Capítulo 3

Exergía

Obtención de trabajo máximo y consumo mínimo de trabajo

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 (p.e. 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 interaccionar 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 deseamos, sale del sistema), y por tanto conducente a estados de equilibrio distintos. En cualquier caso, el balance energético será $W=E(S)-E_o$, siendo E_o la energía inicial conocida 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 $dE/dS=T>0$, se desprende que la entropía final, S, debe ser lo menor posible, y como en cualquier evolución de un sistema aislado $dS\geq 0$, 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.

Aunque el razonamiento se ha hecho tratando de obtener el máximo trabajo posible de una configuración de no equilibrio, el problema es idéntico al de analizar el trabajo mínimo necesario para pasar de un estado inicial de equilibrio total a un estado final de desequilibrio ya que, aunque ahora el trabajo será positivo, en ambos casos se trata de minimizar su valor algebraico. Es decir:

$$W_{\text{mín}} = W\big|_{\Delta S_{univ}=0} \qquad (3.1)$$

Trabajo límite en presencia de una atmósfera infinita

Los procesos termodinámicos de mayor interés corresponden a la evolución de un sistema en presencia de una atmósfera de temperatura T_o, presión p_o y composición (relacionada con los potenciales químicos $\mu_{i,o}$) 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 definir el trabajo útil W_u que intercambia el sistema (descontando el de la atmósfera), y que será:

$$W_u \equiv W + \int p_{atm} dV = W + p_o \Delta V + \int (p_{atm} - p_o) dV \tag{3.2}$$

donde $\int (p_{atm}-p_o)dV \geq 0$ es el trabajo perdido en acelerar localmente el fluido atmosférico, que suele ser despreciable frente al término $p_o\Delta V$; esa energía cinética acabará disipándose por viscosidad en la atmósfera, generando entropía.

Considérese 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 $-(T_o\Delta S_o - p_o\Delta V_o + \sum\mu_{i,o}\Delta n_{i,o})$ y una masa $-\sum M_i \Delta n_{i,o}$ al sistema (siendo M_i la masa molar de la especie i), según se representa en la Fig. 3.1. 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).

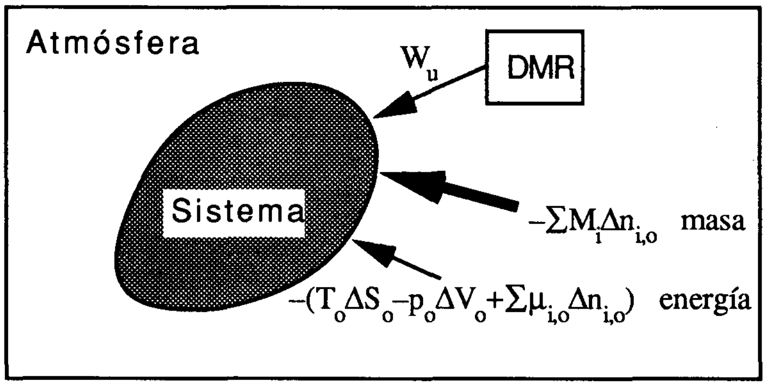

Fig. 3.1. Intercambios másicos y energéticos entre el sistema, el depósito mecánico reversible DMR y la atmósfera, en un proceso genérico.

El balance energético del sistema (variables sin subíndices) será:

$$\Delta E = W_u - \left(T_o\Delta S_o - p_o\Delta V_o + \sum \mu_{i,o}\Delta n_{i,o}\right) \tag{3.3}$$

pero como al considerar todo el universo se ha de verificar que:

$$\Delta S + \Delta S_o = \int \frac{dQ}{T} + S_{gen} - \int \frac{dQ}{T_o} = \frac{1}{T_o}\left[T_o S_{gen} - \int \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) dQ\right] \geq 0 \tag{3.4}$$

$$\Delta V + \Delta V_o = 0 \tag{3.5}$$

$$\Delta n_i + \Delta n_{i,o} = 0 \quad \text{(no se contemplan, de momento, procesos reactivos)} \tag{3.6}$$

resulta que:

$$W_u = \Delta(E + p_o V - T_o S - \sum \mu_{i,o} n_i) - \int \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) dQ + T_o S_{gen} \tag{3.7}$$

donde $T_o S_{gen} \geq 0$ es el trabajo perdido por generación de entropía dentro del sistema, $-\int(1-T_o/T)dQ \geq 0$ es el trabajo perdido por generación de entropía en la frontera del sistema (debida al salto de temperaturas), ΔE es la variación de energía total del sistema (térmica, mecánica y química) y los demás términos son flujos de energía a través de la frontera del sistema: $-T_o \Delta S$ es la energía térmica que saldría del sistema (calor) en un proceso reversible a V y n_i constantes, $p_o \Delta V$ es la energía mecánica que saldría del sistema (trabajo) en un proceso reversible a S y n_i constantes, y $-\sum \mu_{i,o} \Delta n_i$ es la energía química que saldría del sistema en un proceso reversible a V y S constantes, asociada a la masa que sale $-\sum M_i \Delta n_i$.

Si se considera el llenado isentrópico de un volumen V con las cantidades de sustancia n_i a partir de la atmósfera, la única variación de energía entre antes y después será $\Delta E = T_o \Delta S - p_o \Delta V + \sum \mu_{i,o} \Delta n_i = \sum \mu_{i,o} n_i$, luego a cada sistema se le puede adjudicar una energía química dada por $E_{quím} = \sum \mu_i n_i$ relativa a una atmósfera con ese potencial químico. Se puede entonces separar la variación de energía de un sistema entre dos estados en la forma $\Delta E = E(T,p,x_i) - E(T_o,p_o,x_{i,o}) = E(T,p,x_i) - E(T_o,p_o,x_i) + E(T_o,p_o,x_i) - E(T_o,p_o,x_{i,o}) = \Delta E_{termomec} + \Delta E_{quím}$, que sustituido en (3.7) da:

$$W_u = \Delta(E + p_o V - T_o S)\big|_{n_i} + \sum (\mu_i - \mu_{i,o}) n_i \big|_{T_o,p_o} - \int \left(1 - \frac{T_o}{T}\right) dQ + T_o S_{gen} \tag{3.8}$$

La interpretación es como sigue. El trabajo útil que sale del DMR se puede distribuir en cuatro partes: en aumentar la energía termomecánica disponible del sistema y la atmósfera (primer sumando), en aumentar la energía química disponible del sistema y la atmósfera (segundo sumando), en bombear calor desde la atmósfera al sistema a más temperatura (tercer término) y en energía degradada que da lugar a una generación neta de entropía en el sistema (se ha despreciado la disipación de energía mecánica en la atmósfera según (3.2)).

De (3.8) se concluye que el trabajo útil mínimo se logrará cuando no aumente la entropía del universo, como se dedujo en el caso general (3.1).

En el universo termodinámico de la Fig. 3.1 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 tercer sumando del segundo miembro de (3.8), pero sabiendo que la energía es aditiva (y cualquiera de sus combinaciones lineales y en particular la exergía, como se detallará después), 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.

Nótese que para que quede definido el trabajo mínimo (o el máximo) han de especificarse dos estados del universo. No tiene sentido preguntarse p.e. por el trabajo máximo obtenible de un litro de gasolina en una atmósfera estándar, pues éste dependerá de si sólo se considera el proceso de relajación mecánica (p.e. su 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.

Disponibilidad de fuentes térmicas

Muchas veces, además del sistema principal, aparecen en el análisis termodinámico otros sistemas que no son más que fuentes o sumideros térmicos, y es conveniente estudiar por separado cuál es su contribución al trabajo máximo obtenible (o mínimo necesario, pero basta considerar el primero). Como la energía es aditiva, bastará considerar los tres casos siguiente: a) casos de una fuente infinita (de capacidad térmica infinita, también llamado depósito térmico reversible, DTR) en presencia de una atmósfera infinita (otra fuente infinita), b) caso de una fuente finita (se considera una masa finita de capacidad térmica constante para simplificar el análisis) en presencia de una atmósfera infinita, y c) caso de una fuente finita en presencia exclusivamente de otra fuente finita (sin atmósfera externa).

Si las dos fuentes son infinitas el trabajo que se puede obtener es también infinito, pero el rendimiento energético (definido como $\eta_e = W/Q_1$) será máximo cuando no aumente la entropía del universo, es decir, $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$, que con $W = Q_1 - Q_2$ 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 y el trabajo W se consideran variables definidas positivas (es decir, sólo representan el módulo, y el control de signos se lleva aparte), para evitar tener que aclarar respecto a qué sistema se contabilizan.

Para el caso de una fuente infinita y otra finita el trabajo obtenible será finito, acabándose cuando la fuente finita llega a alcanzar el equilibrio con la infinita. El trabajo máximo obtenible será cuando no aumente la entropía del universo, es decir, $W = Q_1 - Q_2$ con $Q_1 = m_1 c_1 (T_1 - T_2)$ y $m_1 c_1 \ln(T_1/T_2) = Q_2/T_2$.

En el caso de dos fuentes finitas el trabajo obtenible será finito y el proceso acabará cuando ambos sistemas alcancen la misma temperatura. El trabajo máximo obtenible será cuando no aumente la entropía del universo, y en este caso se alcanza la temperatura T_{eq} tal que $m_1 c_1 \ln(T_1/T_{eq}) = m_2 c_2 \ln(T_{eq}/T_2)$ y se obtiene el trabajo $W = m_1 c_1 (T_1 - T_{eq}) - m_2 c_2 (T_{eq} - T_2)$.

Irreversibilidad

Ya se ha demostrado al principio que el trabajo útil mínimo necesario (o máximo obtenible) de un universo termodinámico dado es el que se intercambiaría con un DMR en un proceso en el que la entropía del universo permaneciese constante, es decir: $W_u|_{\text{mínimo}} = W_u|_{\Delta S_{univ}=0}$. En los procesos prácticos hay que aportar más trabajo (o bien se obtiene menos trabajo) debido a las irreversibilidades. Para medir éstas, se define la variable irreversibilidad por:

$$I \equiv W_u - W_u|_{\Delta S_{universo}=0} \geq 0 \tag{3.9}$$

donde la desigualdad responde al hecho experimental de que la entropía del universo no puede disminuir. Para el caso de mayor interés práctico, en que un sistema sufre un proceso sin cambio de composición, en presencia de una atmósfera infinita a T_o y p_o constantes, se ha visto que $W_u|_{\text{mínimo}}= \Delta E+p_o\Delta V-T_o\Delta S$, por lo que la irreversibilidad del proceso será $I= W_u-\Delta E-p_o\Delta V+T_o\Delta S$. Combinando (3.2), (3.9), (1.16), (2.18), el balance energético y la ecuación de Gibbs e incluyendo el efecto de la sobrepresión/depresión atmosférica, se llega a las expresiones:

$$I = E_{mdf} + \int(p_{atm} - p_o)dV + \int(T_o - T)dS = T_oS_{gen} - \int_{frontera}\left(1-\frac{T_o}{T}\right)dQ + \int(p_{atm} - p_o)dV \geq 0 \tag{3.10}$$

La primera expresión enseña que se genera irreversibilidad por degradación de energía mecánica (fricción) en el interior E_{mdf}, por degradación de energía mecánica en el exterior al crearse una sobrepresión p_{atm}-p_o en la región próxima al sistema (el fluido atmosférico es acelerado localmente y posteriormente disipará su energía cinética), y por degradación de energía térmica (por transmisión de calor con salto térmico T_o-T). La segunda expresión es similar, y sirve para demostrar la relación de Gouy-Stodola-1890 ($I=T_o\Delta S_{universo}$), pues:

$$I = T_oS_{gen,sistema} + T_oS_{gen,atm} = T_oS_{gen,universo} \geq 0 \tag{3.11}$$

ya que al incremento de entropía de la atmósfera contribuyen el término de calor y el de energía cinética comunicada.

Se llama camino perfecto a la evolución que debe sufrir el sistema para que no varíe la entropía del universo (el trabajo obtenido será máximo o el necesario mínimo). Como se deduce de lo anterior, para que un sistema pase de un estado p_1,T_1 a otro estado p_2,T_2 en presencia de una atmósfera a p_o,T_o siguiendo un camino perfecto, no debe haber fricción y el intercambio de calor debe realizarse sin salto de temperatura. Esto puede conseguirse mediante un proceso isentrópico desde p_1,T_1 *a* $p_{1'},T_o$, una transmisión de calor al ambiente desde $p_{1'},T_o$ hasta $p_{2'},T_o$, y otro proceso isentrópico desde $p_{2'},T_o$ hasta p_2,T_2, estando los puntos 1' y 2' en las verticales (diagrama *T-s*) del 1 y 2, respectivamente, y a la temperatura T_o. Pero si se suponen disponibles una infinidad de máquinas de Carnot (ver más adelante), cualquier evolución del sistema entre p_1,T_1 y p_2,T_2 puede hacerse sin que aumente la entropía del universo. Obviamente el camino perfecto es un límite teórico inalcanzable, pero que se puede aproximar todo lo que se quiera, aunque, como se ve al final de este capítulo, no suele interesar aproximarse mucho porque eso lleva consigo un ralentizamiento de la velocidad de los procesos, y en la práctica puede ser de interés prioritario aumentar la velocidad.

Exergía

Se define la exergía Φ de un universo dado (sistema más alrededores), en un estado dado, como el trabajo útil mínimo necesario para conseguir ese estado a partir de un estado de referencia que, salvo indicación en contra, se supondrá que es el estado muerto de equilibrio termodinámico total que se alcanzaría dejando evolucionar libremente el universo termodinámico.

Aunque de su definición se deduce que la exergía, al igual que la energía, sólo tiene sentido como incremento entre dos estados y no se le puede adjudicar un valor absoluto a un estado, muchas veces se admite implícitamente un estado de referencia estándar y así se puede hablar de la exergía asociada a un estado, entendiendo que es la exergía necesaria para crear ese estado a partir del estado de referencia estándar.

Desgraciadamente la estandarización del estado de referencia, es decir, de $T^{\oplus}$, $p^{\oplus}$ y $x_i^{\oplus}$ (o, lo que es lo mismo, $\mu_i^{\oplus}$), no es universal. Para $p^{\oplus}$ apenas habría que ponerse de acuerdo en elegir 100 kPa o la presión media anual de un lugar determinado (casi no fluctúa). Para $T^{\oplus}$ ya se complica la cosa, pues la elección de 25 °C o de la media anual o diurna local se comprende que, aunque incidiría poco en el valor de la exergía de un proceso, podría cambiar un problema de calefacción a uno de refrigeración, o viceversa (piénsese p.e. lo ilusorio que resultaría suponer que se dispone libremente de una atmósfera a 25 °C en invierno, en Madrid). Pero donde puede existir una mayor arbitrariedad es en la elección de los $x_i^{\oplus}$ pues se trata de especificar un ambiente infinito heterogéneo que contenga todas las especies conservativas de interés; p.e., si se admiten reacciones químicas pero no nucleares, habría que dar una lista de sustancias naturales en las que estuvieran incluidos todos los elementos químicos, y especificar su estado de agregación y proporción en la mezcla.

Pese a tanta dificultad, para muchas aplicaciones energéticas basta considerar como ambiente de referencia estándar un depósito infinito a $T^{\oplus}$=298,15 K y $p^{\oplus}$=100 kPa de aire saturado (de composición $x^{\oplus}_{N_2}$=0,7560, $x^{\oplus}_{O_2}$=0,2034, $x^{\oplus}_{H_2O}$=0,0312, $x^{\oplus}_{Ar}$=0,0091, $x^{\oplus}_{CO_2}$=0,0003) en contacto con un depósito infinito de agua líquida ($x^{\oplus}_{H_2O}$=1). A este estado de equilibrio del ambiente se le asigna un valor nulo de exergía (no es posible obtener de él trabajo por ser un universo en equilibrio), y a partir de él se podría sintetizar el estado deseado de cualquier sistema tomando los componentes del ambiente y comunicándole una cierta energía (del depósito mecánico reversible que siempre consideramos aparte de ese universo).

Ya se ha demostrado que el trabajo útil mínimo tendría lugar cuando no aumentase la entropía del universo, es decir, cuando el proceso fuese globalmente reversible (irreversibilidad nula). Nótese el gran parecido entre las definiciones relativas al Primer Principio (energía y calor) y las relativas al Segundo Principio (exergía e irreversibilidad), como se resume en la Fig. 3.2.

Como casos particulares, se puede comprobar lo siguiente:

– para un sistema aislado:

$$\Delta\Phi = \Delta E \tag{3.12}$$

– para un sistema cerrado en contacto con un depósito térmico a temperatura T_0=*cte*:

$$\Delta\Phi = \Delta E - T_0 \Delta S \tag{3.13}$$

$$W \equiv -\int_{frontera} \vec{F}_{int} \cdot d\vec{x} \qquad W_u \equiv W + \int p_{atm} dV$$

$$\Delta E_m \equiv \left(W + \int p dV\right)_{E_{mdf}=0} \qquad E_{mdf} \equiv W + \int p dV - \Delta E_m \geq 0$$

$$\Delta E \equiv W|_{Q=0} \qquad Q \equiv \Delta E - W$$

$$\Delta U \equiv \Delta E - \Delta E_m \qquad \Delta U = Q + E_{mdf} - \int p dV$$

$$\Delta S \equiv \int \frac{dQ}{T}\bigg|_{S_{gen}=0} \qquad S_{gen} \equiv \Delta S - \int \frac{dQ}{T}\bigg|_{frontera} \geq 0$$

$$\Delta \Phi \equiv W_u|_{I=0} \qquad I \equiv W_u - \Delta\Phi \geq 0$$

Fig. 3.2. Resumen de definiciones: trabajo W, trabajo útil W_u, energía mecánica E_m, energía mecánica degradada por fricción E_{mdf}, energía total E, calor Q, energía interna U, entropía S, entropía generada S_{gen}, exergía Φ e irreversibilidad I. Nótese que E_{mdf}=0, Q=0 e I=0 son abreviaturas de sin fricción, adiabático (impermeable a la interacción térmica) y reversible (sin generación de entropía), respectivamente, y no presuponen la previa definición de E_{mdf}, Q e I (su método de cálculo), que se hace *a posteriori*.

– para un sistema cerrado en contacto termomecánico con una atmósfera a T_o=*cte* y p_o=*cte*:

$$\Delta\Phi = \Delta E + p_o \Delta V - T_o \Delta S \tag{3.14}$$

– para un sistema cerrado en contacto termo-mecánico-difusivo con una atmósfera a T_o=*cte*, p_o=*cte* y $\mu_{i,o}$=*cte* ($\forall i$):

$$\Delta\Phi = \Delta E + p_o \Delta V - T_o \Delta S - \sum_i \mu_{i,o} \Delta n_i = \Delta E|_{n_i} + p_o \Delta V - T_o \Delta S + \sum_i n_i (\mu_i - \mu_{i,o}) \tag{3.15}$$

El concepto de exergía, aunque a juzgar por muchos textos pudiera parecer novedoso, ha estado siempre presente en el desarrollo de la Termodinámica, si bien es verdad que su aplicación cotidiana en la práctica ingenieril es muy reciente; Gibbs-1878 lo llamó energía utilizable, Darrieus-1930 y Keenan-1932 disponibilidad, Rant-1956 exergía, Evans-1968 essergía.

Si se sustituye (3.7) en (3.15) se llega a la ecuación del balance exergético de una masa de control:

$$\Delta\Phi = W_u + \int\left(1 - \frac{T_o}{T}\right) dQ - T_o S_{gen} \tag{3.16}$$

que enseña que al pasar una masa de control de un estado a otro, la exergía aumenta al recibir trabajo útil (que es todo exergía), al recibir calor (aunque sólo una parte contribuye a la exergía) y disminuye por generación interna de entropía.

Rendimiento energético y rendimiento exergético

Suele llamarse rendimiento a un coeficiente de mérito que es adimensional (cociente entre magnitudes dimensionalmente homogéneas) y normalmente está comprendido entre 0 (rendimiento nulo) y 1 (máximo rendimiento). Otras veces se extiende esta definición a casos cuyo rendimiento máximo puede ser mayor que la unidad (p.e. bombas de calor) e incluso a casos dimensionales (p.e. masa de aire líquido producido por unidad de energía consumida).

Los rendimientos energéticos (los que miden cocientes de energía) pueden aplicarse a procesos de transformación lineales o cíclicos. Entre los primeros tenemos los rendimientos de compresor, de turbina, de tobera, de difusor, de cambiador de calor, etc., los cuales se estudian en el Cap. 5 y en el Cap. 10 (cambiadores), y entre los segundos destacan los rendimientos de las llamadas máquinas térmicas, que son dispositivos en los que un fluido de trabajo sufre una evolución cíclica generando trabajo a partir de calor o bombeando calor de baja a alta temperatura, aunque no siempre se restringe tanto esta definición y a veces también se les llama máquinas térmicas a los compresores y turbinas de gas y vapor, llamándose máquinas hidráulicas a las bombas y turbinas de líquidos.

Los rendimientos energéticos de las máquinas térmicas se definen así:

$$\text{motor:} \quad \eta_e \equiv \frac{W}{Q_1} \qquad \text{frigorífico:} \quad \eta_e \equiv \frac{Q_2}{W} \qquad \text{bomba:} \quad \eta_e \equiv \frac{Q_1}{W} \tag{3.17}$$

siendo Q_1 y Q_2 el calor intercambiado a alta y baja temperatura, respectivamente.

Pero el rendimiento energético no siempre refleja el grado de bondad o perfección en el funcionamiento de un equipo; p.e., los rendimientos energéticos típicos de las cámaras de combustión y calderas son mayores del 80% y los de los motores térmicos menores del 40% y ello no significa que su diseño sea mucho peor, porque el de las primeras puede llegar casi a 1 o incluso más (véase la exergía de la combustión en el Cap. 9), mientras que en los motores la Termodinámica enseña que no se puede llegar más que a 0,5 o 0,6, como se demuestra al final de este capítulo.

Se definen los rendimientos exergéticos de los procesos (cíclicos o no) como:

$$\text{generación:} \quad \eta_x \equiv \frac{W_u}{\Delta\Phi} \qquad \text{consumo:} \quad \eta_x \equiv \frac{\Delta\Phi}{W_u} \tag{3.18}$$

siendo W_u el trabajo útil intercambiado entre el sistema y un depósito mecánico reversible.

Como ejemplo, se va a calcular la exergía de un depósito a presión. Nos ceñiremos a la exergía del fluido contenido en el depósito y no a la carcasa. En ausencia de la atmósfera (p.e. en una sonda espacial) la exergía (trabajo máximo obtenible y también poder destructivo cuando éste se libera sin control) será la variación de energía interna en una expansión isentrópica hasta la presión final. Este valor es muy pequeño para los líquidos, y para los gases perfectos vale:

$$\Delta\Phi = \frac{p_1V_1}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right] \tag{3.19}$$

En ingeniería, si este valor excede de 2 kJ (equivalente a 4,6 gramos de TNT), hay que tomar precauciones especiales de seguridad. Nótese que, en presencia de la atmósfera, el trabajo útil máximo obtenible sería superior, pues tras la expansión isentrópica podría tener lugar todavía otra expansión isobárica hasta la temperatura atmosférica, aunque este último proceso resulta tan lento frente al primero que a efectos prácticos no se tiene en cuenta. Tampoco se ha tenido en cuenta el trabajo obtenible en el proceso de relajación química (difusión de especies) desde la composición del sistema a la de la atmósfera (la tecnología requerida está tan poco desarrollada (bombeo osmótico) que resulta impracticable).

Procesos cíclicos

La extracción de la exergía de los recursos naturales se hace principalmente mediante evoluciones cíclicas de un fluido de trabajo motor. La aportación de exergía también suele hacerse mediante procesos cíclicos (frigoríficos y bombas).

Hasta que Carnot en 1824 centró el análisis termodinámico en la idea de proceso cíclico (aquél en que el sistema vuelve a sus condiciones iniciales), no quedaba clara la diferencia entre interacción con el exterior (intersistema) y las variaciones propias (interestado). Todavía hoy muchos autores desarrollan la Termodinámica a partir de los procesos cíclicos del modo siguiente:

$$\left.\begin{array}{lllll} \text{Primer Principio:} & \oint (dQ + dW) = 0 & \Rightarrow & \int_1^2 (dQ + dW) = U_2 - U_1 & \\ \text{Segundo Principio:} & \oint \frac{dQ}{T} \leq 0 & \Rightarrow & \oint \left.\frac{dQ}{T}\right|_{rev} = 0 & \Rightarrow \quad \int_1^2 \left.\frac{dQ}{T}\right|_{rev} = S_2 - S_1 \end{array}\right\} \tag{3.20}$$

Debido a que en la evolución cíclica (reversible o no) la entropía del sistema (como cualquier otra función de estado) no varía, si el sistema recibe entropía en una parte del ciclo ha de cederla en otra parte del ciclo. Para evitar irreversibilidades conviene que la evolución cíclica del sistema sea internamente reversible (no se genere entropía en su interior), con lo que el ciclo productor de trabajo más simple posible tendrá (además de la salida de trabajo al exterior) una entrada de entropía por adición de calor dQ_1 desde una fuente a temperatura T_1 y su correspondiente salida de entropía por cesión de calor dQ_2 a temperatura T_2, que si, otra vez para evitar irreversibilidades, suponemos que son procesos reversibles (el sistema alcanza las temperaturas de las fuentes para transmitir calor sin salto térmico), da lugar a las famosas máquinas de Carnot, para las que se verifica la relación de conservación de la entropía del universo: $dQ_1/T_1+dQ_2/T_2=0$, donde, como es costumbre en máquinas térmicas, los símbolos para calores y trabajos sólo representan módulos (el signo se adopta explícitamente).

Las máquinas térmicas se clasifican en motores y frigoríficos y bombas, como se esquematiza en la Fig. 3.3, donde W es el trabajo y Q el calor intercambiado. El rendimiento energético de un motor térmico, un frigorífico y una bomba se han definido en (3.17), y para el caso límite en que no aumente la entropía del universo, éstos sólo dependen de las temperaturas, como se deduce fácilmente, y valen:

$$\text{motor:}\quad \eta_e=\frac{T_1-T_2}{T_1}\qquad \text{frigorífico:}\quad \eta_e=\frac{T_2}{T_1-T_2}\qquad \text{bomba:}\quad \eta_e=\frac{T_1}{T_1-T_2}\tag{3.21}$$

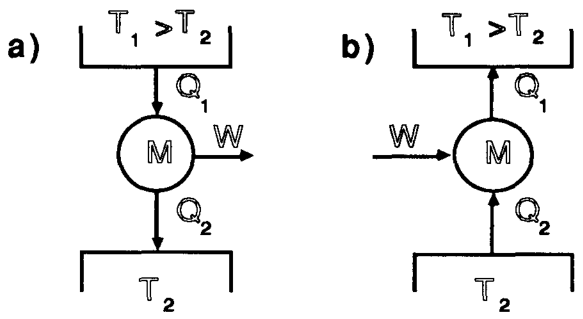

Fig. 3.3. Esquemas representativos de un motor (a) y de un frigorífico o bomba (b), con el criterio de signos típico de estas máquinas.

Estas definiciones son aplicables a sistemas compresibles (la práctica totalidad de las máquinas térmicas), a sistemas eléctricos (elementos Peltier), magnéticos (máquinas magneto-hidrodinámicas), cuánticos (láseres), etc.

Pese al interesante aprovechamiento de la bomba térmica para ahorrar energía y el insustituible servicio de las máquinas frigoríficas para generar frío (hasta hace tan sólo un siglo, no se sabía generar frío, o era a través de "mágicas" reacciones fisicoquímicas como ocurre en el enfriamiento del agua en un botijo poroso, o en las mezclas de agua y sal), la máquina térmica de mayor uso sigue siendo el motor térmico, cuya mejora fue el objetivo crucial de la Termodinámica clásica, y mediante el cual todavía se genera el 95% de toda la energía eléctrica mundial, propulsando más del 99% de todos los vehículos del mundo.

Máquina de Carnot

Nicolás Leonard Sadí Carnot, en sus "Réflections sur la puissance motrice du feu et sur les machines propes à developer cette puissance" (1824), llegó a las siguientes conclusiones:

1. Dadas varias fuentes térmicas, tiene mayor rendimiento el motor que sólo opera con las de mayor y menor temperatura.
2. El rendimiento motor aumenta cuando el intercambio de calor se hace con menor salto de temperatura entre el sistema y las fuentes.
3. El rendimiento aumenta si se disminuyen las irreversibilidades internas.
4. El rendimiento de un motor que opera en el límite de máximo rendimiento (motor de Carnot) sólo depende de las temperaturas de las fuentes.
5. El rendimiento de un motor de Carnot es $\eta_{Carnot}=1-T_2/T_1$.

Algunas de estas ideas ya habían sido establecidas por su padre, Lázaro Carnot, Ministro de la Guerra con Napoleón, quien en 1783 publicó un "Ensayo sobre las máquinas en general", donde traza el paralelismo entre el flujo de energía térmica en un motor térmico y el flujo de fluido en una rueda hidráulica.

Todos estos teoremas de Carnot son fácilmente demostrables a partir del Primer y Segundo Principios (o lo que es lo mismo, a partir de la ley de la conservación de la energía y la ley del trabajo mínimo necesario para un cambio de estado). De hecho, con ayuda de esta teoría del funcionamiento del motor térmico se pueden enunciar estos principios de la forma siguiente: Primer Principio: no existen móviles perpetuos de primera especie (de generación neta de energía). Segundo Principio: no existen móviles perpetuos de segunda especie (de generación continua de trabajo a partir de un único foco térmico). Nótese que, contra lo que suponen algunos estudiantes, sí es posible generar trabajo a partir de un solo foco térmico (expansión isoterma) y todo motor térmico, por malo que sea, transforma íntegramente el calor neto que recibe en trabajo neto que suministra.

Además, las máquinas térmicas suministran un método teórico de cálculo de temperaturas absolutas, ya que bastaría con hacer funcionar un motor de Carnot entre la temperatura a medir y la del punto triple del agua (T_{tr}=273,16 K) y medir los calores involucrados y se tendría sencillamente $T=T_{tr}Q/Q_{tr}$ (del incremento nulo de la entropía del universo), aunque en la práctica es dificilísimo acercarse a los procesos límites demandados por las máquinas de Carnot y sigue siendo más fácil aproximarse al límite del termómetro de gas ideal (a $V=cte$, $T=T_{tr}\, p/p_{tr}$).

Por otra parte, un punto que conviene aclarar en relación con los procesos que siguen las máquinas de Carnot es el siguiente. Considérese un motor térmico compuesto de un fluido de trabajo que realiza un proceso cíclico tomando calor de una fuente infinita a alta temperatura, y cediendo una parte de esa energía en forma de calor a baja temperatura y la otra en forma de trabajo. Ya se ha visto que, si se quiere que no aumente la entropía del universo, cuando la fuente caliente ceda el calor y por tanto evolucione de 3 a 2 en el diagrama T-s de la Fig. 3.4a, el fluido de trabajo habrá de recibirlo evolucionando de 2 a 3, y de un modo análogo se razonaría para la fuente fría. Si de 1 a 2 y de 3 a 4 el fluido de trabajo no ha de generar entropía, no podrá intercambiar calor con las fuentes, luego lo más sencillo es que dichas evoluciones sean adiabáticas (y reversibles, y por tanto isentrópicas, como se muestra en la Fig. 3.4a), pero existe otra posibilidad que es la de que el fluido de trabajo pueda intercambiar calor consigo mismo siguiendo el proceso mostrado en la Fig. 3.4b, donde en cada tramo diferencial entre 1 y 2 recibe (cede) calor del tramo correspondiente (a la misma temperatura) de 3 a 4. De hecho, se ha tratado de desarrollar en la práctica estos procesos cíclicos, como el de Stirling, donde los procesos 1÷2 y 3÷4 son a volumen constante, y el de Ericson, donde el último se sustituye por uno a presión constante.

Nota histórica sobre la definición de entropía a partir de las máquinas térmicas

Este es un ejemplo del tortuoso camino histórico que llevó a la introducción de la entropía. Se parte de los dos principios: Primer Principio: para todo ciclo, $\oint dQ = \oint dW$ (cuidado con los signos), Segundo Principio: para todo ciclo con una sola fuente térmica $\oint dW \leq 0$ (menor para irreversible e igual para reversible), y del resultado del motor de Carnot: $\eta \equiv W/Q_1=1-T_2/T_1$.

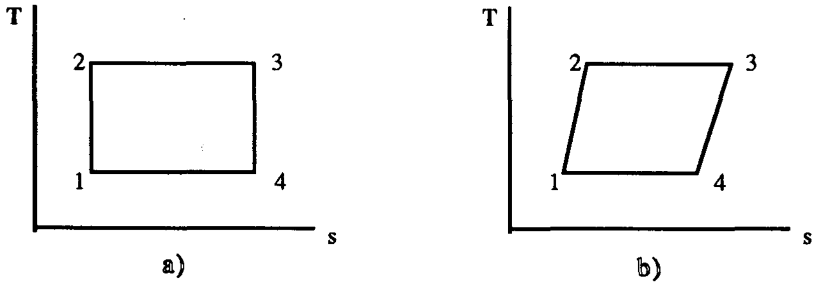

Fig. 3.4. Ciclo motor ideal entre dos fuentes térmicas: a) con procesos isentrópicos independientes, b) con procesos 1+2 y 3+4 acoplados térmicamente.

Se define la variación de entropía entre dos estados de equilibrio de un sistema cerrado por $S_2-S_1=\int dQ_{rev}/dT$, esto es, en función de una integral de camino (habrá que demostrar que no depende del camino) a lo largo de un camino hipotético reversible (que no genere entropía).

Se quiere demostrar que la entropía es función de estado y por tanto que el salto S_2-S_1 es independiente del camino (reversible o irreversible) y se podría evaluar en general con $S_2-S_1=\int(dQ+dE_{mdf})/T$ en un proceso cualquiera (aunque, una vez que se demuestre que cualquier proceso da el mismo salto de entropía será mucho más cómodo calcularlo a través de un proceso hipotético reversible). De paso, se va a demostrar la desigualdad de Clausius, que dice que para un proceso cíclico cualquiera $\oint dQ/T \leq 0$.

Demostración: sea una evolución cíclica (reversible o no) que en un proceso infinitesimal recibe un calor dQ y produce un trabajo dW (con el convenio particular usado en las máquinas térmicas). Si se imaginan máquinas infinitesimales de Carnot operando entre una única fuente a T_o y la temperatura instantánea del sistema (Fig. 3.5) se tendrá: $dW'=dQ'-dQ=dQ(T_o/T-1)$ y $W_{total}=\int_{ciclo}(dW+dW')=\int_{ciclo}(dQ+dW')=\int_{ciclo}dQ(1+T_o/T-1)=T_o\int_{ciclo}dQ/T\leq 0$.

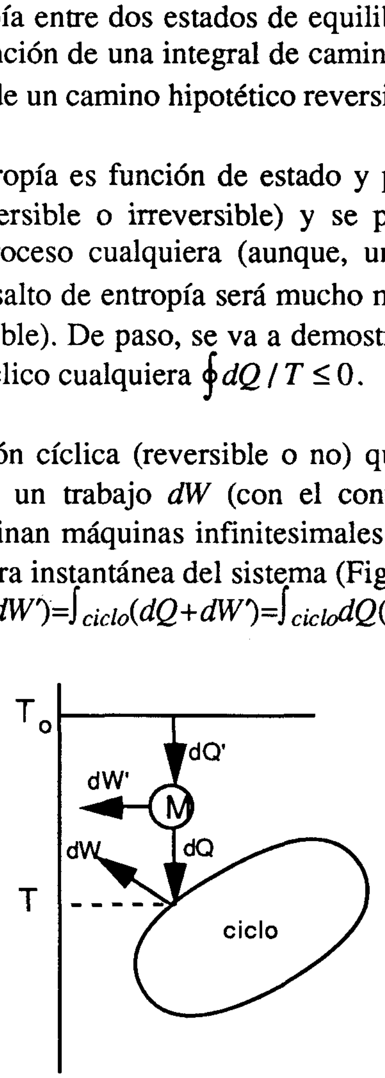

Fig. 3.5. Esquema de una evolución cíclica para demostrar la desigualdad de Clausius.

Es decir, para todo camino reversible $\oint \frac{dQ}{T}\Big|_{rev} = 0$, que con $dU=dQ_{rev}-pdV$ significa que

$$\int_1^2 \frac{dU + pdV}{T}\Big|_{rev} = S_2 - S_1 \tag{3.22}$$

es decir, cualquier evolución reversible (sucesión de estados de equilibrio, que darán una serie distinta de valores (U,p,V,T)), entre dos estados de un sistema da el mismo salto de entropía. Pero además vemos que, aunque la evolución fuese irreversible, el conjunto de valores (U,p,V,T) coincidiría con el del camino reversible que los tuviera iguales, luego la fórmula anterior es válida tanto para procesos reversibles como irreversibles y con la definición de dE_{mdf}, $S_2-S_1= \int(dQ+dE_{mdf})/T$, que es lo que se quería demostrar. Se obtiene también como corolario que en la evolución de un sistema aislado $S_2-S_1=\int dE_{mdf}/T\geq 0$, es decir, la entropía no puede disminuir.

Eficiencia estática (en energía) y eficiencia dinámica (en potencia)

Las máquinas de Carnot son las de mayor rendimiento energético (obtienen el máximo trabajo o consumen lo mínimo), pese a lo cual no tienen ninguna utilidad práctica porque exigirían procesos lentísimos y la potencia involucrada sería despreciable. Es como disponer de un automóvil con un consumo de combustible muy bajo, pero que sólo pudiese funcionar a velocidades despreciables: no interesa.

Los procesos que ralentizan el ciclo de Carnot pueden resumirse en dos: 1º la degradación de energía mecánica por fricción dentro de la máquina (viscosidad del fluido de trabajo más rozamiento de piezas móviles) que es proporcional a la velocidad relativa, y 2º la degradación de energía térmica por transmisión de calor con salto finito de temperatura entre el fluido de trabajo y los focos caliente y frío. Dejemos aparte la fricción mecánica y centrémonos en el problema de la degradación por transmisión de calor. Para que una máquina térmica desarrolle mucha potencia, es necesario que los flujos de calor con las fuentes (transmisión de calor), que se pueden poner como:

$$\dot{Q} = UA\Delta T \tag{3.23}$$

siendo ΔT el salto de temperatura entre el fluido de trabajo y la fuente, A el área de contacto térmico y U el coeficiente global de transmisión (definido por esta fórmula), sean grandes, así que si no se quiere tamaños excesivos y puesto que U depende de los materiales y la configuración y no puede variarse mucho, deberá haber ΔT importantes.

Consideremos un motor de Carnot que funcione de manera internamente reversible, pero que tome y ceda calor de las fuentes de manera real (irreversible), al cual llamaremos motor endorreversible (Fig. 3.6). Su rendimiento energético seguirá siendo $\eta=1-T_2/T_1$ que será menor que el de Carnot entre las temperaturas de las fuentes $\eta=1-T_{2o}/T_{1o}$, pero la potencia producida será ya finita, aumentando al hacerlo el salto de temperatura con las fuentes y a la vez disminuyendo al reducirse el salto de temperaturas dentro de la máquina T_1-T_2, por lo que existirá un situación óptima. Si los factores de transmisión de calor con las fuentes U_1A_1 y U_2A_2 se suponen constantes, la potencia máxima que se obtendría sería

$$\frac{\dot{W}}{U_1A_1T_{1o}}=\frac{\left(\dfrac{1-\sqrt{\dfrac{T_{2o}}{T_{1o}}}}{\sqrt{\dfrac{U_1A_1}{U_2A_2}}+1}\right)^2}{\dfrac{t_{ciclo}}{t_{isotermo}}} \tag{3.24}$$

y ocurriría cuando la máquina funcionase entre $T_1=\alpha T_{1o}$ y $T_2=\alpha(T_{1o}T_{2o})^{1/2}$, con

$$\alpha=\frac{1+\sqrt{\dfrac{U_2A_2T_{2o}}{U_1A_1T_{1o}}}}{1+\sqrt{\dfrac{U_2A_2}{U_1A_1}}} \tag{3.25}$$

resultando, curiosamente, que el rendimiento energético sigue dependiendo exclusivamente de las temperaturas de las fuentes, pero a diferencia del de Carnot $\eta=1-T_{2o}/T_{1o}$, ahora vale

$$\eta_{e,endo}=1-\sqrt{\frac{T_{2o}}{T_{1o}}} \tag{3.26}$$

Este resultado fue obtenido por primera vez por Curzon y Ahlborn[1] en 1975, que también se dieron cuenta de la buena correlación entre este rendimiento de máxima potencia y los reales de las centrales térmicas existentes.. El rendimiento exergético será:

$$\eta_{x,endo}=\frac{1}{1+\sqrt{\dfrac{T_{2o}}{T_{1o}}}} \tag{3.27}$$

que tiende al 50% para motores que operen entre fuentes con poco salto de temperaturas.

Aunque el rendimiento para W_{max} no depende de U_1A_1 y U_2A_2, y sólo depende de las temperaturas extremas, el valor de W_{max} sí depende, aumentando con la transmitancia térmica total $U_1A_1+U_2A_2$ y, si ésta es fija, presenta un máximo para $U_1A_1=U_2A_2$, como se deduce fácilmente de (3.24), resultando que en la práctica es:

$$\frac{\dot{W}}{(U_1A_1+U_2A_2)T_{2o}}=\left(\frac{T_{1o}-T_{2o}}{4T_{2o}}\right)^2 \tag{3.28}$$

1. Curzon, F.L. y Ahlborn B., "Efficiency of a Carnot engine at maximum power output", Am. J. Phys. 43, pp 22-24, 1975.

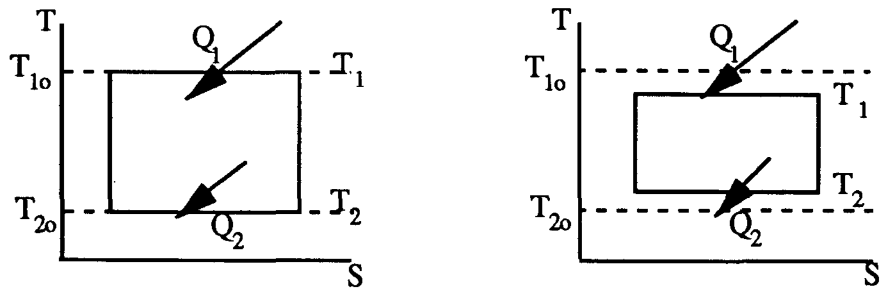

Fig. 3.6. Esquema de los procesos en un motor de Carnot (a) y en un motor endorreversible con saltos finitos de temperaturas con las fuentes (b).

Se ha visto aquí un ejemplo de una situación que surge muy a menudo en la práctica: las máquinas de gran rendimiento energético resultan enormemente lentas y grandes, por lo que la inversión inicial requerida sería tan grande que el ahorro energético nunca llegaría a amortizarlas. Muchas veces se dedica un esfuerzo excesivo a la optimización energética sin considerar que lo que se debe de minimizar es el coste total y no el energético.

RECAPITULACION

1. Se demuestra que el trabajo límite (el mínimo necesario o, cambiado de signo, el máximo obtenible) para pasar de un estado a otro es aquél que no genera entropía en el universo.

2. Se define el trabajo útil como la parte del trabajo total que fluye a través de la frontera y no es intercambiada con la atmósfera (que se considera como trabajo inútil).

3. Se demuestra que el trabajo útil límite en presencia de una atmósfera infinita a T_o, p_o y $\mu_{i,o}$ constantes es $W_{u,\text{mín}}=\Delta(E+p_oV-T_oS-\sum\mu_{i,o}n_i)=\Delta(E+p_oV-T_oS)_{n_i}+\sum(\mu_i-\mu_{i,o})n_i|_{T_o,p_o}$.

4. En cualquier caso, se define la exergía (en realidad sólo su variación entre dos estados) como el trabajo útil mínimo para pasar de uno a otro, $\Delta\Phi = W_u|_{I=0}$ y la irreversibilidad como la diferencia entre el trabajo útil real y el trabajo útil límite.

5. Se calcula la exergía de varias configuraciones genéricas con fuentes térmicas. Para sistemas en presencia de una atmósfera infinita a T_o, se demuestra que $I = T_o\Delta S_{univ}$.

6. Se hace un análisis del efecto de la velocidad de funcionamiento sobre la potencia suministrada por un motor de Carnot, para llegar a calcular el rendimiento de máxima potencia (distinto del rendimiento de máxima energía mecánica).

PROBLEMAS

3.1. Con un agitador se ha elevado adiabáticamente 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, determínese el trabajo realizado, la irreversibilidad del proceso, y el trabajo mínimo que se hubiera requerido.

Sol.: W=643,5 J, I=587 J, $W_{\text{mín}}$=56,5 J.

3.2. Calcular el trabajo máximo obtenible de un cuerpo (incompresible) de masa m y capacidad térmica c, a temperatura T, sabiendo que la atmósfera está a T_o.

Sol.: $W_{\text{máx}}=mcT_o[T/T_o-1-\ln(T/T_o)]$.

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.

Sol.: a) con atmósfera: $W_{\text{mín}}=m_1c_1[T_1\text{-}T_o\text{-}T_o\ln(T_1/T_o)]+m_2c_2[T_2\text{-}T_o\text{-}T_o\ln(T_2/T_o)]$, $T_{eq}=T_o$, $\eta=W_{\text{mín}}/(Q_1+Q_2)$; b) sin atmósfera: $W_{\text{mín}}=m_1c_1[T_1\text{-}T_{eq}]+m_2c_2[T_2\text{-}T_{eq}]$, con T_{eq} tal que $m_1c_1\ln(T_1/T_{eq})=m_2c_2\ln(T_{eq}/T_2)$, $\eta=1\text{-}(T_2/T_1)^{1/2}$.

3.4. Calcular el consumo energético mínimo para llenar un depósito de aire comprimido de 8 m^3 hasta 1 MPa.

Sol.: $W_{\text{mín}}$=11,26 MJ.

3.5. Calcular el coste energético mínimo de funcionamiento de un compresor volumétrico de dos cilindros de 1 litro de cilindrada total, que funciona a 1500 rpm y comprime hasta 400 kPa.

Sol.: $W_{\text{mín}}$=4,23 kW.

3.6. Un cilindro cerrado por ambos extremos contiene un pistón a cada lado del cual hay un mol de aire, inicialmente ocupando 1 litro y 10 litros respectivamente. Se pide:

a) Presiones iniciales; ¿y las energías iniciales?

b) Presiones finales cuando se deja libre el émbolo. Generación de entropía. ¿Influye la atmósfera exterior?

c) 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), y que la atmósfera está a 27 °C, calcular el trabajo máximo obtenible y las presiones finales.

d) Establecer el balance energético en el caso anterior, explicando cómo es posible producir trabajo a partir de una sola fuente térmica. Generación de entropía.

e) 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.

Sol.: a) p_1=2500 kPa, p_2=250 kPa, no tiene sentido hablar de la energía en un estado sino entre dos estados de una misma substancia; b) $p_1=p_2$=453 kPa, S_{gen}=9 J/K, con el modelo de gas ideal no influye; c) W=2,76 kJ, $p_1=p_2$=453 kPa; d) $\Delta E_1=\Delta E_2=0$, $Q+W=0$ luego se toman 2,76 kJ del ambiente, $S_{gen}=0$; e) W=2,47 kJ, $p_1=p_2$=363 kPa, $T_1=T_2$=240 K

3.7. Se trata de calentar un local a 21 °C a partir de una fuente a 1000 °C estando el ambiente a 0 °C. Se pide:

a) Definir un coeficiente de mérito.

b) Calcular su valor máximo, haciendo uso adecuado de las fuentes con las máquinas térmicas pertinentes.

c) Comentar la practicabilidad de la solución anterior.

Sol.: a) $\eta \equiv Q_{21}/Q_{1000}$=beneficio/coste; b) $\eta_{máx}$=11; c) aparte de las idealizaciones en la transmisión de calor (sin salto de temperaturas), la solución implica la introducción del calor residual de un motor térmico, lo que en la práctica traería consigo la introducción de gases de escape en el local.