



© 1995-2025 by Isidoro Martínez

## CAPÍTULO 3. ENTROPÍA Y EXERGÍA

La termodinámica decimonónica .....	2
Carnot. Proceso cíclico. Proceso reversible. Ciclo de Carnot.....	2
Clausius. El Segundo Principio y la Entropía .....	3
Kelvin. El Segundo Principio y la Temperatura Absoluta.....	4
El concepto moderno de entropía.....	4
El estado de equilibrio termodinámico .....	6
Liberación de particiones .....	7
Temperatura, presión, y potencial químico.....	9
Cálculo de variaciones de entropía .....	11
Entropía de una fuente térmica .....	11
Entropía de un líquido o un sólido perfecto .....	12
Entropía de un gas perfecto.....	12
Generación de entropía .....	13
Rendimientos isentrópicos de compresiones y expansiones.....	15
Diagrama $T-s$ .....	19
Ecuación de Gibbs, ecuación de Euler y ecuación de Gibbs-Duhem .....	20
Ecuación de la fluidostática .....	21
Ecuación de Clausius-Clapeyron .....	22
Exergía. Irreversibilidad.....	23
Exergía respecto a un ambiente infinito. El ambiente de referencia.....	25
Balance exergético. Exergía de flujo .....	29
Exergía de flujos de masa y energía.....	31
El motor térmico y otras máquinas térmicas.....	33
La termodinámica postulacional .....	38
Recapitulación.....	38
Cuestiones .....	38
Problemas.....	39
Experimentos .....	41

En este capítulo vamos a estudiar en profundidad la entropía y la exergía, y un resumen previo puede ser éste:

- La entropía,  $S$ , es la medida de la incertidumbre media de una distribución (e.g. cómo está repartida la masa o la energía en un sistema, o por qué conviene apostar al 7 en el juego de los dos dados; obviamente aquí interesa lo primero, pero lo segundo enseña más fácilmente). Al igual que la estadística descriptiva nos enseña a calcular la media y la desviación típica de un conjunto de sucesos, la estadística predictiva nos enseña a calcular probabilidades e incertidumbres. Aunque no sea tan intuitiva la medida de la entropía como la de la masa o la energía (al menos todos sabemos que la energía potencial gravitatoria es  $mgz$ , aunque no esté tan claro respecto a qué se mide  $z$ ), todos tenemos una idea cualitativa clara de la entropía, y sabemos que existe una tendencia natural a la dispersión: que la energía térmica tiende a repartirse, que los componentes de una mezcla tiende a mezclarse, que los movimientos relativos tienden a uniformizarse, etc. La entropía es la medida de esa tendencia, y la ley más importante de toda la Física es que la entropía globalmente tiende a aumentar en todo proceso

natural. En la práctica ingenieril, suele bastar con saber calcular las variaciones de entropía de una masa de control integrando la relación fundamental  $dS=dU/T+pdV/T$ , e incluso se puede prescindir de esta magnitud y hacer uso de una nueva variable, la 'exergía', donde está incluida esta información.

- La exergía,  $\Phi$ , es simplemente la energía utilizable para realizar trabajo (lo que el vulgo entiende por energía), y es una combinación lineal de la energía y la entropía que para una masa de control en un ambiente infinito a  $T_0$  y  $p_0$  es  $\Phi=E+p_0V-T_0S$ .

El lector que desee pasar directamente a las ecuaciones para resolver problemas prácticos, puede saltarse las explicaciones que aquí siguen, e ir directamente a Cálculo de variaciones de entropía.

## La termodinámica decimonónica

Se presenta a continuación la formulación clásica del Segundo Principio de la Termodinámica y del concepto de entropía, desarrollados en el siglo XIX.

### Carnot. Proceso cíclico. Proceso reversible. Ciclo de Carnot

Nicolas Léonard Sadi Carnot publicó en 1824 "*Réflexions sur la puissance motrice due feu, et sur les machines propres a développer cette puissance*" (su única obra; murió con 36 años), sobre la teoría del funcionamiento óptimo de los motores térmicos (en aquel tiempo la máquina de vapor).

Un motor térmico es una máquina diseñada para producir trabajo a partir del calor (de focos caloríficos llamados fuentes térmicas, como el hogar de una caldera), usando una sustancia de trabajo (en aquel tiempo el vapor de agua en las máquinas de vapor). Se define el rendimiento energético de un motor térmico,  $\eta$ , como el trabajo generado por unidad de calor consumido del foco a alta temperatura,  $\eta \equiv W/Q_1$  (en valores absolutos, pues, con el criterio de signos termodinámico que se usa desde 1948 el trabajo que sale de la máquina sería negativo y habría que poner  $\eta \equiv -W/Q_1$ ).

Carnot introdujo dos ideas clave para todo su desarrollo: el proceso cíclico y el proceso reversible:

- Proceso cíclico es cualquier evolución que vuelve a dejar el sistema (e.g. la máquina de vapor) en las condiciones iniciales (aunque el ambiente quede modificado). Es una muy buena aproximación para las máquinas con una masa de fluido de trabajo fija (e.g. turbina de vapor, frigoríficos). En los motores de combustión interna el motor funcione cíclicamente, pero la sustancia de trabajo no; se dice que evoluciona en 'ciclo abierto' porque no se reciclan los gases de escape; su estudio termodinámico se hace mediante procesos cíclicos equivalentes.
- Proceso reversible sería aquél que no degradase energía por fricción, ni por transmisión de calor con salto térmico con las fuentes, ni por mezcla de sustancias. Aunque es imposible realizar procesos reversiblemente, puede aproximarse uno a ese límite si se usa una buena lubricación y se ralentizan los procesos.

Carnot, considerando evoluciones cíclicas de la sustancia de trabajo, llegó a las conclusiones siguientes:

- El máximo rendimiento motor, definiendo el rendimiento motor,  $\eta$ , como el trabajo producido dividido por el calor necesario,  $\eta \equiv W/Q_1$ , se obtendría si la máquina pudiese funcionar reversiblemente, i.e. sin fricción ni gradientes térmicos.
- El máximo rendimiento motor se obtendría si la máquina interaccionase sólo con las fuentes térmicas de temperaturas extremas, i.e. tomando sólo calor de la fuente a mayor temperatura,  $T_1$ , y cediendo sólo calor a la fuente de menor temperatura,  $T_2$ .
- El máximo rendimiento motor se conseguiría cuando la sustancia de trabajo pasara de  $T_1$  a  $T_2$  adiabáticamente y sin fricción (comunicándole trabajo), tomase calor de  $T_1$  sin salto térmico, pasara de  $T_2$  a  $T_1$  adiabáticamente y sin fricción (produciendo más trabajo del necesitado para la compresión de  $T_1$  a  $T_2$ ), y cediese calor a  $T_2$  sin salto térmico, completándose el ciclo (que se conoce como ciclo de Carnot).
- El máximo rendimiento motor sería independiente del modo de operación y de las sustancias involucradas, dependiendo únicamente de las dos temperaturas de las fuentes.
- La conclusión final de Carnot era que no era concebible ningún motor térmico que tuviese mayor rendimiento que el que él había descrito (que desde entonces se llama motor de Carnot), i.e.  $\eta \leq \eta_{\text{Carnot}}$ . Esta conclusión suele llamarse 'Teorema de Carnot', y fue Clausius quien lo dedujo a partir de su famoso enunciado: 'Es imposible transferir calor de una fuente fría a otra caliente mediante un proceso cíclico sin más efectos sobre el ambiente' (sí se puede si algún otro sistema realiza un proceso no cíclico). Con la definición de rendimiento motor,  $\eta \equiv W/Q_1$ , y el balance energético de la máquina (o del fluido de trabajo),  $W = Q_1 - Q_2$ , se deduce que  $\eta \equiv W/Q_1 = 1 - Q_2/Q_1$  y, en el caso del motor de Carnot,  $\eta_{\text{Carnot}}$  es sólo función de  $T_1$  y  $T_2$ , pero aplicándose a un motor compuesto por otros dos motores, uno funcionando entre  $T_1$  y  $T_3$ , y el otro entre  $T_3$  y  $T_2$ , se concluye que  $Q_2/Q_1$  es función por separado de  $T_1$  y  $T_2$ , i.e.  $Q_2/Q_1 = f(T_2)/f(T_1)$ , lo que sirvió a Kelvin en 1848 para proponer la definición  $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$  para la temperatura absoluta.

### Clausius. El Segundo Principio y la Entropía

El nombre de entropía fue propuesto por R. Clausius en 1865 como magnitud que mide 'lo que cambia globalmente en un proceso cíclico' (de una masa de control). Antes incluso de darle ese nombre, el mismo Clausius, al estudiar en 1850s la versión que E. Clapeyron dio en 1834 del trabajo de Carnot de 1824 sobre el motor térmico ideal, usó para esa magnitud, a la que se refería como 'transformación de calor', el símbolo  $S$  (sin indicar la razón).

Clausius demostró que  $Q_1/T_1 + Q_2/T_2$  (con sus signos algebraicos) sólo podía ser nulo en el caso ideal del ciclo de Carnot en el que no hubiera fricción ni salto térmico entre el fluido de trabajo y las fuentes, habiendo de ser  $\sum Q_i/T_i \leq 0$  en un caso general (lo que se ha venido en llamar desigualdad de Clausius: "en todo proceso cíclico,  $\int (dQ/T) \leq 0$ "). Esto le dio pie a introducir la variable  $\Delta S \equiv \int dQ/T|_{\text{rev}}$ , i.e. como la integral a lo largo de un proceso reversible (los procesos ideales de Carnot) entre dos estados; esta variable es una función de estado porque la integral no depende del camino, al ser nula en un camino cerrado reversible. Como es función de estado, aunque el proceso real sea irreversible y por tanto  $\Delta S \neq \int dQ/T$ , la entropía entre dos estados puede calcularse imaginando cualquier proceso reversible y aplicando  $\Delta S \equiv \int dQ/T|_{\text{rev}}$ . Nótese aquí la paradoja de usar el 'calor reversible' en esta definición de entropía,

siendo el calor genuinamente irreversible (energía que fluye a través de la frontera de un sistema debido a un gradiente de temperatura).

Clausius enunció en 1854 el segundo principio de la termodinámica de esta manera tan intuitiva: "no es posible transferir calor de un cuerpo frío a uno caliente sin otros cambios en el entorno" (ya que del balance energético para un proceso cíclico,  $\int dQ + \int dW = 0$ , y la desigualdad  $\int (dQ/T) \leq 0$ , se deduce que  $Q_1 + Q_2 = 0$  y que  $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = Q_1(1/T_1 - 1/T_2) \leq 0$ , y ello implica que, si el sistema a  $T_1$  recibe calor,  $Q_1 > 0$ , necesariamente ha de ser el más frío de los dos,  $T_1 < T_2$ , lo que vulgarmente se resume en "el calor sólo puede pasar de los cuerpos calientes a los fríos, y no al revés". Hay que hacer notar que, pese a la trivialidad del enunciado anterior, en termodinámica se acepta que fluya calor sin gradiente de temperatura (procesos reversibles isotermos), ya que se asume que el proceso es muy lento y lo que se quiere estudiar (aunque no suele aclararse) es el límite  $Q = \lim_{t \rightarrow \infty, Q \rightarrow 0} \int \dot{Q} dt = \lim_{t \rightarrow \infty, \Delta T \rightarrow 0} \int KA \Delta T dt$ .

### **Kelvin. El Segundo Principio y la Temperatura Absoluta**

William Thomson (Belfast-1824, Largs-Escocia-1907) es más conocido como Lord Kelvin, pues en 1892 fue nombrado primer barón Kelvin (el nombre lo tomó del río de Glasgow que pasaba junto a su universidad).

La conclusión de Carnot-1824 de que el rendimiento motor máximo se obtendría cuando los flujos de calor sólo dependiesen de las temperaturas de las fuentes, sirvió a W. Thomson en 1848 para proponer la definición  $Q_1/Q_2 = T_1/T_2$  para la temperatura absoluta (ya en 1703 G. Amontons apuntó la existencia de un mínimo absoluto de temperatura, pues al enfriar un gas a presión constante el volumen sería nulo a esa temperatura).

Kelvin propuso en 1870 el siguiente enunciado del segundo principio (como alternativa al enunciado de Clausius de 1854): 'dados un sólo depósito térmico (y un depósito mecánico), no se puede convertir cíclicamente calor en trabajo (sólo al revés)'; i.e. el rendimiento de un motor térmico nunca puede llegar a la unidad.

Se han propuesto otros enunciados del segundo principio (algunos de ellos equivalentes, aunque a veces cueste comprobarlo). Además del de Clausius-1854 antes descrito, y el de Kelvin-1870 que se acaba de mencionar, cabe destacar el enunciado de Carathéodory-1912 ya mencionado en el capítulo anterior al definir la energía, 'entre dos estados, sólo se puede ir adiabáticamente en una dirección, y no en la contraria'. El enunciado de Hatsopoulos-Keenan de 1965 es de los más generales: 'cuando desaparecen restricciones internas en un sistema aislado, éste evoluciona hacia un estado único llamado de equilibrio'.

### **El concepto moderno de entropía**

En termodinámica, la entropía es una medida de cómo están repartidas en un sistema las cantidades conservativas como la masa, el momento (el lineal y el angular), y la energía.

Seguramente que en el futuro los libros de termodinámica empiecen con el capítulo de la entropía en vez de con el de la energía, pues la idea central en la teoría térmica es la de *temperare* (Lat. moderar, repartir

adecuadamente; usado originariamente para referirse a la distribución del cielo meteorológico: '*temperatura caeli*') y no la idea de calor o de energía, que, aunque es el principal activo a repartir, no es el único (e.g. la masa y la cantidad de movimiento también son activos a repartir adecuadamente para el equilibrio de los sistemas). Pero, de momento, termodinámica empieza por 'termo' (Gr. caliente; en latín era *calere*, usado originariamente para referirse al efecto del sol: caldear).

Seguramente que en el futuro también se impondrá la presentación del concepto de entropía a partir de la teoría de la información como  $S \equiv -k \sum p_i \ln p_i$ , aunque todavía hoy son mayoría los libros que introducen el concepto de entropía a partir del comportamiento idealizado de las máquinas usadas para la producción de trabajo a partir del calor, según  $\Delta S \equiv \int dQ/T|_{\text{rev}}$ . Qué duda cabe que el entendimiento de los motores térmicos fue un hito de la ciencia decimonónica, pero en el siglo XXI otros procesos dominados por la entropía parecen tanto o más básicos, como el reciclado de materias primas, la síntesis de nuevos combustibles, el cambio climático, la lucha contra la contaminación ambiental, etc.

La entropía es un concepto tan trascendente, que ha cambiado el discurso de la filosofía (desde que A. Eddington en los años 1930 asoció la entropía y la flecha del tiempo), y la teoría de la evolución biológica (desde que I. Prigogine en los años 1960 estableció que la creación de estructuras complejas a partir de otras más simples se basaba en la disipación lejos del equilibrio, i.e. en la disminución de entropía de un sistema a costa del aumento de entropía del conjunto sistema+entorno, y no en un principio vital externo a la termodinámica). A propósito, nótese la diferencia entre orden y complejidad; la tendencia natural en la evolución de un sistema aislado es hacia la mínima complejidad, no hacia el máximo desorden (el estado sólido cristalino es el estado de equilibrio termodinámico, y no está desordenado, sino que es un estado muy sencillo (se describe con poca información). Los sistemas vivos requieren complejidad, y no pueden estar formados por redes cristalinas ni por gases uniformes; están constituidos por macromoléculas con una estructura tridimensional compleja, dispersas en un medio líquido.

La definición de entropía como 'la incertidumbre media de una distribución de estados' fue propuesta por el matemático C. Shannon en 1948 para la medida de la información contenida en un enunciado (mensaje), basándose en la interpretación del concepto de entropía de Clausius debida a Boltzmann. Ludwig Boltzmann, en su desarrollo de la teoría cinética de gases, propuso en 1875 que la entropía era una 'magnitud proporcional al número de estados microscópicos posibles,  $\Omega$ , de un sistema termodinámico macroscópico':  $S \equiv k \ln \Omega$ .

Sea  $P = \{p_1, p_2, \dots, p_n\}$  una función de distribución de probabilidad que especifica numéricamente el conocimiento que se tiene de los posibles estados de un sistema (termodinámico o no), siendo  $p_i$  la probabilidad ( $p_i \geq 0$  y  $\sum p_i = 1$ ) de que el sistema esté en el estado  $i$  (e.g. tenga una cierta distribución de masa o de energía, o que un dado muestre el número  $i$  en su cara superior). Si llamamos a  $-\ln p_i$  'incertidumbre del estado  $i$ ' (para tener una variable aditiva, ya que las probabilidades son multiplicativas), la incertidumbre media (que salvo una constante de unidades es la entropía), será:

Definición de entropía (medida de la incertidumbre de los posibles estados)	$S \equiv -k \sum p_i \ln p_i$	(3.1)
---	--------------------------------	-------

eligiéndose en termodinámica  $k=1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K (que se llama constante de Boltzmann); en informática se elige  $k=1/\ln 2$  bit). En el caso de que todos los posibles estados sean equiprobables y haya un número  $\Omega$  de ellos,  $p_i=1/\Omega$ , y la entropía será  $S=k\ln\Omega$  (la famosa ecuación esculpida en la tumba de Boltzmann). La mecánica cuántica enseña que todo sistema cristalino perfecto, en el límite  $T=0$  K, está en un estado cuántico único (llamado estado fundamental), por lo que la entropía tiende a cero en ese límite ( $S=k\ln 1=0$ ). El dominio experimental de las bajas temperaturas a principios del siglo XX permitió descubrir este hecho, que al no estar relacionado con los enunciados clásicos del primer y segundo principios de la termodinámica, se vino en llamar tercer principio de la termodinámica (la primera formulación la hizo W. Nernst en 1911, estableciendo que ningún proceso puede alcanzar  $T=0$  K en un número finito de operaciones).

El estado macroscópico más probable de un sistema (si no se perturba desde el exterior, i.e. si está aislado), será aquél que más estados microscópicos pueda albergar, i.e. el de máxima incertidumbre (máxima entropía). En la práctica, las inevitables interacciones entre el interior y el exterior del sistema, aunque puedan disminuirse al máximo usando recipientes rígidos y adiabáticos, serán las que generen esa incertidumbre creciente respecto al estado del sistema, por lo que la entropía irá creciendo con el tiempo hasta alcanzar un valor máximo en el estado final o de equilibrio (estudiado a continuación), lo que constituye tal vez la formulación más explícita y amplia del segundo principio de la termodinámica:

Principio del aumento de la entropía (sistema aislado)	$S_{\text{ais}}(t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} S_{\text{máxima}}$	(3.2)
--	--	-------

Esta idea básica de que el estado de equilibrio termodinámico es el de mayor entropía compatible con las restricciones impuestas a las variables conservativas (en la práctica, el único observable macroscópicamente), es la que enseña de una manera unificada aspectos tan aparentemente distantes como por qué los cuerpos tienden a pararse y a atemperarse, por qué las velocidades moleculares tienden a la distribución de Maxwell-Boltzmann, por qué los fotones de una radiación térmica ideal tienden a la distribución espectral de Planck, etc.

### El estado de equilibrio termodinámico

El estado de equilibrio termodinámico es el estado macroscópico más probable de un sistema que no esté perturbado desde el exterior (i.e. de un sistema aislado), y será aquél que más estados microscópicos (equiprobables) pueda albergar, i.e. el de máxima incertidumbre (máxima entropía). En la práctica, los sistemas termodinámicos tienen tantísimos grados de libertad ( $10^{20}..10^{30}$ ), que, en un sistema aislado, al cabo de cierto tiempo, sólo es observable el estado macroscópico de equilibrio (la probabilidad de cualquier otro estado es remota).

A pesar de la dificultad conceptual que pueda presentar al no iniciado, la termodinámica resulta en la práctica una ciencia sencilla porque, dado un sistema, sólo estudia su estado de equilibrio (el que alcanzaría si se aislase y se dejase evolucionar durante un tiempo infinito); i.e., la termodinámica renuncia al estudio de todos los posibles estados de un sistema, y siempre supone que el sistema está en un estado trivialmente simple: el estado de equilibrio. Por ejemplo, no considera que el aire de una habitación pueda

estar más caliente cerca del radiador o de las personas que en ella estén, sino que considera que todo el aire está a la misma temperatura y tiene la misma composición, y, si esta aproximación no vale para el problema en cuestión (e.g. si lo que se quiere es estudiar si el aire del techo está más o menos caliente que el aire del suelo), entonces es preciso hacer una partición mental de la habitación tomando muchísimos sistemas termodinámicos pequeños para los que sí sea válida la hipótesis de equilibrio termodinámico, y confiar a las poderosas herramientas matemáticas de la mecánica de fluidos la resolución del problema. Como la termodinámica sólo estudia sistemas en equilibrio interno, no precisa entrar en detalle en todo el campo sino analizar sólo lo que pasa en la frontera entre el sistema y el entorno, como ya se vio en el [capítulo 1](#).

La pregunta que puede surgir ahora es: si la termodinámica sólo considera el estado último o de equilibrio, y el sistema ya no puede evolucionar más, ¿qué estudia la termodinámica? La respuesta es:

- La termodinámica estudia las consecuencias del estado de equilibrio; e.g. qué relación hay entre la capacidad térmica y la dilatación térmica, qué relación hay entre la presión de vapor y la energía necesaria para vaporizar, etc., grandes cuestiones de interés teórico para averiguar el comportamiento de la materia y de interés práctico para ahorrar costosas mediciones.
- La termodinámica estudia el nuevo estado de equilibrio que alcanzará un sistema compuesto de varios subsistemas en equilibrio interno cada uno, cuando se liberan las restricciones de la partición.

Este estudio de las consecuencias que se derivan de eliminar particiones internas en un sistema, es en el que vamos a profundizar a continuación, dejando el estudio de las relaciones de estado para el [capítulo siguiente](#).

### Liberación de particiones

Sea un sistema aislado que no está en equilibrio, pero que consta de un conjunto de subsistemas, cada uno de los cuales está en equilibrio interno (Fig. 3.1). Vamos a estudiar hacia dónde evolucionará el sistema global al eliminar las restricciones que mantenían inicialmente el sistema en desequilibrio. Para empezar, vamos a suponer que los subsistemas son de masa fija (i.e. son masas de control) y que no tienen velocidades macroscópicas ni hay campos de fuerza externos, y lo que queremos saber es cómo se redistribuirá la energía (sólo habrá energía interna,  $U$ ) y el volumen  $V$  de cada subsistema  $k$ , cuando liberemos la partición (i.e. cuando queden expuestos a la interacción mutua).

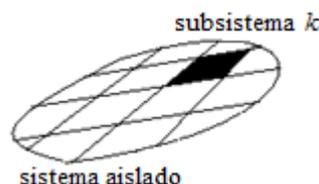


Fig. 3.1. Esquema de un sistema aislado, compuesto de subsistemas en equilibrio interno.

Se trata de encontrar un máximo para la entropía total  $S$ , condicionado a la conservación de la energía total  $U$  y el volumen total  $V$ , i.e. un problema clásico de optimización que se puede resolver por el método de los multiplicadores de Lagrange, que consiste en construir una combinación lineal de todas las funciones, y calcular su extremo no condicionado. Para ejercitarse con esta herramienta matemática de los Entropía y exergía

multiplicadores de Lagrange, y resulte transparente en el estudio de las consecuencias del equilibrio termodinámico, se va a resolver el siguiente problema sencillo de optimización (conviene también que el alumno repase las ideas básicas del cálculo con funciones de varias variables, para que le resulten familiares la expresión diferencial de  $z(x,y)$ ,  $dz=z_x dx+z_y dy$ , y la derivada parcial  $\partial z/\partial x|_y=\partial z/\partial x=z_x$ , siendo estas tres últimas nomenclaturas equivalentes pero usándose en termodinámica preferiblemente la primera por ser más explícita).

Ejercicio 3.1. Determinar la esbeltez que ha de tener un cilindro de volumen fijo para que su área sea mínima, mediante el método de los multiplicadores de Lagrange.

Solución. Una manera de resolver este problema es despejar una de las variables de la condición de volumen fijo,  $V=\pi R^2 L \rightarrow L=V/(\pi R^2)$ , sustituir en la fórmula del área total,  $A=2\pi R^2+2\pi RL \rightarrow A=2\pi R^2+2\pi RV/(\pi R^2)=2\pi R^2+2V/R$ , y derivar respecto a  $R$  (con  $V$  constante) e igualar a cero (ya que el mínimo ha de ser relativo pues en los extremos diverge), lo que da  $0=4\pi R-2V/R^2$ , de donde se obtiene el  $R$  óptimo, y sustituyendo en  $L$  se puede ver que el cilindro óptimo es el 'cuadrado', i.e. el que tiene igual diámetro que altura.

Pero aquí queremos resolverlo por el método de los multiplicadores de Lagrange, i.e. minimizando una combinación lineal de la función objetivo (el área,  $A$ ) y las funciones condicionantes (aquí sólo el volumen,  $V$ ):

$$d(A + \lambda V) = 0 \rightarrow \begin{cases} \frac{\partial}{\partial R}(A + \lambda V) = 0 \rightarrow 2\pi RL + \lambda(4\pi R + 2\pi L) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial L}(A + \lambda V) = 0 \rightarrow \pi R^2 + \lambda(2\pi R) = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} R = -2\lambda \\ L = -4\lambda \end{cases} \Rightarrow L = 2R$$

El planteamiento del problema termodinámico es el siguiente: dados  $U$  y  $V$ , ¿cuál será el estado de  $S(U,V)=\text{máxima}$ ? O dicho de otro modo, si consideramos una partición de un sistema aislado en un número  $K$  subsistemas ( $K=15$  en la Fig. 3.1), ¿cómo se distribuirán las  $2K$  incógnitas ( $U_k, V_k; k=1..K$ ) para que la entropía total  $\sum S_k$  sea máxima, manteniendo  $\sum U_k$  y  $\sum V_k$  sea constantes? La solución ha de cumplir:

Estado de equilibrio $S(U, V)$	$\left. \begin{aligned} S &\equiv \sum S_k = \text{máxima} \\ U &\equiv \sum U_k = \text{constante} \\ V &\equiv \sum V_k = \text{constante} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$	$\begin{cases} \frac{\partial(S + \lambda_1 U + \lambda_2 V)}{\partial U_k} = \frac{\partial S_k}{\partial U_k} + \lambda_1 = 0 \quad \forall k \\ \frac{\partial(S + \lambda_1 U + \lambda_2 V)}{\partial V_k} = \frac{\partial S_k}{\partial V_k} + \lambda_2 = 0 \quad \forall k \end{cases} \quad (3.3)$
--------------------------------	--	--

ya que las funciones  $S$ ,  $U$  y  $V$  son aditivas, y ni  $U$  depende de  $V_k$  ni  $V$  de  $U_k$ . La conclusión es trascendental:

- En el estado de equilibrio, la sensibilidad de la entropía respecto a los cambios de energía,  $\partial S/\partial U$ , ha de ser la misma en cualquier subsistema arbitrario, así que si relacionamos esta sensibilidad térmica con la temperatura (lo cual haremos redefiniendo esta última como

$\partial S/\partial U \equiv 1/T$ , y comprobando que retiene todas las propiedades tradicionales de la temperatura), concluimos que en el estado de equilibrio termodinámico de un sistema, la temperatura interior ha de ser uniforme.

- En el estado de equilibrio, la sensibilidad de la entropía respecto a los cambios de volumen,  $\partial S/\partial V$ , ha de ser la misma en cualquier subsistema arbitrario, así que si relacionamos esta sensibilidad volumétrica con la presión (lo cual haremos redefiniendo esta última como  $\partial S/\partial V \equiv p/T$ , y comprobando que retiene todas las propiedades tradicionales de la presión), concluimos que en el estado de equilibrio termodinámico de un sistema, la presión interior ha de ser uniforme. Sin embargo, si el sistema está expuesto a campos de fuerza externos, ya no es válida esta conclusión (pero si la térmica).

Si, en lugar de considerar cómo se distribuyen la energía y el volumen (la densidad, pues habíamos elegido masas de control) en un sistema químicamente puro y mecánicamente quieto, considerásemos el caso general de cómo se distribuyen las masas (o mejor la cantidad de sustancia  $n_i$  de cada especie química  $i$ ), las cantidades de movimiento lineales ( $\vec{P} \equiv \sum m_k \vec{v}_k = m \vec{v}_{cm}$ ) y angulares ( $\vec{L} \equiv \sum \vec{r}_k \times m_k \vec{v}_k$ ) y la energía total,  $E = U + (\frac{1}{2})m\vec{v}_{cm}^2 + mgz_{cm}$ , en un sistema aislado (como antes), al eliminar las restricciones iniciales, el resultado sería (no se desarrolla aquí; puede verse en I. Martínez, 1992):

Estado de equilibrio general $S(U, V, n_i)$ :	$\left. \begin{aligned} S &\equiv \sum S_k = \text{máxima} \\ E &\equiv \sum E_k = \text{constante} \\ \vec{P} &\equiv \sum m_k \vec{v}_k = \text{constante} \\ \vec{L} &\equiv \sum \vec{r}_k \times m_k \vec{v}_k = \text{constante} \\ n_i &\equiv \sum n_{i,k} = \text{constante} \quad \forall i \end{aligned} \right\} \Rightarrow$	$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial S_k}{\partial U_k} &= \text{cte.} \quad \forall k \\ \vec{v}_k &= \vec{a} + \vec{b} \times \vec{r}_k \quad \forall k \\ T \frac{\partial S_k}{\partial n_{i,k}} - M_i g z_k + \frac{1}{2} M_i (\vec{\Omega} \times \vec{r}_k)^2 &= \text{cte.} \quad \forall i, \forall k \end{aligned} \right. \quad (3.4)$
--	---	--

que quiere decir:

- En el estado de equilibrio de un sistema, la temperatura interior en cada punto, definida por  $\partial S/\partial U \equiv 1/T$ , y que representa la fuerza de escape de la energía térmica, ha de ser uniforme.
- En el estado de equilibrio de un sistema, las velocidades en el interior han de tener una distribución como en el sólido rígido, por lo que existe un sistema de referencia (no necesariamente inercial) en el que todas las velocidades en el interior han de ser nulas.
- En el estado de equilibrio de un sistema compuesto de sustancias conservativas (moléculas no reactivas, o átomos si hay reacción química) en cantidades  $n_i$ , la sensibilidad de la entropía respecto a la variación de la cantidad de sustancia  $n_i$ , ha de compensar los efectos de la gravedad y la rotación que aparecen en (3.4), y en ausencia de campos de fuerza externos,  $\partial S/\partial n_i = \text{cte.}$ , que para mezclas monofásicas se reduce a que la concentración de cada componente ha de ser uniforme.

### Temperatura, presión, y potencial químico

Vistas las consecuencias del estado de equilibrio, (3.4), conviene introducir las siguientes definiciones:

Temperatura, presión y potencial químico	$\left. \frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial U} \right _V, \quad \frac{p}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial V} \Big _U, \quad \frac{\mu_i}{T} \equiv \frac{-\partial S}{\partial n_i} \Big _{U,V} \quad (3.5)$
--	--

La temperatura,  $T$ , que hasta aquí era una variable instrumental basada en la dilatación térmica de ciertas sustancias (o en la presión de los gases ideales, o en la resistencia eléctrica de conductores...), ahora la interpretamos como la sensibilidad de la entropía respecto a los cambios de energía (a volumen y composición constantes), aunque la seguiremos midiendo como antes, con la misma idea de 'nivel térmico', que en el equilibrio es uniforme, y si no hay equilibrio da lugar a un flujo de energía que llamamos calor, que va desde el sistema de mayor temperatura al de menor temperatura, como se demuestra a partir del segundo principio, (3.2), con la definición (3.5); en efecto, sean dos sistemas a distinta temperatura  $T_1$  y  $T_2$  con  $T_1 > T_2$ ; el primer principio  $\Delta E = Q + W$  aplicado a una evolución infinitesimal del sistema conjunto enseña que  $dU_1 + dU_2 = 0$  por estar el conjunto aislado, mientras que el segundo principio  $\Delta S > 0$  enseña que  $dS_1 + dS_2 > 0$  que, con la definición (3.5), toma la forma  $dU_1/T_1 + dU_2/T_2 > 0$ ; combinando ambos principios,  $dU_1/T_1 - dU_2/T_2 = dU_1(1/T_1 - 1/T_2) > 0$ , que con  $T_1 > T_2$  implica  $dU_1 < 0$ , i.e. el más caliente pierde energía y el más frío la gana, como ya sabíamos.

La presión,  $p$ , que hasta aquí era 'la fuerza normal por unidad de superficie', ahora la interpretamos como la sensibilidad de la entropía respecto a los cambios de volumen (a energía y composición constantes), aunque la seguiremos midiendo como antes, con la misma idea de 'empuje unitario', que en el equilibrio en ausencia de campos de fuerza externos es uniforme, y si no hay equilibrio da lugar a un flujo de energía que llamamos trabajo mecánico, que va desde el sistema de mayor presión al de menor presión, como se demuestra a partir del segundo principio, (3.2), con la definición (3.5); en efecto, sean dos sistemas a distinta presión  $p_1$  y  $p_2$  con  $p_1 > p_2$  e igual temperatura, estando el conjunto aislado (e.g. un cilindro cerrado por ambas caras con un émbolo intermedio); por estar el conjunto aislado,  $dV_1 + dV_2 = 0$ , y por el segundo principio,  $\Delta S > 0$ ,  $dS_1 + dS_2 > 0$  que, con la definición (3.5), toma la forma  $dV_1 p_1/T + dV_2 p_2/T > 0$ ; combinando ambas relaciones,  $dV_1 p_1/T - dV_2 p_2/T = (dV_1/T)(p_1 - p_2) > 0$ , que con  $p_1 > p_2$  implica  $dV_1 > 0$ , i.e. el de más presión aumenta su volumen a expensas del de menor presión, como ya sabíamos.

El potencial químico de la especie  $i$ ,  $\mu_i$ , definido en (3.5), es una nueva variable termodinámica (introducida por Gibbs en 1875) que mide la 'tendencia al escape de la especie  $i$  del sistema', y que, para un sistema en equilibrio (y en ausencia de campos de fuerza externos), es uniforme en todo el sistema, y si no hay equilibrio da lugar a un flujo de cantidad de sustancia (al flujo de energía asociado le llamaremos trabajo químico), que va desde el sistema de mayor potencial químico (usualmente mayor concentración) al de menor potencial químico (usualmente menor concentración). El signo negativo en la definición de  $\mu_i$ , en (3.5), es debido a que, al contrario de la tendencia de la entropía a aumentar con la energía y con el volumen, la entropía disminuye al introducir más cantidad de sustancia en el mismo volumen. Por otra parte, pese a que la definición de  $\mu_i$  en (3.5) es similar a las de  $T$  y  $p$ , el potencial químico, como energía química unitaria que es, no tiene una escala absoluta sino que sólo intervienen las variaciones de potencial químico; por esta razón, y porque la variación de potencial químico en un sistema monocomponente no es una nueva variable termodinámica sino que necesariamente ha de cumplir la ecuación de Gibbs-Duhem que se estudiará más abajo,  $0 = SdT - pdV + nd\mu$ , el potencial químico no es una variable tan intuitiva como la temperatura o la presión. Aunque no se hará uso del potencial químico hasta el estudio de las mezclas en el capítulo 6, se ha preferido introducirlo aquí para tener una

Entropía y exergía

visión completa del equilibrio termodinámico, que implica equilibrio térmico, equilibrio mecánico, y equilibrio químico (o electroquímico, si hay también diferencias de potencial eléctrico).

### Cálculo de variaciones de entropía

Partimos de que la entropía  $S$  de un sistema es una propiedad de la distribución de la energía  $U$ , el volumen  $V$ , y las cantidades de sustancia  $n_i$ , en su interior,  $S(U,V,n_i)$ , cuya expresión diferencial será, según (3.5):

Variación general de entropía	$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_{i=1}^c \frac{\mu_i}{T} dn_i$	(3.6)
-------------------------------	--	-------

y con ayuda de la ecuación de la energía interna,  $dU=dQ+dE_{\text{mfd}}-pdV$ :

Variación general de entropía	$dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dE_{\text{mfd}}}{T} - \sum_{i=1}^c \frac{\mu_i dn_i}{T}$	(3.7)
-------------------------------	---	-------

que para una masa de control sin cambio de composición ( $dn_i=0$ ), y en vista de que  $dE_{\text{mfd}} \geq 0$  (segundo principio), nos conduce a la formulación original de la desigualdad de Clausius,  $dS \leq dQ/T$  en todo proceso real ( $dS=dQ/T$  en un proceso reversible).

Cuando se elige como sistema un volumen de control (finito), conviene agrupar todos los términos de generación de entropía (la debida a la degradación de energía mecánica por fricción, la debida a la difusión de especies, y la debida a los flujos de calor internos entre las partes), en un único término de generación de entropía,  $S_{\text{gen}}$ , y poner el balance de entropía en una forma similar a los balances de masa y de energía vistos en el capítulo anterior:

Balance de entropía	$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} + S_{\text{gen}} + \sum_{\text{aberturas}} \int_{\text{tiempo}} s_e dm_e$	(3.8)
---------------------	---	-------

siendo  $s_e$  la entropía que entra por unidad de masa que entra, por cada abertura.

Una nota final sobre el cálculo de variaciones de entropía es que, según nuestra definición original (1.1), la entropía tiene un valor absoluto, y así lo establece el llamado tercer principio de la termodinámica; pero si para el cálculo se usan las expresiones (1.7) y (1.8), o las correspondientes a los casos particulares que se tratan a continuación, sólo se pueden calcular variaciones de entropía, i.e. necesitamos un estado de referencia como ocurría para las energías. En este caso, suele elegirse como referencia,  $s=0$  para el líquido en el equilibrio sólido-líquido-vapor (e.g. para el agua  $T=273,16$  K y  $p=612$  Pa), o  $s=0$  para el líquido en el punto de ebullición normal (e.g. para el agua  $T=373,12$  K y  $p=101,325$  Pa), o  $s=0$  para el líquido saturado a  $T=233$  K como hace ASHRAE (por la coincidencia  $233$  K= $-40$  °C= $-40$  °F; nótese que esta elección no es válida para el agua ni otras sustancias sólidas a esa temperatura, o no condensables en esas condiciones, como el metano), o  $s=1$  kJ/(kg·K) para el líquido saturado a  $0$  °C (tampoco válida para el agua). Cuando la sustancia de trabajo es una mezcla, todavía hay que especificar si la referencia se toma para el estado mezclado o sin mezclar.

### Entropía de una fuente térmica

Se llama 'fuente térmica' o depósito térmico reversible (DTR) a un sistema termodinámico ideal, capaz de intercambiar calor con otros sistemas, sin variación de temperatura ni generación de entropía del DTR. Aunque es un modelo ideal de sistema, puede aproximarse en la práctica mediante los llamados 'baños térmicos': grandes masas de un buen conductor térmico (e.g. un gran bloque de cobre, una gran masa de agua), o mejor de una mezcla bifásica monocomponente (e.g. un baño de agua y hielo).

Aunque el DTR no genera entropía, su entropía sí que varía al interactuar con otros sistemas, calculándose fácilmente esta variación a partir de (3.7) o (3.8), que se reducen a:

Variación de entropía de una fuente térmica (DTR):	$S - S_0 = \frac{Q_0}{T_0}$	(3.9)
--	-----------------------------	-------

siendo  $T_0$  la temperatura de la fuente y  $Q_0$  el calor que recibe. Además, al haber idealizado las fuentes térmicas como isotermas y sin generación de entropía, a veces será preciso introducir un sistema auxiliar intermedio entre la fuente y el sistema con el que interactúa, donde se supone que tiene lugar la generación de entropía si es que la hay en realidad. Por ejemplo, si se deja que fluya una energía  $Q$  de una fuente a temperatura  $T_1$  a otra fuente a temperatura  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ), la variación de entropía de la primera es  $-Q/T_1$  y la de la segunda es  $Q/T_2$ , habiéndose generado en el proceso una entropía  $S_{gen} = Q/T_2 - Q/T_1 > 0$  que, como no puede adscribirse a ninguna de ellas por su definición, se le asigna a un 'sistema interfacial' de contacto entre ambas.

### Entropía de un líquido o un sólido perfecto

Con el modelo de sólido o líquido perfecto,  $V = cte.$  y  $\Delta U = mc\Delta T$ , la expresión general de las variaciones de entropía (3.6) se reduce a:

Variación de entropía de un sólido o líquido perfecto:	$S - S_0 = mc \ln \frac{T}{T_0}$	(3.10)
--	----------------------------------	--------

Por ejemplo, al calentar 1 kg de agua desde 15 °C hasta 50 °C, con el modelo de líquido perfecto (MLP) su variación de energía es  $\Delta U = mc\Delta T = 1 \cdot 4200 \cdot (50 - 15) = 147$  kJ y su variación de entropía  $\Delta S = m \ln(T_2/T_1) = 1 \cdot 4200 \cdot \ln(323/288) = 480$  J/(kg·K). Nótese la necesidad de usar temperaturas absolutas cuando la expresión no es lineal.

### Entropía de un gas perfecto

Con el modelo de gas perfecto,  $pV = mRT$  y  $\Delta U = mc_v\Delta T$ , la expresión general de las variaciones de entropía (3.6) se reduce a:

Variación de entropía de un gas perfecto:	$S - S_0 = m \left( c_v \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0} \right) = m \left( c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} \right) = m \left( c_p \ln \frac{V}{V_0} - c_v \ln \frac{p}{p_0} \right)$	(3.11)
---	--	--------

Por ejemplo, al calentar 1 kg de aire desde 15 °C y 100 kPa hasta 50 °C y 100 kPa, con el modelo de gas perfecto (MGP) su variación de energía es  $\Delta U = mc_v\Delta T = 1 \cdot 713 \cdot (50 - 15) = 25$  kJ, aunque el calor necesario en este caso de proceso a presión constante es  $Q = \Delta U - W = \Delta H = mc_p\Delta T = 1 \cdot 1000 \cdot (50 - 15) = 35$  kJ, y su

variación de entropía  $\Delta S = mc_p \ln(T_2/T_1) - mR \ln(p_2/p_1) = 1 \cdot 1000 \cdot \ln(323/288) = 115 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ . Nótese la necesidad de usar temperaturas absolutas cuando la expresión no es lineal.

### Generación de entropía

En termodinámica, la generación de entropía en un sistema,  $S_{\text{gen}}$  (en otros libros se usa el símbolo  $\sigma$ ) se deduce del balance de entropía (3.8), y, según el tipo de sistema, toma la forma:

Generación de entropía	$S_{\text{gen}}^{\text{aislado}} \equiv \Delta S \geq 0$ $S_{\text{gen}}^{\text{cerrado}} \equiv \Delta S - \int \frac{dQ}{T} \geq 0$ $S_{\text{gen}}^{\text{abierto}} \equiv \Delta S - \int \frac{dQ}{T} - \sum_{\text{aberturas}} \int_{\text{tiempo}} s_e dm_e \geq 0$	(3.12)
------------------------	--	--------

La generación de entropía en un proceso será la suma de las entropías generadas en cada subsistema, y, como las interacciones entre subsistemas se compensarán, se deduce que la generación de entropía en el conjunto (universo) es igual al incremento de entropía del universo:  $S_{\text{gen,univ}} = \Delta S_{\text{univ}} = \sum \Delta S$ . La generación de entropía no es función de estado sino de proceso, y no se puede predecir, sino que se calcula a posteriori en función de los estados de equilibrio inicial y final (o es un dato que se le suministra a la termodinámica a través de conocimientos empíricos como los coeficientes isentrópicos, que se ven a continuación). Se necesitan los modelos de la mecánica de fluidos y de la transmisión de calor (modelos de medio continuo en equilibrio termodinámico local) para poder determinar la generación de entropía en el interior de un sistema.

Los tres mecanismos básicos de generación de entropía son:

- El flujo de energía térmica debido a una no uniformidad de temperaturas.
- El flujo de cantidad de movimiento debido a una no uniformidad de velocidades (distintas al movimiento como sólido rígido).
- El flujo de especies en una mezcla a una no uniformidad de su potencial químico (usualmente un gradiente de concentración).

**Ejercicio 3.2.** Determinar la generación de entropía al dejar que se atempere un litro de agua caliente a 95 °C en un ambiente a 15 °C.

**Solución.** Nos piden  $S_{\text{gen,univ}} = \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_w + \Delta S_a > 0$ . Para el agua, tomamos el modelo de líquido perfecto, con los valores aproximados  $\rho = 1000 \text{ kg}/\text{m}^3$  y  $c = 4200 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ , pese a que a 95 °C y 100 kPa es  $\rho = 962 \text{ kg}/\text{m}^3$  y  $c = 4210 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ; i.e.  $\Delta S_w = mc \ln(T_2/T_1) = 1 \cdot 4200 \cdot \ln(288/368) = -1030 \text{ J}/\text{K}$  Para el ambiente,  $\Delta S_a = Q/T_0 = -mc(T_2 - T_1)/T_0 = -1 \cdot 4200 \cdot (288 - 368)/288 = 1167 \text{ J}/\text{K}$ , donde se ha usado el balance energético global para sustituir el calor que recibe el ambiente por el que cede al agua; por tanto,  $S_{\text{gen,univ}} = \Delta S_w + \Delta S_a = -1030 + 1167 = 137 \text{ J}/\text{K} > 0$ .

**Ejercicio 3.3.** Determinar la generación de entropía al añadir un litro de agua a 20 °C en un calorímetro que contiene 2 kg de hielo a 0 °C.

**Solución.** Nos piden  $S_{\text{gen,univ}} = \Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_e + \Delta S_f > 0$ , donde ‘e’ refiere al enfriamiento del agua desde 20 °C hasta 0 °C, y ‘f’ refiere a la fusión de parte del hielo para que globalmente el proceso sea

adiabático (calorímetro). Para el agua, tomamos el modelo de líquido perfecto, con los valores aproximados  $\rho=1000 \text{ kg/m}^3$  y  $c=4200 \text{ J/(kg}\cdot\text{K)}$ ; i.e.  $\Delta S_e = mc \ln(T_2/T_1) = 1 \cdot 4200 \cdot \ln(273/293) = -297 \text{ J/K}$ . Para el hielo será  $\Delta S_f = Q/T_f = -mc(T_2 - T_1)/T_0 = -1 \cdot 4200 \cdot (273 - 293)/273 = 307 \text{ J/K}$ , donde se ha usado el balance energético global para sustituir el calor que recibe el hielo por el que cede al agua; por tanto,  $S_{\text{gen,univ}} = \Delta S_e + \Delta S_f = -297 + 307 = 10 \text{ J/K} > 0$ . Para calcular la masa de hielo que funde, hace falta saber la entalpía de cambio de fase sólido-líquido del agua,  $h_{sl} = 334 \text{ kJ/kg}$  (antiguamente llamado calor latente de fusión), resultando  $m_f = Q/h_{sl} = -mc(T_2 - T_1)/h_{sl} = -1 \cdot 4200 \cdot (273 - 293)/(334 \cdot 10^3) = 84/334 = 0,25 \text{ kg}$  de hielo.

Ejercicio 3.4. Considérese la transmisión de calor en régimen estacionario en una varilla de paredes aisladas y cuyos extremos están en contacto con sendas fuentes térmicas a  $T_1$  y  $T_2$  con  $T_2 < T_1$ . Se pide:

- Demostrar a partir de que  $\Delta S_{\text{univ}} > 0$  que el calor ha de fluir de  $T_1$  a  $T_2$ .
- Variación de entropía de la varilla y de las fuentes.
- Generación de entropía en la varilla y en las fuentes.

Solución. Empezamos, como siempre, haciendo un esquema de la configuración (Fig. E3.4).

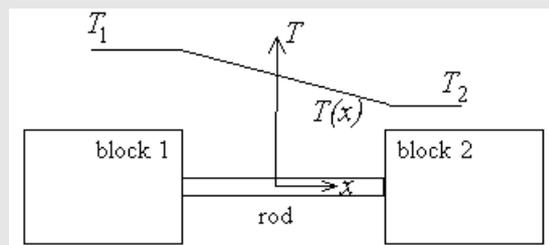


Fig. E3.4. Generación de entropía en la transmisión de calor.

El universo (i.e. el conjunto de todos los sistemas participantes) está compuesto aquí de los tres sistemas mostrados en el esquema de la Fig. E3.4: la varilla y los dos bloques. La variación de entropía de los bloques en un proceso infinitesimal de transmisión de calor, según (3.9) será  $dS_1 = dQ_1/T_1$  y  $dS_2 = dQ_2/T_2$ , mientras que la variación de entropía de la varilla ha de ser cero en régimen estacionario (nada puede variar con el tiempo en régimen estacionario; los bloques no lo están en sentido estricto).

Si partimos del enunciado del segundo principio de la termodinámica en la forma  $\Delta S_{\text{univ}} > 0$ , el primer principio enseña que  $dQ_1 + dQ_2 = 0$ , y combinándolo con lo anterior ( $dS_{\text{univ}} = dS_1 + dS_2 > 0$ ), se obtiene que  $dS_{\text{univ}} = dQ_1(1/T_1 - 1/T_2) = dQ_1(T_2 - T_1)/(T_1 T_2) > 0$ , lo que implica que el signo de  $dQ_1$  ha de ser el mismo que el de  $T_2 - T_1$ , que al ser negativo indica que  $dQ_1$  también es negativo y por tanto el caliente pierde energía a favor del más frío.

La variación de entropía en cada sistema es  $dS_1 = dQ_1/T_1$ ,  $dS_2 = dQ_2/T_2$  y  $dS_{\text{rod}} = 0$ , y por lo tanto para el conjunto (universo),  $dS_{\text{univ}} = dQ_1(1/T_1 - 1/T_2)$ , que, por lo dicho anteriormente, es positiva, como era de esperar.

La generación de entropía en los bloques será nula porque se les asigna el modelo de depósito térmico reversible,  $dS_{\text{gen}1}=0$ ,  $dS_{\text{gen}2}=0$ , mientras que para la varilla, la generación de entropía se obtiene del balance de entropía (3.12),  $S_{\text{gen}1}=\Delta S-\int dQ/T$ , como ya se dijo, donde en este caso la varilla tiene  $\Delta S=0$  y la integral en la frontera hay que hacerla en dos trozos, i.e.  $dS_{\text{gen,var}}=dQ/T_{\text{frontera}}=dQ_1/T_1+dQ_2/T_2=dQ_1(1/T_1-1/T_2)=dS_{\text{univ}}$ , siempre positiva. Nótese que cuando la longitud de la varilla tiende a cero la generación de entropía permanece constante y hay que asignar propiedades físicas a esa frontera (fronteras disipativas).

### Rendimientos isentrópicos de compresiones y expansiones

En las aplicaciones prácticas de la termodinámica, conviene tener en cuenta las inevitables irreversibilidades (la generación de entropía) que se producen en el funcionamiento real de los equipos, lo cual suele hacerse utilizando unos factores empíricos provenientes de los ensayos que hacen los fabricantes. Entre estos factores, los más usados son los denominados 'rendimientos isentrópicos' (o rendimientos adiabáticos) de los dispositivos usados para la compresión y expansión de fluidos en régimen estacionario (i.e. sistemas de volumen de control con una entrada y una salida), que se definen siempre para procesos adiabáticos, ya que en la realidad el tiempo de residencia del fluido dentro de la máquina es pequeño y no da tiempo a que la transmisión de calor sea importante. Aunque no estaría de más detallar el aspecto exterior e interior de los equipos usados para comprimir o expandir, y su funcionamiento, basta de momento el modelo de caja negra (i.e. que no se quiere ver lo que hay dentro).

El rendimiento isentrópico de bombeo o compresión mecánicas (el aparato se llama bomba si es para líquidos, y compresor si es para gases o vapores), se define como el trabajo que sería necesario aportar al fluido si el proceso no generase entropía,  $w_s$ , dividido por el trabajo real comunicado al fluido,  $w$ , que con la ecuación del balance energético para un volumen de control en régimen estacionario con una entrada y una salida,  $\Delta h_t=q+w$ , es (para un proceso adiabático)  $w=\Delta h_t$ . Con los modelos de líquido perfecto y de gas perfecto, esta definición toma la forma siguiente:

Rendimiento isentrópico de bombeo o compresión mecánica	$\eta_{BC} \equiv \frac{w_s}{w} = \frac{h_{2ts} - h_{1t}}{h_{2t} - h_{1t}} \left\{ \begin{array}{l} \eta_B^{\text{MLP}} = \frac{\frac{\Delta p_t}{\rho}}{\frac{\Delta p_t}{\rho} + c\Delta T} \\ \eta_C^{\text{MGP}} = \frac{\left(\frac{p_{2t}}{p_{1t}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1}{\frac{T_{2t}}{T_{1t}} - 1} \end{array} \right. \quad (3.13)$
---	---

Normalmente, las velocidades de entrada y salida no serán importantes energéticamente y los valores totales (subíndice t; véase [Estado total o de remanso](#), en el capítulo anterior) se pueden aproximar por los valores estáticos (e.g. para aire a 100 m/s, 288 K y 100 kPa, los valores correspondientes al estado total serían  $T_t=T+v^2/(2c_p)=288+100^2/(2\cdot 1000)=293$  K y  $p_t=p(T_t/T)^{\gamma/(\gamma-1)}=10^5(293/288)^{1,4/0,4}=106,2$  kPa).

Además de con equipos mecánicos (bombas y compresores), la presión puede aumentarse simplemente ensanchando el área de paso de un fluido en un conducto, es decir, mediante recuperación dinámica de presión, en los dispositivos denominados ‘difusores’; eso sí, la presión total sólo puede disminuir al pasar por un conducto (si no hay aporte de trabajo). Para estos dispositivos de compresión dinámica, el rendimiento isentrópico se define en función de la energía mecánica invertida en la compresión y no del trabajo, en la forma  $\eta_{\text{dif}}=(h_{2\text{ts}}-h_1)/(h_{2\text{r}}-h_1)$ , siendo ‘2ts’ el estado final de remanso isentrópico hasta la presión de remanso real a la salida.

Ejercicio 3.5. ¿Qué potencia consumirá un motor eléctrico que mueve una bomba de rendimiento isentrópico 0,7, para subir 1 L/s de agua 10 m de desnivel?

Solución. Empezamos, como siempre, haciendo un esquema de la configuración (Fig. E3.5).

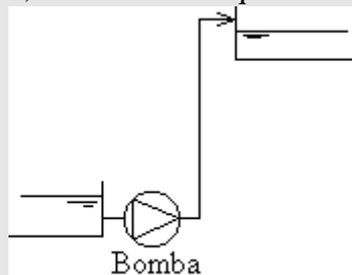


Fig. E3.5. Bomba de líquido.

El gasto másico circulante será de 1 kg/s ( $\dot{m} = \rho v A = \rho \dot{V}$ ), y el salto de presión desde la entrada de la bomba a la salida de la tubería será al menos el correspondiente a ese desnivel de columna de agua,  $\Delta p = \rho g \Delta z = 1000 \cdot 9,8 \cdot 10 = 98$  kPa; a este valor habría que añadir la caída de presión en el conducto de entrada, que por lo menos sería  $\Delta p = \frac{1}{2} \rho v^2$ , siendo  $v$  la velocidad media del fluido en la tubería (que no la podemos calcular porque no sabemos el diámetro,  $D$ , pero que suele ser del orden de 1 m/s, despreciable a efectos de presión); también habría que añadir las pérdidas de presión por fricción en todo el conducto, que serían proporcionales a su longitud,  $L$ , y se estimarían con una fórmula empírica del tipo  $\Delta p = \lambda (L/D) (\frac{1}{2} \rho v^2)$ , con un valor típico  $\lambda = 0,04$ ). El trabajo mínimo necesario para el bombeo sería  $w = \Delta p / \rho = 98 \cdot 10^3 / 1000 = 98$  J/kg, i.e.  $\dot{W} = \dot{m} w = 98 \cdot 1 = 98$  W. Como se ve, las bombas de agua no consumen mucha potencia (como una bombilla, en este caso).

Si el rendimiento es del 70% como se dice, el trabajo real comunicado al fluido será  $w = (\Delta p / \rho) / \eta = (98 \cdot 10^3 / 1000) / 0,7 = 140$  J/kg, i.e.  $\dot{W} = \dot{m} w = 140$  W. La diferencia entre el trabajo real y el ideal se invierte en calentar el fluido, ya que, de (3.13) vemos que  $c \Delta T = (1 - \eta) (\Delta p / \rho) / \eta = 42$  J/kg; nótese que el calentamiento por disipación mecánica es despreciable:  $\Delta T = 42 / 4200 = 0,01$  °C.

Hay que llevar cuidado al considerar los saltos de presión, ya que depende de dónde se elijan las secciones de control. Así, la ecuación de Bernoulli generalizada, vista en el capítulo anterior, que para un líquido perfecto toma la forma  $w = \Delta p / \rho + \frac{1}{2} \Delta v^2 + g \Delta z + c \Delta T$ , si se aplica entre las secciones de entrada y salida de la bomba, nos indicaría  $w = 98 + 0 + 0 + 42 = 140$  J/kg, mientras que si se aplica entre las secciones de entrada y salida, ambas a presión ambiente, nos indicaría  $w = 0 + 0 + 98 + 42 = 140$  J/kg.

Ejercicio 3.6 Se quiere analizar el coste de comprimir 1 kg/s de aire desde las condiciones ambiente hasta 1 MPa en régimen estacionario. Se pide:

- a) Consumo mínimo utilizando un compresor adiabático, y temperatura de salida.
- b) Consumo utilizando un compresor adiabático de rendimiento 0,8, y temperatura de salida.
- c) Consumo utilizando una serie de  $n$  compresores adiabáticos del mismo rendimiento, con refrigeración intermedia óptima hasta la temperatura ambiente.
- d) Límite para  $n \rightarrow \infty$  en el caso anterior, y comparación con el consumo mínimo termodinámico.

Solución.

- a) Consumo mínimo utilizando un compresor adiabático, y temperatura de salida.

Empezamos haciendo un esquema de la configuración, que en este caso no es más que el símbolo estándar de un compresor (un trapecio convergente en la dirección del flujo, que indica que la sección de paso ha de estrecharse si se quiere mantener la velocidad al aumentar la densidad, ya que  $\dot{m} = \rho v A$ ), y el esquema del proceso en el diagrama  $T$ - $s$  (Fig. E3.6.1).

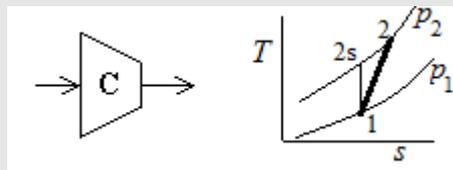


Fig. E3.6.1. Esquema estándar de un compresor, y diagrama  $T$ - $s$  del proceso de compresión desde  $p_1$  hasta  $p_2$  (isentrópico, 1-2s, y adiabático real, 1-2).

El consumo mínimo adiabático será sin disipación de energía mecánica por fricción, i.e. isentrópico, que con el modelo de gas perfecto es:  $w = c_p \Delta T = c_p (T_2 - T_1) = c_p T_0 ((p_2/p_1)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1) = 1000 \cdot 288 \cdot (10^{0,4/1,4} - 1) = 268$  kJ/kg (i.e. unos 270 kW para 1 kg/s), donde se ha tomado para el aire  $c_p = 1000$  J/(kg·K),  $T_1 = T_0 = 288$  K,  $p_1 = p_0 = 10^5$  Pa, y  $\gamma = 1,40$ . La temperatura de salida sería  $T_2 = T_0 (p_2/p_1)^{(\gamma-1)/\gamma} = 288 \cdot 10^{0,4/1,4} = 556$  K.

- b) Consumo utilizando un compresor adiabático de rendimiento 0,8, y temperatura de salida.  
Si el compresor tiene un rendimiento isentrópico  $\eta_c$  del 80%, de (3.13) se calcula la temperatura de salida real  $T_2 = T_0 (1 + (p_2/p_1)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1) / \eta_c = 623$  K, y con ella el trabajo real  $w = c_p (T_2 - T_1) = 1000 \cdot (623 - 288) = 335$  kJ/kg, i.e. unos 340 kW para comprimir 1 kg/s. Nótese que la compresión de gases (o vapores) consume muchísima energía.

- c) Consumo utilizando una serie de  $n$  compresores adiabáticos del mismo rendimiento, con refrigeración intermedia óptima hasta la temperatura ambiente.

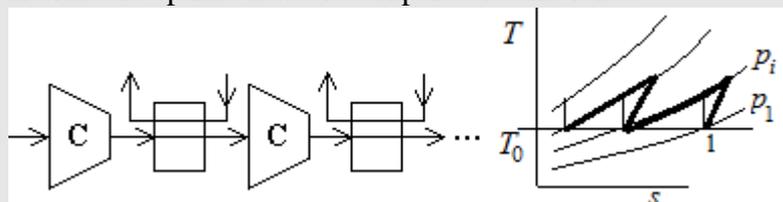


Fig. E3.6.2. Esquema de una compresión escalonada con enfriamiento intermedio, y diagrama  $T$ - $s$  del proceso.

Llamando para simplificar la escritura  $\pi \equiv p_2/p_1$ ,  $\Gamma \equiv (\gamma-1)/\gamma$ , y  $\omega \equiv w/(c_p T_0)$ , hemos visto que el trabajo unitario de una compresión adiabática es  $\omega = (\pi^\Gamma - 1) / \Gamma$ . Por otro lado, es fácil deducir que, con el modelo de gas perfecto aquí usado, si se fijan las presiones inicial y final, y la temperatura de

enfriamiento intermedio coincide con la inicial (la del ambiente), las presiones intermedias óptimas van en progresión geométrica, de manera que la primera es  $p_{i1}=(p_1^{n-1}p_2)^{1/n}$ , la siguiente  $p_{i2}=(p_1^{n-2}p_2^2)^{1/n}$ , y así sucesivamente (para la demostración, poner  $\omega=f(p_{i1},p_{i2},\dots)$ , e igualar a cero cada una de las derivadas parciales,  $d\omega/dp_i=0$ ). Como se ve, en el caso optimizado todos los compresores trabajan por igual, con la misma relación de presiones,  $\pi_i=p_{i1}/p_1$ , por lo que el trabajo unitario total,  $\omega$ , será simplemente  $\omega=n(\pi^r-1)/\eta$ .

d) Límite para  $n \rightarrow \infty$  en el caso anterior, y comparación con el consumo mínimo termodinámico.

$$\omega_t = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[ n \frac{(\pi_i^r - 1)}{\eta} \right] = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[ n \frac{\left( \frac{\pi^r}{\pi^n} - 1 \right)}{\eta} \right] = \frac{\ln \pi^r}{\eta}$$

mientras que el consumo mínimo termodinámico correspondería a la compresión isoterma reversible, que deja el fluido a la salida en equilibrio térmico con el ambiente sin generar entropía. Puede deducirse este resultado minimizando el trabajo mínimo necesario para pasar un flujo desde las condiciones  $(p_0, T_0)$  hasta las condiciones  $(p_1, T_1)$ , que como se ve al estudiar la exergía es  $w_{\min}=(h_1-h_0)-T_0(s_1-s_0)$ , y luego derivando respecto a  $T_1$  e igualando a cero, lo que implica  $T_1=T_0$ , y por tanto  $w_{\min,\min}=-T_0R\ln(p_1/p_0)$ , o en las variables reducidas  $\omega_{\min,\min}=(R/c_p)\ln\pi=-\ln\pi^r$ , que coincide con el límite de infinitos compresores adiabáticos ideales (i.e. cuando  $\eta=0$ ).

El aire comprimido se usa mucho en la industria porque es barato y limpio, e.g. en motores y martillos neumáticos, en transporte neumático, para limpieza por chorro, para el arranque de grandes motores térmicos, y como almacenamiento de energía de seguridad en submarinos.

El rendimiento isentrópico de expansión en turbina hidráulica (o motor hidráulico) y en turbina de gas, se define como el trabajo que realmente se obtiene,  $w$ , dividido por el que se podría haber obtenido si el proceso no generase entropía,  $w_s$ . Las variaciones de energía mecánica pueden ser despreciables en estas máquinas, pero suelen ser mucho mayores que en las de compresión. Con los modelos de líquido perfecto y de gas perfecto, esta definición toma la forma siguiente:

Rendimiento isentrópico de expansión mecánica en motor o turbina	$\eta_{MT} \equiv \frac{w}{w_s} = \frac{h_{1_t} - h_{2_t}}{h_{1_t} - h_{2_t,s}} \left\{ \begin{array}{l} \eta_M^{MLP} = \frac{c\Delta T - \frac{\Delta p_t}{\rho}}{-\frac{\Delta p_t}{\rho}} \\ \eta_T^{PGM} = \frac{1 - \frac{T_{2_t}}{T_{1_t}}}{1 - \left( \frac{p_{2_t}}{p_{1_t}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \end{array} \right. \quad (3.14)$
--	---

Además de con equipos mecánicos (motores y turbinas), la presión puede aprovecharse para acelerar el fluido reduciendo el área de paso en un conducto en los dispositivos denominados 'boquillas y toberas'.

Para estos dispositivos de expansión dinámica, el rendimiento isentrópico se define en función de la energía mecánica obtenida en la expansión y no del trabajo, en la forma  $\eta_{\text{to}}=(h_{1t}-h_2)/(h_{1t}-h_{2s})$ , siendo '2s' el estado final isentrópico hasta la presión real a la salida.

**Ejercicio 3.7** Calcular cuánto trabajo se puede recuperar (en una instalación de desalación por ósmosis inversa) de un caudal de  $1 \text{ m}^3/\text{s}$  de agua a 5 MPa.

**Solución.** El trabajo máximo obtenible será  $w=-\Delta p/\rho=-(10^5-5 \cdot 10^6)/1000=4,9 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$ , que con un gasto másico circulante de  $1000 \text{ kg/s}$  da 4,9 MW, una enorme cantidad de energía, que se aprovecha en estas grandes instalaciones para comprimir el agua salada de entrada. Hay que notar, sin embargo, que en las instalaciones ordinarias de trasiego de líquidos, con caudales menores de  $1 \text{ kg/s}$ , el trabajo recuperable en la despresurización de líquidos es pequeño (como el necesario para darles presión), muchísimo menor que el obtenible a partir de gases o vapores a presión (por eso los motores de fluidos suelen ser de expansión de gas (e.g. motor diésel y turbina de gas) o de expansión de vapor (turbina de vapor), y los de líquido requieren grandes caudales (turbinas hidráulicas).

**Ejercicio 3.8** Calcular el trabajo generado en una turbina de vapor de rendimiento isentrópico 0,85, en la que entra el vapor a 5 MPa y  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  y sale vapor (no condensado) a 50 kPa.

**Solución.** Empezamos haciendo un esquema de la configuración, que en este caso no es más que el símbolo estándar de una turbina de gas o vapor (un trapecio divergente en la dirección del flujo, que indica que la sección de paso ha de ensancharse si se quiere mantener la velocidad al aumentar la densidad, ya que  $\dot{m} = \rho v A$ ; Fig. E3.8).

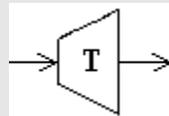


Fig. E3.8. Esquema estándar de una turbina de gas o de vapor.

Si la turbina tiene un rendimiento isentrópico  $\eta_T$  del 85%, con el modelo de gas ideal podemos deducir de (3.14) la temperatura de salida,  $T_2=T_1(1-\eta_c(1-p_2/p_1)^{(\gamma-1)/\gamma})= (500+273) \cdot (1-0,85 \cdot (1-(50/5000)^{0,3/1,3}))=430 \text{ K}$  ( $157 \text{ }^\circ\text{C}$ ), habiendo tomado para el vapor de agua (si no se indica explícitamente, se supone que la palabra vapor se refiere al vapor de agua)  $c_p=2050 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ ,  $\gamma=c_p/c_v=1,30$ , con  $c_v=c_p-R$  y  $R=R_u/M=8,314/0,018=703 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$ , i.e. unos  $700 \text{ kJ/kg}$  (la incertidumbre puede ser grande por haber tomado el modelo de gas perfecto para el vapor).

### Diagrama $T-s$

Los diagramas termodinámicos son representaciones gráficas de las propiedades y/o procesos de la sustancia de trabajo, utilizándose coordenadas rectangulares para las variables que se consideran independientes. Ya se ha visto en el capítulo anterior el diagrama  $p-V$  (Fig. 2.1), muy utilizado en los procesos de masa de control en los que el trabajo es del tipo  $W=-\int p dV$ , así como para los procesos reales que tienen lugar en los motores alternativos (que son sistemas abiertos durante parte del ciclo mecánico).

El diagrama  $T-s$ , donde la temperatura  $T$  va en ordenadas y la entropía  $S$  (normalmente entropía específica,  $s=S/m$ ) en abscisas, es el diagrama termodinámico por excelencia, pues  $T$  y  $s$  son las variables

de estado más térmicas, y es el más usado para esquematizar los procesos termodinámicos, no así para la presentación de los datos de las sustancias de trabajo, para los que el diagrama presión-entalpía ( $p-h$ ) se lleva la palma. Otros diagramas con otras variables independientes son mucho menos usados, con la excepción del diagrama  $p-T$  para el estudio las fases de una sustancia pura, y del diagrama  $h-s$  del agua, que ha sido el más usado durante todo el siglo XX. Con la energía interna apenas se han usado diagramas.

Dejando aparte posibles cambios de fase, los procesos de más interés a representar en un diagrama  $T-s$  son las evoluciones de los gases perfectos, pues con el modelo de líquido perfecto todas las posibles evoluciones quedan confinadas en una curva, la  $T=T_0\exp[(s-s_0)/c]$  (recuérdese que con el MLP  $s-s_0=c\ln(T/T_0)$ ). Con el modelo de gas perfecto, las evoluciones isothermas se vendrán dadas por rectas horizontales, las isentrópicas por rectas verticales, las isobaras por curvas exponenciales de la forma  $T=T_0\exp[(s-s_0)/c_p+(R/c_p)\ln(p/p_0)]$ , (recuérdese que con el MGP  $s-s_0=c_p\ln(T/T_0)-R\ln(p/p_0)$ ). Las evoluciones a volumen constante (que se denominan isocoras), son también curvas exponenciales, con mayor pendiente que las adiabáticas, de la forma  $T=T_0\exp[(s-s_0)/c_v-(R/c_v)\ln(V/V_0)]$ , (recuérdese que con el MGP  $s-s_0=c_v\ln(T/T_0)+R\ln(V/V_0)$ , como se dedujo en (3.11)).

Ejercicio 3.9 Dentro de un cilindro vertical de  $0,01 \text{ m}^2$  de sección hay  $0,01 \text{ kg}$  de nitrógeno encerrado con un émbolo superior de  $5 \text{ kg}$  de acero. Considérese la siguiente evolución: 1) mediante las fuerzas apropiadas se obliga al pistón a reducir lentamente en un 10% el volumen ocupado por el gas, y 2) se libera el anclaje y se permite el libre movimiento del émbolo. Se pide:

- Esquema de la evolución en un diagrama altura-tiempo.
- Determinar el espesor del émbolo y su altura inicial.
- Valores  $p-V-T$  en los estados de equilibrio considerados.
- Variación de energía entre los estados antedichos y para todo el ciclo, así como calor y trabajo transferidos entre los sistemas involucrados.
- Diagrama  $T-s$  de la evolución.
- Variación de entropía y generación de entropía para todos los sistemas entre los estados antedichos y para todo el ciclo.

Solución. El esquema es el siguiente: (consultar la solución en <http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/bk3/c02/Exercise%203.pdf>).

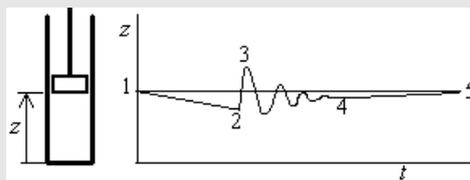


Fig. E3.9. Esquema de la configuración, y de la evolución prevista.

## Ecuación de Gibbs, ecuación de Euler y ecuación de Gibbs-Duhem

La ecuación (3.6) es la expresión de la diferencial de la entropía  $S(U, V, n_i)$  en función de sus variables propias ( $U, V, n_i$ ), y geoméricamente corresponde a la hiper-superficie de todos los estados de equilibrio posibles de un sistema; i.e., en esa única función  $S=S(U, V, n_i)$  están contenidas todas las propiedades

termodinámicas de la sustancia de que se trate. Sin embargo, aunque se puede desarrollar todo el formalismo de la termodinámica en términos entrópicos, tradicionalmente se ha hecho en términos energéticos, despejando  $dU$  de (3.6), a lo que se llama ecuación de Gibbs:

$$\boxed{\text{Ec. de Gibbs} \quad dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i} \quad (3.15)$$

Se observará que (3.15) es la forma diferencial de una función homogénea  $U(S, V, n_i)$  de grado 1 en sus variables propias  $(S, V, n_i)$ , esto es, que  $U(\lambda S, \lambda V, \lambda n_i) = \lambda U(S, V, n_i)$  con  $n=1$ . Se deduce de esto (teorema de Euler de las funciones homogéneas), que la función integral (que por esta razón se llama ecuación de Euler) toma la forma:

$$\boxed{\text{Ec. de Euler} \quad U = TS - pV + \sum \mu_i n_i} \quad (3.16)$$

y si ahora hacemos la diferencial total de (3.16):  $dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i$ , y le restamos (3.15), se obtiene una de las relaciones más importantes en termodinámica: la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$\boxed{\text{Ec. de Gibbs Duhem} \quad 0 = SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i} \quad (3.17)$$

de la cual vamos a obtener importantes consecuencias a continuación. Nótese que si la composición no varía ( $dn_i=0$ ) la ecuación de Gibbs se reduce a  $dU = TdS - pdV$ , pero la de Euler y la de Gibbs-Duhem no pueden reducirse a  $U = TS - pV$  y a  $0 = SdT - Vdp$ ; porque esta última implicaría que  $p$  y  $T$  no son independientes, lo cual sólo es verdad para sistemas bifásicos. Por otra parte, el hecho de que para un sistema simple el potencial químico sea función de  $T$  y  $p$  ((3.17) quedaría  $0 = SdT - Vdp + nd\mu$  o  $d\mu = sdT - vdp$ ), es la causa de que el potencial químico resulte una variable mucho menos intuitiva que la temperatura o la presión.

### Ecuación de la fluidostática

En ausencia de campos de fuerza externos, las consecuencias del equilibrio termodinámico son, (3.4), que el sistema adquiere una temperatura uniforme, que el movimiento interior se para, y que el potencial químico de cada especie  $i$  es uniforme ( $\mu_i = \text{cte.}$ ), por lo que de la ecuación de Gibbs-Duhem, (3.17), se deduce que la presión también es uniforme en el estado de equilibrio sin campos de fuerza externos.

Si, por el contrario, el sistema está en un campo de fuerzas como el gravitatorio (plano, de intensidad  $g$ ) o uno centrífugo (radial, de intensidad  $\Omega^2 r$ ), (3.4) implica  $\mu_i + M_i g z - \frac{1}{2} M_i (\Omega r)^2 = \text{cte.}$ , y por tanto, si el sistema ya es isotermo, substituyendo en la ecuación de Gibbs-Duhem, (3.17), queda  $0 = -Vdp - \sum n_i M_i g dz + \sum n_i M_i \Omega^2 r dr$ , que para un sistema monocomponente se reduce a  $0 = -Vdp - mg dz + m \Omega^2 r dr$ , e integrando (y substituyendo la densidad,  $m/V = \rho$ ) queda la ecuación de la presión de la estática de los fluidos (más conocida como ecuación de la hidrostática):

$$\boxed{\text{Ec. de la hidrostática} \quad dp + \rho g dz - \frac{1}{2} \rho \Omega^2 r dr = \text{cte.}} \quad (3.18)$$

Ejercicio 3.10 Considérese el mar y la atmósfera terrestre, y admítase que el perfil vertical de temperaturas es así: desde el fondo del mar (a 3 km de profundidad) hasta 1 km de profundidad, temperatura constante de 2 °C; desde ahí hasta el nivel del mar, que está a 15 °C,

lineal; desde el nivel del mar hasta 11 km de altura, linealmente decreciente a razón de 6,5 °C/km, y a partir de ahí constante (a 20 km de altura vuelve a aumentar). Se pide:

- Recuérdese la ecuación del equilibrio hidrostático para determinar la variación de la presión con la altura. ¿Influye la variación de la gravedad con la altura?
- El estado descrito ¿es de equilibrio, o meramente estacionario? ¿Cómo se interpreta que el perfil de temperatura tenga un máximo local a nivel del mar, a la luz de la transmisión de calor y el balance energético?
- ¿Qué espesor de hidrosfera tiene la misma capacidad térmica que toda la atmósfera?
- Si el barómetro aneroide de un avión marca 500 mbar, ¿a qué altura vuela?

Solución. (Consultar <http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/pr4/hm/c01/p051.html>).

### Ecuación de Clausius-Clapeyron

Vamos a hacer uso de la ecuación de Gibbs-Duhem, (3.17), para averiguar cómo varía la presión con la temperatura en el equilibrio bifásico de una sustancia pura. Pensemos en el equilibrio líquido-vapor (ELV), pero da igual si es equilibrio sólido-líquido o sólido-vapor. Por estar en equilibrio, la temperatura ha de ser uniforme y por tanto la del líquido igual a la del vapor,  $T_L=T_V$ ; además, localmente (o globalmente si es en ausencia de campos de fuerza), la presión a un lado y otro de la interfase ha de ser la misma (despreciando los efectos capilares),  $p_L=p_V$ ; por último, el equilibrio químico local (global si es en ausencia de campos de fuerza) obliga a que el potencial químico (de la única especie considerada) ha de ser el mismo a un lado y otro de la interfase,  $\mu_L=\mu_V$ . Si ahora consideramos dos estados bifásicos próximos, se verificará que  $dT_L=dT_V$ ,  $dp_L=dp_V$  y  $d\mu_L=d\mu_V$ , así que al restar las dos ecuaciones de Gibbs-Duhem (una para cada fase, que al tratarse de una sustancia pura (3.17) puede ponerse como  $d\mu=sdT-vdp$ ), i.e.  $d\mu_V=-s_VdT+v_Vdp$  menos  $d\mu_L=-s_LdT+v_Ldp$ , se obtiene  $0=-(s_L-s_V)dT+(v_L-v_V)dp$ , que es la ecuación de Clausius-Clapeyron (o simplemente de Clapeyron, que fue el primero en deducirla):

Ec. de Clapeyron:	$\left. \frac{dp}{dT} \right _{\text{ELV}} = \frac{s_V - s_L}{v_V - v_L} = \frac{h_V - h_L}{T_{\text{ELV}}(v_V - v_L)} = \frac{h_{\text{LV}}}{T_{\text{ELV}}v_{\text{LV}}} \quad (3.19)$
-------------------	--

donde se ha substituido la variación de entropía por su equivalente,  $ds=dh/T$  para un proceso a  $p=\text{cte.}$  y sin cambio de composición (como se deduce de (3.6) con la definición de entalpía,  $h=u+pv$ ), y se han introducido las formas abreviadas:  $h_{\text{LV}} \equiv h_V - h_L$  y  $v_{\text{LV}} \equiv v_V - v_L$ . Si se supone  $h_{\text{LV}}=\text{cte.}$ ,  $v_L \ll v_V$ , y  $v_V=RT/p$ , la ecuación diferencial (3.19) queda como  $dp/dT|_{\text{ELV}}=h_{\text{LV}}p/RT^2$ , y se integra fácilmente por variables separadas para dar una expresión explícita de la presión de vapor en función de la temperatura:

Ec. de Clapeyron integrada:	$p_V = p_0 \exp \left[ \frac{-h_{\text{LV}}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (3.20)$
-----------------------------	--

donde para el punto base de la curva ( $p_0, T_0$ ) suele tomarse el punto de ebullición normal ( $p_0=100$  kPa,  $T_0=T_b$ ). En la práctica, sin embargo, es preferible (por ser más precisa) usar una ecuación similar, pero obtenida empíricamente por ajuste experimental de tres parámetros ( $A$ ,  $B$  y  $C$ ), llamada correlación de Antoine (la incertidumbre máxima no llega al 3% con los coeficientes  $A$ ,  $B$  y  $C$  tabulados):

Correlación de Antoine:	$p_V = p_u \exp \left[ A - \frac{B}{\frac{T}{T_u} + C} \right]$	(3.21)
-------------------------	---	--------

donde  $p_u$  y  $T_u$  no son más que valores unitarios para que las constantes sean adimensionales (normalmente  $p_u=1$  Pa y  $T_u=1$  K).

Aunque se estudiará con detalle posteriormente, conviene recordar aquí que sólo puede haber equilibrio líquido-vapor en un rango de temperaturas (o presiones) que va desde el punto triple sólido-líquido-vapor (para el agua 273,16 K), hasta el punto crítico líquido-vapor (para el agua 647,10 K).

Ejercicio 3.11. Determinar a qué temperatura hierve el agua dentro de una olla a presión a 200 kPa, sabiendo que a presión ambiente de 100 kPa hierve a 99,6 °C y se necesitan 2260 kJ/kg para vaporizarla.

Solución. Podemos aplicar la ecuación de Clapeyron integrada, (3.20), con los siguientes valores: para la entalpía de vaporización,  $h_{LV}=2260$  kJ/kg (obtenida de la Tabla de propiedades de líquidos, y que supondremos constante aunque en el capítulo 5 veremos que disminuye casi linealmente desde 2260 kJ/kg a 100 kPa hasta 2200 kJ/kg a 200 kPa); para la temperatura de ebullición a 100 kPa,  $T_b=372.8$  K (99,6 °C), y para la constante del gas  $R=R_u/M=8,314/18=462$  J/(kg·K). La temperatura de equilibrio,  $T_{ELV}$ , puede despejarse en función explícita de los datos para dar  $T_2=393$  K (120 °C):

$$p_V = p_0 \exp \left[ \frac{-h_{LV}}{R} \left( \frac{1}{T_{ELV}} - \frac{1}{T_b} \right) \right] \Rightarrow T_{ELV} = \frac{1}{\frac{1}{T_b} - \frac{R}{h_{LV}} \ln \frac{p_V}{p_0}} = \frac{1}{\frac{1}{373} - \frac{462}{2260 \cdot 10^3} \ln \frac{200}{100}} = 393 \text{ K}$$

También podríamos haber usado la ecuación de Antoine, (3.21) (que también puede despejarse explícitamente), con las constantes obtenidas de la Tabla de presiones de vapor ( $A$ ,  $B$  y  $C$ ):

$$p_V = p_u \exp \left[ A - \frac{B}{\frac{T_{ELV}}{T_u} + C} \right] \Rightarrow T_{ELV} = T_u \left( \frac{B}{A - \ln \frac{p_V}{p_u}} - C \right) = 1 \left( \frac{3985}{23,45 - \ln \frac{2 \cdot 10^5}{1}} + 39 \right) = 393 \text{ K}$$

## Exergía. Irreversibilidad

La **exergía**,  $\Phi$  (a veces llamada  $A$ , del inglés *availability*) es el trabajo mínimo necesario para hacer pasar un sistema de un estado a otro, o, lo que es lo mismo, el trabajo máximo obtenible entre dos estados de un sistema. El nombre de exergía lo introdujo Rant en 1954 como sinónimo de la energía disponible (en inglés, *available energy*) ya estudiada por Kelvin, Helmholtz y Gibbs. Conviene indicar que, aunque la

exergía se ha definido como el trabajo mínimo necesario (o máximo obtenible), la exergía puede aprovecharse no sólo para producir trabajo, sino para producir calor, o frío, o en procesos de materiales (e.g. síntesis, separación, etc.).

Vamos a demostrar que ese trabajo mínimo (algebraicamente) corresponde a un proceso que no genere entropía. En efecto, sea un sistema aislado que inicialmente no está en equilibrio interno. Su tendencia natural hacia el equilibrio podría ser aprovechada para, mediante algún artificio, extraer trabajo. Consideremos entonces que el sistema puede transvasar trabajo a un depósito mecánico reversible DMR (e.g. el levantamiento de una pesa), pero que por lo demás está aislado (es decir, su envoltura es rígida y adiabática); de hecho, se utilizará la palabra universo unas veces refiriéndose al universo total (sistema totalmente aislado) y otras veces al universo externo al DMR (sólo puede interactuar intercambiando trabajo con el DMR). Se pueden idear muchos procesos que conduzcan al equilibrio, cada uno con una cantidad de trabajo transvasada  $W$  distinta (negativa si, como estamos diciendo, sale del sistema), y por tanto conducente a estados de equilibrio distintos. En cualquier caso, el balance energético será  $W=E(S)-E_0$ , siendo  $E_0$  la energía inicial dada y  $E(S)$  la energía en el estado final de equilibrio, que será función de la entropía en dicho estado  $S$ , única variable por tratarse de un universo termodinámico (salvo el DMR, que no genera entropía). Como se ve, para que salga trabajo debe disminuir la energía del sistema, pero como  $dE/dS=T>0$  (cuanta más energía más estados cuánticos posibles), se desprende que la entropía final,  $S$ , debe ser lo menor posible, y como en cualquier evolución de un sistema aislado  $dS \geq 0$  (segundo principio), la  $S$  mínima del estado final de equilibrio coincidirá con la  $S$  del estado inicial, de donde se concluye que el trabajo máximo obtenible se logra mediante una evolución que no aumente la entropía del universo, como se quería demostrar. Si definimos la irreversibilidad,  $I$ , como la diferencia entre el trabajo comunicado y el mínimo necesario, se concluye que:

Exergía e irreversibilidad	$\Delta \Phi \equiv W_u \Big _{\Delta S_{\text{univ}}=0} = W_{u,\text{min}} , I \equiv W_u - W_u \Big _{\Delta S_{\text{univ}}=0} \geq 0$	(3.22)
----------------------------	---	--------

Ejercicio 3.12. Calcular el trabajo máximo obtenible de dos cuerpos sólidos de masas y capacidad térmicas dadas, inicialmente a temperatura  $T_1$  y  $T_2$ , en ausencia de atmósfera circundante, con aplicación al caso de capacidades térmicas globales iguales.

Solución. Por ser negativo el trabajo que sale del sistema (el conjunto de los dos cuerpos), su máximo valor será el mínimo algebraico, que se ha demostrado que ocurriría en un proceso sin generación de entropía, i.e.,  $W_{\text{min}} = W \Big|_{\Delta S_{\text{univ}}=0}$ . Puesto que el conjunto está aislado (excepto por el depósito mecánico reversible DMR adonde comunicaremos el trabajo,  $Q=0$  (pero  $W \neq 0$ ), por lo que, con el modelo de sustancia térmicamente perfecta,  $W = \Delta E = m_1 c_1 (T_{eq} - T_1) + m_2 c_2 (T_{eq} - T_2)$ , viniendo determinada la temperatura final de equilibrio,  $T_{eq}$ , por la condición  $\Delta S_{\text{univ}} = m_1 c_1 \ln(T_{eq}/T_1) + m_2 c_2 \ln(T_{eq}/T_2) = 0$ , que en el caso de que  $m_1 c_1 = m_2 c_2$ , resulta:

$$T_{eq} = \sqrt{T_1 T_2} \text{ y } W_{\text{min}} = mc(2\sqrt{T_1 T_2} - T_1 - T_2).$$

Para conseguir extraer este trabajo hacen falta dispositivos auxiliares no mencionados, pero que tras el proceso quedarían inalterados (e.g. un motor térmico de los que se estudian más abajo). Si se hubiera permitido el contacto directo entre los dos bloques, se hubiesen atemperado a  $T_{eq}=(T_1+T_2)/2$  (para el caso  $m_1c_1=m_2c_2$ ) y no se habría producido ningún trabajo, sino una irreversibilidad (trabajo potencialmente perdido) dada por  $I \equiv W_u - W_u|_{AS \dots = 0} = 0 - W_{min}$ .

Nótese que para cuerpos 'manejables', digamos dos piedras de 1 kg, una a temperatura ambiente (digamos 300 K) y otra a 100 °C más (400 K), el trabajo producible es muy pequeño:  $W_{min} = mc(2\sqrt{T_1T_2} - T_1 - T_2) = 1 \cdot 10^3 \cdot (2\sqrt{300 \cdot 400} - 300 - 400) = -7,2$  kJ, equivalente al trabajo que puede generar 0,1 g de combustible (y mucho más complicado de realizar en la práctica, pues lo último se podría hacer con una pequeña pila de combustible, comercialmente disponible, y para lo primero harían falta micro-motores térmicos, todavía en fase de investigación, o de rendimiento ínfimo (e.g. los motores termoeléctricos). Si en vez de piedras de 1 kg, hablamos de extraer trabajo de bloques de roca geotérmicos de muchos km<sup>3</sup>, ya sí que existen soluciones prácticas en explotación.

### Exergía respecto a un ambiente infinito. El ambiente de referencia

Los procesos termodinámicos de mayor interés corresponden a la evolución de un sistema en presencia de una atmósfera de temperatura  $T_0$ , presión  $p_0$  y composición  $x_i$  (relacionada con los potenciales químicos  $\mu_{i0}$ ) constantes. En este caso, no todo el trabajo realizado por el sistema puede pasar al DMR, pues parte se realizará contra la atmósfera; similarmente, si el DMR ha de suministrar trabajo, al sistema no sólo entraría ese trabajo sino también el intercambiado con la atmósfera. Por tanto, es conveniente hacer uso del trabajo útil, ya definido en el capítulo anterior,  $W_u \equiv W + p_0\Delta V$ , siendo  $p_0$  la presión atmosférica, que se supone constante.

Si se considera un proceso genérico de interacción entre el sistema y el ambiente (y el DMR, por descontado), en el cual el DMR cede un trabajo  $W_u$  al sistema y la atmósfera cede una energía  $-(T_0\Delta S_0 - p_0\Delta V_0 + \sum \mu_{i0}\Delta n_{i0})$  y una masa  $-\sum M_i\Delta n_{i0}$  al sistema (siendo  $M_i$  la masa molar de la especie  $i$ ), según se representa en la Fig. 3.2. Nótese que se ha supuesto que la atmósfera no acumula energía mecánica entre los estados inicial y final considerados (atmósfera en reposo en ambos estados).

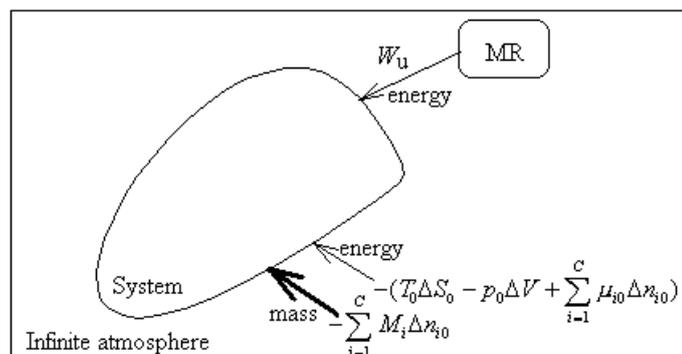


Fig. 3.2. Intercambios másicos y energéticos entre el sistema, el depósito mecánico reversible DMR y la atmósfera, en un proceso genérico.

El balance energético del universo es  $\Delta E_{\text{univ}} = \Delta E + \Delta E_0 + \Delta E_{\text{DMR}} = 0$ , habiendo tomado variables sin subíndices para el sistema principal, y donde  $\Delta E_{\text{DMR}} = -W_u$  y  $\Delta E_0 = (T_0 \Delta S_0 - p_0 \Delta V_0 + \sum \mu_{i0} \Delta n_{i0})$ .

El balance másico del universo es  $\Delta m_{\text{univ}} = 0$ , aunque como se trata de un conjunto de  $C$  especies conservativas se verificara para cada una de ellas, i.e.  $\Delta n_{i \text{ univ}} = \Delta n_i + \Delta n_{i0} = 0$  para  $i=1..C$

El balance entrópico del universo es  $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S + \Delta S_0 \geq 0$ , que podemos poner en función de la generación de entropía,  $S_{\text{gen,univ}} = \Delta S_{\text{univ}} = S_{\text{gen}} + S_{\text{gen},0} + S_{\text{gen,frontera}} = S_{\text{gen}} + 0 + \int (1/T - 1/T_0) dQ$  (como se ha visto en el ejercicio E3.2).

Finalmente, por continuidad del universo,  $\Delta V_0 = -\Delta V$ , por lo que del balance energético se puede despejar el trabajo útil comunicado al DMR:

Trabajo útil comunicado al DMR en presencia de la atmósfera:	$W_u = \Delta \left( E + p_0 V - T_0 S - \sum_{i=1}^C \mu_{i0} n_i \right) - \int \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) dQ + T_0 S_{\text{gen}} \quad (3.23)$
--	--

Como los dos últimos sumandos en (3.23) son positivos siempre, se deduce que el trabajo útil mínimo (la exergía) en presencia de la atmósfera es:

Exergía de una masa de control en presencia de la atmósfera	$\Delta \Phi = \Delta \left( E + p_0 V - T_0 S \right) \Big _{n_i} + \sum_{i=1}^C (\mu_i - \mu_{i0}) n_i \Big _{T_0, p_0} \quad (3.24)$
---	---

donde se ha separado la energía total del sistema en energía termomecánica (sin cambio de composición) y energía química a  $T=T_0$  y  $p=p_0$ , i.e.  $\Delta E = E(T, p, \mu_i) - E(T_0, p_0, \mu_{i0}) = E(T, p, \mu_i) - E(T_0, p_0, \mu_i) + E(T_0, p_0, \mu_i) - E(T_0, p_0, \mu_{i0}) = \Delta E|_{n_i} + \sum \mu_{i0} n_i$ , donde  $\sum \mu_{i0} n_i$  es la energía química que corresponde al llenado isentrópico del volumen  $V$  a  $T=T_0$  y  $p=p_0$  con las cantidades de sustancias  $n_i$ .

En el universo termodinámico de la Fig. 3.2 se podría haber incluido la presencia inicial de fuentes térmicas finitas o infinitas, y su interacción con el sistema hubiera dado lugar a más términos como el segundo sumando del segundo miembro de (3.23), pero sabiendo que la energía es aditiva (y también cualquiera de sus combinaciones lineales y en particular la exergía), no es menester considerar todos los casos posibles a la vez, y resulta más sencillo separar el efecto de otras posibles fuentes térmicas y considerarlo aparte, como aquí se hace. Esto es, si se hubiera añadido en la Fig. 3.2 una fuente térmica a  $T_i$  con la que el sistema intercambiara un calor  $Q_i$ , se añadiría al segundo miembro de (3.23)  $(1 - T_0/T_i) Q_i$ .

Nótese que la exergía es una propiedad del universo considerado (sistema aislado, o sistema no aislado más su entorno), y por eso, para que quede definido el trabajo mínimo (o el máximo), han de especificarse dos estados del universo, y no tiene sentido preguntarse, e.g. por el trabajo máximo obtenible de un litro de gasolina; ni siquiera en presencia de una atmósfera de referencia (e.g. 1 L de gasolina con aire estándar). La exergía dependerá de si sólo se considera el proceso de relajación mecánica de la gasolina (e.g. la caída desde una cierta altura), su relajación térmica (supuesto que esté a una temperatura distinta de la atmosférica), su relajación química (y habría que especificar de qué reacción química se trata y los

productos esperados), de su relajación nuclear, etc. Pese a ello, en la práctica suele ser evidente el proceso que se considera y muchas veces no se especifica (e.g. se dice 'poder calorífico de la gasolina', y no poder calorífico de la oxidación completa de la gasolina con el oxígeno del aire). En este sentido, para el cálculo de la exergía se necesita saber, más que un estado de referencia, el estado final o 'estado muerto' del universo considerado.

Ejercicio 3.13. Calcular el trabajo mínimo necesario para calentar un cuerpo (incompresible) de masa  $m$  y capacidad térmica  $c$ , hasta la temperatura  $T_1$ , desde su estado de equilibrio con una atmósfera a  $T_0$ . Definir y calcular un rendimiento energético y hacer aplicación para  $T_0=300$  K y  $T_1=400$  K. Usar estos dos caminos:

- Cancelando el incremento de entropía del universo.
- Aplicando la fórmula de la exergía.

Solución.

a) Cancelando el incremento de entropía del universo. Será  $W_{u,\min} = W|_{\Delta S_{univ} = 0}$ .

$$\left. \begin{aligned} W_u &= \Delta E = m_1 c_1 (T_1 - T_0) + Q_0 \\ \Delta S_{univ} &= m_1 c_1 \ln \frac{T_1}{T_0} + \frac{Q_0}{T_0} \end{aligned} \right\} W_{u,\min} = m_1 c_1 T_0 \left( \frac{T_1}{T_0} - 1 - \ln \frac{T_1}{T_0} \right)$$

Se puede definir el rendimiento energético como el cociente entre el efecto energético deseado (el calentamiento del cuerpo) y el coste energético (el trabajo necesario). La energía recibida por el sistema es  $Q_1 = m_1 c_1 (T_1 - T_0) = W_u - Q_0$ , y por tanto:

$$\eta_e \equiv \frac{Q_1}{W_u} = 1 - \frac{Q_0}{W_u} = \frac{\frac{T_1}{T_0} - 1}{\frac{T_1}{T_0} - 1 - \ln \frac{T_1}{T_0}} = 7,3$$

Si comparamos el trabajo mínimo necesario para calentar 1 kg de agua ( $c=4200$  J/(kgK)) desde 300 K hasta 400 K (a alta presión, para que no hierva), que con la expresión anterior es  $W_{u,\min}=58$  kJ, con el coste real cuando se utiliza una resistencia eléctrica (sin pérdidas),  $W_u = m_1 c_1 (T_1 - T_0) = 420$  kJ, vemos la enorme diferencia (yo apporto 58 kJ y el ambiente aporta los 362 kJ restantes); ¿por qué no se hace así en la práctica? La respuesta es que, aunque sí se puede (no con tanto rendimiento; en la práctica se llega a  $\eta_e=4$  pero no a 7,3), es más cómodo y barato calentar directamente que usando una bomba de calor que, aunque consume cuatro veces menos, puede costar diez veces más, no sólo de adquisición, sino de mantenimiento.

b) Aplicando la fórmula de la exergía.

La exergía de una masa de control en un ambiente de referencia ( $T_0, p_0$ ), con el modelo de sustancia perfecta, es:

$$W_{u,\min} = \Delta \Phi_{p_0, T_0} = \Delta (E + p_0 V - T_0 S) \stackrel{\text{PSM}}{=} m_1 c_1 (T_1 - T_0) + 0 - T_0 m_1 c_1 \ln \frac{T_1}{T_0}$$

que da lo mismo que por el método anterior.

Ejercicio 3.12. Calcular el trabajo mínimo necesario para hacer el vacío en  $1 \text{ m}^3$  de aire.

Solución. Este problema puede sorprender porque no sabe cómo modelizarlo: ¿masa de control, masa cero? Tal vez el modelo más sencillo sea el de un dispositivo cilindro-émbolo conteniendo inicialmente una masa de aire nula (o muy pequeña), y que se obliga a separa el émbolo del fondo del cilindro (Fig. E3.12).

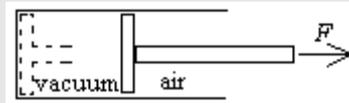


Fig. E3.13. Producción de vacío con un dispositivo cilindro-émbolo.

Ahora la solución parece trivial: el trabajo que hay que hacer es el de vencer la presión atmosférica al ir aumentando el volumen,  $W = Fx = p_0AV/A = p_0V = 10^5 \cdot 1 = 100 \text{ kJ}$ .

Pero esa solución no parece estar relacionada con nuestro estudio de la exergía; ¿no podemos aplicar la fórmula general  $W_{u,\dots} = \Delta E + p_0\Delta V - T_0\Delta S$  (para una masa de control sin cambio de composición)? Sí; si tomamos como sistema la masa de aire que inicialmente ocupa ese metro cúbico, y pensamos que al extraerla queda dentro de un globo imaginario que la separa del resto del aire (Fig. E3.13bis), tendremos que  $\Delta E = mc_v\Delta T = 0$  porque el coste mínimo será haciéndolo despacio para que ni se caliente ni se enfríe nada,  $\Delta V = V = 1 \text{ m}^3$  porque al final el sistema ocupará  $2 \text{ m}^3$  ( $1 \text{ m}^3$  de vacío más  $1 \text{ m}^3$  del aire extraído), y  $\Delta S = 0$  porque la masa de aire no cambia de temperatura ni de presión entre ambos estados, con lo que volvemos a obtener  $W_{u,\min} = p_0V = 10^5 \cdot 1 = 100 \text{ kJ}$ .

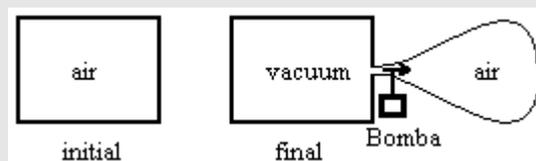


Fig. E3.13bis. Extracción del aire (a un globo imaginario) para producir el vacío.

Pero el cálculo anterior de la entropía puede dejarnos insatisfechos (¿y el efecto del vacío final?; si  $p=0$ , ¿qué pasa con el término en  $\ln p$  de la entropía?). Para solventar esta dificultad, puede aplicarse  $W_{u,\dots} = \Delta E + p_0\Delta V - T_0\Delta S$  a una masa pequeña,  $m_0$ , dentro del dispositivo cilindro-émbolo de la Fig. E3.12, y posteriormente hallar el límite cuando  $m_0$  tiende a cero. El volumen inicial de esa masa sería  $V_0 = m_0RT_0/p_0$  (con  $p_0 = 100 \text{ kPa}$  y  $T_0 = 288 \text{ K}$ ), y el volumen final  $V = 1 \text{ m}^3$ , resultando:

$$\begin{aligned} W_{u,\min} &= \Delta E + p_0\Delta V - T_0\Delta S = m_0c(T_1 - T_0) + p_0(V_1 - V_0) - T_0m_0 \left( c_v \ln \frac{T_1}{T_0} + R \ln \frac{V_1}{V_0} \right) = \\ &= 0 + p_0(V - V_0) - \frac{p_0V_0}{R} \left( 0 + R \ln \frac{V_1}{V_0} \right) \xrightarrow{V_0 \rightarrow 0} p_0V - p_0V \lim_{V_0 \rightarrow 0} \left[ \frac{V_0}{V} \ln \frac{V}{V_0} \right] = p_0V \end{aligned}$$

donde se ve que la singularidad en el  $\ln V_0$  cuando  $V_0 \rightarrow 0$  desaparece (es de la forma  $x \ln x$  con  $x \rightarrow 0$ , cuyo límite es 0, como puede deducirse con la regla de L'Hopital). El vacío total no existe; con las bombas de vacío industriales es muy difícil bajar hasta  $10^{-5}$  Pa (¡diez órdenes de magnitud! menor que la presión ambiente de  $10^5$  Pa), y el límite práctico actual es de unos  $10^{-9}$  Pa (menor que la presión típica del vacío interestelar).

### Balance exergético. Exergía de flujo

Combinando (3.23) y (3.24) podemos establecer el balance exergético de una masa de control en la forma:

Balance exergético de una masa de control:	$\Delta \Phi = W_u + \int \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dQ - T_0 S_{gen} \quad (3.25)$
--	---

Para un volumen de control habrá que añadir los flujos de entrada (y de salida) de exergía a través de las aberturas debidos a los flujos de masa,  $\sum \phi_e dm_e$ , de manera análoga a como se hizo para el balance energético. Puesto que, como allí, el trabajo  $W$  en sistemas abiertos sólo se refiere al que entra a través de la frontera impermeable, al flujo  $\sum \phi_e dm_e$  hay que añadirle el flujo de trabajo útil a través de las aberturas,  $\sum [(p-p_0)/\rho]_e dm_e$ . Si combinamos ambos sumandos (lo vamos a hacer sin cambio de composición, para simplificar), resulta  $\sum \phi_e dm_e + \sum [(p-p_0)/\rho]_e dm_e = \sum [e+p_0/\rho - T_0 s]_e dm_e + \sum [(p-p_0)/\rho]_e dm_e = \sum [e+p/\rho - T_0 s]_e dm_e = \sum [h_i - T_0 s]_e dm_e = \sum \psi_e dm_e$ , habiendo definido la exergía de flujo  $\psi = h_i - T_0 s$ , o más en general, si hubiésemos retenido los potenciales químicos:

Exergía de flujo:	$\psi \equiv (h - T_0 s)_i + \sum x_i (\mu_i - \mu_{i0})_{T_0, p_0} \quad (3.26)$
-------------------	---

Con esto, el balance exergético de un volumen de control es (incluyendo el posible intercambio de calor  $Q_i$  con una fuente a temperatura  $T_i$  distinta de la del ambiente,  $Q_i(1-T_0/T_i)$ ):

Balance exergético de un volumen de control:	$\Delta \Phi = W_u + \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) Q_i + \int \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dQ - T_0 S_{gen} + \sum_{\text{openings}} \int \psi_e \dot{m}_e dt \quad (3.27)$
--	--

que indica que el incremento de exergía del sistema (volumen de control), puede ser debido al trabajo útil que recibe,  $W_u$ , a la exergía del calor que recibe,  $(1-T_0/T_i)Q_i$ , disminuye con la generación de entropía por transmisión de calor con salto térmico finito en la frontera,  $\int (1-T_0/T)Q$ , y con la generación de entropía en el interior,  $-T_0 S_{gen}$ , o es debido a la exergía de flujo que entra (en valor neto).

Ejercicio 3.14. A un cierto dispositivo entra aire a  $20^\circ\text{C}$  y  $200\text{ kPa}$ , estando el ambiente a  $20^\circ\text{C}$  y  $100\text{ kPa}$ . Se pide:

- a) Se desea saber si es posible que, sin necesidad de otras fuentes de energía, se puede conseguir que salgan dos flujos de aire a  $100\text{ kPa}$ , uno de fracción másica  $\lambda$ , a  $100^\circ\text{C}$  y otro  $(1-\lambda)$ , a  $0^\circ\text{C}$ . Hacer un esquema y justificar mediante las ecuaciones apropiadas si es o no posible ese proceso termodinámico para algún valor de  $\lambda$ .
- b) Temperatura de salida si el proceso fuese una simple expansión isentrópica.
- c) Temperatura de salida mínima (límite termodinámico).

- d) Temperatura de salida máxima (límite termodinámico).
- e) Trabajo específico máximo obtenible.
- f) Hacer un esquema de la exergía de la corriente de salida en función de la temperatura de salida.

Solución. Se empieza haciendo un simple diagrama de bloques como el de la Fig. E3.13, que sirve para introducir la nomenclatura.



Fig. E3.14. Esquema del dispositivo que produce a la vez aire frío y aire caliente.

La posibilidad de un proceso viene condicionada por el balance exergético (o el entrópico para sistemas aislados). La capacidad de calentar, enfriar o producir trabajo de la corriente de entrada proviene del gradiente de presión con el ambiente (no hay gradiente térmico ni de composición).

Tomando el sistema de volumen de control interior al dispositivo, en régimen estacionario el balance exergético (3.27) por unidad de gasto másico de entrada será:

$$0 = w_u + \int \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dq - T_0 s_{gen} + \psi_1 - [\lambda \psi_2 + (1 - \lambda) \psi_3]$$

con:

$$\psi \equiv (h - h_0) - T_0 (s - s_0) \stackrel{\text{MGP}}{=} c_p (T - T_0) - T_0 \left[ c_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} \right]$$

Sustituyendo los valores dados en el enunciado se obtiene  $\psi_1=58$  kJ/kg,  $\psi_2=9,3$  kJ/kg y  $\psi_3=0,72$  kJ/kg, con lo que el balance exergético queda (sin aporte de trabajo,  $w_u=0$ ):

$$0 = 0 + \int \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dq - T_0 s_{gen} + 58 - [9,3\lambda + 0,72(1 - \lambda)]$$

Ahora, sabiendo que los dos primeros sumandos no nulos han de ser necesariamente negativos, ¿existirá  $\lambda > 0$  para que pueda verificarse lo anterior? Pues sí; para cualquier valor  $0 < \lambda < 1$  puede satisfacerse el balance exergético con valores plausibles de los términos disipativos. De hecho, una puesta en práctica de este dispositivo es el tubo de Ranque esquematizado en la Fig. E3.14bis (Ranque-Hilsch *vortex tube*, descrito por Ranque en 1933 y estudiado por Hilsch en 1947), que se usa para conseguir refrigeración sin partes móviles ni conexiones eléctricas (aunque el rendimiento frigorífico es muy bajo, del orden del 5%). Para el tubo de Ranque, al ser el proceso rápido se podrá suponer adiabático, y como no hay trabajo, el balance exergético queda:

$$0 = 0 + 0 - T_0 s_{gen} + 58 - [9,3\lambda + 0,72(1 - \lambda)]$$

y el balance energético (el balance másico queda implícito en el uso de  $\lambda$  y  $1 - \lambda$ ):

$$\Delta E = W + Q + \sum_{\text{tiempo}}^{\text{aberturas}} \int h_{t,e} dm_e \longrightarrow 0 = 0 + 0 + h_1 - [\lambda h_1 + (1 - \lambda) h_1]$$

que, con  $h=c_p(T-T_0)$  y sustituyendo los valores dados en el enunciado se obtiene  $h_1=0$  kJ/kg,  $h_2=80$  kJ/kg y  $h_3=-20$  kJ/kg. Resolviendo la ecuación anterior en  $\lambda$  con estos valores de  $h$  se obtiene  $\lambda=0,20$ , y sustituyendo en el balance exergético,  $0=-T_0 s_{\text{gen}}+58-[1,9+0,6]$ , i.e.  $T_0 s_{\text{gen}}=55,5$  kJ/kg, que indica que, de los 58 kJ/kg de exergía de la corriente de entrada, sólo se aprovechan  $1,9+0,6=2,5$  kJ/kg, y se desperdician 55,5 kJ/kg por degradación de energía mecánica por fricción en el interior. Pese a este rendimiento tan bajo, este dispositivo es sencillísimo y fiable.

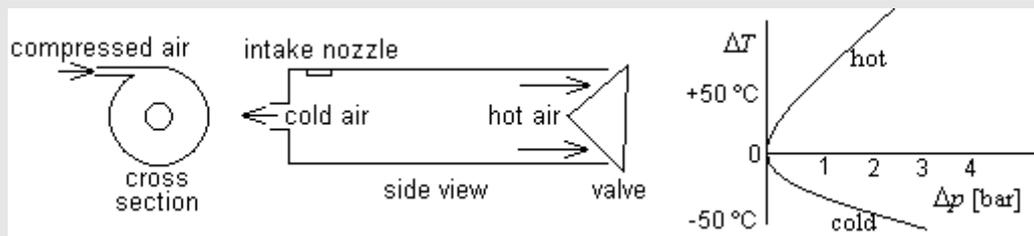


Fig. E3.14bis. Esquema del tubo de Ranque (perfil y alzado), con un gráfico de prestaciones típicas

### Exergía de flujos de masa y energía

El sistema termodinámico más sencillo concebible es un sistema aislado que ya ha alcanzado el equilibrio. Este sistema no puede evolucionar de ningún modo, no tiene exergía (i.e., no puede dar trabajo), y se dice que está muerto (felizmente no vivimos en un mundo en equilibrio; no podríamos).

El siguiente paso es considerar un universo compuesto de dos sistemas que estén en equilibrio interno pero no en equilibrio mutuo. Este sistema sí puede evolucionar hacia el equilibrio mutuo, y sí tiene exergía (i.e., sí puede dar trabajo en esa evolución, o, lo que es lo mismo, se necesitaría gastar exergía para conseguir ese estado a partir del estado de equilibrio mutuo). Lo más sencillo para estudiar la exergía de esta configuración es suponer que los sistemas son tan grandes que apenas varían sus características al interactuar (lo que se llama 'modelo de fuentes'); en cualquier caso, aun para sistemas finitos, si la interacción dura poco tiempo, se puede suponer válido este modelo de fuentes. Además, se va a suponer que uno de los sistemas es el ambiente de referencia (e.g. la atmósfera terrestre a nivel del mar), de tamaño infinito y propiedades  $T_0$ ,  $p_0$ , y  $\mu_{i0}$ . A la luz de los tipos de interacciones entre sistemas (capítulo 1), un sistema infinito (fuente) puede interactuar con el ambiente intercambiando sólo energía (trabajo o calor), o también masa. Si pensamos en un dispositivo que genere trabajo (lo extraiga a un DMR) a partir de estas interacciones fuente-ambiente, podemos distinguir tres tipos de dispositivos (esquematisados en la Fig. 3.2):

- **Motor no térmico** (e.g. eléctrico, hidráulico...), a partir de una fuente de trabajo (depósito mecánico reversible, DMR). Este caso es de poco interés termodinámico puesto que en el límite teórico todo trabajo de cualquier tipo es exergía y es totalmente convertible en trabajo de otro tipo. En la práctica, sin embargo, toda conversión de un tipo de trabajo en otro tipo, ha de generar necesariamente algo de entropía que habrá de evacuarse por transmisión de calor al ambiente (lo que obliga a que todo aparato que funcione se caliente). Las aplicaciones más

usuales de producción de trabajo a partir de otro tipo de trabajo son los saltos hidráulicos y los motores eléctricos, pero pueden incluirse todo tipo de transmisiones mecánicas. Los motores hidráulicos o eólicos que aprovechan la velocidad de la corriente no pueden convertir toda la energía cinética del fluido en trabajo porque no se puede parar por completo una corriente en régimen estacionario, pero ese no es un efecto térmico.

- **Motor térmico**, a partir de una fuente de calor (depósito térmico reversible, DTR). Este es el caso genuinamente termodinámico, i.e. generar trabajo a partir del calor, y el que dio nombre y origen a la termodinámica, en el siglo XIX, con la obra cumbre "Sobre la potencia motriz del fuego", de Carnot (1824). Nótese que como mínimo hacen falta dos fuentes térmicas, aunque aquí una era el ambiente. La máquina inversa del motor térmico, i.e. la máquina capaz de bombear calor desde una fuente de baja temperatura a otra fuente a mayor temperatura, puede llamarse bomba de calor, aunque se reserva ese nombre si el objetivo es producir calor, y se llama máquina de refrigeración si el objetivo es producir frío. Analizaremos todas estas máquinas térmicas a continuación y en los capítulos 8 y 9: Ciclos de potencia, y Ciclos de refrigeración y bomba de calor.
- **Motor químico** (e.g. termoquímico, electroquímico...), a partir de una fuente de masa de composición distinta a la del sistema de referencia (se supone que a temperatura y presión ambiente,  $T_0$  y  $p_0$ , si no, habría que sumar la contribución como motor térmico (si  $T \neq T_0$ ) y como motor mecánico (si  $p \neq p_0$ )). Este caso es el de mayor interés en la actualidad, donde la práctica totalidad de la energía utilizable por la humanidad proviene de fuentes de combustible fósil (i.e. motores alimentados por combustible, no por calor). La exergía de una fuente de masa (respecto al ambiente de referencia) depende del estado final que se considere para esa masa, y por tanto de los procesos que den lugar a ello. Así, no es lo mismo considerar que una masa de agua se diluye en la atmósfera de referencia (se podría extraer trabajo, pero actualmente es difícil), que considerar la fusión termonuclear del deuterio contenido en esa masa de agua para dar helio (daría muchísima energía, pero todavía no sabemos hacerlo); de la misma manera que no se obtendría el mismo trabajo dejando que se disolviera en el aire una masa de gas natural, que mediante una reacción de combustión, para dar dióxido de carbono y agua.

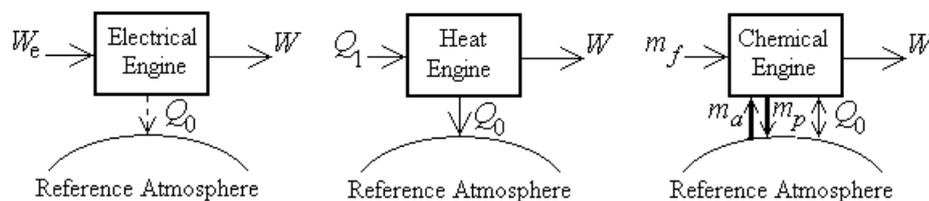


Fig. 3.2. Esquema de los diferentes tipos de motores (atendiendo al tipo de interacción): a) motor eléctrico (o hidráulico), b) motor térmico, c) motor químico (que puede ser internamente de tipo térmico o electroquímico, como las pilas de combustible).

En la realidad habrá que considerar un universo compuesto por más de dos sistemas, pero como la exergía es aditiva, como se puede apreciar en (3.24), basta ir considerando dos sistemas: la combinación de los anteriores, y el nuevo.

## El motor térmico y otras máquinas térmicas

Un motor térmico es un dispositivo que genera trabajo a partir del calor de fuentes térmicas. El segundo principio de la termodinámica enseña que ha de haber al menos dos fuentes térmicas a distinta temperatura, lo cual se puede tomar como postulado (enunciado de Kelvin), o deducirse a partir de otro enunciado distinto (e.g. a partir del enunciado (3.2) se deduce que si una fuente a temperatura  $T_1$  da un calor  $Q$ , disminuiría su entropía en la cantidad  $Q/T_1$ , y para que  $\Delta S_{\text{univ}} > 0$ , ha de haber al menos otra fuente que aumente aún más su entropía).

Si las dos fuentes son infinitas el trabajo que se puede obtener  $W$  es también infinito, pero el rendimiento energético, definido tradicionalmente como  $\eta_e \equiv W/Q_1$ , será máximo cuando no aumente la entropía del universo,  $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$ , es decir, cuando  $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$ , que con el balance energético  $W = Q_1 - Q_2$  da  $\eta_e = 1 - T_2/T_1$ . Nótese que se utiliza el criterio de signos típico de las máquinas térmicas, en donde tanto el calor transmitido a alta temperatura,  $Q_1$ , como el de baja  $Q_2$ , como el trabajo  $W$ , se consideran variables definidas positivas (es decir, sólo representan el módulo, y el control de signos se lleva explícitamente), para evitar tener que aclarar respecto a qué sistema se contabilizan. En la práctica, una de las dos fuentes térmicas será el ambiente, a  $T_0$ , y la otra será una fuente caliente, a  $T_1$  (calentada por el sol o por reacción química o nuclear), aunque termodinámicamente la otra fuente podría estar más fría que el ambiente,  $T_1 < T_0$  (e.g. generar trabajo a partir de un subsuelo frío en un ambiente cálido, o un vehículo que usase aire líquido como 'combustible').

Exergía obtenible de una fuente térmica: rendimiento energético motor y rendimiento de Carnot:	$\eta_{e,\text{Motor}} \equiv \frac{W}{Q_1}, \quad \eta_{e,\text{Motor,max}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.28)$
---	--

Los motores térmicos funcionan utilizando un fluido de trabajo compresible (para que estén acoplados los procesos térmicos con los mecánicos, e.g. para que se calienten al comprimirlos), el cual es sometido a una evolución cíclica (para que la máquina funcione en régimen estacionario), y los procesos suelen representarse en un diagrama  $T$ - $s$  como se muestra en la Fig. 3.3 para el ciclo de Carnot.

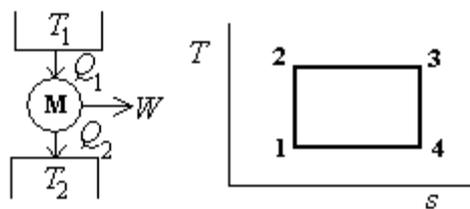


Fig. 3.3. Esquema termodinámico de un motor térmico, y ciclo de Carnot (ciclo de un motor térmico ideal) en el diagrama  $T$ - $s$ : compresión isentrópica (1-2), alimentación de calor a temperatura alta (2-3), expansión isentrópica (3-4), y cesión de calor al ambiente (4-1).

Formalmente, los únicos tipos de motor térmico en uso son la máquina de vapor (que dio origen a la Revolución Industrial del siglo XIX, pero que actualmente sólo se usa en las centrales térmicas de carbón y en las nucleares, y en los ciclos combinados), y los motores Stirling (motor térmico de émbolos, con gas, sin cambio de fase, movido por calor solar u otra fuente de calor externa). Actualmente, casi toda la propulsión de vehículos, y la mayor parte de las nuevas centrales térmicas de generación de electricidad son realmente de tipo termoquímico (motores diésel y de gasolina, y turbinas de gas).

Ejercicio 3.15. Considérese una planta de potencia nuclear de 950 MW en la que el núcleo del reactor se mantiene a 320 °C. Se pide:

- Valores mínimos de la potencia térmica que debe generar el núcleo del reactor, y de la potencia térmica que es preciso evacuar.
- Considerar que con el calor del núcleo se calienta una corriente de agua a presión desde la temperatura ambiente hasta 5 °C por debajo de la del núcleo, y calcular el gasto másico necesario. Indicar la precisión esperada del modelo usado.
- Trabajo máximo obtenible de la corriente de agua a la salida del núcleo.
- Caudal de agua de refrigeración necesario para que éste no aumente más de 8 °C su temperatura.

Solución. (Consultar <http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/pr4/htm/c03/np191.html>.)

Si se considera el ciclo inverso de un motor térmico (en la Fig. 3.4a se muestra el ciclo inverso del motor de Carnot de la Fig. 3.3), resulta que se consigue extraer calor de una fuente fría y ceder calor a una fuente caliente, eso sí, a costa de comunicarle un trabajo a esta máquina inversa. La aplicación original y más importante de este tipo de aparatos es la de extraer calor de una fuente fría (i.e. más fría que el ambiente, para enfriarla más o para mantenerla fría pese a las pérdidas o ganancias), y entonces se llaman máquinas de refrigeración, '**refrigerador**' o frigorífico (aunque la acepción usual es este último vocablo es para el aparato de refrigeración de alimentos doméstico). En el caso de que el interés del usuario se centre en la cesión de calor a una fuente caliente (para calentarla más o para mantenerla caliente pese a las pérdidas), la máquina se llama '**bomba de calor**'.

De manera análoga a como se hace para los motores, (3.28), puede definirse un rendimiento energético para las máquinas inversas como el cociente entre el calor útil y el trabajo necesario, aunque hay dos diferencias importantes: por un lado, el calor útil depende de si se usa la máquina como refrigerados ( $Q_2$ ) o como bomba ( $Q_1$ ), y por otra parte estos cocientes suelen ser mayores que la unidad, mientras que en los motores, con la definición (3.28) son siempre menores que la unidad. Aunque, por esta última razón, en la literatura anglosajona se usa el término '*coefficient of performance*' y el símbolo COP en vez de  $\eta_e$ , aquí seguiremos con esta última notación, por lo que, tendremos (Fig. 3.4):

Exergía necesaria para bombeo térmico. Rendimientos de frigoríficos y bombas	$\eta_{e,\text{Frig}} \equiv \frac{Q_2}{W}, \eta_{e,\text{Frig,max}} = \frac{T_2}{T_1 - T_2},$ $\eta_{e,\text{Bomba}} \equiv \frac{Q_1}{W}, \eta_{e,\text{Bomba,max}} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$	(3.29)
---	--	--------

Aunque se ha dicho que la máquina inversa (sea refrigerador o bomba de calor) necesita un aporte de trabajo, en realidad se trata de un aporte de exergía que, aunque normalmente es en forma de trabajo, puede ser en forma de calor a temperatura distinta de la del ambiente, como ocurre en las máquinas de bombeo térmico movidas por calor, usadas como refrigeradores o bombas de calor, y que normalmente se llaman '**máquinas de absorción**'. Por ejemplo, un refrigerador por absorción funciona intercambiando calor entre tres temperaturas: la alta,  $T_H$  (que es la fuente de exergía), la baja,  $T_C$  (que es la del sistema a

refrigerar), y la del ambiente,  $T_0$  (que es el sumidero de entropía). En la Fig. 3.4c se puede ver que las máquinas simples de generación de trabajo (motor) y de consumo de trabajo para bombeo térmico, sirven para explicar el funcionamiento de las máquinas de bombeo térmico movidas por calor.

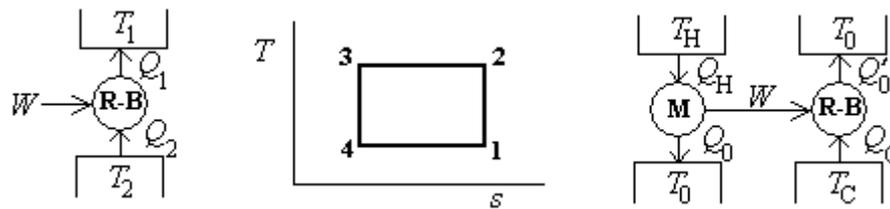


Fig. 3.4. Esquema termodinámico de una máquina térmica inversa, i.e. que funciona como refrigerador R o como bomba B: a) Máquina movida con trabajo; b) Ciclo de Carnot en el diagrama  $T$ - $s$ : compresión isentrópica (1-2), eliminación de calor a alta temperatura (2-3), expansión isentrópica (3-4), y absorción de calor de baja temperatura (4-1); c) combinación conceptual de motor térmico y refrigerador (o bomba) de accionamiento mecánico, para explicar el funcionamiento de una 'máquina de absorción'.

Hasta de aquí se ha supuesto que las máquinas (directa e inversas) intercambiaban calor con las fuentes a las temperaturas de las fuentes, lo cual es sólo el caso límite de proceso infinitamente lento, ya que toda transmisión de calor será de la forma  $Q=KA\Delta Tt$ , con  $t\rightarrow\infty$  si  $\Delta T\rightarrow 0$  con  $Q$  finito. Estos procesos infinitamente lentos no tienen ningún interés práctico (¿quién se compraría un coche que gastara sólo un 1 litro de gasolina cada 100 km, si necesitase para ello ir a 1 km/h?). Una mejor aproximación al funcionamiento de las máquinas térmicas es contar con una diferencia finita de temperatura entre las fuentes y el fluido de trabajo interno de la máquina, aún pensando que dentro de la propia máquina todos los procesos sigan siendo reversibles (es lo que se llama modelo endorreversible). Esta diferencia finita de temperatura,  $\Delta T$ , disminuye todos los rendimientos energéticos máximos, (3.28) y (3.29), pero proporcionalmente más en las máquinas inversas, ya que al trabajar a temperaturas más bajas, un mismo salto térmico incide en mayor porcentaje (ver Ejercicio siguiente).

Ejercicio 3.16. En una publicación se dice que una máquina de refrigeración por absorción, MA, alcanza una eficiencia energética  $\eta=Q_C/Q_H=40\%$  en la producción de frío a  $T_C=9\text{ }^\circ\text{C}$  a partir de calor a  $T_H=55\text{ }^\circ\text{C}$ , en un ambiente a  $T_0=28\text{ }^\circ\text{C}$ . Se pide:

- Esquema de bloques de las fuentes térmicas y los flujos de energía intercambiados con la máquina de refrigeración.
- Balance de energía del conjunto.
- Balance de entropía del conjunto.
- Balance de exergía del conjunto.
- Determinar si los datos son compatibles.
- Calcular la eficiencia energética máxima para esas temperaturas.
- Calcular la eficiencia energética máxima contemplando un salto de  $5\text{ }^\circ\text{C}$  en la transmisión de calor con las temperaturas de las fuentes.

Solución. Se trata de un problema de fuentes térmicas, no siendo necesario conocer ningún detalle de las posibles sustancias de trabajo y procesos a realizar en una máquina de absorción particular

La máquina de absorción, MA, puede representarse por la combinación de dos máquinas simples como se esquematiza en la Fig. E3.16a (una máquina de motor térmico, M, y una máquina de bombeo térmico, B), o directamente como una máquina combinada, MA, como se esquematiza en la Fig. E3.16b.

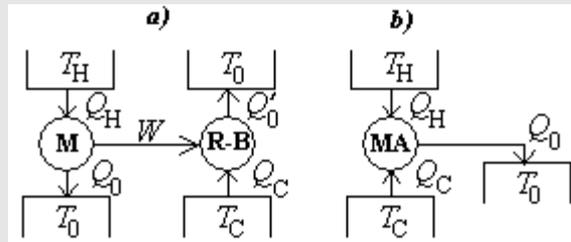


Fig. E3.16. Esquema de fuentes térmicas correspondientes a una máquina de absorción.

Elegimos como sistema el conjunto, i.e. el universo, compuesto por los 4 subsistemas {H, MA, C, 0}, según el esquema de fuentes y flujos de la Fig. E3.15b.

El balance de energía del universo (sistema aislado), en régimen estacionario ( $\Delta E_{MA}=0$ ), es:

$$\Delta E = 0 \longrightarrow \Delta E_H + \Delta E_{MA} + \Delta E_C + \Delta E_0 = 0 \longrightarrow -Q_H + 0 - Q_C + Q_0 = 0$$

El balance de entropía del universo (sistema aislado), en régimen estacionario ( $\Delta S_{MA}=0$ ), es:

$$\Delta S_{\text{univ}} \geq 0 \longrightarrow \Delta S_H + \Delta S_{MA} + \Delta S_C + \Delta S_0 \geq 0 \longrightarrow -\frac{Q_H}{T_H} + 0 - \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_0}{T_0} \geq 0$$

El balance de exergía del universo (sistema aislado), en régimen estacionario ( $\Delta \Phi_{MA}=0$ ), es:

$$\Delta \Phi_{\text{univ}} \leq 0 \longrightarrow \Delta \Phi_H + \Delta \Phi_{MA} + \Delta \Phi_C + \Delta \Phi_0 \leq 0 \longrightarrow Q_H \left(1 - \frac{T_0}{T_H}\right) + 0 + Q_C \left(1 - \frac{T_0}{T_C}\right) + 0 \leq 0$$

Se habrá notado que ninguna función de estado de la máquina MA puede variar en régimen estacionario, pero esto no es aplicable a las fuentes, que no pueden estar en régimen estrictamente estacionario porque sólo dan (o toman) energía (sin variación de temperatura porque se suponen de capacidad térmica infinita).

La eficiencia energética máxima de una máquina de absorción que opere entre esas temperaturas puede obtenerse del balance exergético anterior:

$$\eta_{MA} \equiv \frac{Q_C}{Q_H} \xrightarrow{\text{Balance exergético}} \eta_{MA} \leq \frac{T_C (T_H - T_0)}{T_H (T_0 - T_C)} = \frac{282(328 - 301)}{328(301 - 282)} = 1,22$$

i.e., como el límite termodinámico es de una eficiencia energética de 1,22 y el dato es 0,4, no es incompatible con las leyes de la termodinámica (i.e. en principio sí es posible que una máquina real funcione con este rendimiento, y las necesarias irreversibilidades de la máquina real serían responsables del decremento de eficiencia).

Hasta de aquí, este problema podría haberse resuelto tomando como sistema la máquina de absorción, MA, en lugar del universo.

Si se incluye ahora un salto de 5 °C en la transmisión de calor con las temperaturas de las fuentes, la máquina ya no recibiría el calor motriz a  $T_H=328$  K sino a  $T_H=323$  K, ya no podría tomar calor del foco frío a  $T_C=282$  K sino que habría de hacerlo a  $T_C=277$  K, y la evacuación al ambiente ya no sería a  $T_0=301$  K sino a  $T_0=306$  K, con lo que la eficiencia energética de la máquina de absorción pasaría a ser:

$$\eta_{MA} \equiv \frac{Q_C}{Q_H} \xrightarrow{\text{Balance exergético}} \eta_{MA} \leq \frac{T_C (T_H - T_0)}{T_H (T_0 - T_C)} = \frac{277(323 - 306)}{323(306 - 277)} = 0,50$$

que ya no da tanto margen respecto al dato de 0,4. Un salto térmico de 5 °C es típico en este tipo de máquinas, pero si no se diseñan bien los contactos térmicos con las fuentes (i.e. los cambiadores de calor), véase que con un salto de 10 °C ya sólo se podría alcanzar un rendimiento del 15%, menor del enunciado.

Además de estos rendimientos energéticos (que para frigoríficos y bombas pueden ser mayores o menores que la unidad), conviene definir unos rendimientos exergéticos, que midan realmente la bondad de la máquina comparando sus prestaciones reales con las de la máquina ideal de rendimiento máximo. Estos rendimientos energéticos, que en cualquier caso responden a la definición:

Rendimiento exergético:	$\eta_\phi \equiv \frac{\eta_e}{\eta_{e,\max}}$	(3.30)
-------------------------	---	--------

De la misma forma, cuando el objetivo sea la producción conjunta de trabajo y calor (cogeneración), o cuando se usen ambos tipos de energía para un proceso, en el beneficio o el coste no debe contabilizarse la suma de sus energías respectivas, sino la suma de sus exergías: la exergía del trabajo es idéntica,  $\Delta\Phi=W_u$ , pero la exergía del calor depende de su temperatura  $T$  y de la del ambiente  $T_0$  a través del rendimiento de Carnot,  $\Delta\Phi=Q(1-T_0/T)$ .

Ejercicio 3.17. Se desea enfriar una corriente fluida desde  $T_1$  a  $T_2$  (sin cambio de fase) en dos escalones. Con un refrigerador, R1, se enfriará hasta  $T_i$  (intermedia entre  $T_1$  y  $T_2$ ) y con otro, desde  $T_i$  hasta  $T_2$ . Se pide:

- a)  $T_i$  óptima suponiendo que ambas máquinas R1 y R2 son de Carnot.
- b)  $T_i$  óptima suponiendo que las máquinas tienen rendimiento proporcional al de Carnot.
- c)  $T_i$  óptima suponiendo máquinas de Carnot endo-reversibles con transmisión de calor proporcional al salto de temperatura en las fuentes.
- d) ¿Cuál sería el coste energético mínimo usando infinitas máquinas de Carnot?
- e) Hacer aplicación para 1 kg/s de aire desde 16 °C hasta -25 °C.

Solución. (Consultar <http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/pr4/htm/c18/p031.html>).

## La termodinámica postulacional

Con el estudio de la energía (en el capítulo anterior) y de la entropía, queda completada la base de la ciencia termodinámica; a partir de esa base, se definen combinaciones de ambas funciones, se estudian las relaciones entre ellas, y se inician varias de las aplicaciones más importantes: cambios de fase, mezclas, reacciones químicas, máquinas térmicas...

Pero antes de seguir adelante conviene volver la vista atrás y ver que el camino aquí seguido no es el único posible, y que en lugar de construir las bases de la termodinámica sobre los cimientos de la mecánica (como aquí se ha hecho), podría haberse empezado desde cero con una serie de postulados sencillos e independientes de todo sustrato mecánico.

Uno de los planteamientos más sencillos es el de la termodinámica postulacional, que se basa en los siguientes principios:

- Principio cero: existe una función, llamada temperatura,  $T$ , tal que si dos sistemas están en equilibrio con un tercero, lo estarán entre sí.
- Primer principio: existe una función, llamada energía,  $E$ , tal que en las evoluciones de un sistema aislado se conserva.
- Segundo principio: existe una función, llamada entropía,  $S$ , tal que en las evoluciones de un sistema aislado nunca puede disminuir,  $\Delta S \geq 0$ , y en las de un sistema cerrado se tiene  $\Delta S \geq \int dQ/T$ .
- Tercer principio: en el límite  $T \rightarrow 0$ , puede asignársele a todo sistema un valor de referencia común de entropía,  $S=0$ .

## Recapitulación

### Cuestiones

El alumno debe haber aprendido al menos:

- Que los sistemas aislados tienden hacia el equilibrio.
- La importancia de las escalas de tiempo en termodinámica, y los límites usuales de proceso rápido (adiabático, lo usual en ingeniería) y proceso lento (isotermo, de gran interés teórico para calcular límites termodinámicos).
- Las consecuencias del estado de equilibrio:
  - La temperatura de todas las partes de un sistema en equilibrio ha de ser uniforme (el sistema se atempera).
  - Las velocidades relativas han de ser nulas (el sistema acaba parándose).
  - Los potenciales químicos de las especies conservativas han de ser iguales en todas sus partes (si no hay campos externos de fuerzas).
  - La presión de las partes de un sistema en equilibrio ha de ser uniforme (si no hay campos externos de fuerzas).
- Que la entropía es una medida de la distribución de las variables aditivas y conservativas en el interior del sistema, y es máxima en el estado de equilibrio, el único que se considera en termodinámica.

- Que la entropía es función de estado, y por tanto, su variación entre dos estados no depende de la irreversibilidad del proceso.
- Que el cálculo de las variaciones de entropía es sencillo:  $Q/T$  para las fuentes térmicas, y unos términos logarítmicos para líquidos y gases.
- No confundir la variación de entropía (que puede ser positiva o negativa), con la generación de entropía (que es siempre positiva).
- La evolución de un sistema cerrado no tiende a maximizar la entropía del sistema sino la del universo.
- ¿Puede variar la entropía de un sistema cerrado si es adiabático?
- ¿Puede variar la entropía de un sistema que realiza un proceso cíclico irreversible?
- ¿Un incremento de temperatura siempre aumenta la entropía del sistema? Sol.: no tiene por qué (e.g. si la presión aumenta mucho la entropía podría disminuir).
- Hacer esquemas de procesos en el diagrama  $T-s$ .
- Por qué los gases tienden a ocupar todo el volumen disponible (¿y en la atmósfera?).
- Por qué las mezclas no se separan solas (e.g. por qué el oxígeno del aire, que es más pesado que el nitrógeno, no está abajo, o la sal en el agua de mar).
- Qué dice y en qué se basa la ecuación de Clapeyron.
- Por qué consume menos recursos un calentador a gas con un rendimiento energético del 80% que un calentador eléctrico cuyo rendimiento es del 100%.
- Describir conceptualmente el funcionamiento del motor de un coche.
- ¿Puede ser igual en un motor térmico el calor neto recibido que el trabajo neto producido?
- Razonar por qué no puede haber aparatos de aire acondicionado sin 'manguera' (por la que circule un fluido hacia el exterior).
- Hacer una búsqueda en la red sobre exergía (o sobre entropía, motores térmicos, motor Stirling, segundo principio, la flecha del tiempo, irreversibilidad, etc.), y preparar un resumen escrito de un par de páginas para una presentación oral a un compañero o un profesor.

## Problemas

- 3.1. Con un agitador se ha elevado rápidamente la presión de 15 gramos de aire encerrados en un recipiente rígido, desde 300 kPa y 30 °C hasta 360 kPa. Suponiendo que la atmósfera está a 90 kPa y 30 °C, se pide:
  - a) Trabajo realizado.
  - b) Trabajo mínimo que se hubiera requerido.
  - c) Irreversibilidad del proceso.
  - d) Suponiendo que luego se deja atemperar, variación de energía, entropía, irreversibilidad y generación de entropía.
- 3.2. Calcular el trabajo máximo obtenible de un cuerpo (incompresible) de masa  $m$  y capacidad térmica  $c$ , a temperatura  $T_1$ , en presencia de una atmósfera a  $T_0$ . Calcular el rendimiento energético y hacer aplicación para  $T_0=300$  K y  $T_1=3000$  K.

- 3.3. Calcular el trabajo máximo obtenible de dos cuerpos (incompresibles) de masas y capacidad térmicas dadas, inicialmente a temperatura  $T_1$  y  $T_2$ , según estén en presencia o en ausencia de atmósfera circundante, determinando también la temperatura final y el rendimiento.
- 3.4. Calcular el consumo energético mínimo para llenar un depósito de aire comprimido de  $8 \text{ m}^3$  hasta  $1 \text{ MPa}$ .
- 3.5. Calcular el coste energético mínimo de funcionamiento de un compresor volumétrico de dos cilindros de  $1 \text{ litro}$  de cilindrada total, que funciona a  $1500 \text{ rpm}$  y comprime hasta  $400 \text{ kPa}$ .
- 3.6. Un cilindro cerrado por ambos extremos contiene un pistón a cada lado del cual hay un mol de aire, inicialmente ocupando  $1 \text{ litro}$  y  $10 \text{ litros}$  respectivamente. Se pide:
- Presiones iniciales; ¿y las energías iniciales?
  - Presiones finales cuando se deja libre el émbolo. Generación de entropía. ¿Influye la atmósfera exterior?
  - Suponiendo que se conecta el émbolo a un depósito mecánico reversible (p.e. a un sistema de pesas a través de las poleas, cuerdas y orificios adecuados), calcular el trabajo máximo obtenible y las presiones finales.
  - Establecer el balance energético en el caso anterior, explicando cómo es posible producir trabajo a partir de una sola fuente térmica. Generación de entropía.
  - Suponiendo que se conecta el émbolo a un depósito mecánico reversible, pero que no existe atmósfera exterior, calcular el trabajo máximo obtenible y las presiones y temperaturas finales.
- 3.7. Se trata de calentar un local a  $21 \text{ }^\circ\text{C}$  a partir de una fuente a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  estando el ambiente a  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se pide:
- Definir un coeficiente de mérito.
  - Calcular su valor máximo, haciendo uso adecuado de las fuentes con las máquinas térmicas pertinentes.
  - Comentar la practicabilidad de la solución anterior.
- 3.8. En una publicación se dice que inyectando  $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$  de agua ambiente a  $5 \text{ km}$  de profundidad, por una tubería de  $0,6 \text{ m}$  de diámetro, se podría luego sacar (por pozos similares) a unos  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  y en estado líquido, para generar con ella vapor y con éste  $25 \text{ MW}$  de electricidad, un  $20\%$  de la cual sería necesaria para todo el bombeo. Se pide:
- Determinar la presión mínima a la que ha de salir el agua (para que salga líquida).
  - Determinar el flujo de calor neto que recibe el agua y la velocidad media del agua, indicando la influencia de la presión y la temperatura.
  - Determinar el rendimiento energético de un motor térmico que operase entre  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ , y la potencia eléctrica producible.
  - Suponiendo para simplificar que se trata de obtener el máximo trabajo de  $0,1 \text{ m}^3$  de agua a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  en un ambiente a  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ , cuánto sería éste.

- e) Comparar la potencia eléctrica neta anunciada, con los resultados de c) y d).
- 3.9. Considérese una planta de potencia nuclear de 950 MW en la que el núcleo del reactor se mantiene a 320 °C. Se pide:
- Valores mínimos de la potencia térmica que debe generar el núcleo del reactor, y de la potencia térmica que es preciso evacuar.
  - Considerar que con el calor del núcleo se calienta una corriente de agua a presión desde la temperatura ambiente hasta 5 °C por debajo de la del núcleo, y calcular el gasto másico necesario. Indicar la precisión esperada del modelo usado.
  - Trabajo máximo obtenible de la corriente de agua a la salida del núcleo.
  - Caudal de agua de refrigeración necesario para que éste no aumente más de 8 °C su temperatura.
- 3.10. Calcular la potencia máxima continua que podría obtenerse de un depósito de 0.3 m<sup>3</sup> de aire comprimido a 30 MPa, para mover un motor neumático durante 3 horas.

## Experimentos

Es difícil que el alumno pueda realizar experimentos significativos sobre entropía y exergía sin entrar en los detalles de las aplicaciones (e.g. máquinas térmicas, compresores y expansores, cambiadores de calor, mezclas, reacciones químicas...). Aún así, se sugieren los ensayos siguientes:

- Producir trabajo (e.g. subir una pesa) por dilatación térmica del aire en un dispositivo cilindro-émbolo.
- Determinar experimentalmente el rendimiento de una pequeña bomba de agua.
- Comprobar experimentalmente que se puede hervir agua en vacío a temperatura ambiente (hace falta bomba de vacío), y que la presión medida coincide con la calculada con la ecuación de Clapeyron o de Antoine.
- Utilizar una máquina térmica reversible (e.g. un dispositivo termoeléctrico o una máquina Stirling) como máquina motora, refrigeradora y de bombeo (sin entrar en detalles del principio de funcionamiento).

[Volver al Índice](#)