

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS

En este capítulo se introducen algunos conceptos básicos de termodinámica; se repasa cómo las Leyes de la Termodinámica gobiernan la conversión de energía de una forma a otra; se presentan dos de los ciclos termodinámicos que modelan el funcionamiento de una máquina térmica; se introduce el concepto de volumen de control para el análisis de sistemas cuyas fronteras permiten el intercambio de materia con los alrededores; se analiza la relación de dependencia que existe entre las propiedades que definen el estado de un sistema; se exponen los fundamentos de los procesos de combustión; finalmente, se elabora el concepto de exergía, haciendo especial énfasis en el concepto de eficiencia exergética.

#### 2.1 Conceptos preliminares

El objeto de estudio es el *sistema*. La *frontera* delimita al sistema y puede ser tanto real como imaginaria. Lo externo al sistema son los *alrededores*. Si la frontera permite el intercambio de materia entre el sistema y sus alrededores, entonces se dice que el sistema es *abierto*. Por el contrario, si no hay flujo de materia a través de la frontera se dice que el sistema es *cerrado*. Si el sistema no intercambia materia ni energía con los alrededores, entonces se habla de un *sistema aislado*.

Cada punto en el espacio termodinámico representa un *estado* del sistema. El estado del sistema es su condición en determinado momento y está completamente definido por sus

*propiedades*. Las propiedades son las características macroscópicas del sistema a las cuales se les puede asignar un valor numérico en determinado momento sin conocimiento de la historia del sistema. Entonces, dos estados son idénticos siempre y cuando sus propiedades sean idénticas. Cuando el valor de alguna propiedad cambia, entonces el estado del sistema cambia y se dice que ocurre un *proceso*. Si al final del proceso o serie de procesos los valores de todas las propiedades son idénticos a los valores iniciales, y por lo tanto el estado final es idéntico al estado inicial, entonces se dice que el sistema hizo un *ciclo*.

Las propiedades termodinámicas cuyos valores no son proporcionales a la cantidad de fluido y son el mismo en todos los puntos de la muestra se conocen como *propiedades intensivas*. Ejemplos de propiedades intensivas son la presión  $p$  y la temperatura  $T$ . Por otro lado, la energía  $E$ , el volumen  $V$  y la entropía  $S$  son *propiedades extensivas* en el sentido de que sus valores son directamente proporcionales a la cantidad de materia. Si dividimos una propiedad extensiva entre la cantidad de fluido que posee ésta propiedad, entonces ésta proporción es independiente de la cantidad de materia; se conoce como propiedad extensiva específica y se denota por minúsculas.

Cuando un sistema aislado no presenta cambios en sus propiedades con el tiempo y por lo tanto su estado permanece constante, entonces se encuentra en estado de equilibrio. Un sistema se encuentra en estado de *equilibrio termodinámico* cuando existe una condición de balance térmico, mecánico y químico; es decir, cuando la temperatura, la presión y el potencial químico del sistema son uniformes y permanecen constantes.

Un proceso *cuasiestático* o proceso de *cuasiequilibrio* es aquel durante el cual la separación del estado del sistema del estado de equilibrio termodinámico es a lo sumo

infinitesimal. De este modo, todos los estados a través de los cuales pasa el sistema durante un proceso cuasiestático se consideran estados de equilibrio, y pueden representarse como puntos en el espacio termodinámico. Para un proceso cuasiestático, los valores de las propiedades intensivas son uniformes en todo el sistema en cada estado.

## 2.2 Primera Ley de la Termodinámica

En termodinámica, *trabajo* se refiere a una transferencia de energía. Se considera que un sistema hace trabajo sobre otro cuando el único efecto de la acción pudiera ser el levantamiento o el descenso de una pesa. El trabajo no es una propiedad del sistema: es un modo de transferencia de energía y su valor numérico depende de los detalles del proceso. Un proceso durante el cual las interacciones entre los sistemas son únicamente de trabajo se dice que es un *proceso adiabático*.

La *Primera Ley de la Termodinámica* es una generalización de observaciones experimentales y expresa lo siguiente: *el valor del trabajo neto realizado por o sobre un sistema cerrado durante un proceso adiabático el cual lleva al sistema de un estado inicial a otro final depende sólo de los estados inicial y final del sistema, y es independiente del tipo de trabajo, de los detalles del proceso y de la naturaleza del sistema.*

Se deduce entonces que existe una propiedad tal que el cambio en su valor viene dado por el trabajo neto realizado durante un proceso adiabático que ocurre entre dos estados determinados. A dicha propiedad se le conoce como *energía interna*.

Cuando un sistema cerrado interactúa con sus alrededores de un modo que no se considera una interacción de trabajo, se dice que el proceso es no-adiabático. Se sabe por experimentos que el trabajo realizado por o sobre un sistema entre un estado inicial y un estado final determinados durante un proceso adiabático es distinto del realizado entre los mismos estados inicial y final durante procesos no-adiabáticos. Sin embargo, el cambio en energía del sistema es el mismo debido a que los estados inicial y final son los mismos para ambos procesos. Por lo tanto, dado que la energía es una propiedad que se conserva, para que el sistema experimente el mismo cambio en el valor de su energía tanto durante el proceso adiabático como durante el proceso no-adiabático, la transferencia de energía neta para ambos procesos debe ser la misma. Se deduce entonces que existe otro modo de transferencia de energía además de por trabajo. Con base experimental, se sabe que esta forma de transferencia de energía ocurre debido a una diferencia de temperatura entre el sistema y sus alrededores y ocurre siempre en la dirección de mayor a menor temperatura. A esta forma de transferencia de energía se le conoce como transferencia de energía por *calor*. El valor de la transferencia de energía por calor depende de los detalles del proceso y no solamente de los estados inicial y final. Por lo tanto, se deduce que el calor, igual que el trabajo, no es una propiedad, y su diferencial es inexacta.

El cambio en la energía interna del sistema ocurre entonces debido tanto a la transferencia de energía por trabajo como a la transferencia de energía por calor. La transferencia neta de energía es igual al cambio en la energía del sistema. A este resultado se le conoce como *balance de energía* y se expresa del siguiente modo:

$$(U_2 - U_1) + (KE_2 - KE_1) + (PE_2 - PE_1) = Q - W \quad (2.1)$$

Durante un ciclo, el sistema atraviesa una serie de procesos y vuelve finalmente a su estado inicial. Ya que los estados inicial y final del sistema son el mismo, los valores de las propiedades no cambian. Por lo tanto, durante un proceso cíclico, el cambio en la energía del sistema es cero y el balance de energía toma la forma:

$$Q_{ciclo} = W_{ciclo} \quad (2.2)$$

O bien,

$$W_{ciclo} = Q_e - Q_s \quad (2.3)$$

donde los subíndices e y s se refieren a la energía que entra y sale del sistema respectivamente.

### 2.3 Segunda Ley de la Termodinámica

En todo proceso se conserva la energía. Sin embargo, no todo proceso durante el cual se conserva la energía puede ocurrir. En sistemas aislados ocurren procesos espontáneos internos hasta que el sistema llega a una condición de equilibrio interno y externo. Este tipo de procesos ocurren siempre en una dirección y, aunque el sistema puede ser revertido a su estado inicial, esto nunca ocurre espontáneamente.

Cuando dos sistemas se encuentran en diferentes estados, existe un potencial de generar trabajo al pasar estos de sus estados iniciales a un estado de equilibrio mutuo. La

*Segunda Ley de la Termodinámica* permite determinar el trabajo máximo teóricamente obtenible de dicho proceso y evaluar los factores que reducen este valor.

Al igual que la Primera Ley, la Segunda Ley de la Termodinámica está basada en evidencia experimental. Existen varias formas de expresarla y todas son fundamentalmente equivalentes. Dos formas especialmente útiles son el postulado de *Clausius* y el postulado de *Kelvin-Planck*. El primero afirma que *es imposible que un sistema opere de modo tal que el único resultado sea una transferencia de energía por calor de una fuente de temperatura determinada a otra de temperatura mayor*. El segundo afirma que *es imposible que un sistema aislado operando en ciclos genere trabajo mientras está en contacto con únicamente una fuente térmica*.

Un proceso se dice que es *reversible* si es posible volver tanto al sistema como a los alrededores a sus estados iniciales. Puede ser posible volver al sistema a su estado inicial, pero si no es posible volver tanto al sistema como a sus alrededores a sus estados iniciales entonces el proceso se dice que es *irreversible*. Se llama *irreversibilidad* a un efecto que cause que un proceso resulte irreversible. Algunas irreversibilidades típicas durante un proceso son las siguientes: transferencia de calor a través de una diferencia de temperatura finita; expansión incontrolada de un gas; una reacción química espontánea; mezcla de materia de diferentes composiciones o a diferentes estados; fricción; flujo de corriente eléctrica a través de una resistencia; magnetización o polarización con histéresis; deformación inelástica. Evidentemente, los procesos reversibles son meramente hipotéticos; sin embargo, en muchos casos las irreversibilidades pueden minimizarse y el proceso reversible aproximarse con cierta exactitud.

Cuando las irreversibilidades ocurren dentro del sistema se dice que son *irreversibilidades internas*; cuando ocurren en los alrededores se dice que son *externas*. Todas las irreversibilidades pueden considerarse internas definiéndose la frontera de tal modo que incluya la parte de los alrededores donde ocurren. Si no ocurren irreversibilidades dentro del sistema se dice que éste es *internamente reversible*. Un proceso internamente reversible es un proceso cuasiestático durante el cual el sistema atraviesa una serie de estados de equilibrio.

Una *máquina térmica* es un sistema que, operando en ciclos, intercambia energía por transferencia de calor con otros sistemas y genera trabajo. En una máquina térmica no toda la energía que le es transferida por calor puede ser convertida a trabajo: parte de esta energía es transferida fuera del sistema a una temperatura inferior. La *eficiencia térmica* de una máquina térmica se define como la proporción entre el trabajo neto generado y la energía total transferida hacia el sistema:

$$\eta = \frac{W_{\text{ciclo}}}{Q_e} = 1 - \frac{Q_s}{Q_e} \quad (2.4)$$

Su valor siempre es menor que uno.

Dos corolarios de la Segunda Ley conocidos como *Corolarios de Carnot* son los siguientes:

- i) La eficiencia térmica de un ciclo termodinámico de potencia irreversible siempre es menor que la de un ciclo termodinámico de potencia reversible operando ambos entre las mismas temperaturas.
- ii) Todos los ciclos termodinámicos de potencia reversibles operando entre las mismas temperaturas tienen la misma eficiencia térmica.

A partir del segundo corolario se deduce que la eficiencia térmica depende únicamente de las temperaturas de las fuentes. Se define entonces la *escala de temperatura Kelvin* basada en

$$\left(\frac{Q_f}{Q_c}\right)_{\text{int rev}} = \frac{T_f}{T_c} \quad (2.5)$$

tomando como temperatura de referencia la temperatura del punto triple del agua. Y la eficiencia térmica para el caso especial de un ciclo de potencia reversible operando entre las temperaturas  $T_c$  y  $T_f$  resulta en

$$\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (2.6)$$

conocida como la *Eficiencia de Carnot*. Evidentemente, el valor de  $\eta_{\text{max}}$  aumenta conforme  $T_c$  aumenta y/o  $T_f$  disminuye. Por el primer corolario resulta evidente que la Eficiencia de Carnot es la máxima eficiencia térmica que puede tener un ciclo de potencia operando entre dos fuentes a temperaturas  $T_c$  y  $T_f$ .

Un corolario de la Segunda Ley el cual no hace referencia a las fuentes con las que interactúa la máquina térmica durante un ciclo es conocido como *Desigualdad de Clausius*. Dice lo siguiente (ANEXO 1):

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_b \leq 0 \quad (2.7)$$



donde  $\delta Q$  es la transferencia de energía por calor en determinada parte de la frontera la cual se encuentra a temperatura  $T_b$ . La integral se realiza sobre toda la frontera y para todo el ciclo. La igualdad aplica cuando no hay irreversibilidades internas durante el ciclo.

Es conveniente escribir la Desigualdad de Clausius como

$$\oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_b = -S_{gen} \quad (2.8)$$

donde el valor de  $S_{gen}$  es positivo cuando hay irreversibilidades, cero en el caso de un proceso internamente reversible, y nunca toma un valor negativo.  $S_{gen}$  es por lo tanto una medida del efecto de las irreversibilidades durante el ciclo.

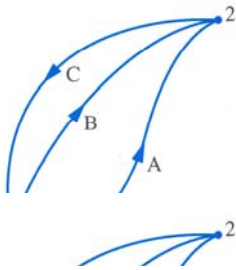


Figura 2.1 Figura utilizada para elaborar el concepto de entropía (fuente: Moran, 2002)

Considérese un sistema que ejecuta dos ciclos como el que se representa en la figura 2.1. Un ciclo consiste de un proceso internamente reversible A del estado 1 al estado 2, seguido de otro proceso internamente reversible C del estado 2 al estado 1. El otro ciclo consiste de un proceso internamente reversible B del estado 1 al estado 2, seguido del mismo proceso internamente reversible C del estado 2 al estado 1 que el primer ciclo. Para el primer ciclo, la ecuación 2.8 toma la forma

$$\left( \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_A + \left( \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \right)_C = -S_{gen} = 0 \quad (2.9)$$

y para el segundo ciclo

$$\left( \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_B + \left( \int_2^1 \frac{\delta Q}{T} \right)_C = -S_{gen} = 0 \quad (2.10)$$

donde  $S_{gen} = 0$  debido a que los ciclos consisten de procesos internamente reversibles.

Restando una ecuación de la otra, se obtiene

$$\left( \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_A = \left( \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_B \quad (2.11)$$

La integral de  $\delta Q/T$  tiene el mismo valor para ambos procesos. Ya que A y B son arbitrarios, se concluye que la integral de  $\delta Q/T$  tiene el mismo valor para todo proceso internamente reversible entre los estados inicial y final. Es decir, el valor de la integral depende de dichos estados solamente y por lo tanto, define el cambio en el valor de una propiedad del sistema. A dicha propiedad se le llama *entropía* y el cambio en su valor se denota por

$$S_2 - S_1 = \left( \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{intrev}} \quad (2.12)$$

El cambio en el valor de la entropía está definido según la ecuación anterior para procesos internamente reversibles. Sin embargo, una vez evaluado este valor, ésta es la magnitud del cambio de entropía para cualquier proceso, reversible o irreversible, que ocurre entre dichos estados.

En forma diferencial, el cambio de entropía de un sistema viene dado por

$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int rev}} \quad (2.13)$$

Cuando un sistema cerrado recibe energía por transferencia de calor durante un proceso internamente reversible su entropía aumenta; cuando éste cede energía su entropía disminuye. Se interpreta entonces que una transferencia de entropía acompaña a una transferencia de calor. Expresando la ecuación última como  $(\delta Q)_{\text{int rev}} = Tds$  e integrando se obtiene

$$Q_{\text{int rev}} = \int_1^2 Tds \quad (2.14)$$

de lo cual se concluye que para un proceso internamente reversible el área bajo la curva  $Tds$  en un diagrama de temperatura-entropía representa la energía transferida al sistema por calor. Sin embargo, esta interpretación del área no es válida para procesos irreversibles.

Considerando un ciclo que consta de un proceso irreversible del estado 1 al estado 2 y de un proceso reversible del estado 2 al estado 1, y utilizando la definición de cambio de

entropía para un proceso reversible y la Desigualdad de Clausius, resulta el balance de entropía (ANEXO 2):

$$S_2 - S_1 = \left( \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_b} \right)_{\text{int rev}} + S_{gen} \quad (2.15)$$

Cuando los estados inicial y final están fijos, el cambio en entropía tiene un valor fijo, independiente de los detalles del proceso. La transferencia y la generación de entropía, sin embargo, dependen de la naturaleza del proceso. La transferencia de entropía está asociada a la transferencia de energía por calor. La generación de entropía refleja la magnitud de las irreversibilidades presentes durante el proceso. No hay transferencia de entropía asociada a la transferencia de energía por trabajo.

Durante un proceso internamente reversible y adiabático, la entropía del sistema permanece constante. Un proceso durante el cual la entropía permanece constante se llama proceso isentrópico. Sin embargo, en todos los procesos reales ocurren irreversibilidades y por lo tanto la entropía del sistema aumenta. La *eficiencia isentrópica*  $\eta_s$  compara el funcionamiento real de un sistema con el funcionamiento ideal que tendría bajo circunstancias ideales en las cuales no hubieran irreversibilidades, entre los mismos estados inicial y final y sin que ocurra intercambio de energía por calor entre el sistema y sus alrededores. Las eficiencias isentrópicas de las turbinas y de los compresores se definen respectivamente como

$$\eta_{st} = \frac{\dot{W}_{vc}}{(\dot{W}_{vc})_s} \quad (2.16)$$

y

$$\eta_{sc} = \frac{(\dot{W}_{vc})}{\dot{W}_{vc}} \quad (2.17)$$

## 2.4 Ciclos termodinámicos

El ciclo de Carnot es un ciclo prototípico el cual posee poca relevancia práctica pero es claramente ilustrativo de los límites que impone la Segunda Ley de la Termodinámica sobre la conversión de energía. En la figura 2.2 se muestra esquemáticamente una máquina térmica la cual interactúa con dos reservorios a diferentes temperaturas.

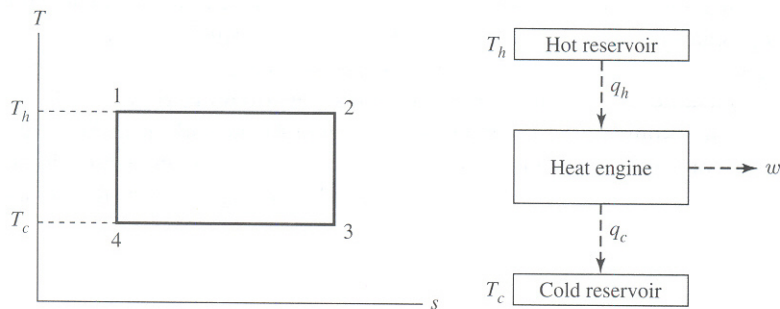


Figura 2.2 Ciclo de Carnot (fuente: Fay, 2002)

Como se muestra en el diagrama T-s correspondiente, ciclo de Carnot consta de la siguiente serie de procesos:

1-2: expansión isotérmica durante la cual una cantidad de energía  $q_c$  a una temperatura  $T_c$  se transfiere del reservorio a mayor temperatura a la máquina.

2-3: expansión adiabática isentrópica durante la cual la temperatura del fluido decrece de  $T_c$  a  $T_f$ .

3-4: compresión isotérmica durante la cual el sistema cede una cantidad de energía  $q_f$  a una temperatura  $T_f$  al reservorio de menor temperatura.

4-1: compresión isentrópica con la cual vuelve el sistema al estado inicial.

Notando del diagrama T-s del ciclo de Carnot ideal que el aumento de entropía ( $s_2-s_1$ ) durante el proceso 1-2 es igual en magnitud a la disminución de entropía ( $s_3-s_4$ ) durante el proceso 3-4, y haciendo uso de la ecuación 2.13, tenemos que:

$$\frac{q_c}{T_c} = \frac{q_f}{T_f} \quad (2.18)$$

Combinando esta ecuación con el balance de energía para un ciclo, ecuación 2.1, la eficiencia del ciclo ideal de Carnot resulta

$$\eta = \frac{w}{q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (2.19)$$

El aspecto más remarcable de este resultado es que la eficiencia del ciclo depende solamente de las temperaturas a las que el sistema toma y cede energía.

Por otro lado, la cantidad de trabajo que genera la máquina sí depende de las propiedades del fluido y de la magnitud de la expansión. El trabajo generado es igual al área dentro del cuadrado 1-2-3-4-1 del diagrama de la figura 2.2. Esto resulta evidente cuando expresamos el trabajo neto generado como

$$w = \oint pdv = \oint Tds \quad (2.20)$$

La conclusión que se extrae del estudio del ciclo de Carnot es que la eficiencia térmica se incrementa al transferir calor al sistema a la máxima temperatura posible y/o transferirlo desde el sistema a la menor temperatura posible.

El ciclo de Rankine es un ciclo termodinámico que modela el sistema de la figura 2.3. En ésta figura se muestran las principales transferencias de trabajo y calor que ocurren durante el ciclo.

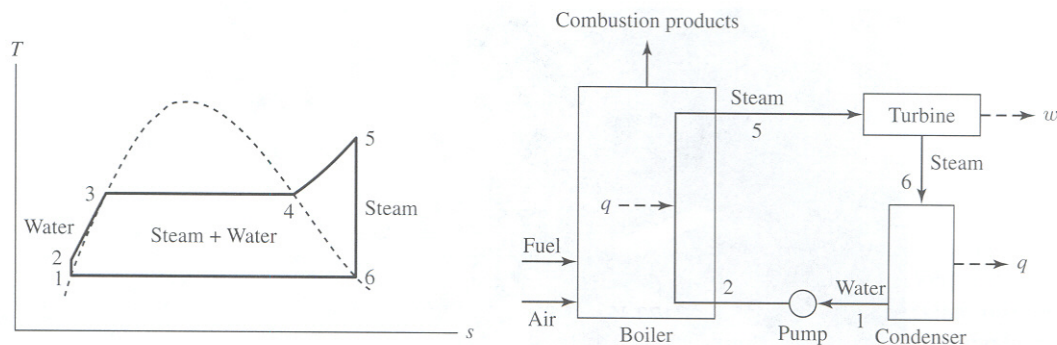


Figura 2.3 Ciclo de Rankine (fuente: Fay, 2002)

Como se muestra en el diagrama T-s correspondiente, durante un ciclo ideal de Rankine, el fluido de trabajo atraviesa la siguiente serie de procesos internamente reversibles:

1-2: compresión isentrópica a través de la bomba hasta el estado 2.

2-5: transferencia de calor hacia el fluido de trabajo mientras fluye a presión constante a través de la caldera.

5-6: Expansión isentrópica del fluido de trabajo a través de la turbina reduciendo drásticamente su presión hasta la del condensador.

6-1: transferencia de calor del fluido de trabajo al ambiente durante un proceso de condensación a presión constante.

Ya que el ciclo ideal de Rankine consiste enteramente de procesos internamente reversibles, una expresión para la eficiencia térmica puede obtenerse en términos de temperaturas promedio durante los procesos de transferencia de calor. De este modo, el área debajo de la línea 2-3-4-5 del diagrama de la figura 2.3 representa la transferencia de calor por unidad de masa hacia el fluido que atraviesa la caldera. Es decir,

$$\left( \frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}} \right)_{\text{int rev}} = \int_2^5 T ds \quad (2.21)$$

Escribiendo la integral en términos de la temperatura promedio de transferencia de calor, se tiene:



$$\left(\frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}}\right)_{\text{int rev}} = \bar{T}_e (s_5 - s_2) \quad (2.22)$$

De manera similar, el área debajo de la línea 1-6 del diagrama de la figura 2.3 representa la transferencia de calor desde el fluido de trabajo hacia el ambiente al atravesar el condensador. Entonces,

$$\left(\frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}}\right)_{\text{int rev}} = \int_1^6 T ds = T_s (s_6 - s_1) = T_s (s_5 - s_2) \quad (2.23)$$

La eficiencia térmica del ciclo ideal de Rankine se expresa haciendo uso de estas ecuaciones como

$$\eta = 1 - \frac{\left(\frac{\dot{Q}_s}{\dot{m}}\right)_{\text{int rev}}}{\left(\frac{\dot{Q}_e}{\dot{m}}\right)_{\text{int rev}}} = 1 - \frac{T_s}{\bar{T}_e} \quad (2.24)$$

A partir de la ecuación anterior, se deduce que la eficiencia térmica del ciclo ideal de Rankine tiende a incrementarse conforme la temperatura a la que se adiciona energía al ciclo por transferencia de calor aumenta y/o la temperatura a la que el sistema cede energía disminuye.

## 2.5 Volumen de control

Para el análisis de sistemas cuyas fronteras permiten el intercambio de materia con los alrededores resulta conveniente considerar al sistema como una región del espacio a través de la cual fluye materia. A esta región se le llama *volumen de control*.

El principio de la conservación de la masa para un volumen de control se expresa entonces de la siguiente manera: el ritmo de acumulación de materia dentro del volumen de control al tiempo  $t$  es igual a la diferencia entre los flujos másicos instantáneos que entran y salen del volumen de control al tiempo  $t$ . Toma la forma (ANEXO 3):

$$\frac{dm_{cv}}{dt} = \sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s \quad (2.25)$$

Para un volumen de control, el balance de energía establece que el ritmo de acumulación de energía en el volumen de control es igual la diferencia en el ritmo de entrada de energía al volumen de control menos el ritmo de salida de energía de éste. La energía se transfiere por calor, por trabajo o acompañando a la materia que entra o sale. Es conveniente separar el trabajo  $\dot{W}$  en dos componentes: uno está asociado a la presión del fluido cuando éste entra o sale del volumen de control; el otro incluye todos los demás efectos, como la turbina o desplazamiento de la frontera. El trabajo asociado a la presión del fluido en las entradas y salidas se denomina *trabajo de flujo* y está dado por  $\dot{m}pv$  (ANEXO 4), donde  $\dot{m}$  es el flujo de masa instantáneo,  $p$  la presión y  $v$  la velocidad del fluido a la entrada o salida. El balance de energía para un volumen de control viene dado por (ANEXO 5):

$$\frac{d(U + KE + PE)_{vc}}{dt} = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \sum \dot{m}_e (h_e + \frac{1}{2} V_e^2 + gz_e) - \sum \dot{m}_s (h_s + \frac{1}{2} V_s^2 + gz_s) \quad (2.26)$$

Ésta establece que el ritmo de cambio de la energía dentro del volumen de control es igual a la diferencia entre los ritmos de entrada y salida de energía de éste. La transferencia de energía ocurre por trabajo, por calor, o junto con los flujos de materia.

Al igual que la energía, la entropía es una propiedad extensiva que puede ser transferida hacia o desde un volumen de control junto con los flujos de materia que entran o salen. Tomando en cuenta este modo de transferencia de entropía y siguiendo un razonamiento similar al del desarrollo del balance de energía para volumen de control, el balance de entropía para un volumen de control resulta:

$$\frac{dS_{vc}}{dt} = \sum \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_s s_s + \dot{S}_{gen} \quad (2.27)$$

donde  $dS_{vc}/dt$  representa el ritmo de cambio de entropía dentro del volumen de control,  $\dot{m}_e s_e$  y  $\dot{m}_s s_s$  los ritmos de transferencia de entropía asociados a los ritmos de flujo de materia que entran o salen respectivamente,  $\dot{Q}_j/T_j$  el ritmo de transferencia de entropía asociado al ritmo de transferencia de calor  $\dot{Q}_j$  a la temperatura  $T_j$ , y  $\dot{S}_{gen}$  el ritmo de generación de entropía debido a las irreversibilidades dentro del volumen de control.

Se dice que un sistema está en *estado estacionario* cuando los valores de sus propiedades no cambian en el tiempo. En un volumen de control en estado estacionario entra y sale materia, pero la cantidad total permanece constante. Por lo tanto, los balances de masa, de energía y de entropía para un volumen de control en estado estacionario se vuelven respectivamente:

$$\sum \dot{m}_e = \sum \dot{m}_s \quad (2.28)$$

$$0 = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \sum \dot{m}_e \left( h_e + \frac{1}{2} V_e^2 + g z_e \right) - \sum \dot{m}_s \left( h_s + \frac{1}{2} V_s^2 + g z_s \right) \quad (2.29)$$

$$0 = \sum \frac{\dot{Q}_j}{T_j} + \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_s s_s + \dot{S}_{gen} \quad (2.30)$$

El ritmo al que entra la materia a un volumen de control en estado estacionario es igual al ritmo en que sale. De igual modo, el ritmo al que entra energía a un volumen de control en estado estacionario es igual al ritmo en que sale. Sin embargo, el ritmo al que se transfiere entropía a un volumen de control excede al ritmo en que se transfiere fuera de éste, siendo la diferencia la entropía generada debido a las irreversibilidades.

## 2.6 Relaciones entre las propiedades termodinámicas

Las propiedades que definen un estado del sistema no son independientes unas de otras. El número de propiedades independientes depende de los grados de libertad del sistema: hay una propiedad independiente para cada modo en que la energía del sistema puede

ser variada de manera independiente. Para sistemas compresibles simples y puros, el número de variables independientes es dos; es decir, los valores de dos propiedades son independientes y el resto dependen de los valores de éstas.

La relación de dependencia que existe entre las propiedades de un sistema se conoce como *ecuación de estado*. Las ecuaciones de estado se expresan de modo tabular, gráfico o analítico y son de la forma  $p = f(v, T)$ . La gráfica de una función  $p = f(v, T)$  es una superficie en el espacio tridimensional. Las coordenadas de un punto en dicha superficie representan los valores de presión, volumen específico y temperatura que la sustancia tomaría estando en equilibrio.

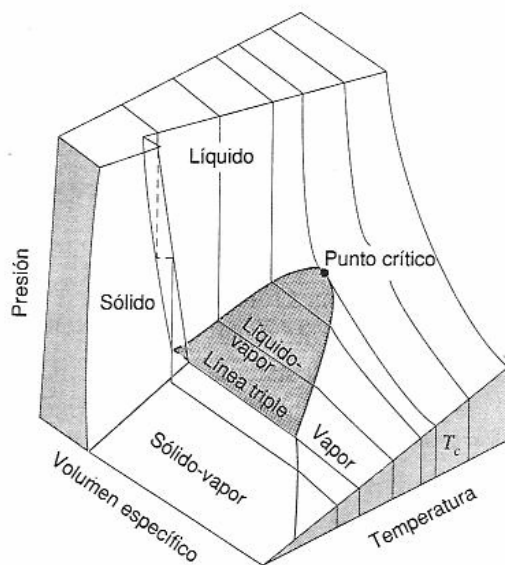


Fig 2.4a Superficie p-v-T tridimensional para una sustancia que se expande al congelarse (fuente: Moran, 1996).

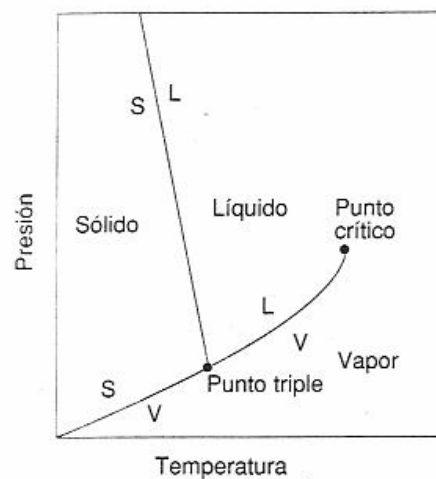


Fig 2.4b Diagrama de fases de una sustancia que se expande al congelarse (fuente: Moran, 1996).

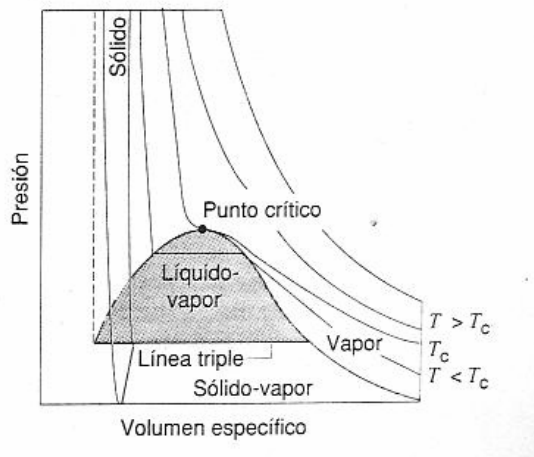


Fig 2.4c Diagrama p-v de una sustancia que se expande al congelarse (fuente: Moran, 1996).

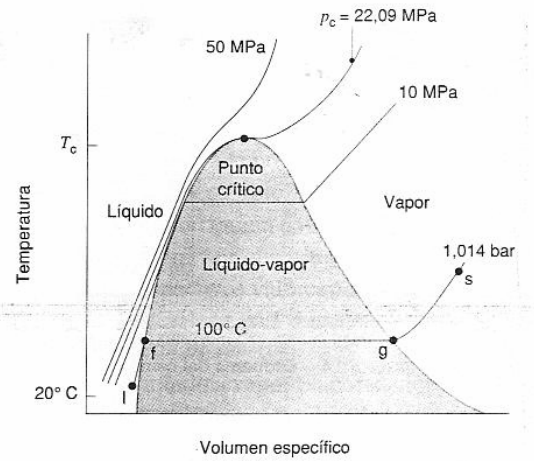


Fig 2.4d Diagrama T-v de una sustancia que se expande al congelarse (fuente: Moran, 1996).

La figura 2.4a muestra la relación p-v-T para el agua, una sustancia que se expande al congelarse. Cuando la superficie tridimensional p-v-T se proyecta sobre el plano de presión-temperatura, resulta el diagrama mostrado en la figura 2.4b llamado *diagrama de fases*. En éste se observan tres regiones, denominadas sólido, líquido y vapor, donde la sustancia existe en una sola fase. Entre estas regiones existen otras donde coexisten dos fases en equilibrio. La línea que separa una región de una única fase de un región de dos fases se conoce como *línea de saturación*. Cualquier estado sobre esta línea es un *estado saturado*. El punto donde se encuentran la línea de saturación líquida y la línea de saturación de vapor es el *punto crítico*, cuya presión  $p_c$  y temperatura  $T_c$  son la *presión y temperatura críticas*. Cuando ocurre un cambio de fase durante un proceso a presión constante, la temperatura no cambia mientras estén ambas fases presentes. Por lo tanto, en la región de dos fases líquido-vapor, una línea de presión constante es también una

línea de temperatura constante. La región a la derecha de la línea de saturación de vapor se conoce como *región de vapor sobrecalentado*. La región a la izquierda de la línea de saturación líquida es la *región de líquido comprimido*.

Cuando la superficie p-v-T se proyecta sobre el plano de presión-volumen específico, resulta el diagrama mostrado en la figura 2.4c, llamado *diagrama p-v*; cuando se proyecta sobre el plano temperatura-volumen específico, resulta el diagrama mostrado en la figura 2.4d, llamado *diagrama T-v*.

Cuando líquido y vapor coexisten en equilibrio, la fase líquida se encuentra en el correspondiente estado de líquido saturado y la fase de vapor en el correspondiente estado de vapor saturado. El volumen total de la mezcla viene dado por  $mv = m_f v_f + m_g v_g$ , de lo cual, definiendo la *calidad*  $x = m_g/m$ , se deduce el volumen específico de la mezcla como

$$v = (1/x)v_f + xv_g \quad (2.31)$$

Expresiones similares pueden deducirse para la energía interna, la entalpía y la entropía.

Algunas propiedades pueden medirse directamente, tales como la presión, el volumen específico y la temperatura. Otras propiedades, como la entalpía, la entropía y la energía, se calculan a partir de las anteriores usando ecuaciones que relacionan unas propiedades con otras. Las *ecuaciones Tds*, las cuales se derivan de la Primera y Segunda Ley de la Termodinámica, relacionan ciertas propiedades y expresadas por unidad de masa son las siguientes (ANEXO 6):

$$du = Tds - pdv \quad (2.32)$$

$$dh = Tds + vdp \quad (2.33)$$

$$dg = vdp - sdT \quad (2.34)$$

Las propiedades  $c_v$  y  $c_p$  se conocen como *calores específicos* y se definen como las derivadas parciales con respecto a la temperatura de las funciones  $u(T,v)$  y  $h(T,p)$  a volumen y a presión constantes respectivamente:

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (2.35)$$

$$c_p = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (2.36)$$

## 2.7 Exergía

Cuando dos sistemas en diferentes estados entran en contacto, existe una oportunidad de generar trabajo al pasar ambos de sus respectivos estados iniciales a un estado de equilibrio mutuo. Si el proceso ocurre de manera reversible, entonces el trabajo generado tiene el valor máximo. Cuando hay irreversibilidades presentes durante el proceso, entonces parte del potencial de generar trabajo que existía originalmente es disipado. En



el caso de una reacción incontrolada en que los sistemas lleguen a un estado de equilibrio sin que se aproveche el proceso para generar trabajo, este potencial sería perdido en su totalidad.

Los alrededores de un sistema se refiere a todo lo no incluido en el sistema. Se define el *ambiente* como la parte idealizada de los alrededores en la cual las propiedades intensivas no cambian durante un proceso que involucre al sistema de interés y sus alrededores inmediatos. Así mismo, el ambiente se considera libre de irreversibilidades: todas las irreversibilidades ocurren dentro del sistema o en sus alrededores inmediatos.

Cuando uno de los sistemas es el ambiente y el otro es el sistema de interés, entonces se conoce como *exergía* al trabajo máximo que en teoría pudiera obtenerse al pasar el sistema de su estado inicial al estado de equilibrio con el ambiente al entrar ambos en contacto. El valor numérico de la exergía depende del estado del sistema y del estado del ambiente. Sin embargo, una vez especificado el estado ambiental, la exergía puede considerarse una propiedad del sistema de interés.

En ausencia de efectos nucleares, magnéticos, eléctricos y de tensión superficial, la exergía total de un sistema puede dividirse en cuatro componentes: exergía física, cinética, potencial y química. Es decir,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^{\text{PH}} + \mathbf{E}^{\text{K}} + \mathbf{E}^{\text{P}} + \mathbf{E}^{\text{CH}} \quad (2.37)$$

Cuando son evaluadas respecto al ambiente, las energías cinética y potencial son en principio totalmente convertibles a trabajo cuando el sistema pasa del estado inicial al

estado ambiental, por lo tanto sus valores corresponden a las exergías cinética y potencial respectivamente.

Cuando un sistema se encuentra en equilibrio térmico y mecánico con el ambiente, y por lo tanto se encuentra en el estado ambiental, el valor de su exergía física es nula. La *exergía química* del sistema es el potencial de generar trabajo que posee el sistema respecto al ambiente al pasar del estado ambiental a un estado no sólo de equilibrio termomecánico sino también químico.

La *exergía física* de un sistema cerrado viene dada por (ANEXO 7):

$$\mathbf{E}^{\text{PH}} = (U - U_o) + p_o(V - V_o) - T_o(S - S_o) \quad (2.38)$$

donde  $U$ ,  $V$  y  $S$  son los valores de la energía interna, del volumen y de la entropía respectivamente del sistema en determinado estado;  $U_o$ ,  $V_o$  y  $S_o$  son los valores de la energía interna, del volumen y de la entropía respectivamente que el sistema tomaría si estuviera en el estado ambiental.

Expresada por unidad de masa, la expresión de la exergía física toma la siguiente forma:

$$\mathbf{e}^{\text{PH}} = (u - u_o) + p_o(v - v_o) - T_o(s - s_o) \quad (2.39)$$

La expresión para el cambio de exergía es la siguiente:

$$\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1 = (U_2 - U_1) + p_o(V_2 - V_1) - T_o(S_2 - S_1) \quad (2.40)$$

Transferencias de exergía a través de la frontera del sistema acompañan a transferencias de trabajo y calor. El cambio de exergía de un sistema no necesariamente es igual a la transferencia de exergía, ya que, de haber irreversibilidades presentes, parte de la exergía se destruye. Estos conceptos están relacionados por el balance de exergía, el cual es una expresión de la Segunda Ley de la Termodinámica y es la base del análisis exergético. Se deriva de los balances de energía y de entropía y de la definición del cambio de exergía. Combinando los balances de energía y de entropía se obtiene el *balance de exergía* para sistemas cerrados (ANEXO 8):

$$(E_2 - E_1) = \int_1^2 \left(1 - \frac{T_o}{T_b}\right) \delta Q - [W - p_o(V_2 - V_1)] - T_o S_{gen} \quad (2.41)$$

del cual se identifica a  $(E_2 - E_1)$  como el cambio en el valor de la exergía del sistema cerrado,  $\int_1^2 (1 - T_o/T_b) \delta Q$  representa la transferencia de exergía asociada a la transferencia de energía por calor,  $W - p_o(V_2 - V_1)$  representa la transferencia de exergía asociada a la transferencia de energía por trabajo y  $E_d = T_o S_{gen}$  representa la destrucción de exergía.

El cambio en la exergía puede evaluarse conociendo los estados inicial y final del sistema en consideración haciendo uso de la ecuación 2.40. Las transferencias de exergía y la destrucción de la exergía dependen explícitamente de los detalles del proceso, sin embargo.

La destrucción de la exergía se debe a la presencia de irreversibilidades durante el proceso y está relacionada con la generación de entropía por la ecuación  $E_d = T_o S_{gen}$ . Esta ecuación es conocida como *teorema de Gouy-Stodola*.

Reconociendo el término  $(1 - T_o/T_b)$  como la eficiencia de Carnot, se identifica el término  $(1 - T_o/T_b)\delta Q$  como el trabajo máximo que pudiera ser generado por una máquina térmica reversible la cual recibe una cantidad de energía  $\delta Q$  a temperatura  $T_b$  y transfiere energía al ambiente a temperatura  $T_o < T_b$ .

La transferencia de exergía asociada a la transferencia de energía por trabajo se interpreta del siguiente modo. Como se ilustra en la figura 2.5, si el volumen del sistema cerrado cambia, parte del trabajo total  $W$  realizado por éste sería ocupado para desplazar al ambiente cuya presión es  $p_o$  un volumen  $\Delta V$ . Por lo tanto, el trabajo neto generado por el sistema combinado es  $W - p_o\Delta V$ .

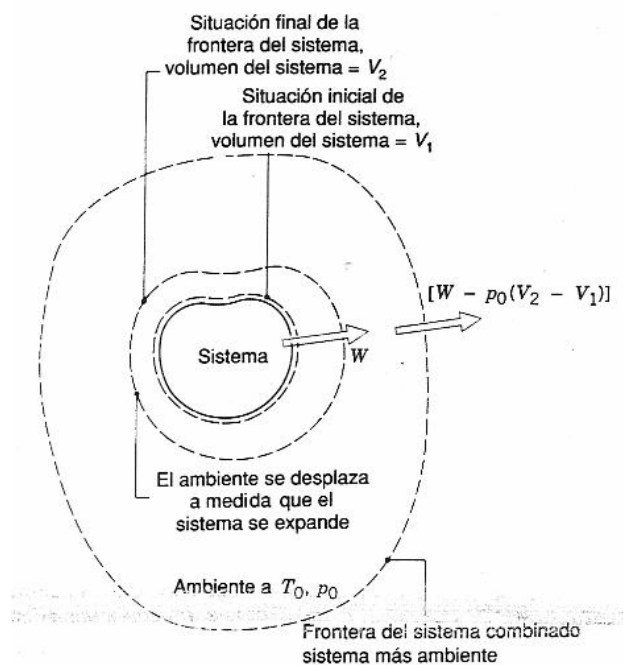


Fig 2.5 Figura que muestra la transferencia de exergía asociada a una transferencia de energía por trabajo (fuente: Moran, 1996)

Cuando fluye materia a través de la frontera de un sistema abierto, cierta cantidad de exergía es transferida junto con el flujo de materia y cierta cantidad junto con el trabajo asociado a la presión del fluido a las entradas o salidas del volumen de control. La *exergía de flujo específica* se refiere a estos dos modos de exergía que fluye y viene dada por (ANEXO 9):

$$\mathbf{e} = (h - h_o) - T_o(s - s_o) \quad (2.42)$$

Tomando en cuenta la exergía de flujo que puede ser transferida junto con la materia y el trabajo de flujo, el balance de exergía para volúmenes de control toma la siguiente forma:

$$\frac{dE_{vc}}{dt} = \sum_j \left( 1 - \frac{T_o}{T_j} \right) \dot{Q}_j - \left( \dot{W}_{vc} - p_o \frac{dV_{vc}}{dt} \right) + \sum \dot{m}_e e_e - \sum \dot{m}_s e_s - T_o \dot{S}_{gen} \quad (2.43)$$

Para un sistema operando en estado estacionario,  $dE_{cv}/dt=0$  y  $dV_{cv}/dt=0$ , de modo que el balance de exergía se reduce a

$$0 = \sum_j \left( 1 - \frac{T_o}{T_j} \right) \dot{Q}_j - \dot{W}_{vc} + \sum \dot{m}_e e_e - \sum \dot{m}_s e_s - T_o \dot{S}_{gen} \quad (2.44)$$

Se define la *eficiencia exergética*  $\varepsilon$  como la proporción entre el producto y el recurso de un sistema expresados en términos de la exergía:

$$\varepsilon = \frac{E_p}{E_r} \quad (2.45)$$

El producto se refiere al resultado deseado producido por el sistema. Por lo tanto, la definición de producto debe ser consistente con el objetivo de comprar y operar el sistema. El recurso se refiere precisamente a los recursos utilizados para generar el producto.

En los diagramas de las figuras 2.6a-2.6e, se ilustran las diferencias entre las eficiencias térmica y exergética para cinco procesos de conversión de energía: una estufa común, un calentador eléctrico, una bomba eléctrica de calor, una planta termoeléctrica la cual emplea un ciclo de vapor, y una planta de cogeneración.

En primer lugar tenemos la conversión de la energía química del combustible a calor por medio de una estufa de gas. La eficiencia térmica es de alrededor de 85%, limitada principalmente por las pérdidas energéticas asociadas al humo. El valor de la eficiencia exergética resulta de alrededor de 4%, sin embargo, debido a que la caída en temperatura desde los varios cientos de grados de la flama a los menos de cien grados del agua no es aprovechada para generar trabajo de ningún tipo.

En el caso de un calentador eléctrico la eficiencia térmica es del 100%, ya que el total de la energía que se suministra es transformada a la forma de energía final deseada. Por otro lado, la eficiencia exergética de un calentador eléctrico es de alrededor de 5%.

Para una bomba eléctrica de calor, la eficiencia térmica es siempre mayor al 100%, mientras que la eficiencia exergética típicamente no pasa de 15%.

Las eficiencias térmica y exergética de una planta termoeléctrica con un ciclo de vapor resultan ser ambas similares en magnitud, no mayores a 40%. Esto se debe a que tanto

el combustible de entrada como el trabajo de salida ambos son formas de energía de alta calidad, es decir, ambos poseen un alto contenido de exergía.

Finalmente, en la última figura se muestra una planta de cogeneración. En una planta de cogeneración, tanto el trabajo como flujos de vapor que salen de la turbina y el vapor de baja presión que sale de la turbina son utilizados. Por lo tanto, la energía en forma final de ésta es notoriamente mayor en magnitud que la obtenida de una planta de vapor de condensación. Consecuentemente, la eficiencia térmica de cerca del 85% de la planta de cogeneración es grande comparada con la eficiencia térmica de la planta de vapor. La eficiencia exergética, sin embargo, no es tanto mayor para la planta de cogeneración que para la planta de condensación. (Cabe aclarar que esto no significa que ese incremento en la eficiencia no sea valioso.)

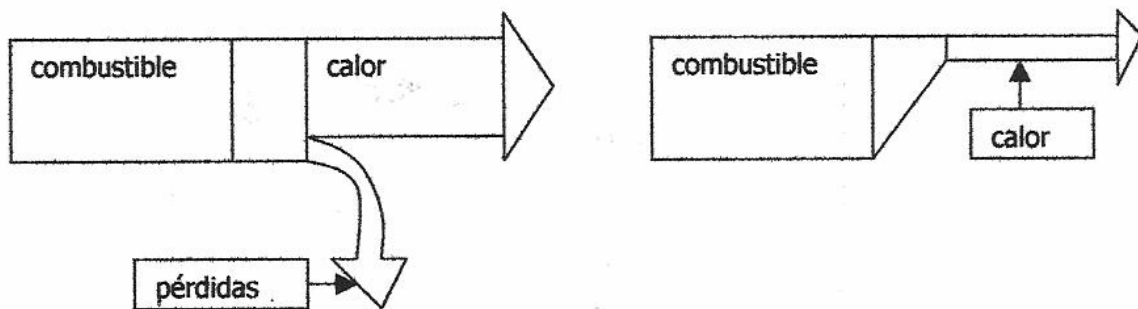


Figura 2.6a Eficiencias térmica y exergética para un proceso de conversión de energía por medio de una estufa de gas.

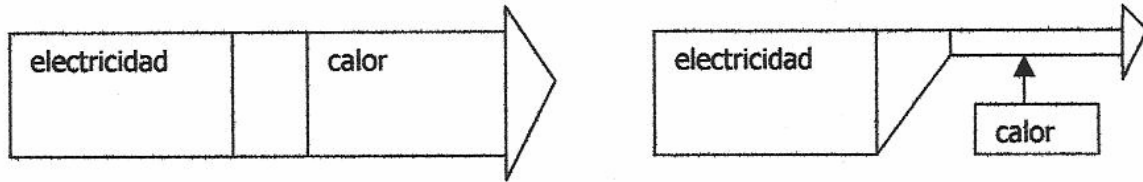


Figura 2.6b Eficiencias térmica y exergética para un proceso de conversión de energía por medio de un calentador eléctrico.

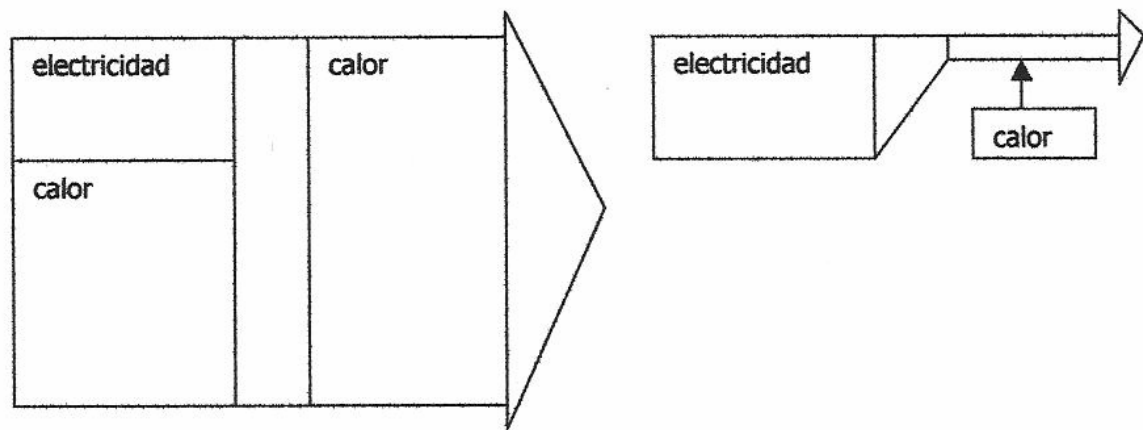


Figura 2.6c Eficiencias térmica y exergética para un proceso de conversión de energía por medio de una bomba eléctrica de calor.

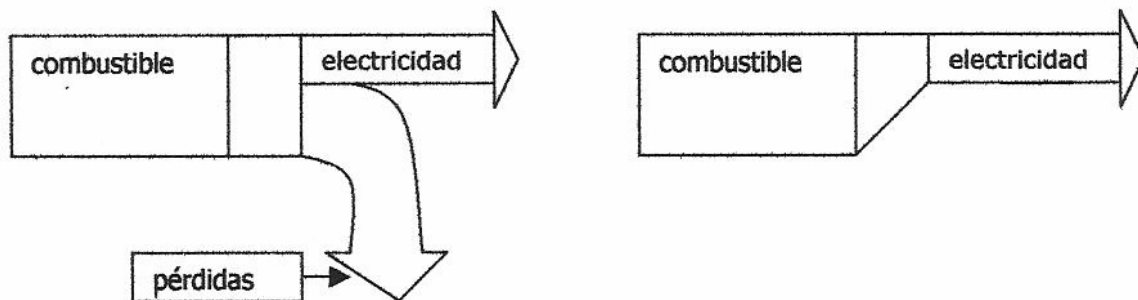


Figura 2.6d Eficiencias térmica y exergética para un proceso de conversión de energía por medio de una planta termoeléctrica de ciclo de vapor.



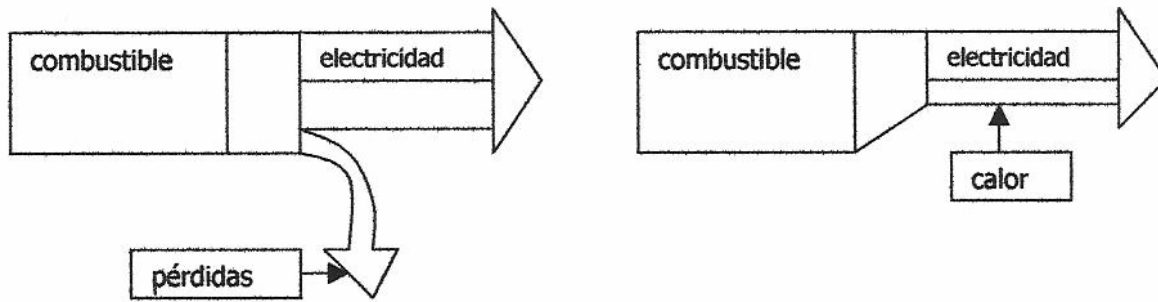


Figura 2.6e Eficiencias térmica y exergética para un proceso de conversión de energía por medio de una planta de cogeneración.