.2 – A7.7 en A7.1, obtenemos la expresión para el trabajo

$$W_c = (U - U_o) + p_o\,(V - V_o) - T_o\,(S - S_o) - T_oS_{gen} \qquad \text{(A7.8)}$$

En el caso ideal en que no hay irreversibilidades presentes, el término T_oS_{gen} se hace cero y el valor del trabajo toma el valor máximo. Por definición, la exergía del sistema cerrado es este valor y viene dada por la ecuación 2.38.

ANEXO 8. El balance de exergía para sistemas cerrados se desarrolla combinando los balances de energía y de entropía en las siguientes formas respectivamente:

$$E_2 - E_1 = \int_1^2 \delta Q - W \tag{A8.1}$$

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_b + S_{gen} \tag{A8.2}$$

Multiplicando el balance de entropía por la temperatura T_o y restando la expresión resultante del balance de energía se obtiene

$$(E_2 - E_1) - T_o(S_2 - S_1) = \int_1^2 \delta Q - T_o \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_b - W - T_o S_{gen} \tag{A8.3}$$

Introduciendo la ecuación para el cambio de exergía, Ec. 2.40, y reordenando, resulta

$$(\mathrm{E2} - \mathrm{E1}) = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_o}{T_b}\right)\delta Q - \left[W - p_o(V_2 - V_1)\right] - T_o S_{gen} \tag{A8.4}$$

Esta ecuación es conocida como el balance de exergía para sistemas cerrados. No es un resultado independiente de la Primera y Segunda Ley.

ANEXO 9. Cuando entra materia a un volumen de control, hay una transferencia de exergía acompañando al flujo de materia y una transferencia de exergía acompañando al trabajo de flujo. El ritmo de transferencia de exergía que acompaña al flujo de materia viene dado por

$$\dot{m}\, e = \dot{m}\, ((e-u_o) + p_o(v-v_o) - T_o(s-s_o)) \tag{A9.1}$$

Por otro lado, es necesario desarrollar una expresión para el ritmo de transferencia de exergía que acompaña al trabajo de flujo. Considérese un sistema cerrado el cual ocupa diferentes regiones al tiempo t y al tiempo t+Δt, como el que se muestra en la figura A9.1. Durante el intervalo de tiempo Δt, parte de la materia originalmente dentro de la región denominada volumen de control pasa a ocupar una región adyacente denominada *e*, de modo que el incremento en el volumen del sistema cerrado corresponda al volumen de esta región, y que el único trabajo generado corresponda a este incremento del volumen.

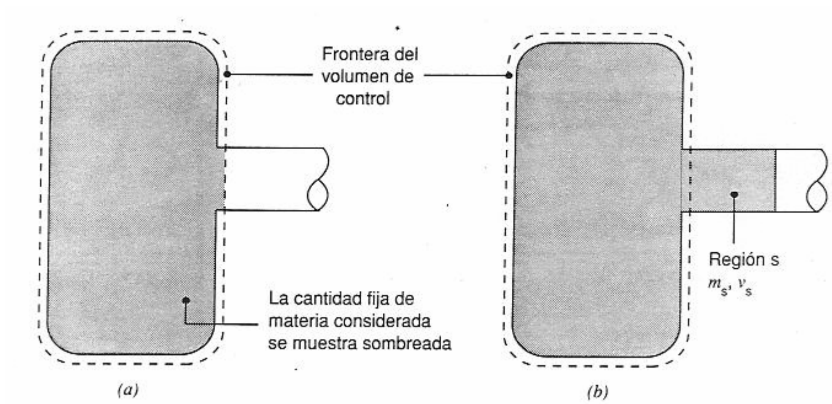

Figura A9.1 Figura utilizada para elaborar el concepto de exergía de flujo específica (fuente: Moran 1996).

La transferencia de exergía que acompaña al trabajo es W – $p_o\Delta V$, donde ΔV es el cambio en el volumen del sistema. Ya que el cambio en el volumen del sistema es igual al volumen de la región *e*, podemos escribir $\Delta V = m_e v_e$, donde m_e es la masa que ocupa esta región y v_e es su volumen específico. La transferencia de exergía que acompaña al trabajo puede escribirse entonces como W – $m_e(p_o v_e)$. Dividiendo esta expresión por el intervalo de tiempo Δt y tomando el límite cuando Δt tiende a cero se tiene que el ritmo de transferencia de exergía que acompaña al trabajo viene dado por

$$\dot{m}\mathrm{e}_w = \lim_{\Delta t \to 0}\left(\frac{W}{\Delta t}\right) - \lim_{\Delta t \to 0}\left[\frac{m_e}{\Delta t}\left(p_o v_e\right)\right]$$

En el límite en que Δt tiende a cero las fronteras del volumen de control y del sistema cerrado coinciden. En este límite entonces el ritmo de transferencia de energía por trabajo del sistema cerrado es también el ritmo de transferencia de energía por trabajo del volumen de control, que en este caso es el trabajo de flujo. Entonces,

$$\lim_{\Delta t \to 0}\left(\frac{W}{\Delta t}\right) = \dot{m}_e\left(p_e v_e\right)$$

donde $\dot{m}_e$ es el flujo de materia que sale del volumen de control. Por otro lado,

$$\lim_{\Delta t \to 0}\left[\frac{m_e}{\Delta t}\left(p_o v_e\right)\right] = \dot{m}_e p_o v_e$$

El ritmo de transferencia de exergía que acompaña al trabajo de flujo es entonces

$$\dot{m}e_w = \dot{m}_e (p_e v_e) - \dot{m}_e (p_o v_e)$$

o

$$\dot{m}e_w = \dot{m} (p_e v_e - p_o v_e).$$

Conociendo la expresión para el ritmo de transferencia de exergía que acompaña al flujo de materia y la expresión para el ritmo de transferencia de exergía que acompaña al trabajo de flujo, el ritmo de transferencia de exergía que acompaña al flujo de materia y al trabajo de flujo toma la siguiente forma:

$$\dot{m} [e + (pv - p_o v)] = \dot{m} [(e - u_o) + p_o (v - v_o) - T_o (s - s_o) + (p_o v - pv)] \qquad \text{(A9.2)}$$

en donde el término entre paréntesis se identifica como la exergía de flujo específica. Introduciendo la expresión para la energía específica $e = u + V2/2 + gz$ y la definición de la entalpía específica $h = u + pv$, y simplificando, la expresión para la exergía de flujo específica toma la forma

$$e = (h - h_o) - T_o (s - s_o) + \frac{V^2}{2} + gz \qquad \text{(A9.3)}$$

En el caso en que el sistema esté en reposo respecto al ambiente, la ecuación A9.3 se reduce a la ecuación 2.42.