Será el final de la tierra?
SEGUNDO PRINCIPIO

SEGUNDO PRINCIPIO. EXERGÍA

- PROCESOS CÍCLICOS
- PROCESOS NO-CÍCLICOS
- EXERGÍA
- EFICIENCIA ENERGÉTICA

Enunciados diversos

Como ya se indicó en la introducción de este texto, el enunciado general del ***segundo principio de la Termodinámica*** es la propia ley de la degradación de la energía.

Cualquier consecuencia de esta ley puede servir para enunciarlo. Por muy diferentes que puedan parecer los enunciados, siempre tendrán un denominador común:

la ley de la degradación de la energía

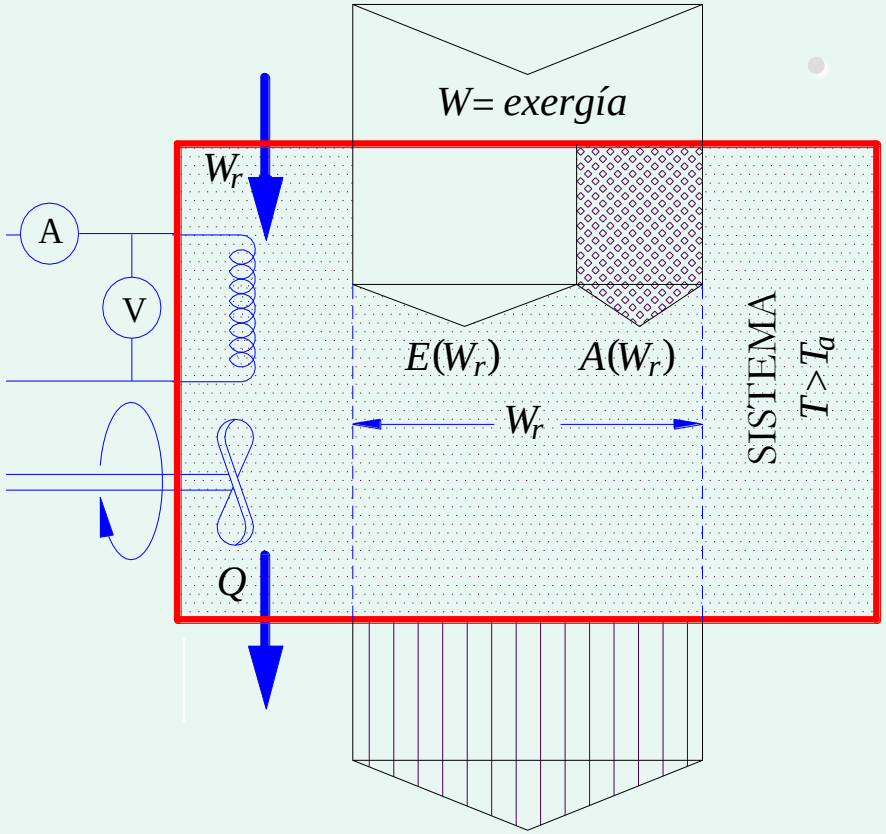
Enunciado del autor

3ª edición (1977) y siguientes

El calor es una energía inferior

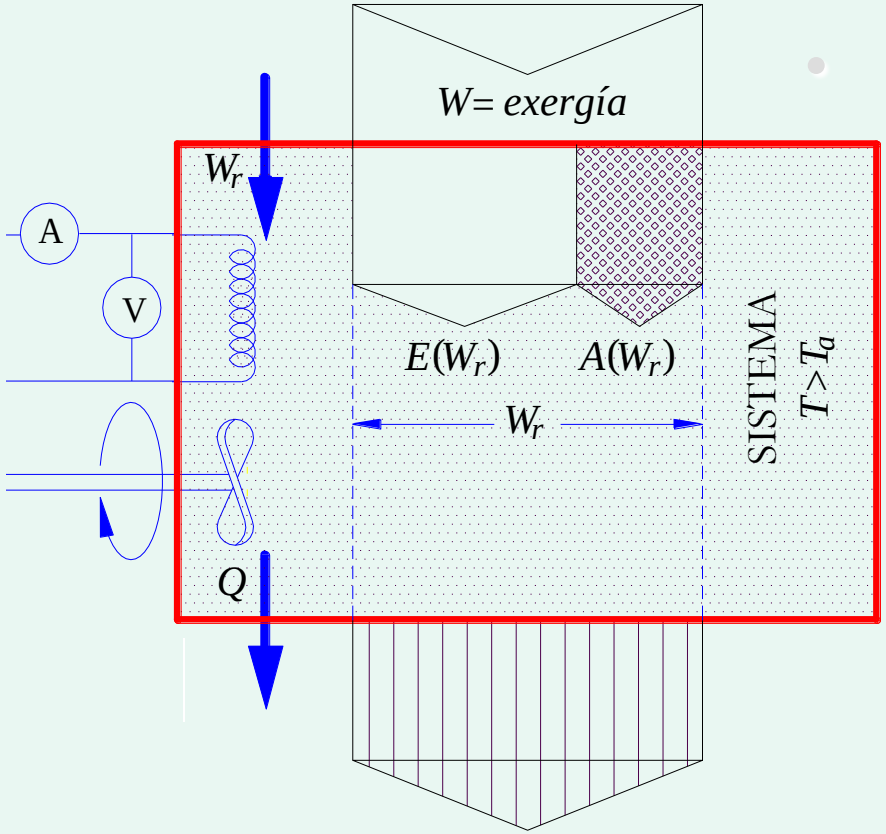
Deducción ***lógica*** que hace el autor partiendo de las leyes de ***conservación*** y de ***degradación*** de la energía.

El calor es una energía inferior



Suministremos ***trabajo de rozamiento*** W_r al sistema de la figura mediante un ventilador o una resistencia eléctrica por ejemplo. Parte de la exergía utilizada entró transformada en anergía; incluso toda si la temperatura del sistema es la del medio ambiente (T_a).

El calor es una energía inferior

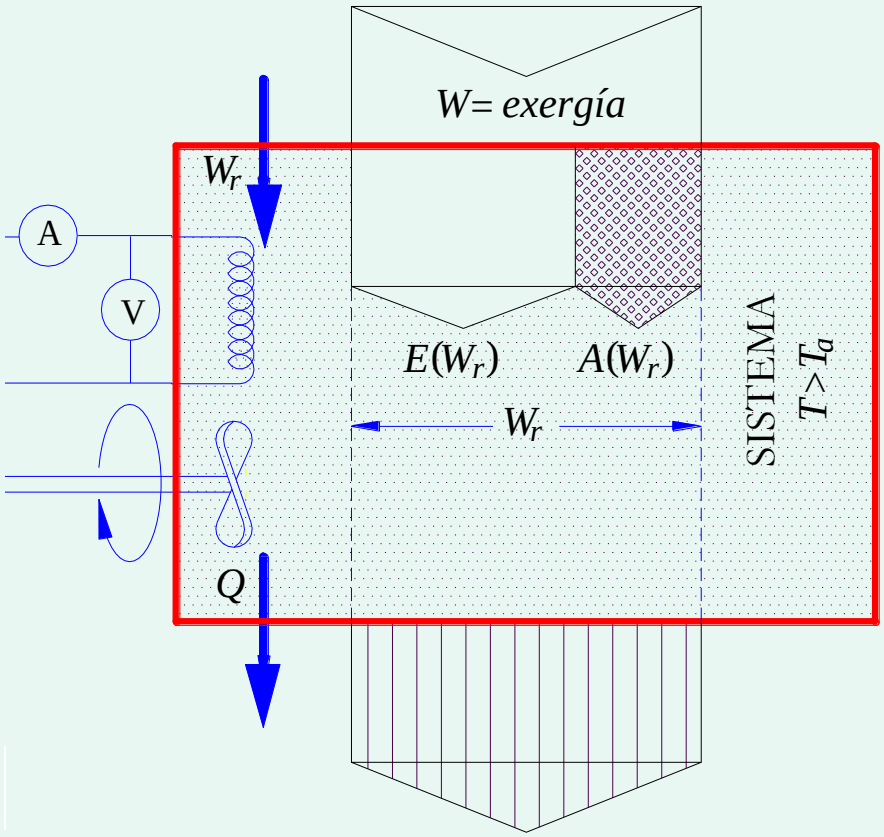


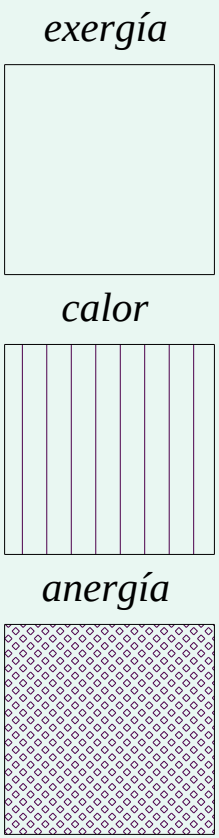
Si **($T > T_a$)**, podemos extraer un calor ***Q***, en la misma cantidad, con lo que el sistema queda igual que estaba. Con dicho calor es un hecho que podemos obtener trabajo en un motor térmico; luego con el calor sale:

exergía y ***anergía***

calor exergía anergía

$$Q = E(Q) + A(Q)$$





calor exergía anergía

$$Q = E(Q) + A(Q)$$

El fluido dentro de un motor térmico recibe ***calor*** y da ***trabajo***. Por muy perfecto que sea (***motor reversible***) sólo podríamos conseguir que coincida el trabajo obtenido con la ***exergía*** que acompaña al ***calor*** al salir del sistema.

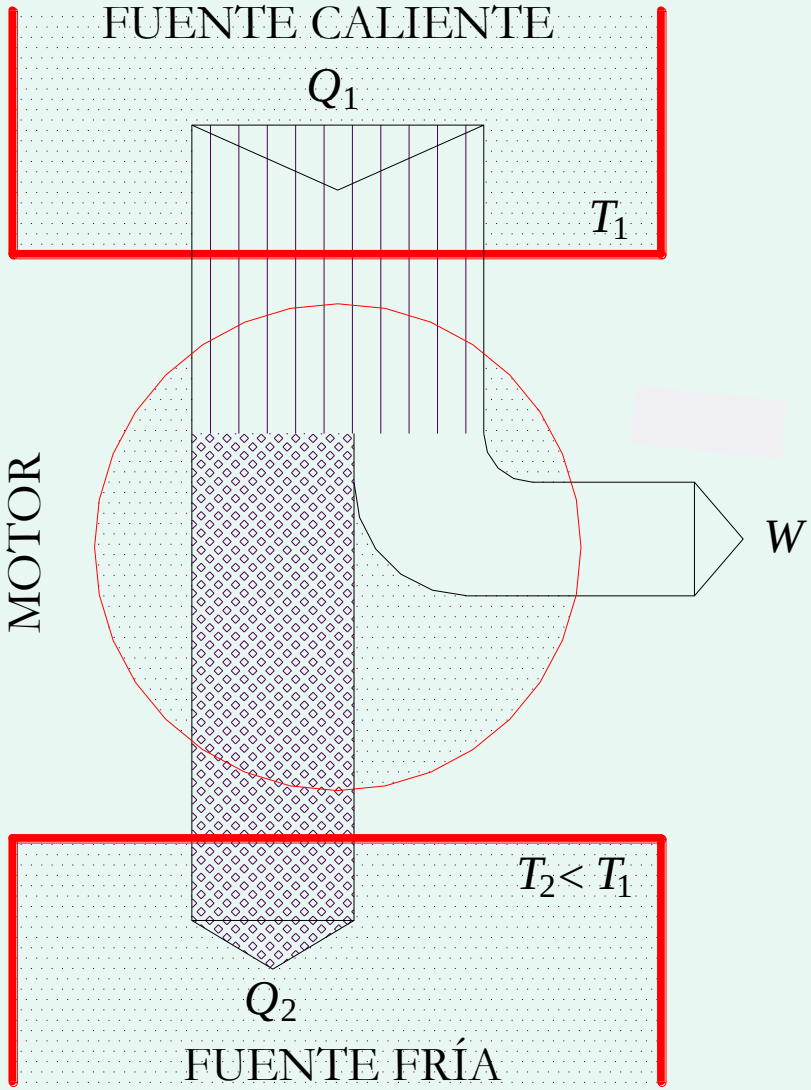
La parte ***anergética*** tendrá que eliminarla el fluido dentro del motor de la única manera que puede hacerlo: en forma de calor **(Q_2)** que pasará a otro sistema de menor temperatura (con frecuencia el ***medio ambiente***).

Enunciado de **Sadi Carnot**, primer enunciado **(*experimental*)**

del segundo principio de la Termodinámica

para obtener TRABAJO del CALOR, se necesitan al menos dos fuentes a distintas temperaturas, de manera que el sistema que evoluciona dentro del motor tome calor de la fuente caliente y ceda una parte a la fuente fría.

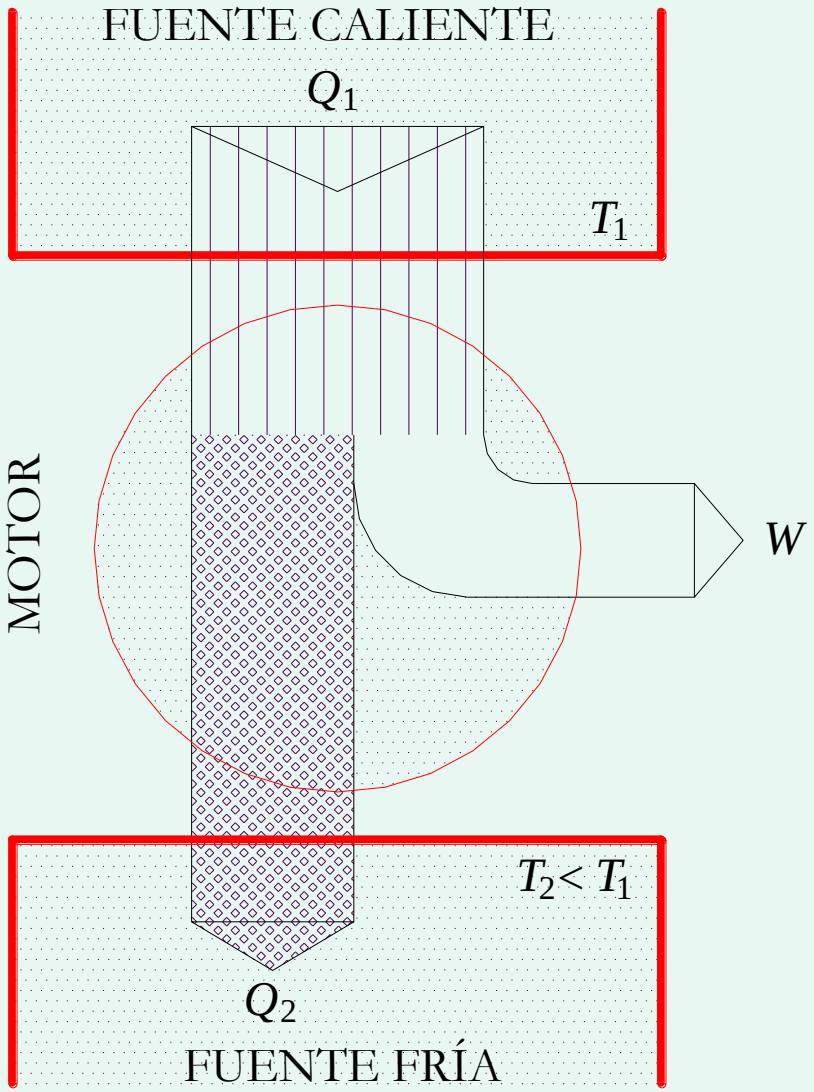
Representación gráfica



$$W = Q_1 - |Q_2|$$

Nicolas Léonard Sadi Carnot
(París, 1796-1832)

Rendimiento térmico de un motor

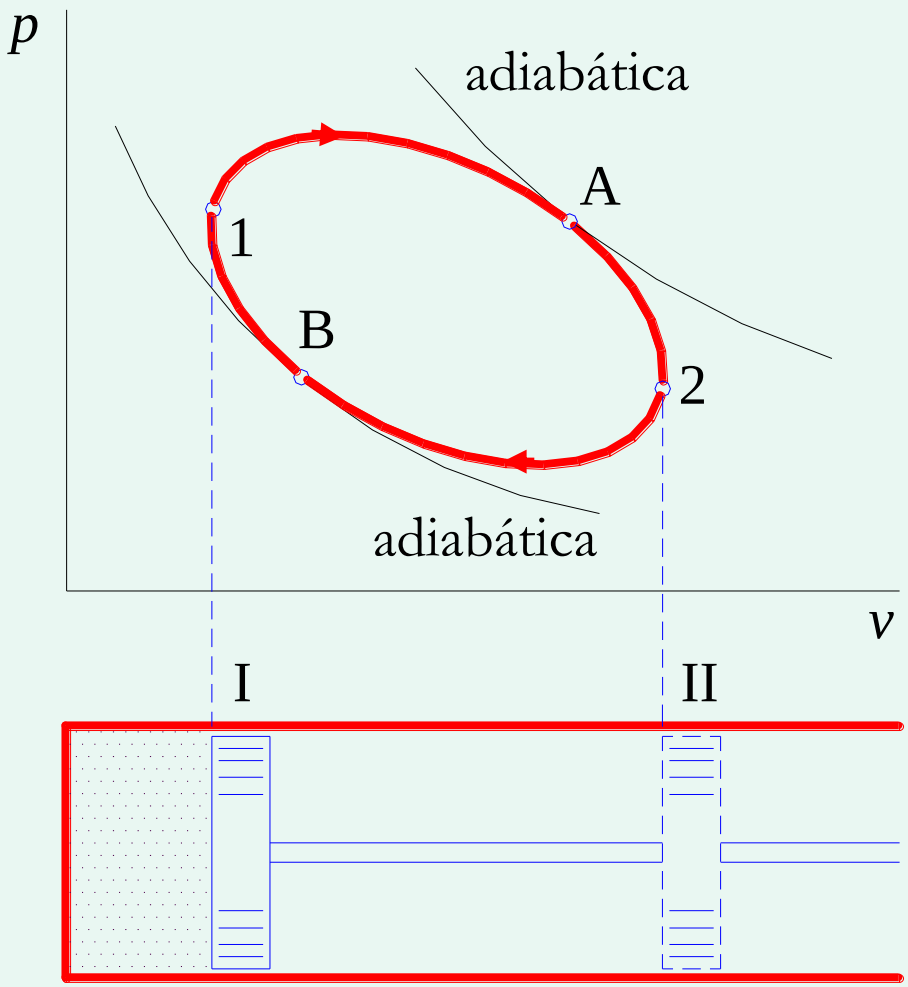


$$W = Q_1 - |Q_2|$$

$$\boxed{\eta_t = \frac{W}{Q_1} = \frac{\Sigma W}{Q_1}}$$

rendimiento térmico

$$\boxed{\eta_t = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}}$$



rendimiento térmico

$$\eta_t = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}$$

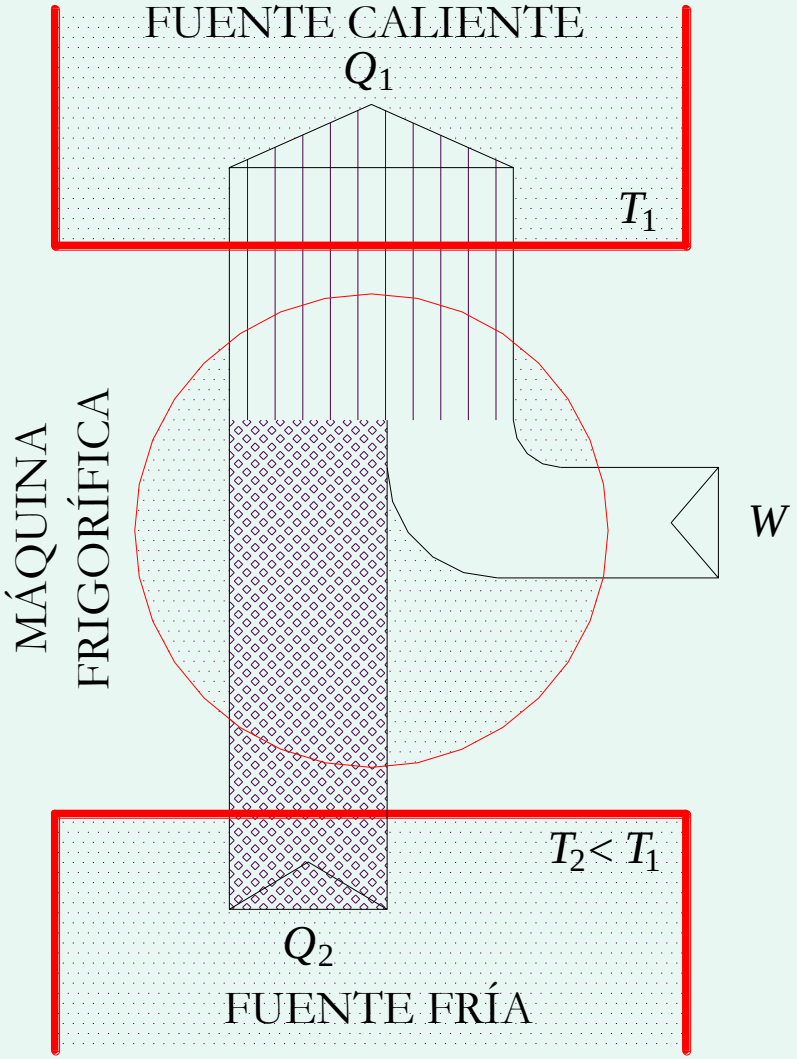
El calor Q_1 es ***recibido*** por el sistema durante B1A.

El calor Q_2 es ***cedido*** por sistema durante A2B.

máquinas frigoríficas

Un ciclo puede realizarse en sentido contrario a las agujas del reloj.

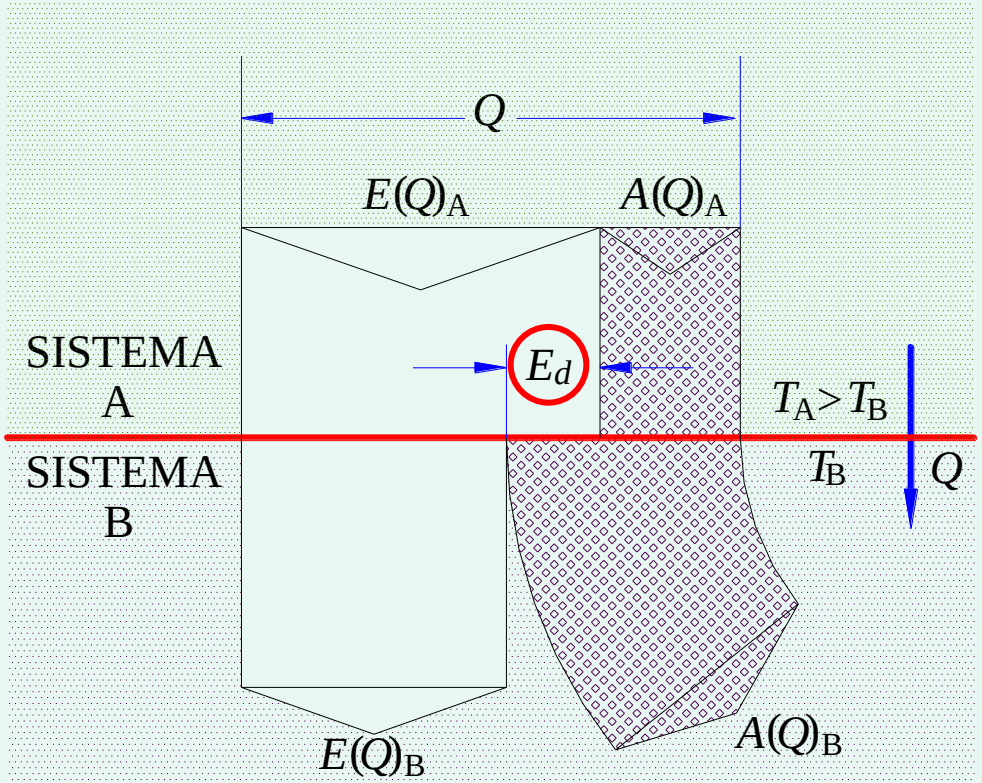
Todo quedaría invertido.



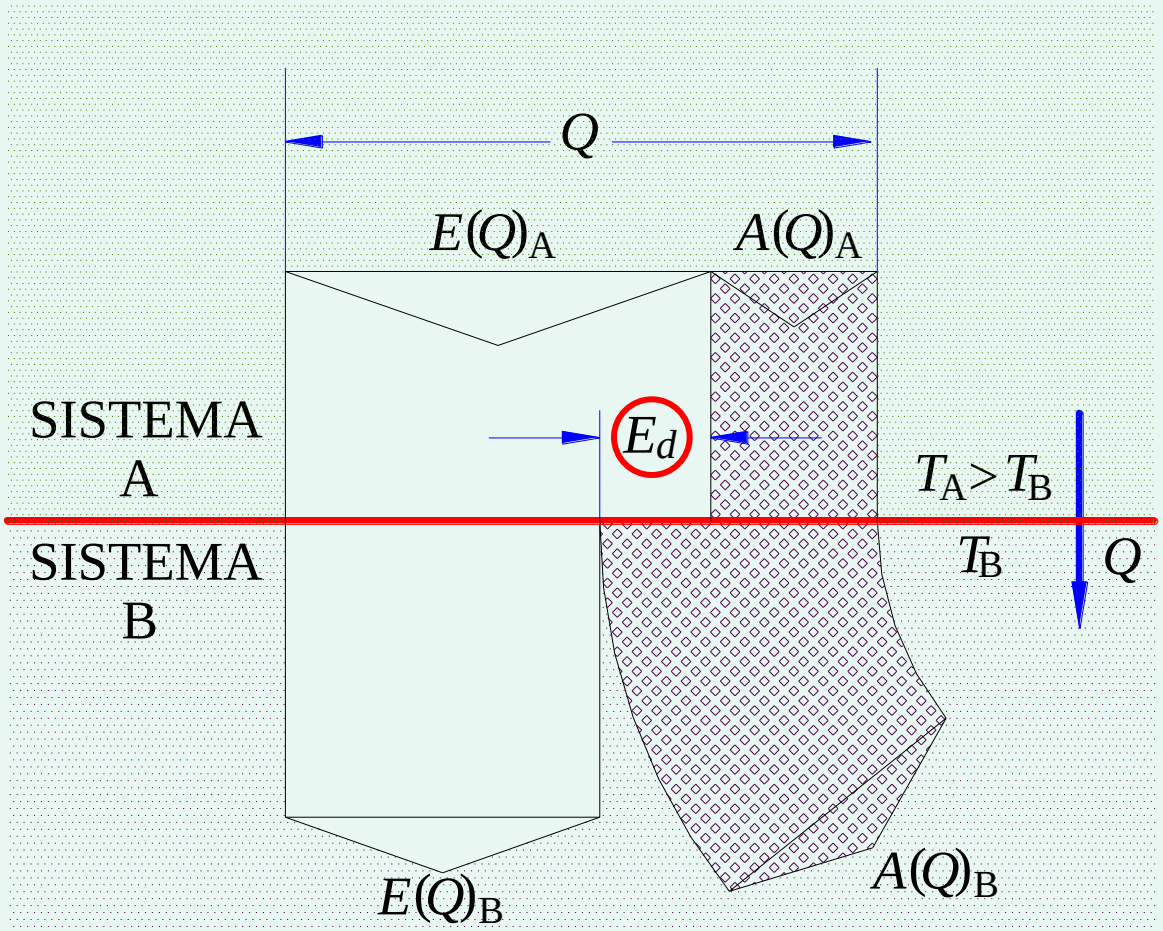
Irreversibidad térmica

Con un paso directo de calor ***Q*** se pierde la oportunidad de obtener ***trabajo*** en un motor térmico que utilizara el ***sistema* A** como fuente caliente y el ***sistema* B** como fuente fría.

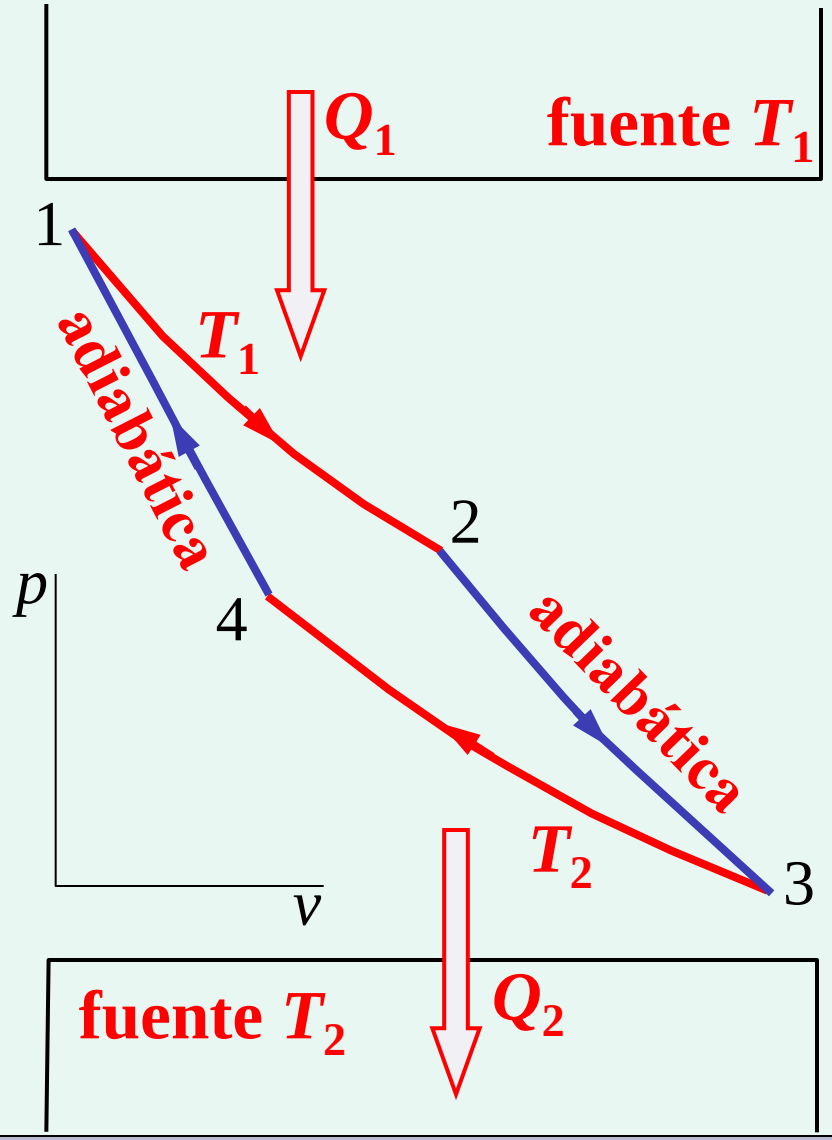
Hay pues hay ***destrucción de exergía*** (E_d)**:**



$$E_d = \left|E(Q)_{\mathrm{A}}\right| - E(Q)_{\mathrm{B}} = A(Q)_{\mathrm{B}} - \left|A(Q)_{\mathrm{A}}\right|$$



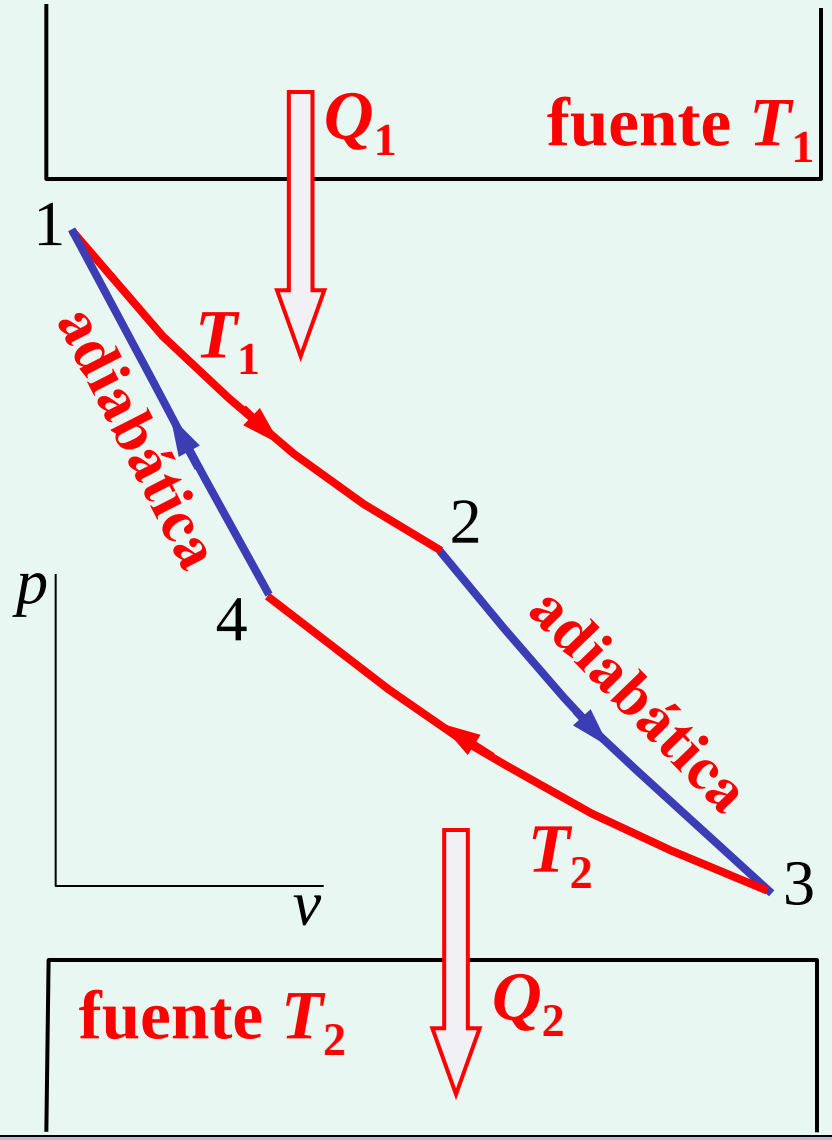
Motor reversible



Para que un motor que funcione con dos o más fuentes sea ***reversible***, el sistema ha de evolucionar a través de una serie alternativa de ***isotermas*** y ***adiabáticas***, y, además, las temperaturas de las isotermas han ser las de sus correspondientes fuentes.

Con independencia del fluido que evolucione en su interior

Motor reversible



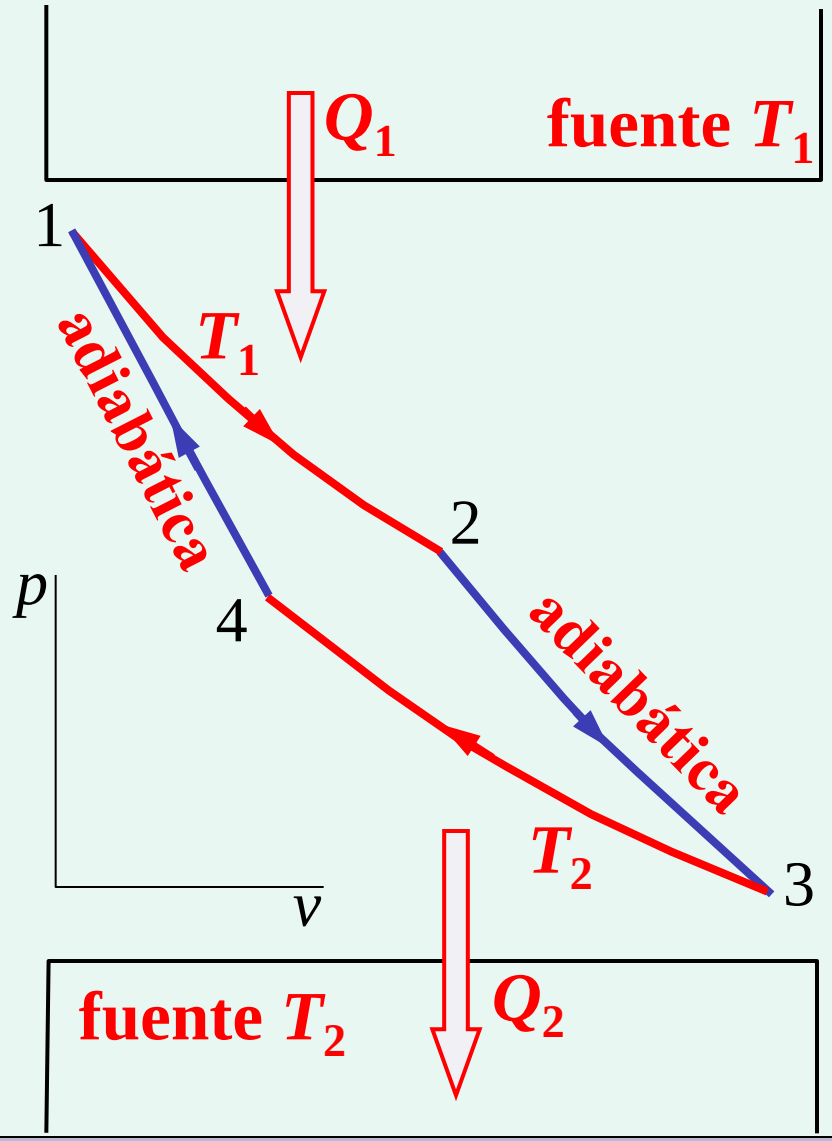
Como da igual el fluido que evolucione dentro del motor, escogemos el ***gas perfecto***:

$$\frac{T_1}{T_4} = \left(\frac{p_1}{p_4}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\frac{T_2}{T_3} = \left(\frac{p_2}{p_3}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_4}{p_3}$$

Motor reversible



gas perfecto

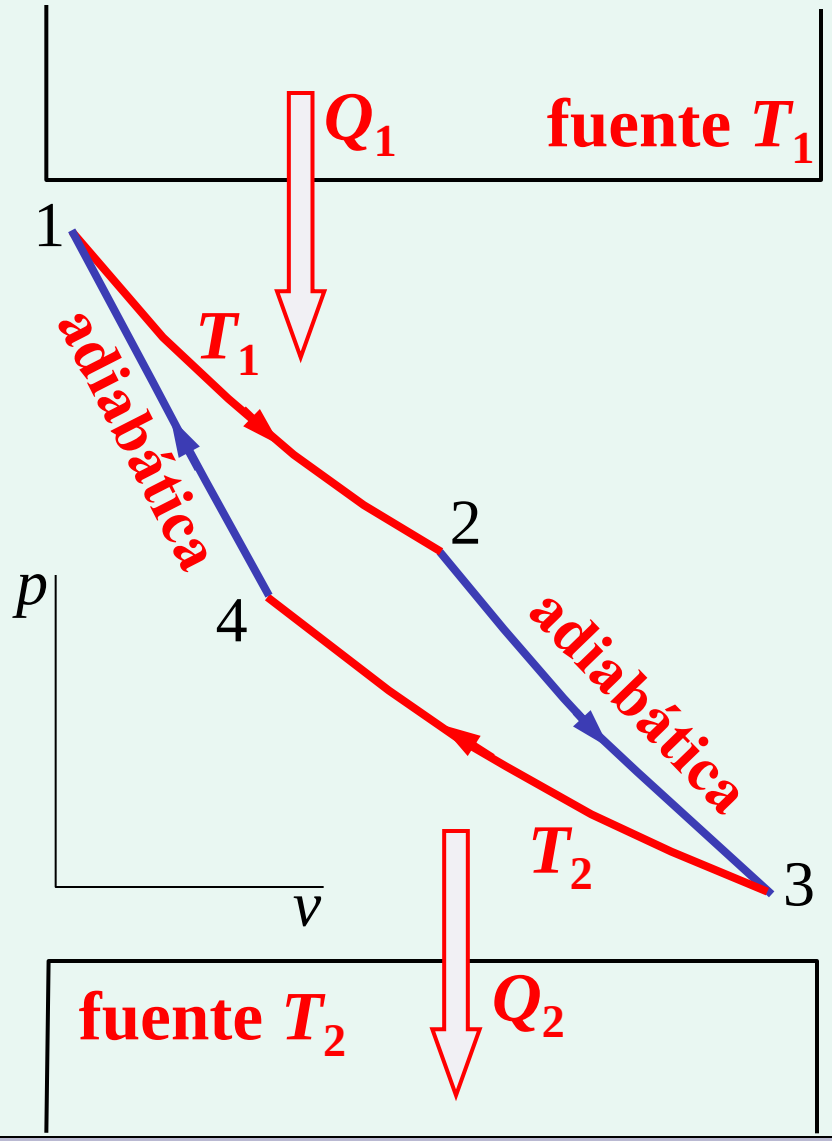
$$Q_1 = R \cdot T_1 \cdot \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$Q_2 = R \cdot T_2 \cdot ln \frac{p_4}{p_3}$$

$$\boxed{\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}}$$

resultado general

Motor reversible



$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

Para todas las isotermas entre dos adiabáticas concretas se ha de cumplir que,

$$\boxed{\frac{Q}{T} = \frac{Q'}{T'}}$$

la relación más importante de la Termodinámica

Factor exergético del calor

El contenido exergético del calor ***Q*** se corresponde con el ***máximo trabajo*** que del mismo puede obtenerse:

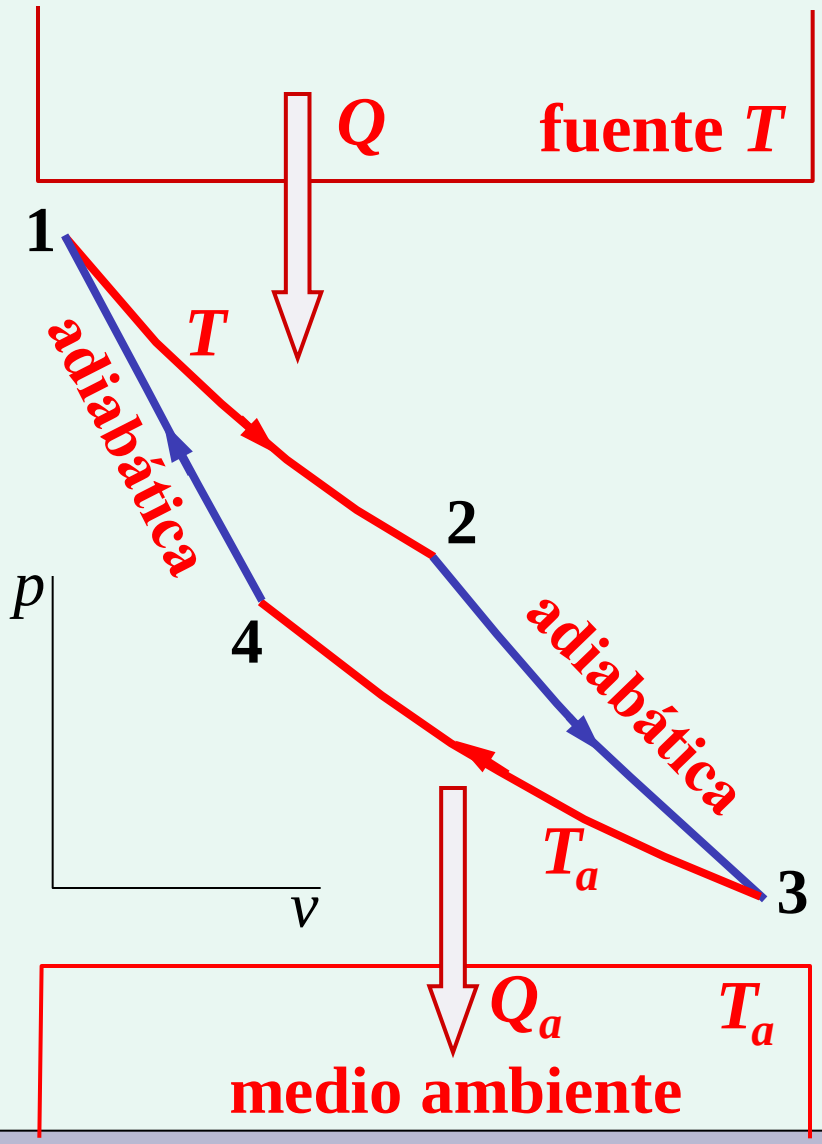
$$E(Q) = Q \cdot \left(1 - \frac{|Q_a|}{Q}\right)_{\text{máx}}$$

$$E(Q) = Q \cdot \left(1 - \frac{T_a}{T}\right)$$

$$\boxed{f_e = 1 - \frac{T_a}{T}}$$

calor ***exergía*** ***anergía***

$$\boxed{Q = Q \cdot \left(1 - \frac{T_a}{T}\right) + Q \cdot \frac{T_a}{T}}$$



EJERCICIO

Exergía del calor a 750 K y a 1200 K (T_a = 300K).

Solución

$$E(Q) = Q \cdot \left(1 - \frac{T_a}{T}\right) = Q \cdot \left(1 - \frac{300}{750}\right) = 0{,}60 \cdot Q$$

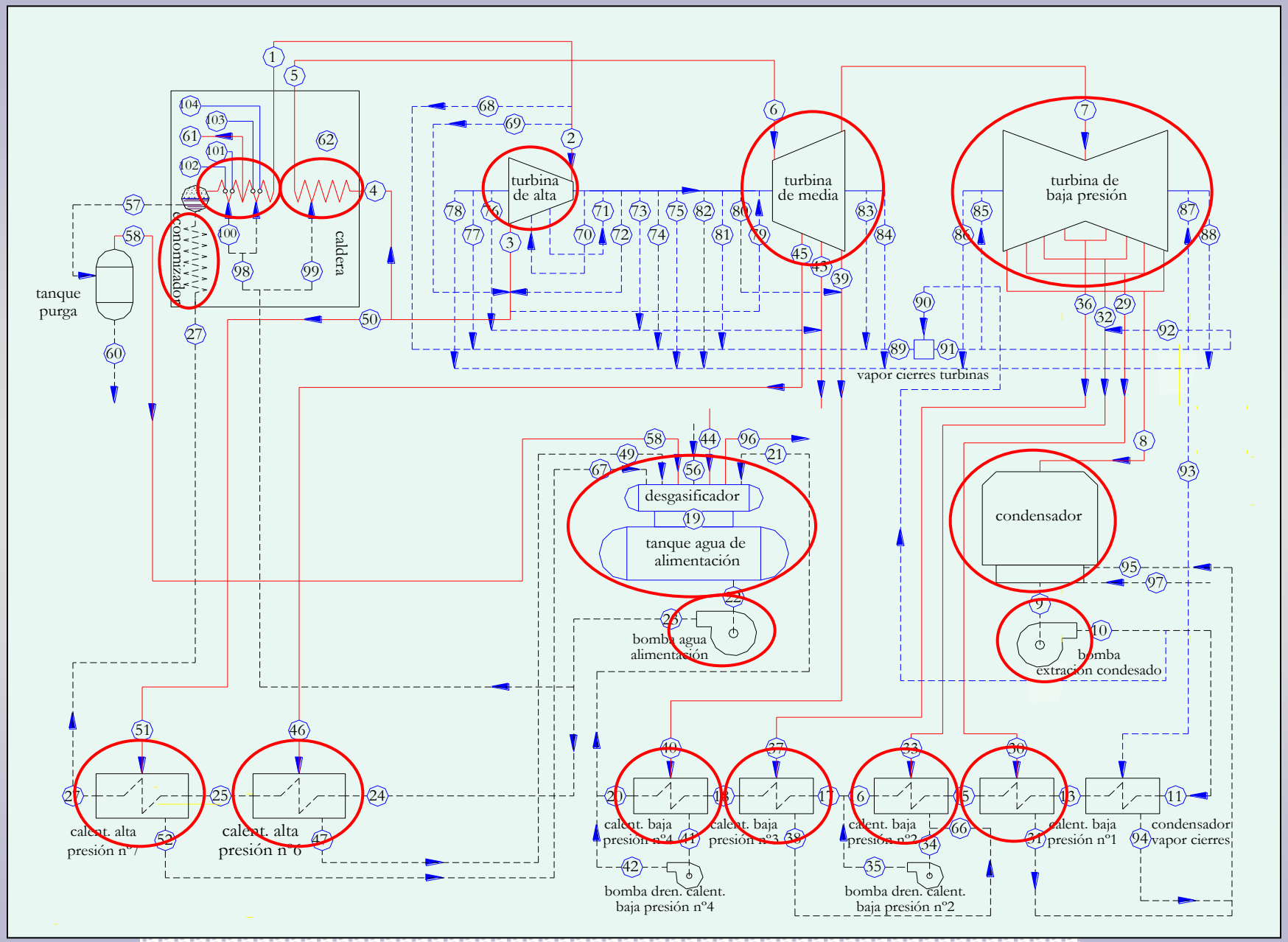
$$E(Q) = Q \cdot \left(1 - \frac{T_a}{T}\right) = Q \cdot \left(1 - \frac{300}{1200}\right) = 0{,}75 \cdot Q$$

PROCESOS NO-CÍCLICOS

Hemos analizado lo que ocurre en un motor térmico por cada ciclo realizado.

Por ejemplo, podría conocerse le rendimiento del ciclo a lo largo de toda la instalación de vapor de una central térmica, y por tanto la ***exergía destruida*** y su ***coste económico***.

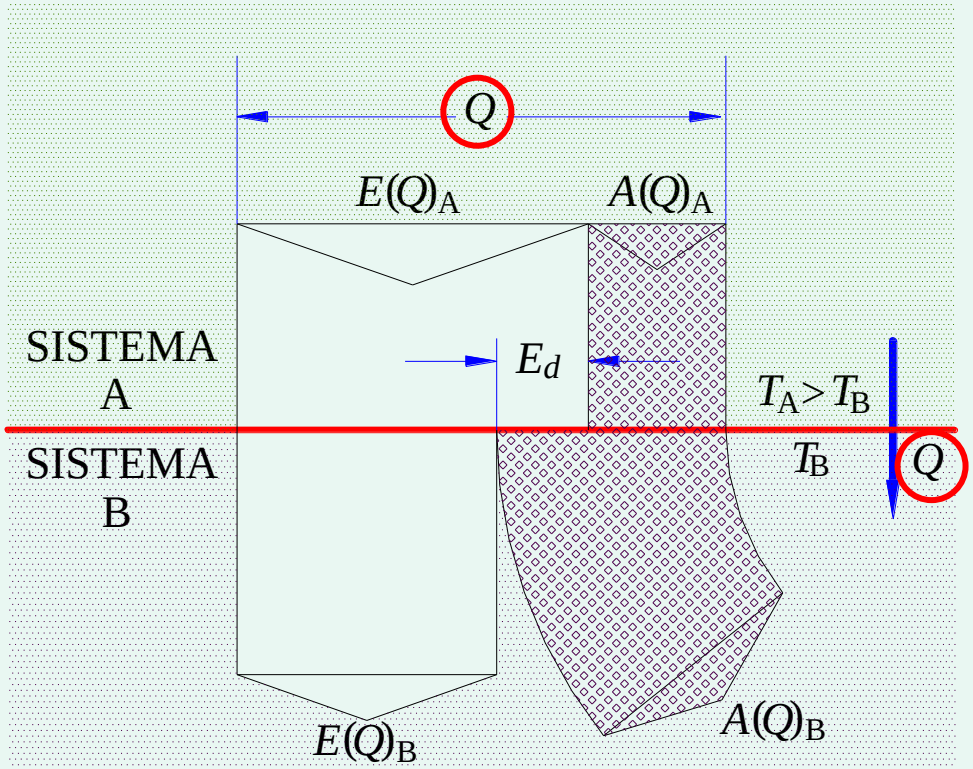
Sería sin embargo más interesante conocer lo que destruye ***cada uno de los equipos***, para intervenir si procede. Para ello, hay que hacer un estudio para ***procesos no-cíclicos.***


turbina de alta
turbina de media
turbina de baja presión
caldera
economizador
tanque purga
vapor cierres turbinas
desgasificador
tanque agua de alimentación
condensador
bomba agua alimentación
bomba extracción condesado
calent. alta presión nº 7
calent. alta presión nº 6
calent. baja presión nº4
calent. baja presión nº3
calent. baja presión nº2
calent. baja presión nº1
condensador vapor cierres
bomba dren. calent. baja presión nº4
bomba dren. calent. baja presión nº2

Exergía destruida en un paso directo de calor (Q)

(T_A y T_B constantes: el proceso más simple)

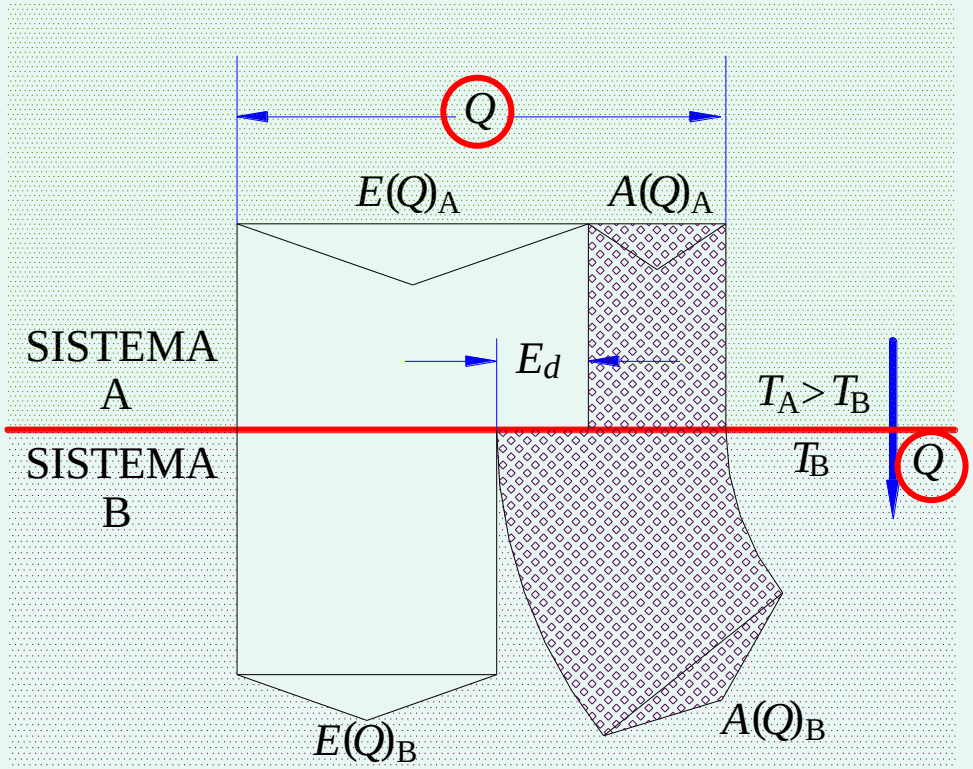
$$A(Q)_A = Q \cdot \frac{T_a}{T_A} \qquad A(Q)_B = Q \cdot \frac{T_a}{T_B}$$



$$A_g = E_d = Q \cdot \frac{T_a}{T_B} - |Q| \cdot \frac{T_a}{T_A}$$

$$\boxed{E_d = Q \cdot T_a \cdot \frac{T_A - T_B}{T_A \cdot T_B}}$$

La exergía destruida es menor cuando las temperaturas de los sistemas son elevadas.



Exergía destruida en un paso directo de calor

(temperaturas variables)

Descomponemos el proceso en infinitos procesos parciales, para después integrar:

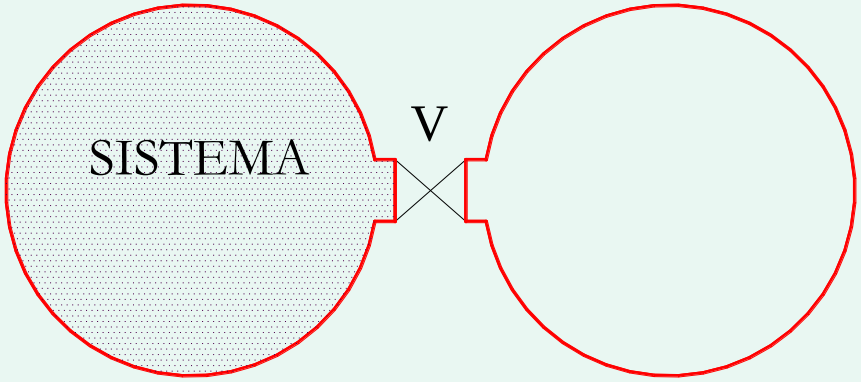
$$dE_d = dA(Q)_{\mathrm{B}} - \left|dA(Q)_{\mathrm{A}}\right| = dQ \cdot \frac{T_a}{T_{\mathrm{B}}} - \left|dQ\right| \cdot \frac{T_a}{T_{\mathrm{A}}}$$

$$E_d = A(Q)_{\mathrm{B}} - \left|A(Q)_{\mathrm{A}}\right| = T_a \cdot \int \frac{dQ}{T_{\mathrm{B}}} - T_a \cdot \int \frac{\left|dQ\right|}{T_{\mathrm{A}}}$$

En principio, el cálculo podría hacerse si se conocen los ***caminos***, o transformaciones termodinámicas, tanto del ***sistema* A** como del ***sistema* B**. Así, sustituiríamos en ambos términos ***dQ*** por sus correspondientes expresiones.

Pero ¿y si **NO** están definidos los estados intermedios?

como ocurre, por ejemplo, en una libre expansión.



Sin embargo, la ***exergía destruida*** está bien definida en cada caso, y su cálculo ha de ser factible; pero, puesto que no hay ***camino***, sólo podría calcularse mediante una ***función de estado*** ¿no será ***dQ/T*** una diferencial exacta y por tanto integrable? En efecto,

1/*T* es un factor de integración

Clausius fue el que descubrió esta propiedad, a la que llamó

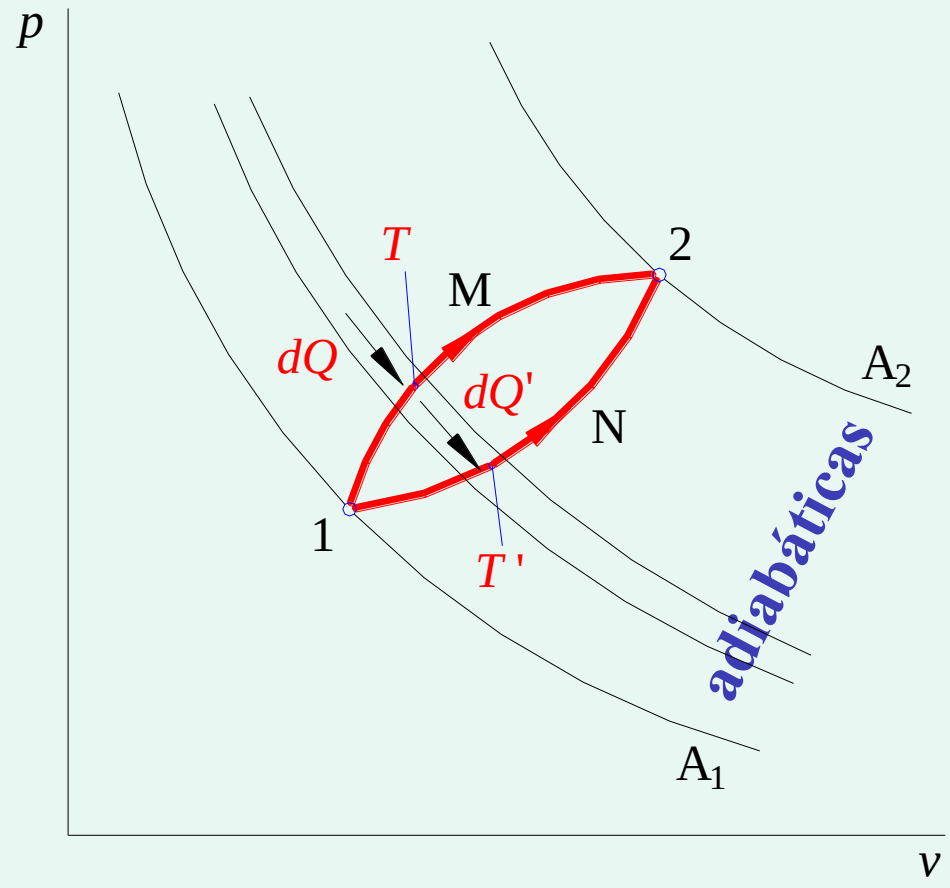
ENTROPÍA (*S*)

Rudolf Emanuel Clausius
(Polonia, 1822-1888)

Se le considera el fundador de la Termodinámica

Comprobación

Dos caminos 1M2 y 1N2. Tracemos las infinitas adiabáticas entre los estados 1 y 2. Entre dos de ellas infinitamente próximas, se ha de verificar,



$$\frac{dQ}{T} = \frac{dQ'}{T'}$$

$$\int_{1M2} \frac{dQ}{T} = \int_{1N2} \frac{dQ'}{T'}$$

NO depende del camino: es función de estado

$$\boxed{s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}}$$

Entropía de gases perfectos con capacidades caloríficas constantes

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{du + p \cdot dv}{T}$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{dh - v \cdot dp}{T}$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c_v \cdot dT}{T} + \int_1^2 R \cdot \frac{dv}{v}$$

$$s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{c_p \cdot dT}{T} - \int_1^2 R \cdot \frac{dp}{p}$$

$$\boxed{s_2 - s_1 = c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R \cdot \ln \frac{v_2}{v_1}}$$

$$\boxed{s_2 - s_1 = c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - R \cdot \ln \frac{p_2}{p_1}}$$

Como se ve, su variación sólo depende de las propiedades de los estados inicial (1) y final (2).

Anergía

$$A = T_a \cdot \int \frac{dQ}{T} = T_a \cdot S$$

$$\Delta A = T_a \cdot \Delta S$$

la entropía es una propiedad inherente a las energías inferiores, concretamente a su componente anergética

Entropía generada

- **dos sistemas**

$$S_g = \Delta S_{\mathrm{B}} - \left|\Delta S_{\mathrm{A}}\right| \geq 0$$

- **varios sistemas**

$$\boxed{S_g = \Sigma \Delta S_{\mathrm{i}} \geq 0}$$

Es igual a la suma algebraica de las variaciones de entropía que sufre cada uno de los sistemas que intervienen en proceso.

$$\boxed{A_g = E_d = T_a \cdot S_g}$$

- **Un solo sistema (sistema adiabático)**

$$\boxed{S_g = \Sigma \Delta S_{\mathrm{i}} = S_2 - S_1 \geq 0}$$

En las ***transformaciones adiabáticas***: $Q = 0$ y $W_r = 0$ (reversible); la entropía del sistema no varía: ***s* = K**.

A partir de ahora, a las ***adiabáticas*** les llamaremos más frecuentemente ***isoentrópicas*** o ***isentrópicas.***

Así pues, en las cuatro transformaciones teóricas definidas hay una propiedad que se mantiene constante:

Isócoras	$v = \mathrm{K}$
Isobaras	$p = \mathrm{K}$
Isotermas	$T = \mathrm{K}$
Adiabática	$s = \mathrm{K}$

Enunciados

la entropía de un sistema adiabático nunca puede disminuir: se mantiene constante si el proceso en su interior es reversible y aumenta si es irreversible.

---

la única forma de que la entropía de un sistema disminuya es cediendo calor; en cambio aumenta cuando recibe calor y/o cuando se produce en su interior cualquier tipo de irreversibilidad.

EJERCICIO

Exergía destruida con W_r (T_a = 300 K):
a) 1000 K, b) 600 K, c) 300 K.

Solución

$$E_d = T_a \cdot (S_2 - S_1) = T_a \cdot \frac{W_r}{T} = \frac{T_a}{T} \cdot W_r$$

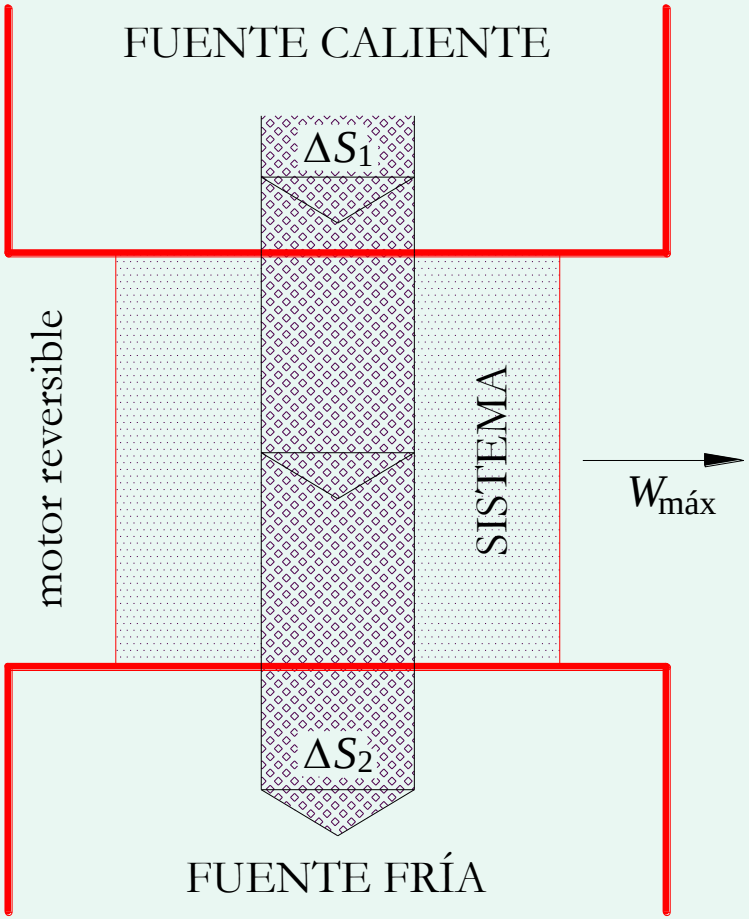
a) $E_d = \frac{300}{1000} \cdot W_r = 0{,}3 \cdot W_r \quad (30\%)$

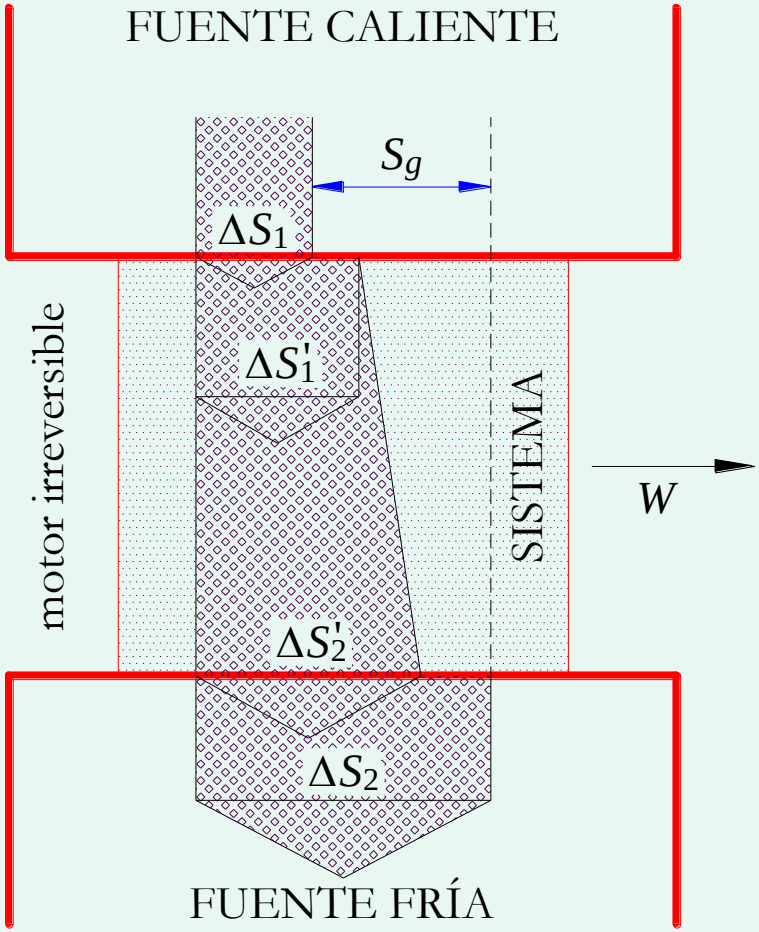
b) $E_d = \frac{300}{600} \cdot W_r = 0{,}5 \cdot W_r \quad (50\%)$

c) $E_d = \frac{300}{300} \cdot W_r = W_r \quad (100\%)$

EJERCICIO

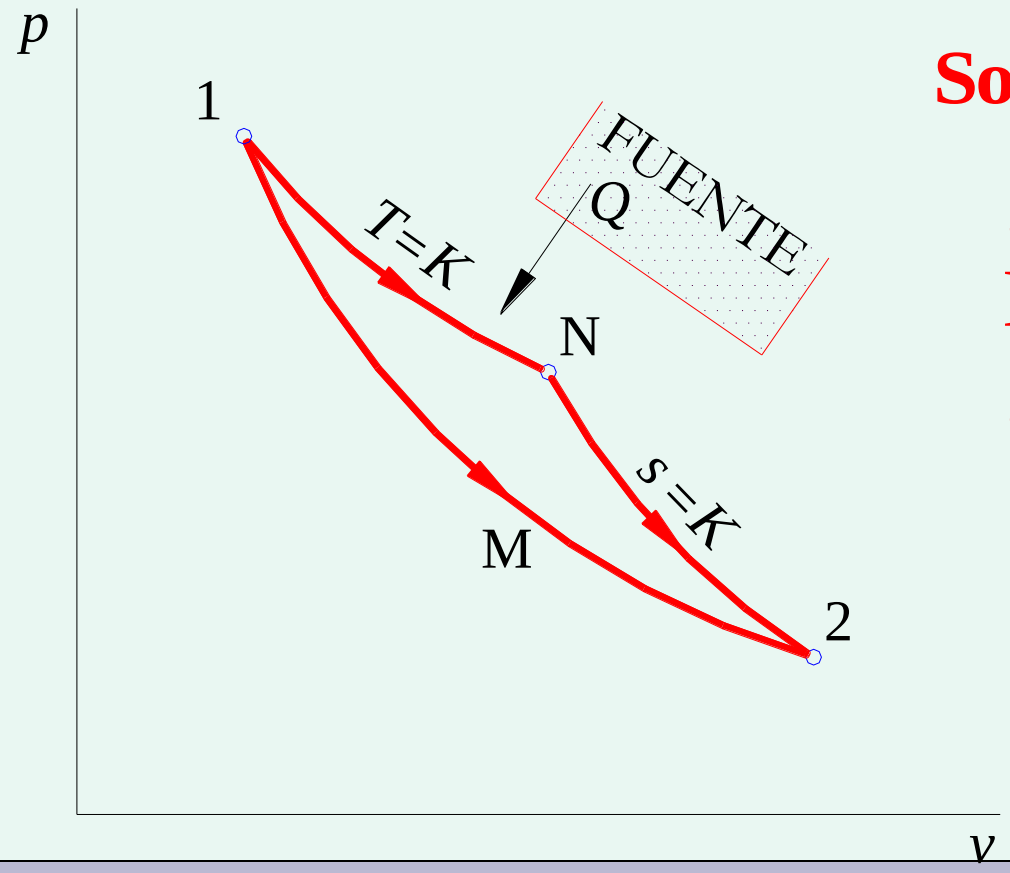
$$S_g = \Delta S_2 + \Delta S_1 + \Delta S_{ciclo} = \Delta S_2 - |\Delta S_1|$$





EJERCICIO

Para que sean térmicamente ***reversibles*** las transformaciones de la figura ¿cuántas fuentes se necesitan en cada una?

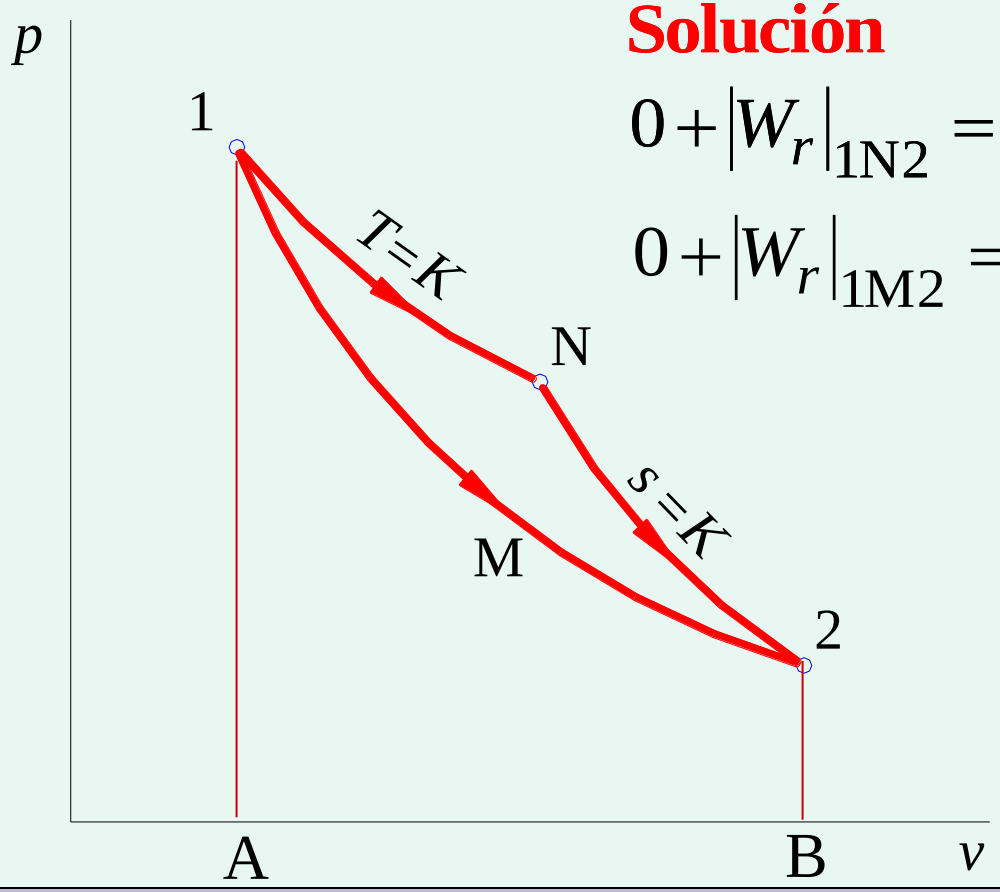


Solución

1-N	una
N-2	ninguna
1-M-2	infinitas

EJERCICIO

Si ***Q* = 0**, de los caminos 1N2 y 1M2 ¿por cuál de ellos es mayor ***W_r*** y por cuál se ***destruye*** más ***exergía***?



Solución

$$0 + |W_r|_{1N2} = u_2 - u_1 + \text{área A1N2B}$$

$$0 + |W_r|_{1M2} = u_2 - u_1 + \text{área A1M2B}$$

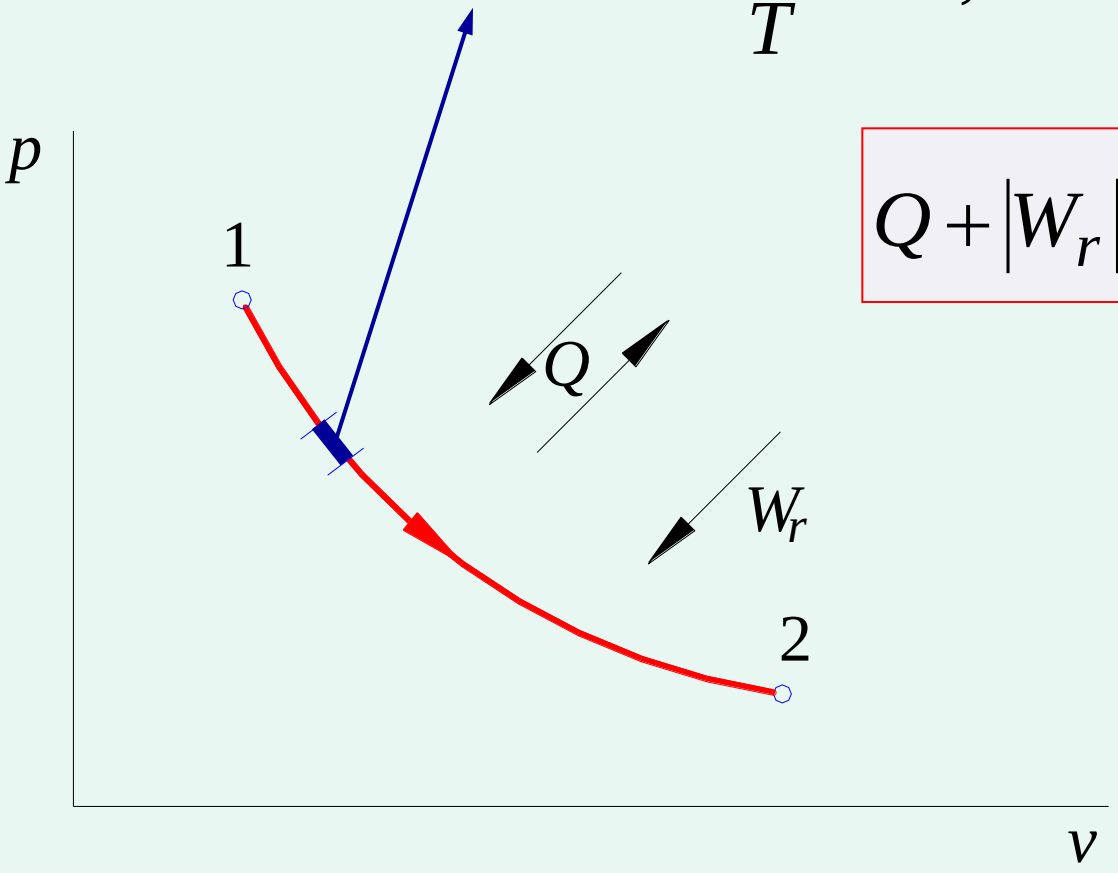
$$\boxed{|W_r|_{1N2} > |W_r|_{1M2}}$$

$$\boxed{E_d = T_a \cdot (s_2 - s_1)}$$

la misma

Primer principio en función de la entropía

$$ds = \frac{dQ + |dW_r|}{T}; \quad dQ + |dW_r| = T \cdot ds$$



$$\boxed{Q + |W_r| = \int_1^2 T \cdot ds}$$

expresiones usuales del PRIMER PRINCIPIO

1er miembro	2º miembro
$dQ + \left\| dW_r \right\| =$	$= du + p.dv$
$c \cdot dt = c.dT =$	$= dh - v \cdot dp$
$T.ds =$	

CÁLCULO DE EXERGÍAS

Exergía del calor cuando las temperaturas varían

$$e(Q) = Q - a(Q)$$

$$\boxed{e(Q) = Q - T_a \cdot (s_2 - s_1)}$$

Aplicable tanto al sistema que cede el calor como al que lo recibe.

Exergía de un sistema cerrado

A la energía interna utilizable del sistema hasta alcanzar el estado muerto,

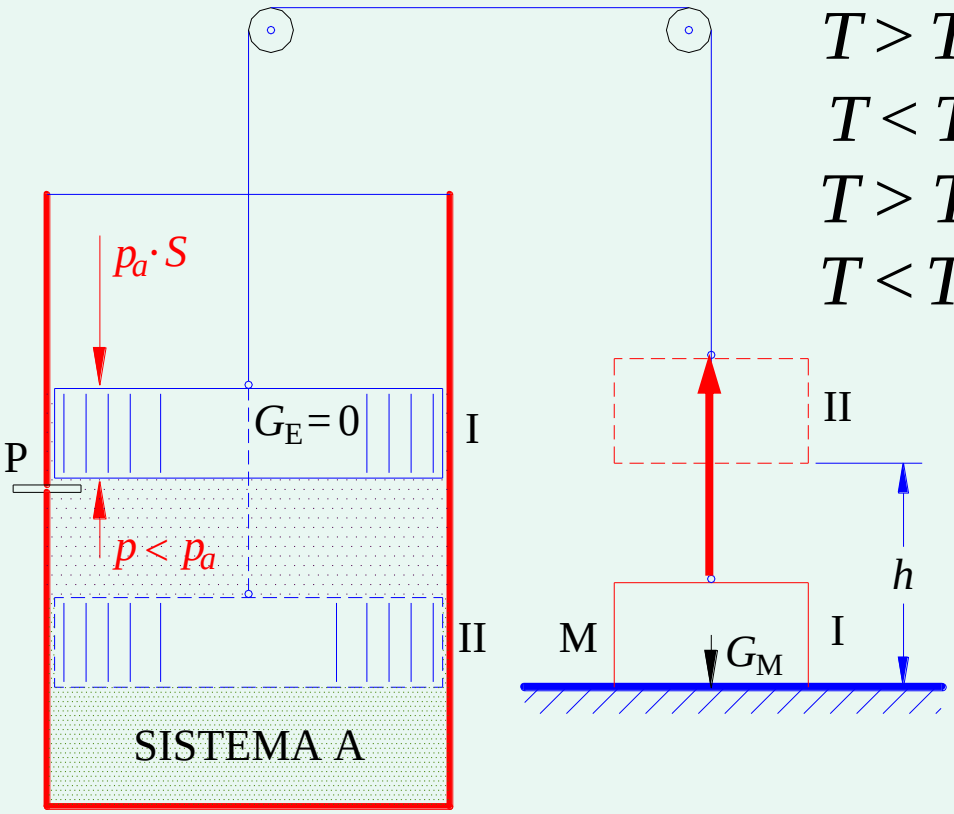
$$u - u_a$$

hay que restarle su componente ***anergética*** y el ***trabajo*** debido a la ***presión atmosférica***:

$$T_a \cdot (s - s_a) \qquad p_a \cdot (v_a - v)$$

$$\boxed{e_u = u - u_a - T_a \cdot (s - s_a) + p_a \cdot (v - v_a)}$$

la exergía de un sistema cerrado es siempre positiva, menos en el estado muerto que es nula.



$T > T_a$ y $p > p_a$ contiene *exergía*

$T < T_a$ y $p > p_a$ contiene *exergía*

$T > T_a$
$T < T_a$ | $p < p_a$ contiene *exergía*

Exergía entálpica

A la entalpía utilizable del sistema hasta alcanzar el estado muerto,

$$h - h_a$$

hay que restarle su componente anergética:

$$T_a \cdot (s - s_a)$$

$$\boxed{e = h - h_a - T_a \cdot (s - s_a)}$$ Z.Rant (1956)

Puede resultar negativa si la presión es suficientemente baja

$$T_a \cdot (s - s_a) > h - h_a$$

Exergía de un flujo

Si en la energía de un flujo,

$$\varepsilon = \frac{c^2}{2} + h$$

sustituimos la ***entalpía*** por su ***exergía***, obtenemos la ***exergía del flujo*:**

$$\boxed{e_f = \frac{c^2}{2} + e}$$

EFICIENCIA DE UN PROCESO ENERGÉTICO

Balance exergético

Llamemos,

***producto* P**

a la exergía contenida en la utilidad deseada en el equipo analizado;

***fuel* F**

a la exergía empleada para conseguir dicha utilidad

Eficiencia y coste exergético

En general,

eficiencia $\boxed{\psi = \frac{\mathrm{P}}{\mathrm{F}}}$ ***coste exergético unitario*** $\boxed{k = \frac{\mathrm{F}}{\mathrm{P}}}$

Cuando hay un solo flujo,

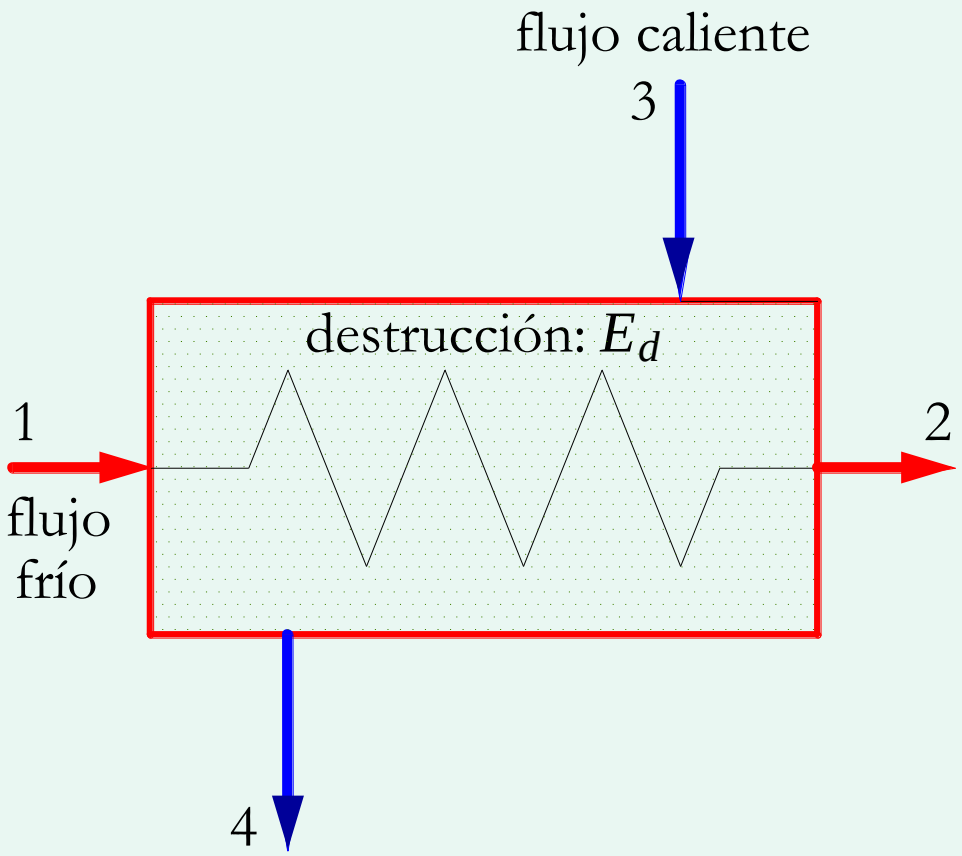
eficiencia $\boxed{\psi = \frac{E_\mathrm{s}}{E_\mathrm{e}}}$ ***coste exergético unitario*** $\boxed{k = \frac{E_\mathrm{e}}{E_\mathrm{s}}}$

Subíndice **s** salida y subíndice **e** entrada.

Cambiador de calor

$$\psi = \frac{\mathrm{P}}{\mathrm{F}} = \frac{E_2 - E_1}{E_3 - E_4}$$

$$k = \frac{\mathrm{F}}{\mathrm{P}} = \frac{E_3 - E_4}{E_2 - E_1}$$



diagramas de Sankey

Cambiador de calor

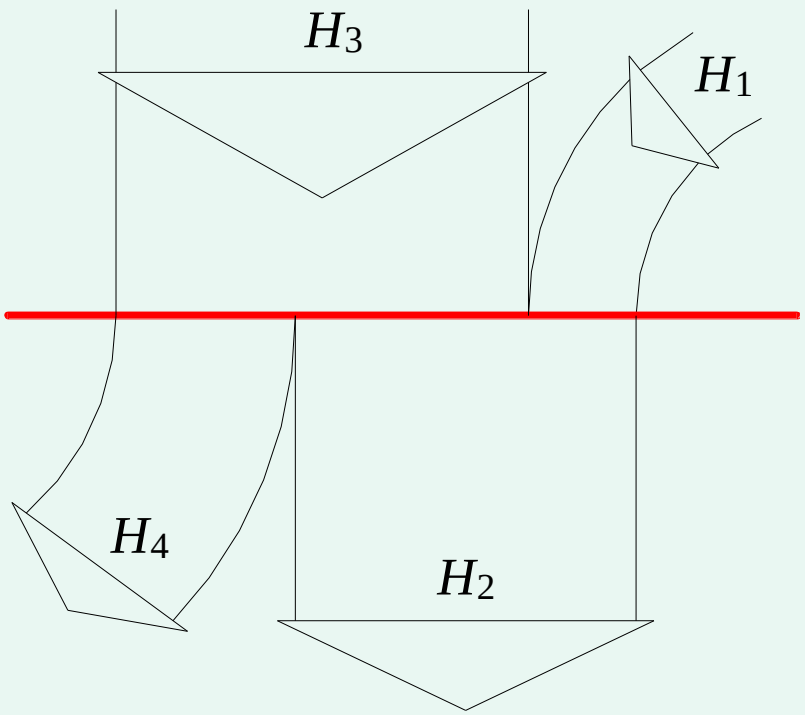


DIAGRAMA ENERGÉTICO

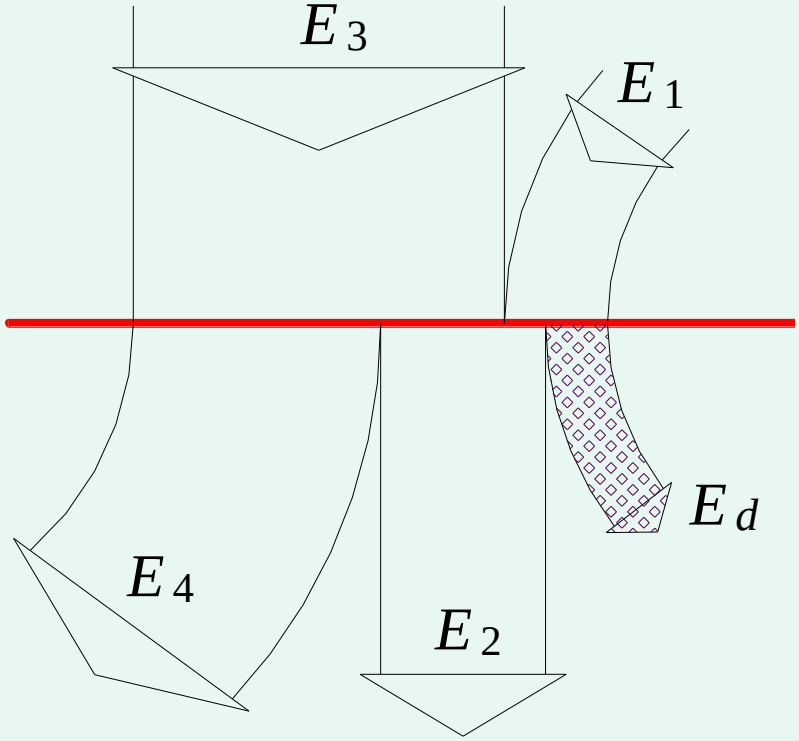


DIAGRAMA EXERGÉTICO

Turbina de gas o de vapor

$$\psi = \frac{\mathrm{P}}{\mathrm{F}} = \frac{W_t}{E_1 - E_2}$$

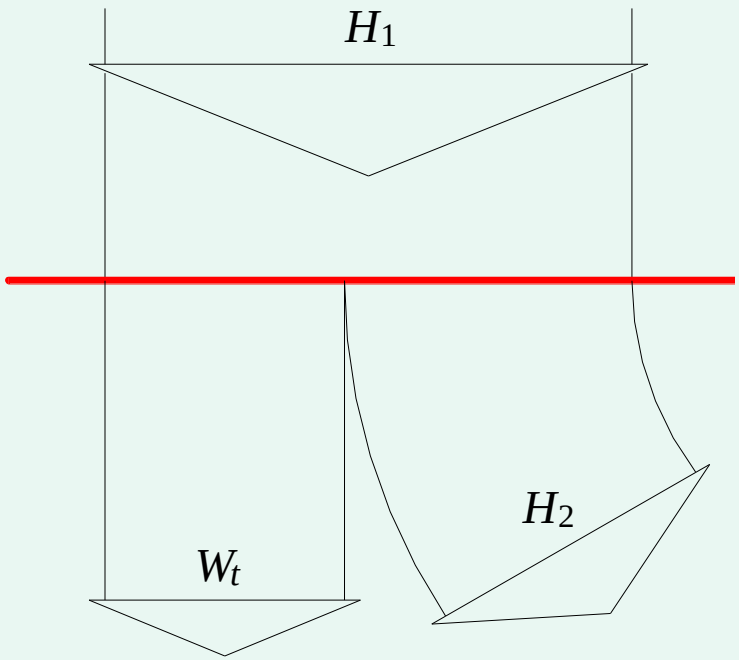


DIAGRAMA ENERGÉTICO

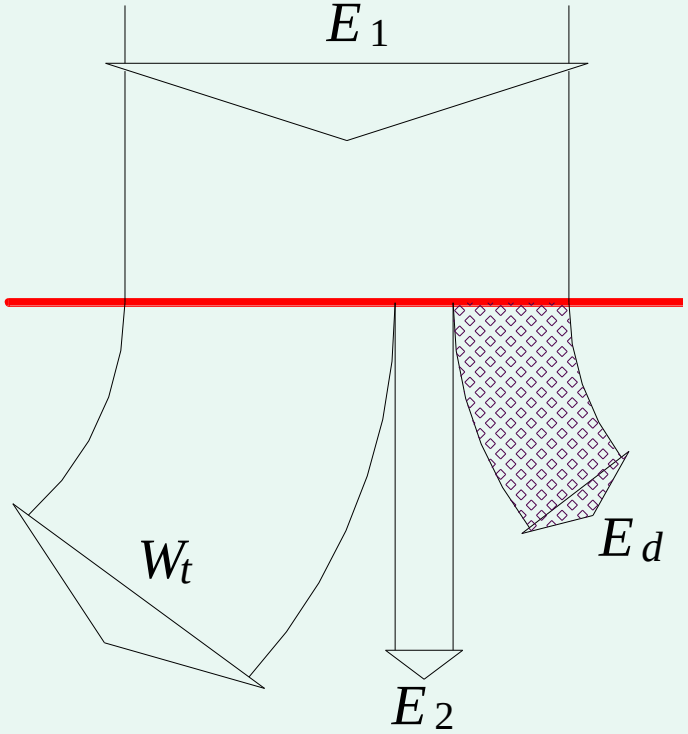


DIAGRAMA EXERGÉTICO

Compresor o bomba adiabáticos

$$\psi = \frac{\mathrm{P}}{\mathrm{F}} = \frac{E_2 - E_1}{W_t}$$

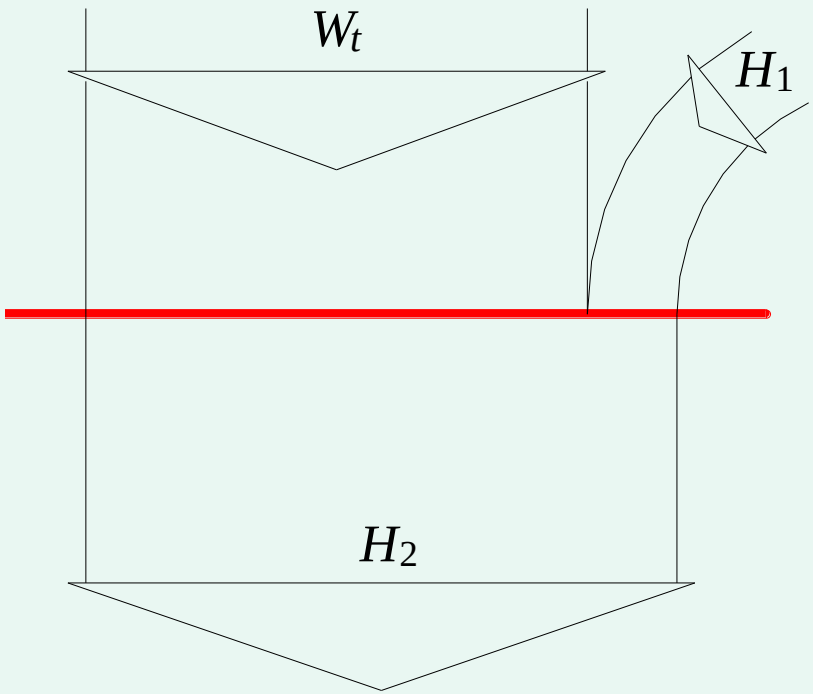


DIAGRAMA ENERGÉTICO

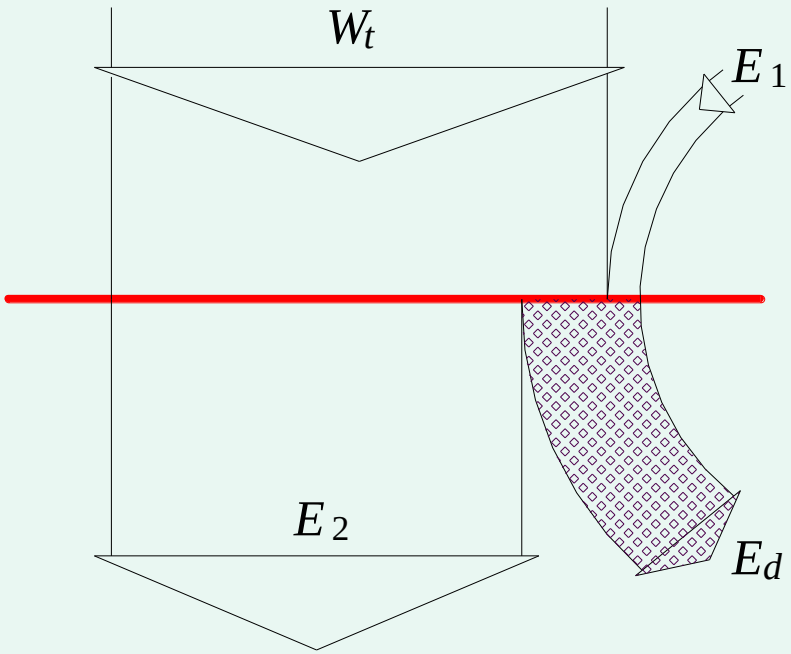


DIAGRAMA EXERGÉTICO