Trabajo Reversible, Irreversibilidad y Exergía

Italo Bove, Sandra Kahan, Matías Osorio, Gonzalo Abal
Instituto de Física – Facultad de Ingeniería

31 de octubre de 2022

Resumen

En estas notas se aplica la Primer y Segunda Ley de la Termodinámica para determinar los límites teóricos de máxima eficiencia de sistemas que intercambian trabajo y calor. Se introducen los conceptos de trabajo reversible, irreversibilidad y exergía (disponibilidad), acompañados de algunos ejemplos de aplicación a problemas de ingeniería.

Índice

1. Introducción

El *uso eficiente de la energía* busca el efecto industrial deseado (producir trabajo, refrigerar, almacenar gas licuado, etc.) procurando aumentar la eficiencia de los sistemas que se instrumentan con esos fines. Combinando en una única ecuación la Primera y Segunda Ley de la Termodinámica es posible determinar cuál es el límite teórico de eficiencia: Teorema del Trabajo Reversible.

Los Teoremas de Carnot para procesos cíclicos son la primer evidencia de que *los procesos reversibles producen la mayor cantidad* de trabajo posible (cuando funcionan como máquinas térmicas) o consumen la menor cantidad de trabajo posible (cuando funcionan como refrigeradores o bombas de calor).

Estas notas tienen el objetivo de extender este concepto a los procesos termodinámicos que no son cíclicos. Se apoyan en el conocimiento previo de los principios de la Termodinámica y su aplicación al cálculo de la entropía generada en diferentes partes de un sistema cerrado y abierto.

Motivación

Considerando un proceso termodinámico genérico desde un estado inicial (i) a otro estado final (f) en un universo que incluye un ambiente a temperatura T_0, planteamos las siguientes preguntas:

¿Cuál es la mayor cantidad de trabajo que se puede obtener del proceso?
¿Cómo garantizar que un proceso dado produzca la máxima cantidad de trabajo?

La respuesta cualitativa a la primer pregunta es:

Los procesos reversibles producen la mayor cantidad de trabajo posible.

Se dispone del ambiente a temperatura T_0, la respuesta cualitativa a la segunda pregunta es:

Concebir un nuevo universo virtual modificando el calor intercambiado con el ambiente.

En la siguiente sección se calculará el *Trabajo Reversible* que puede producir una reserva térmica a temperatura $T_R > T_0$. También se definirá el trabajo útil: el trabajo termodinámico que mueve mecanismos.

En la tercer sección se demostrará el *Teorema del Trabajo Reversible* en un sistema que intercambia calor únicamente con el ambiente. Para ese caso particular, se definirán la *irreveribilidad* y la *eficiencia de la segunda ley*; magnitudes que surgen como consecuencia de la definición de trabajo reversible. Además, se verá cómo instrumentar un universo virtual que posibilite que ese sistema intercambie trabajo reversible con el entorno.

En la cuarta sección se ampliará la validéz de los resultados a sistemas que intercambian calor entre ellos o con reservas térmicas.

En la última sección se introduce el concepto de *Exergía*: trabajo reversible que puede entregar una sustancia que, partiendo de un estado de equilibrio conocido, interactúa con el ambiente hasta quedar en equilibrio con este.

2. Preliminares

2.1. Reserva Térmica

Para ilustrar con un ejemplo sencillo las respuestas a las preguntas formuladas en la Introducción, se considera que una reserva térmica a temperatura $T_R > T_0$ entrega, en un proceso real, una cantidad de calor (por unidad de tiempo) $\dot{Q}_R$ al ambiente. Este proceso no producirá trabajo y aumentará la entropía del universo.

Alternativamente, la reserva térmica podría entregar la misma cantidad de calor $\dot{Q}_R$ a una máquina térmica reversible (por ejemplo, una máquina de Carnot) que opere entre la reserva y el ambiente. En ese universo virtual, se producirá máximo trabajo (por unidad de tiempo). En este nuevo universo virtual no se genera entropía. Además, disminuye la cantidad de calor que se entrega al ambiente sin modificar las características de la reserva térmica.

Trabajo Reversible :: Reserva Térmica

$$\dot{W}_R^{\text{rev}} = \dot{Q}_R \left(1 - \frac{T_0}{T_R}\right) \tag{1}$$

Una reserva térmica y una máquina de Carnot producen máximo trabajo en un universo virtual.

Debido a la eficiencia de la máquina de Carnot, la reserva térmica entregó una cantidad de calor $\dot{Q}_R$ y sólo una parte de esa energía es *energía disponible en forma de trabajo*: $\dot{W}_R^{\text{rev}} < \dot{Q}_R$.

2.2. Trabajo Útil

El objetivo de la termodinámica es entregar trabajo al entorno para mover mecanismos. El volumen de sistemas con **fronteras móviles** puede variar durante un proceso. En ese caso, los mecanismos están representados por el peso del pistón, por la compresión de un resorte, etc.

Sin embargo, cuando un sistema se expande, parte del trabajo suele realizarse contra la presión atmosférica P_0; no se emplea en mover los sistemas mecánicos. Por el contrario, cuando una sistema se comprime, parte del trabajo lo realiza la presión atmosférica. En ambos casos ese trabajo está dado por $P_0 \Delta V$ [1]

En virtud de que el trabajo contra (o realizado por) la presión atmosférica no es parte del objetivo de la temodinámica, el término $P_0 \Delta V$ se suele sustraer del trabajo de frontera W_{sist} que realiza el sistema.

$$W_{\text{util}} \equiv W_{\text{sist}} - P_0 \Delta V \tag{2}$$

El concepto es de uso corriente en ingeniería en el contexto de trabajo reversible, como se verá en las siguientes secciones. Los sistemas RPFE siempre producen trabajo útil porque el volumen de control no se expande ni se comprime ($\Delta V = 0$).

Para resolver un problema con fronteras móviles el lector aplicará, como es usual, el primer y segundo principio considerando el trabajo realizado $W_{\text{sist}} = \int P \, dV$ para calcular el calor Q_{sist} necesario para producir ese trabajo. Por último, si el sistema se comprime o expande contra la atmósfera, aplicará la definición dada por la Ec. (2) para calcular el trabajo útil.

[1] En procesos cíclicos (por ejemplo, en un motor) el trabajo que se invirtió en desplazar el fluido atmosférico, se vuelve a recuperar en la compresión.

3. Intercambio de Calor con el Ambiente.

Como en el caso sencillo discutido en la Sec. 2.1, para todo proceso real se puede concebir un universo virtual reversible. Se dispone del ambiente para intercambiar calor de manera más eficiente.

La Fig. 1 muestra un proceso termodinámico en un sistema abierto genérico. La sustancia en el volumen de control de este universo sufre un proceso desde un estado inicial (i) a otro estado final (f), mientras entra y sale masa del volumen de control que recibe calor **únicamente** del ambiente a temperatura T_0 y entrega trabajo al entorno; por ejemplo, un sistema mecánico no mostrado en la figura que incluye la atmósfera a presión P_0 [2].

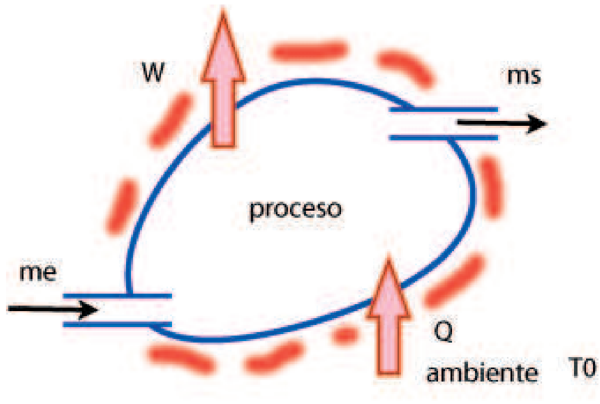

Figura 1: Proceso en un sistema abierto genérico que intercambia calor sólo con el ambiente a T_0. La masa en el volumen de control pasa de un estado inicial (i) a otro final (f) en el proceso, mientras entrega trabajo al entorno.

La ecuación de continuidad para el proceso de la figura 1 establece que la masa en el volumen de control aumenta debido al flujo másico de entrada y dismuniye debido al flujo másico de salida:

$$\frac{dm_{\mathrm{vc}}}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_s \tag{3}$$

3.1. Universo Real Útil. Primer y Segundo Principios.

La Fig. 1 muestra el *universo real* de los procesos termodinámicos ya instrumentados; el universo que el lector está acostumbrado a resolver.

El primer principio (expresado como ecuación de rapidez) permite identificar la cantidad de trabajo por unidad de tiempo (potencia) $\dot{W}^{\mathrm{real}}_{\mathrm{vc}}$ que entrega el volumen de control al entorno del universo real. Además, si restamos el trabajo realizado contra la presión atmosférica, expresamos el trabajo real útil como[3]:

Primer Principio :: Trabajo útil

$$\dot{W}^{\mathrm{real}}_{\mathrm{vc,util}} = -(\frac{dE_{\mathrm{vc}}}{dt} + P_0\frac{dV_{\mathrm{vc}}}{dt}) + \dot{m}_e\tilde{h}_e - \dot{m}_s\tilde{h}_s + \dot{Q}^{\mathrm{real}}_{\mathrm{vc,0}} \tag{4}$$

El trabajo útil es positivo cuando se realiza sobre los sistemas mecánicos.

Para que la discusión sea lo más general posible, se consideró la energía total macroscópica E (que incluye la energía interna U, y otras energías del centro de masa del volumen de control) y la entalpía generalizada $\tilde{h}$ (que incluye la entalpía específica h y las energías potencial y cinética del flujo entrante/saliente)[4].

[2] Por razones didácticas conviene identificar el sentido de flujo de energía mediante flechas (Fig. 1) con trabajo y calor positivos de acuerdo a la convención de signos estándar en ingeniería, teniendo presente que en un proceso $W, Q \in \Re$.

[3] Invitamos al lector a despejar el trabajo $\dot{W}_{\mathrm{vc}}$ de la hoja de fórmulas y restar $P_0\frac{dV_{\mathrm{vc}}}{dt}$.

[4] Si así correspondiera, se pueden despreciar los términos de energía cinética y potencial en relación a la energía interna $E \approx U$ y la entalpía $\tilde{h} \approx h$

El segundo principio permite identificar la entropía generada en el universo real de la Fig.1 que incluye la entropía generada en el volumen de control y la entropía generada en la frontera entre el volumen de control y el ambiente a temperatura T_0. Como la temperatura del ambiente se supone constante, el ambiente sufre un proceso internamente reversible que no genera entropía.

Segundo Principio :: Entropía generada

$$\dot{S}^{\text{gen}}_{\text{u,real}} = \frac{dS_{\text{vc}}}{dt} - \dot{m}_e s_e + \dot{m}_s s_s - \frac{\dot{Q}^{\text{real}}_{\text{vc},0}}{T_0} \geq 0 \tag{5}$$

La igualdad se verifica sólo para procesos reversibles.

Las Ecs. (3), (4) y (5) pueden generalizarse para volúmenes de control que tienen múltiples flujos de entrada y/o salida. Además, pueden integrarse entre un estado inicial (i) y un estado final (f). Entonces, se tienen situaciones que puede resultar más familiar para el lector:

- **Sistemas abiertos de estado permanente RPFE:**

$$\dot{W}^{\text{real}} = \sum_e \dot{m}_e \tilde{h}_e - \sum_s \dot{m}_s \tilde{h}_s + \dot{Q}^{\text{real}}_{\text{vc},0} \tag{6}$$

$$\dot{S}^{\text{gen}}_{u,real} = \sum_s \dot{m}_s s_s - \sum_e \dot{m}_e s_e - \frac{\dot{Q}^{\text{real}}_{\text{vc},0}}{T_0} \tag{7}$$

- **Sistemas abiertos de estado uniforme EUFU:**

$$[m_f - m_i]_{\text{vc}} = \sum_e m_e - \sum_s m_s \tag{8}$$

$$W^{\text{real}}_{\text{util}} = -[m_f(e_f + P_0 v_f) - m_i(e_i + P_0 v_i)]_{\text{vc}} + \sum_e m_e \tilde{h}_e - \sum_s m_s \tilde{h}_s + Q^{\text{real}}_{\text{vc},0} \tag{9}$$

$$S^{\text{gen}}_{u,real} = [m_f s_f - m_i s_i]_{\text{vc}} + \sum_s m_s s_s - \sum_e m_e s_e - \frac{Q^{\text{real}}_{\text{vc},0}}{T_0} \tag{10}$$

- **Sistemas cerrados**, como caso particular de un EUFU, omitiendo los términos de entrada/salida y considerando que siempre se tiene la misma masa de control.

3.2. Trabajo Real y Trabajo Reversible.

Multiplicando la ecuación que mide la entropía generada en el universo real (Ec. (5)) por T_0, sumándola a la ecuación que da cuenta del trabajo real útil realizado por el volumen de control (Ec. (4)) y reordenando los términos se determina una expresión del trabajo útil (por unidad de tiempo) $\dot{W}^{\text{real}}_{\text{vc,util}}$ como función de la entropía generada en el universo real $\dot{S}^{\text{gen}}_{\text{u,real}}$.

Trabajo Real :: Intercambio de calor con el ambiente

$$\dot{W}^{\text{real}}_{\text{vc,util}} = -T_0 \dot{S}^{\text{gen}}_{\text{u,real}} - \left(\frac{dE_{\text{vc}}}{dt} + P_0 \frac{dV_{\text{vc}}}{dt} - T_0 \frac{dS_{\text{vc}}}{dt} \right) + \dot{m}_e(\tilde{h}_e - T_0 s_e) - \dot{m}_s(\tilde{h}_s - T_0 s_s) \tag{11}$$

La entropía generada en el universo real afecta negativamente la producción de trabajo.

Entonces, se produciría la mayor cantidad de trabajo útil posible si se concibiera un *nuevo universo virtual* en el que se eliminen todas las irreversibilidades del universo real, dejando invariantes las propiedades de la sustancia en el volumen de control así como las propiedades de los flujos de entrada y salida del sistema.

Trabajo Reversible :: Intercambio de calor con el ambiente

$$\dot{W}_{\text{util}}^{\text{rev}} = -\left(\frac{dE_{\text{vc}}}{dt} + P_0\frac{dV_{\text{vc}}}{dt} - T_0\frac{dS_{\text{vc}}}{dt}\right) + \dot{m}_e(\tilde{h}_e - T_0 s_e) - \dot{m}_s(\tilde{h}_s - T_0 s_s) \tag{12}$$

Definimos el trabajo reversible como el que se puede obtener de un universo virtual con entropía generada nula: $\dot{S}_{\text{u,rev}}^{\text{gen}} = 0$

Este es un resultado central que permite afirmar que *el trabajo reversible es una propiedad de estado del sistema y del ambiente*. El trabajo reversible $\dot{W}^{\text{rev}}$ siempre refiere al trabajo útil; en esta sección se mantiene el subíndice por razones didácticas. Se ha omitido el subíndice "vc"porque, como se verá en la siguiente sección, el trabajo reversible es una propiedad del universo virtual. También involucra cambios en la frontera entre el volumen de control y el ambiente.

Las Ecs. (12) y (11) definen la *irreversibilidad* como:

Irreversibilidad

$$\dot{I} \equiv \dot{W}_{\text{util}}^{\text{rev}} - \dot{W}_{\text{vc,util}}^{\text{real}} = T_0 \dot{S}_{\text{u,real}}^{\text{gen}} \tag{13}$$

La irreversibilidad es la entropía generada expresada como trabajo perdido. Es intrínsecamente no negativa $I \geq 0$.

Esta definición permite calcular rápidamente el trabajo reversible aplicando el primer y segundo principios a situaciones dadas. Alternativamente, se puede utilizar la Ec. (12) para los siguientes casos conocidos:

- **Sistemas cerrados:** integrando entre un estado inicial (i) y un estado final (f).

$$W^{\text{rev}} = -m\left[(e_f - e_i) + P_0(v_f - v_i) - T_0(s_f - s_i)\right] \tag{14}$$

- **Sistemas abiertos RPFE:** considerando múltiples flujos de entrada/salida.

$$\dot{W}^{\text{rev}} = \sum_e \dot{m}_e\left(\tilde{h}_e - T_0 s_e\right) - \sum_s \dot{m}_s\left(\tilde{h}_s - T_0 s_s\right) \tag{15}$$

- **Sistemas abiertos EUFU:** integrando entre un estado inicial (i) y un estado final (f).

$$W^{\text{rev}} = -\left[m_f\left(e_f + P_0 v_f - T_0 s_f\right) - m_i\left(e_i + P_0 v_i - T_0 s_i\right)\right] + \sum_e m_e\left(\tilde{h}_e - T_0 s_e\right) - \sum_s m_s\left(\tilde{h}_s - T_0 s_s\right) \tag{16}$$

Para finalizar, el lector puede verificar que la Ec. (12) (y los casos particulares descritos) también es válida si el proceso real es adiabático aunque, como se verá en el ejemplo de la próxima sección, el proceso en el universo virtual no puede ser adiabático.

3.3. Universo Virtual Reversible.

En la sección anterior se determinó que un nuevo universo virtual reversible entregaría el trabajo máximo calculado por la Ec. (12). El volumen de control real y el universo virtual producen diferentes trabajos sin modificar las propiedades de las sustancias. Eso necesariamente implica que intercambian distintas cantidades de calor con el ambiente. El primer principio para ambos casos establece:

$$\dot{W}_{\text{util}}^{\text{rev}} = -\left(\frac{dE_{\text{vc}}}{dt} + P_0\frac{dV_{\text{vc}}}{dt}\right) + \dot{m}_e\tilde{h}_e - \dot{m}_s\tilde{h}_s + \dot{Q}_0^{\text{rev}} \tag{17}$$

$$\dot{W}_{\text{vc,util}}^{\text{real}} = -\left(\frac{dE_{\text{vc}}}{dt} + P_0\frac{dV_{\text{vc}}}{dt}\right) + \dot{m}_e\tilde{h}_e - \dot{m}_s\tilde{h}_s + \dot{Q}_{\text{vc},0}^{\text{real}} \tag{18}$$

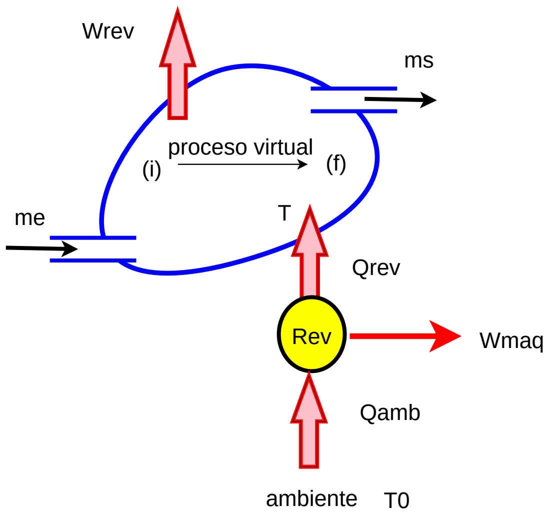

Figura 2: Proceso virtual que lleva la masa en el volumen de control del mismo estado (i) a otro (f). Observe que los flujos másicos son los mismos que los del proceso real.

Restando ambas ecuaciones y considerando que la diferencia entre los dos trabajos es la irreversibilidad (Ec.(13) se determina que:

Calor real y Calor reversible

$$\dot{I} = \dot{Q}_0^{\mathrm{rev}} - \dot{Q}_{\mathrm{vc},0}^{\mathrm{real}} = T_0 S_{\mathrm{u,real}}^{\mathrm{gen}} \tag{19}$$

El universo virtual producirá mayor cantidad de trabajo que el proceso real a expensas de modificar la cantidad de calor que se intercambia con el ambiente.

Esa diferencia entre el calor reversible y el calor real intercambiados con el ambiente se empleará para soslayar diferentes tipos de irreversibilidades del universo real. La irreversibilidad $T_0\dot{S}_{\mathrm{u,real}}^{\mathrm{gen}} > 0$ está asociada a la generación de entropía en:

- **volumen de control**, asociada a las irreversibilidades internas [5]
- **frontera a diferentes temperaturas** entre el volumen de control y el ambiente.

[5] Si el proceso en el volumen de control real fuera internamente reversible, no sería necesario concebir un nuevo proceso vitual para la sustancia

Ejemplo: Turbina con Eficiencia Adiabática

Una turbina adiabática opera con aire entre una presión y temperatura de entrada $P_e = 1000$ kPa, $T_e = 1000$ K y una presión de salida $P_s = P_0 = 100$ kPa. Se considerarán magnitudes por unidad de flujo másico. La turbina tiene una eficiencia adiabática de 80 % y se cuenta con un ambiente a $T_0 = 300$ K. Calcularemos el trabajo real que es capaza de entreegar la turbina y lo compararemos con el trabajo reversible que podría generar en un universo virtual.
Si la turbina fuera adiabática reversible,se puede calcular la temperatura de salida y trabajo ideal **ideal**, además del trabajo y temperatura de salida **real**:

$$s_s - s_e = c_p \ln \frac{T_s^{\text{ideal}}}{T_e} - R \ln \frac{P_s}{P_e} = 0 \Rightarrow T_s^{\text{ideal}} = 518 \text{ K} \tag{20}$$

$$w_{\text{real}} = 0,8 w_{\text{ideal}} = 387 \text{ kJ/kg} \Rightarrow T_s^{\text{real}} = T_s^{\text{ideal}} - \frac{w_{\text{real}}}{c_p} = 614 \text{ K} \tag{21}$$

Asimismo, este proceso real provoca una generación de entropía (por unidad de flujo másico): $s_{\text{gen}} = 0,17$ kJ/kg K.
La Ec. (15) aplicada entre el estado de entrada y el estado de salida real establece que un univero virtual podría producir un trabajo de: $w_{\text{rev}} = 438$ kJ/kg.
A continuación, modificaremos el universo para convertir el proceso irreversible de la turbina real en un proceso internamente reversible entre el estado de entrada conocido y el estado de salida **real** ya calculado. Como demostraremos a continuación, ese proceso internamente reversible ya no es adiabático. Se cuenta con un ambiente a temperatura $T_0 = 300$ K, para intercambiar calor.
Una forma de concebir un proceso internamente reversible entre el estado de entrada $P_e = 1000$ kPa, $T_e = 1000$ K y el estado de salida **real** $P_s = P_0 = 100$ kPa, $T_s^{\text{real}} = 614$ K, consiste en sustituir la turbina real adiabática no reversible por una turbina politrópica $Pv^n = cte$ con $n = 1{,}27$ [a]. Esta turbina virtual internamente reversible producirá un trabajo de eje dado por la integral:

$$w_n = -\int_e^s v dP = \frac{n}{n-1} R(T_e - T_s^{\text{real}}) = 523 \text{ kJ/kg} \tag{22}$$

que corresponde a una potencia (por unidad de flujo másico) muy superior a la que entregaría la turbina real y, también, la turbina ideal adiabática reversible. Sin embargo, para producir esta potencia, la turbina politrópica requiere calor. En otras palabras, de acuerdo al primer principio:

$$q_n = w_n - c_p(T_s^{\text{real}} - T_e) = 523 - 387 = 136 \text{ kJ/kg} \tag{23}$$

Para entregar ese calor, se cuenta con el ambiente a temperatura $T_0 = 300$ K. Como la temperatura del ambiente es menor que la temperatura del flujo que sigue el proceso politrópico, el intercambio de calor debe estar mediado por una bomba de calor de Carnot [b].
De la Ec. (19) sabemos que la cantidad de calor que entrega el ambiente a la bomba de calor está dada por la irreversibilidad porque el proceso real es adiabático: $q_{\text{amb}} = T_0 s_{\text{gen}} = 51$ kJ/kg. El trabajo que consumirá la bomba de calor será: $w_{BC} = 51 - 136 = -85$ kJ/kg.
En definitiva, si bien la potencia (por unidad de flujo másico) que produce la turbina politrópica es alta $w_n = 523$ kJ/kg, parte de esa potencia debe ser empleada para que intercambie calor con el ambiente y el proceso politrópico (no adiabático) sea posible: $w_{\text{rev}} = 523 - 85 = 438$ kJ/kg.
Invitamos al lector a proponer otras posibles instrumentaciones del universo virtual para esta turbina y verificar que el trabajo reversible siempre es el previsto por la Ec. (15).

[a] Dejamos al lector corroborar este resultado numérico

[b] Ver esquema de la Fig. 2 considerando que el ciclo de Carnot es reversible por lo que la máquina térmica puede ser usada como bomba de calor

3.4. Eficiencia de la Segunda Ley

Para completar el análisis de esta sección, definiremos la eficiencia de la Segunda Ley como alternativa al concepto de irreversibilidad. Para procesos que generan trabajo, $W^{\text{rev}} \geq W_{\text{real}} > 0$[6]:

$$\eta_{\text{2da}} \equiv \frac{|W^{\text{real}}_{\text{vc,util}}|}{|W^{\text{rev}}|} \tag{24}$$

Como puede determinarse del ejemplo que hemos discutido, esta definición no debe confundirse con la definición de eficiencia isentrópica (o isoterma), también llamadas eficiencias de la Primera Ley.

4. Intercambio de calor con otros sistemas

4.1. Caso general

En esta sección se generaliza el resultado de la sección 3.2 al caso en que el sistema intercambia calor con otro sistema, además de intercambiar calor con el ambiente. En la Fig. 3 se muestra un sistema **A** que recibe calor $\dot{Q}_A$ del ambiente y calor $\dot{Q}_{AB}$ desde otro sistema **B**. Los sistemas se considerarán abiertos por generalidad, y cada sistema intercambiará trabajo con el entorno.

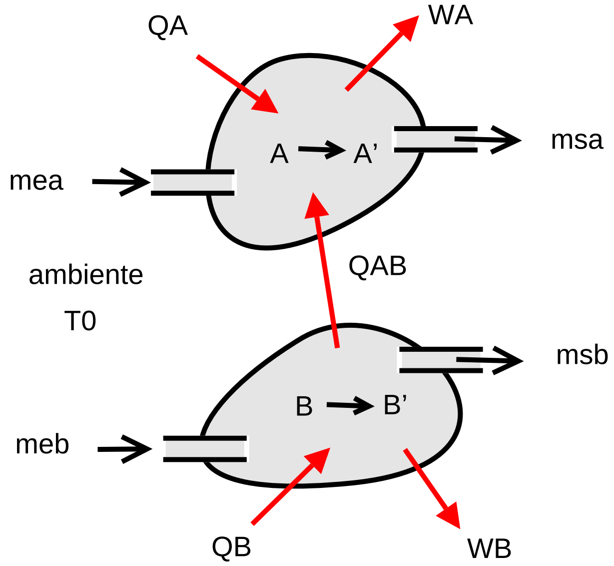

Figura 3: Dos sistemas que intercambian calor entre sí, además de con el ambiente. Al finalizar el proceso, uno de ellos pasa del estado A al estado A', y el otro, del estado B al estado B'.

Si los sistemas **A** y **B** no intercambian calor entre sí, pero intercambian calor con el ambiente, para cada uno de ellos será válido el resultado de las secciones (3.2) y (3.3), como se muestra en la Fig. 4. Los intercambios de calor ahora se realizan únicamente con el ambiente, y mediados por ciclos reversibles, de modo de eliminar toda irreversibilidad.

De esta manera, se obtiene el trabajo máximo total generado; basta sumar la contribución de cada subsistema:

$$\dot{\boldsymbol{W}}^{\text{rev}} = \dot{\boldsymbol{W}}^{\text{rev}}_{\boldsymbol{A}} + \dot{\boldsymbol{W}}^{\text{rev}}_{\boldsymbol{B}} \tag{25}$$

donde los trabajos reversibles (por unidad de tiempo) generados por cada subsistema están dados por la Ec. (12).

El método ha sido ilustrado con dos subsistemas, pero puede generalizarse a cualquier número de ellos que intercambien calor entre sí en un ambiente común dado.

[6]Como en el caso de otras eficiencias $\eta_{\text{2da}} \leq 100\,\%$. Entonces, para los sistemas que consumen trabajo la eficiencia de la segunda ley se calcula como el inverso.

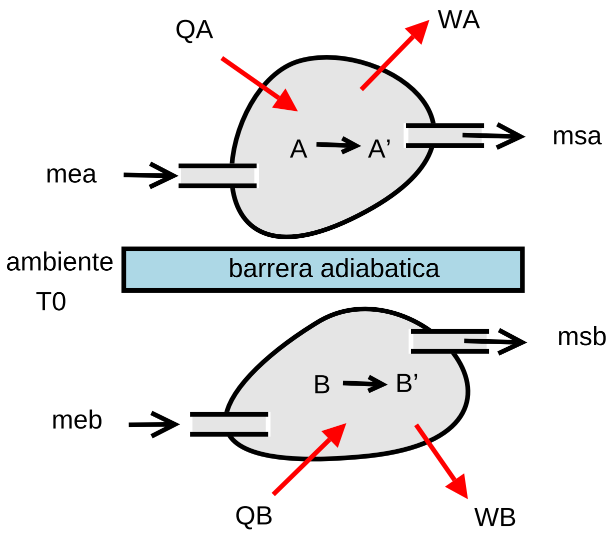

Figura 4: Versión virtual del proceso real ilustrado en la Fig. 3. La barrera adiabática impide la transferencia de calor entre A y B, de modo que cada subsistema intercambia calor sólo con el ambiente.

4.2. Reserva Térmica

Un sistema intercambia calor con una reserva térmica a temperatura T_R, como se muestra en la Fig. 5. Se puede aplicar la Ec. (25) donde **A** es el sistema en cuestión, y **B** es una reserva térmica cuyo trabajo reversible (Ec. (37)) es:

$$\dot{W}_R^{\text{rev}} = \dot{Q}_R \left(1 - \frac{T_0}{T_R}\right) \tag{26}$$

En el universo virtual, la reserva térmica entrega la misma cantidad de calor que entregaba al sistema en el proceso real porque el concepto de trabajo reversible implica no modificar los procesos seguidos por los subsistemas; modificar solamente los procesos seguidos por el ambiente.

Trabajo Reversible :: Intercambio de calor con reservas térmicas a T_R

$$\dot{W}^{\text{rev}} = \dot{W}_{\text{sist}}^{\text{rev}} + \sum_R \dot{Q}_R \left(1 - \frac{T_0}{T_R}\right) \tag{27}$$

El trabajo reversible del sistema se calcula en la forma usual a partir de la Ec. (12). Las reservas térmicas intercambian calor con el ambiente a través de máquinas/bombas de Carnot.

En este caso más general, la irreversibilidad (Ec. (13)) también da cuenta del trabajo perdido. Es una forma de medir la entropía generada en todo el universo real. En el universo virtual, esa generación de entropía podría soslayarse modificando las cantidades de calor que todos los subsistemas inntercambian con el ambiente:

$$I \equiv W^{\text{rev}} - W_{\text{vc,util}}^{\text{real}} = T_0 S_{\text{u,real}}^{\text{gen}} \tag{28}$$

$$I = Q_0^{\text{rev}} - Q_0^{\text{real}} \tag{29}$$

Además, para sistemas que entregan trabajo, la eficiencia de la segunda puede definirse de manera general como el cociente entre el trabajo real útil y el trabajo reversible:

$$\eta_{2\text{da}} \equiv \frac{|W_{\text{vc,util}}^{\text{real}}|}{|W^{\text{rev}}|} \tag{30}$$

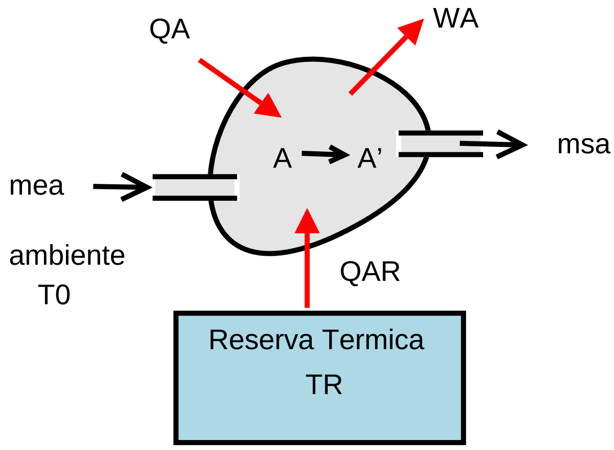

Figura 5: Sistema que intercambia calor con una reserva térmica y con el ambiente.

Ejemplo: Intercambio de calor con una reserva térmica a T_R

Un sistema cilindro-pistón contiene un kilogramo de agua a una presión $P_1 = 300$ kPa y temperatura ambiente $T_1 = T_0 = 20°C = 293$ K. El sistema recibe calor desde una reserva térmica que se encuentra a $T_R = 400°C = 673$ K, hasta convertirse en vapor saturado ($P_2 = 300$ kPa). Calcularemos el trabajo real útil y lo compararemos con el trabajo reversible que puede entregar el sistema en un nuevo universo virtual, considerando que la presión atmosférica es $P_0 = 100$ kPa.

Estado (1): liq.sat. a $20°C$: $v_1 = 0,001\ m^3/kg$, $u_1 = bla$ kJ/kg $h_1 = 562$ kJ/kg, $s_1 = 1,67$ kJ/kg K.

Estado (2): vap.sat. a 300 kPa: $v_2 = bla\ m^3/kg$,$u_2 = bla$ kJ/kg, $h_2 = 2725$ kJ/kg, $s_2 = 6,99$ kJ/kg K

El proceso se da en un sistema cerrado a presión constante. Calcularemos el trabajo útil y calor por unidad de masa. La definición de trabajo útil, el primer y segundo principio establecen:

$$w_{util} = (P - P_0)(v_2 - v_1) = bla \text{ kJ/kg} \tag{31}$$

$$q_R = u_2 - u_1 + P(v_2 - v_1) = h_2 - h_1 = 2163 \text{ kJ/kg} \tag{32}$$

$$s_{\text{gen}} = s_2 - s_1 - \frac{q_R}{T_R} = bla \text{ kJ/kg K} \tag{33}$$

Podemos ensayar dos formas de calcular el trabajo reverible w_{rev}. La primera, usando la Ec. (13); la segunda, usando la Ec. (14) para el sistema y la Ec. (37) la reverva térmica:

$$w_{\text{rev}} = w_{util} + T_0 s_{\text{gen}} = bla \text{ kJ/kg} \tag{34}$$

$$w_{\text{rev}} = -(u_2 + P_0 v_2 - T_0 s_2) - (u_1 + P_0 v_1 - T_0 s_1) + q_r(1 - \frac{T_0}{T_R}) = bla + bla = bla \text{ kJ/kg} \tag{35}$$

La última expresión permite discernir entre el trabajo reversible del agua y el trabajo reversible que se puede obtener de una máquina térmica que intercambie calor con el ambiente a T_0. Observamos que el trabajo reversible que se puede obtener del agua es menor que el trabajo útil w_{util} que el agua entrega al pistón en el proceso real. Esto se debe a que el agua requiere calor $q_R = 2163$ kJ/kg para realizar el proceso. Como en el ejemplo anterior (ver Fig. 2), ese calor será entregado desde el ambiente a través de una bomba de calor que consuma parte del trabajo que entrega la máquina térmica, de acuerdo al siguiente balance:

$$w_{\text{rev}} = w_{\text{util}} + w_{\text{BC}} + w_{\text{MT}} = (bla - bla) + bla = bla \text{ kJ/kg} \tag{36}$$

Por último, podemos determinar que este sistema tiene una eficiencia de la segunda ley dada por la Éc. (30) de: $\eta_{2Ley} = bla\,\%$ calculada como el cociente entre el trabajo real útil y el trabajo reversible.

5. Exergía

La *Exergía* de un sistema (también llamada disponibilidad) es la capacidad del sistema de producir trabajo reversible. La definición de exergía motiva a aprovechar la capacidad de producir trabajo útil que tienen las fuentes de energía renovable.

Por ejemplo, el calor que produce el magma en el interior de la Tierra se transfiere a las rocas por conducción y a los fluidos (aguas subterráneas) por convección. Si consideramos el agua subterránea como una reserva térmica a temperatura $T_R > T_0$, su exergía o disponibilidad disminuye en forma permanente con independencia de si se ha empleado (o no) para producir trabajo. Entonces, de acuerdo a la Sec. 2.1, la disminución de exergía ϕ de una reserva térmica es el trabajo que puede entregar una máquina térmica reversible usando la reserva y el ambiente como focos en un universo virtual.

Exergía :: Reserva Térmica

$$\frac{d\phi_R}{dt} = -\dot{W}_R^{\text{rev}} = -\dot{Q}_R \left(1 - \frac{T_0}{T_R}\right) \tag{37}$$

Una reserva térmica que entrega $\dot{Q}_R$, disminuye la capacidad de la reserva térmica de producir trabajo y el trabajo reversible que podría haber realizado es una medida de esa pérdida.

De mismo modo, los desechos industriales (biomasa) tienen la capacidad de producir trabajo reversible cuando se considera que podrían sufrir un proceso reversible (Ec. (**??**)) entre un estado de equilibrio inicial conocido hasta un estado final en el que la sustancia está en equilibrio termodinámico con el ambiente a temperatura T_0 y la atmósfera a presión P_0. A este estado de equilibrio con el ambiente, se le llama *estado muerto*:

$$\chi_1 \equiv W_{1\to 0}^{\text{rev}} = (E_1 - E_0) + P_0 (V_1 - V_0) - T_0 (S_1 - S_0) \tag{38}$$

La exergía del estado muerto es nula porque una sustancia que se encuentra en equilibrio térmico y mecánico con el ambiente ya no puede producir trabajo. Las propiedades termodinámicas de la sustancia en el estado muerto se indicarán como u_0, v_0, y s_0, y no deben confundirse con las propiedades termodinámicas del ambiente[7].

La energía total E de un sistema es la suma de la energía interna U de la sustancia, y las energías potencial (E_P) y cinética (E_K). En el estado muerto, estas últimas son nulas: $E_{\text{P},0} = E_{\text{K},0} = 0$. Se puede reescribir la Ec. (38) como:

Exergía de un Sistema

$$\chi = \big(U + m\mathcal{V}^2/2 + mgz + P_0 V\big) - T_0 S) - (U_0 + P_0 V_0 - T_0 S_0) \tag{39}$$

La exergía es la energía que podría transformarse en trabajo reversible cuando el sistema intercambia calor y trabajo con el ambiente hasta quedar en equilibrio con este.

En la definición, se optó por eliminar el subíndice correspondiente al estado inicial para resaltar que la exergía es una propiedad de estado de la sustancia en un ambiente dado.

Por ejemplo, para producir pasta de celulosa se requiere de temperaturas del orden de los $300°C$. Esas temperaturas sirven para separar la celulosa contenida en la madera de la hemicelulosa y la lignina. A esa temperatura, las sustancias de desecho tienen una exergía que se utiliza para producir potencia eléctrica.

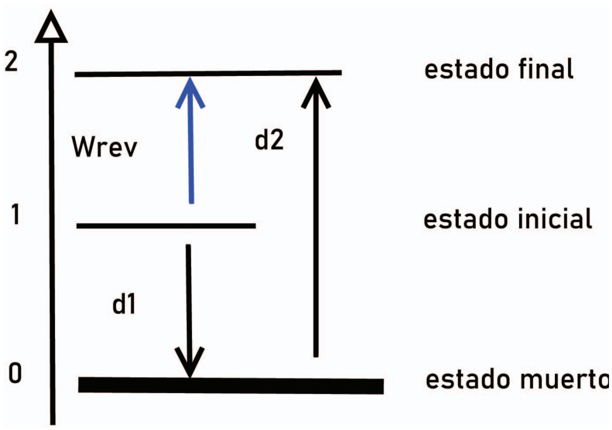

Figura 6: Esquema que ilustra el concepto de cambios de exergía. El eje vertical es energía. La diferencia entre las exergías de los estados 2 y 1 resulta en el trabajo máximo que se puede obtener partiendo de 1 y llegando a 2.

5.1. Exergía de una Masa de Control: Exergía

Una sustancia que evoluciona en un sistema cerrado desde un estado de equilibrio inicial (1) hasta un estado de equilibrio final (2) produciría un trabajo reversible dado por la Ec. (14):

$$W^{\text{rev}}_{1\to 2} = -[(E_2 - E_1) + P_0\,(V_2 - V_1) - T_0\,(S_2 - S_1)] \tag{40}$$

El proceso reversible desde el estado inicial (1) al estado final (2), puede pensarse como dos procesos: un primer proceso desde el estado (1) hasta el estado muerto (0) y un segundo proceso desde el estado muerto (0) hasta el estado final (2), como se esquematiza en la Fig. 6. Por eso, la pérdida de exergía puede re-escribirse como el trabajo reversible (siempre útil) de ese proceso:

$$W^{\text{rev}}_{1\to 2} = W^{\text{rev}}_{1\to 0} + W^{\text{rev}}_{0\to 2} = \chi_1 - \chi_2 \tag{41}$$

Nuevamente, el trabajo reversible positivo que podría haberse realizado con esa sustancia es una función de estado y una medida de la pérdida de exergía ($\chi_2 < \chi_1$) de la sustancia en el proceso desde el estado (1) al estado (2). Si el proceso reversible consumiera trabajo, la sustancia ganaría exergía: $\chi_1 < \chi_2$.

Siendo la exergía una función de estado de una sustancia en un entorno dado, es deseable que la pérdida de exergía se emplee en producir trabajo reversible (máximo) en un universo virtual. En el universo real, la pérdida de exergía de la exergía que tenía la sustancia en el estado inicial se traduce en la producción de trabajo real útil y en irreversibilidad:

Destrucción de Exergía

$$I \equiv W^{\text{rev}} - W^{\text{real}}_{\text{util}} \tag{42}$$

$$\chi_1 - \chi_2 = W^{\text{rev}} = W^{\text{real}}_{\text{util}} + I \tag{43}$$

$$\chi_1 - I = \chi_2 + W^{\text{real}}_{\text{util}} \tag{44}$$

La irreversibilidad de los procesos reales destruye la exergía que tenía la sustancia en el estado inicial. Al final del proceso real, se tiene trabajo realizado y la exergía de la sustancia en el estado final.

5.2. Exergía de un Flujo: Extalpía

La *extalpía* ψ es la capacidad de un flujo de una sustancia sustancia de producir trabajo reversible. Para definirla, distinguiéndola de la exergía, es conveniente considerar el trabajo reversible (por unidad de flujo

[7] Por ejemplo, si el ambiente es el aire atmosférico, u_0 no refiere a la energía interna del aire, sino que u_0 es la energía interna de la sustancia de trabajo cuando se encuentra a la temperatura y presión atmoférica (T_0 y P_0).

másico) que produciría la sustancia si se expandiera en un sistema RPFE entre un estado de entrada conocido y el estado de salida muerto (estado 0) en equilibrio con el ambiente a T_0 y P_0.

Entonces, la **extalpía** puede definirse considerando el trabajo reversible dado por la Ec. (15) de la Sección 3.2:

$$\boldsymbol{\psi \equiv w^{\text{rev}} = \tilde{h} - h_0 - T_0(s - s_0)} \tag{45}$$

Para el flujo en estado muerto se debe considerar sólo la entalpía específica (no generalizada) dado que si el flujo de salida no va a producir trabajo, su energía cinética y potencial deben ser nulas.

El cambio de denominación se debe a que una sustancia que ingresa al volumen de control aporta entalpía generalizada: energía interna, trabajo de flujo, energía cinética y energía potencial. Considerando la definición de entalpía $h = u + P\nu$ y de entalpía generalizada $\tilde{h} = e + P\nu$ y añadiendo a la Ec. (45) el término $P_0\nu - P_0\nu$ (de modo de no afectar la igualdad), la extalpía puede expresarse como:

Extalpía

$$\psi = (u + \mathcal{V}^2/2 + gz - e_0) + P_0(\nu - \nu_0) - T_0(s - s_0) + (P - P_0)\nu = \chi + (P - P_0)\nu \tag{46}$$

La extalpía es la suma de la exergía de la sustancia y el trabajo de flujo útil.

A su vez, la sustancia pierde extalpía en su pasaje por el volumen de control. De acuerdo al esquema de la Fig. 6, la pérdida de extalpía entre la entrada y la salida (por unidad de flujo másico) está dada por el trabajo reversible que podría haber producido. Además, en un proceso real, la pérdida de extalpía se invirtió en producir trabajo real y, debido a la irreversibilidad del proceso, parte de la extalpía inicial es destruida:

$$w^{\text{rev}}_{e\to s} = \psi_e - \psi_s \tag{47}$$

$$\psi_e - \psi_s = w^{\text{real}}_{\text{vc}} + I \tag{48}$$

$$\psi_e - I = \psi_s + w^{\text{real}}_{\text{vc}} \tag{49}$$

La irreversibilidad de un proceso real destruye la extalpía de la sustancia a la entrada del volumen de control. Como consecuencia del proceso real, se tiene potencia entregada (por unidad de flujo másico) y una sustancia que tiene cierta extalpía a la salida.

5.3. Balance de exergía de un sistema

En las secciones anteriores se definieron la exergía y extalpía de una sustancia, determinándose que la irreversibilidad del proceso destruye la exergía de las sustancias que se emplearán para producir trabajo. El objetivo de esta sección es hacer un análisis más general para el sistema de la Fig. 7, determinando de qué depende la destrucción de exergía.

La exergía de la sustancia en el volumen de control se define en función de las propiedades y de la masa contenida en el volumen de control:

$$\chi_{\text{vc}}(t) = (E_{\text{vc}}(t) + P_0 V_{\text{vc}}(t) - T_0 S_{\text{vc}}(t)) - m_{\text{vc}}(t)(u_0 + P_0\nu_0 - T_0 s_0) \tag{50}$$

Al derivar la exergía del volumen de control respecto al tiempo queda:

$$\frac{d\chi_{\text{vc}}}{dt} = \left(\frac{E_{\text{vc}}}{dt} + P_0\frac{V_{\text{vc}}}{dt} - T_0\frac{S_{\text{vc}}}{dt}\right) - \frac{m_{\text{vc}}}{dt}(u_0 + P_0\nu_0 - T_0 s_0) \tag{51}$$

Recordando que el cambio de la masa en el volumen de control está asociado a las entradas y salidas de masa dado por la Ec. (3), se puede sustituir la ecuación anterior en la Ec. (12), y usando que $h_0 = u_0 + P_0\nu_0$ se obtiene:

$$\dot{W}^{\text{rev}}_{sist} = -\frac{d\chi_{\text{vc}}}{dt} + \dot{m}_e[(\tilde{h}_e - T_0 s_e) - (h_0 - T_0 s_0)] - \dot{m}_s[(\tilde{h}_s - T_0 s_s) - (h_0 - T_0 s_0)] \tag{52}$$

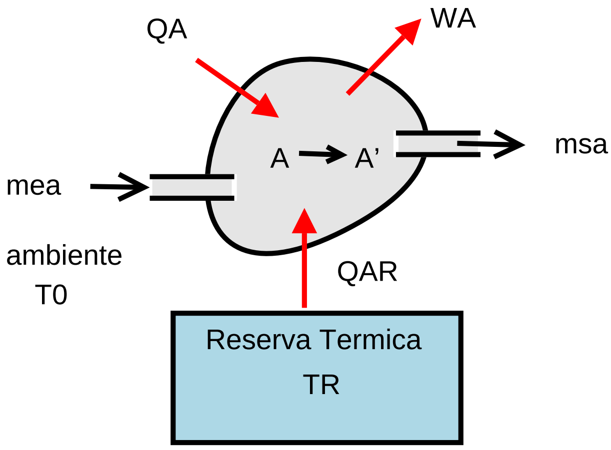

Figura 7: Sistema que intercambia calor con una reserva térmica y con el ambiente.

A partir de la definición de extalpía (Ec. (45)) observamos que en la ecuación anterior los términos de entrada y salida de masa son justamente flujos de extalpía entrando y saliendo del volumen de control. Por ende, de manera más general, tomando en consideración aportes de calor dados por reservas térmicas dados por la Ec. (27) y la definición de irreversibilidad (Ec. (13)), las variaciones de exergía en el volumen de forma diferencial están dadas por:

Balance de Exergía

$$\frac{d\chi_{\mathrm{vc}}}{dt} = \dot{m}_e\psi_e - \dot{m}_s\psi_s + \dot{Q}_R(1 - \frac{T_0}{T_R}) - \dot{W}_{\mathrm{vc}}^{\mathrm{real}} - \dot{I} \tag{53}$$

El balance de exergía del volumen de control verifica una ley que amalgama el primer y segundo principios de la termodinámica.

Se observa que el balance de exergía total, cuando la sustancia evoluciona entre un estado inicial (i) y un estado final (f) en el volumen de control, mientras recibe calor de la reserva térmica, pueda expresarse como:

$$\phi_R + \chi_{\mathrm{vc,i}} + m_e\psi_e - I = \chi_{\mathrm{vc,f}} + m_s\psi_s + W_{\mathrm{vc}}^{\mathrm{real}} \tag{54}$$

Parte de la exergía de la reverva, del volumen de control y del flujo de entrada se destruyen debido a la irreversibilidad. Como consecuencia, al final del proceso, se tiene una sustancia con cierta exergía en el volumen de control, una sustancia que contiene cierta extalpía a la salida del volumen de control y la producción de trabajo real.