

INTRODUCCIÓN

Previo a considerar el concepto de Exergía es conveniente releer dos cuestiones la primera el significado de irreversibilidad y la entropía generada, y la segunda cuestión es el trabajo útil de un sistema.

ENTROPÍA GENERADA POR LAS IRREVERSIBILIDADES

El Segundo Principio de la Termodinámica dice que la entropía de un sistema aislado siempre crece. Si el sistema no es aislado se cumple:

$$ds \leq \frac{dq}{T} \Rightarrow ds - \frac{dq}{T} \geq 0$$

En un proceso reversible, la desigualdad anterior se convierte en igualdad.

En procesos irreversibles, el término $ds - dq/T$ es mayor que cero. A este término lo llamaremos *entropía generada* por irreversibilidades (δs_g). La entropía generada no es un diferencial exacto, ya que evidentemente depende del proceso. No se trata pues de una función de estado.

$$\delta s_g = ds - \frac{dq}{T}$$

Vamos a analizar ahora la variación de la entropía global de un sistema en un proceso en general. Buscaremos cuáles son las causas que hacen aumentar la entropía. La variación de entropía global será la suma de la variación de entropía del sistema más la del entorno. Supondremos que el entorno es un foco térmico y que, por tanto, se encuentra a temperatura constante (T_0). Entonces:

$$ds_{sist} = \frac{dq}{T} + \delta s_{g\,sist}$$

$$ds_{ent} = \frac{-dq}{T_0} + \delta s_{g\,ent}$$

$$ds_{global} = ds_{sist} + ds_{ent} = \left(\frac{dq}{T} + \delta s_{g\,sist} \right) + \left(\frac{-dq}{T_0} + \delta s_{g\,ent} \right)$$

La variación de entropía global de un sistema se debe por una parte a las irreversibilidades en el sistema y en el entorno por una parte, y por otra a la diferencia de temperaturas en la transmisión de calor del entorno al sistema. Esta diferencia de temperaturas provoca una irreversibilidad entre el sistema y el entorno. Si no existiese una diferencia de temperaturas en la transmisión de calor del entorno al sistema, la variación de entropía del sistema debida a

la transmisión de calor ($\delta q/T$) se compensaría con la del entorno ($-\delta q/T_0$). Ésta va con signo menos puesto que el calor es saliente del entorno y entrante al sistema.

Las variaciones de entropía de un sistema aislado se deben únicamente a las irreversibilidades que se producen en el sistema, en el entorno, o entre el sistema y el entorno. Son las irreversibilidades las que hacen aumentar la entropía del universo.

Desde otro punto de vista, en la naturaleza sólo se pueden dar procesos irreversibles, ya que son los únicos que hacen aumentar la entropía del universo (segundo principio). Sin embargo, como veremos seguidamente, nos interesa reducir al máximo las irreversibilidades, ya que son estas las que limitan el rendimiento de las máquinas térmicas.

Se suele distinguir la entropía generada de un sistema en dos términos. Si suponemos que en el entorno no se dan irreversibilidades, la entropía generada por irreversibilidades será:

$$ds_{global} = ds_g + \delta \left(\frac{\delta q}{T} - \frac{\delta q}{T_0} \right)$$

$$ds_{global} = ds_g + \delta q \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)$$

Si llamamos *entropía generada interna* a la entropía generada por irreversibilidades internas al sistema. Estas irreversibilidades pueden ser rozamientos internos, diferencias de temperatura o de presión entre puntos del sistema, fenómenos de histéresis, difusión, reacciones químicas, etc.

$$\delta s_{g_{int}} = \delta s_{g_{sist}}$$

Se llama *entropía generada externa* a la generada por la irreversibilidad entre el sistema y el entorno provocada por la transmisión de calor con un gradiente de temperaturas. Cuanto mayor sea el gradiente de temperaturas entre el entorno y el sistema mayor irreversibilidad habrá. Nótese que la temperatura del entorno será mayor que la del sistema, ya que el flujo de calor va en el sentido de las temperaturas decrecientes.

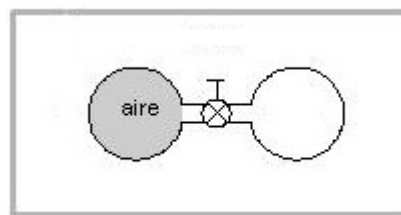
$$ds_{genext} = \delta q \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) = \delta q \left(\frac{T_0 - T}{T_0} \right) > 0$$

TRABAJO ÚTIL DE UN SISTEMA

Como se ha comentado anteriormente, a pesar del carácter general de la Termodinámica, su estudio ha estado muy relacionado al desarrollo de los sistemas de producción de trabajo. Es por ello, que siempre se hace hincapié en el estudio de las limitaciones en la producción de trabajo de un sistema que impone el segundo principio.

Hasta ahora hemos relacionado la espontaneidad de los procesos que se dan en la naturaleza con una nueva función de estado, que microscópicamente nos indica la probabilidad de los estados microscópicos posibles. Por otra parte, hemos deducido que los procesos espontáneos son los procesos en que la entropía global crece, y que ésta crece debido a las irreversibilidades. Los procesos que se dan en la naturaleza son pues procesos irreversibles.

En un proceso irreversible, siempre se pierde una oportunidad de producir trabajo. Esto se puede entender de forma intuitiva con algunos ejemplos. Si tenemos dos recipientes comunicados por una válvula, uno de ellos con un gas a elevada presión y el otro a presión atmosférica, al abrir la válvula el gas contenido en el recipiente a presión pasará al otro recipiente hasta que se igualen las presiones.



En este proceso espontáneo, la entropía global crece debido a la irreversibilidad que produce la diferencia de presiones existente entre los dos depósitos. La aplicación del primer principio nos indica que si controlamos la temperatura del proceso constante y los depósitos son adiabáticos, la energía se conserva, ya que la energía interna del sistema no cambia. Sin embargo, intuitivamente se aprecia que en este proceso podríamos haber producido un trabajo, que en el estado final ya no podremos realizar. En efecto, la energía se ha conservado en este proceso, pero podríamos decir que se ha **degradado**, porque en el estado inicial teníamos la posibilidad de producir trabajo, mientras que una vez producido el proceso irreversible ya no es cierto.

Otro ejemplo de degradación de la energía debida a las irreversibilidades se produce cuando un cuerpo a elevada temperatura lo dejamos interaccionar en un ambiente frío, evolucionando hasta la temperatura del ambiente. Este es un proceso espontáneo, como sabemos, en el que crece la entropía global del sistema debido a la irreversibilidad que produce la diferencia de temperaturas entre cuerpo y ambiente. En este ejemplo la energía ha pasado del cuerpo al ambiente, conservándose de manera global, pero hemos perdido la posibilidad de ceder ese calor a una máquina térmica produciendo trabajo, y cediendo finalmente calor al ambiente (foco frío).

Un último ejemplo de cómo se pierde posibilidad de producir trabajo es el de un cuerpo a una cierta altura que cae hasta el suelo. En este proceso la energía potencial (interna) del cuerpo está dada por su altura, se ha transformado en energía cinética (interna) en su caída, transformándose finalmente en aumentar la temperatura del cuerpo (interna). También se trata de un proceso espontáneo con aumento de entropía, en donde hemos perdido la posibilidad de producir un trabajo. Si hubiésemos dispuesto un cable en el cuerpo, por medio de una polea, podríamos haber utilizado la energía de la caída para elevar una carga.

El segundo principio establece que en el sentido de los procesos espontáneos va en el sentido de las temperaturas decrecientes, de las presiones decrecientes, de las alturas decrecientes. En definitiva, el segundo principio limita el sentido decreciente de las variables intensivas del sistema que son las que producen trabajo. Recordamos en este punto que el trabajo procede siempre de una diferencia en una propiedad intensiva. Una diferencia de presiones produce movimiento en un fluido capaz de producir trabajo, una diferencia de temperaturas produce un flujo de calor que puede producir trabajo, una diferencia de alturas produce un movimiento en los cuerpos capaz de producir trabajo, etc.

Como conclusión, otra limitación que impone el segundo principio es que en los procesos espontáneos, que son los que se dan en la naturaleza, se disminuye irreversiblemente la capacidad de producir trabajo, debido a la degradación de la energía producida por las irreversibilidades. Desde este punto de vista, se dice, que el primer principio de la termodinámica es el principio de la **conservación** de la energía, mientras que el segundo es el principio de la **degradación** de la energía.

DEFINICIÓN DE EXERGÍA DE UN SISTEMA

Se define la **exergía** de un sistema como *el máximo trabajo útil que podemos obtener del sistema*, habida cuenta de las limitaciones que impone el segundo principio. Recordemos que estas limitaciones van en dos sentidos, el primero es que la conversión de calor en trabajo va afectada de un cierto rendimiento. El segundo es que las irreversibilidades disminuyen la capacidad de producir trabajo.

Una primera conclusión que podemos sacar de la definición de exergía es que ésta depende del entorno que rodee al sistema, ya que el sistema evolucionará siempre hasta alcanzar el equilibrio con su entorno. Se utiliza en la definición de exergía el concepto de **ambiente** que es una porción del entorno en la que se mantienen las propiedades intensivas constantes, y en el que no se producen irreversibilidades, por lo que todas las irreversibilidades son internas al sistema o en la interacción del sistema con el entorno. Se puede interpretar como ambiente a la parte del entorno que no se ve modificada en la interacción con el sistema.

Al estado en que se encuentra el ambiente se le llama **estado muerto**, ya que cuando el sistema alcanza ese estado su capacidad de producir trabajo es nula, ya que no existirán diferencias en las propiedades intensivas entre el sistema y el ambiente, que son las que pueden producir trabajo. El cálculo de la exergía parte del primer y segundo principios de la Termodinámica.

$$\Delta U = Q - W \quad \text{y} \quad \Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} + \Delta S_{\text{generada}}$$

Como la transmisión de calor se realiza con el ambiente, en el que se mantienen las propiedades intensivas, la transmisión de calor se realizará a la temperatura del ambiente. Si se produjera

alguna irreversibilidad porque la temperatura del sistema no sea la del ambiente, la podemos considerar interna al sistema.

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T_0} + \Delta S_{generada} = \frac{Q}{T_0} + \Delta S_{generada}$$

Operando las expresiones del primer y segundo principio podemos obtener el trabajo producido en un proceso cualesquiera:

$$W = T_0 \Delta S - \Delta U - T_0 \Delta S_{generada}$$

El trabajo que podremos obtener de llevar el sistema desde el estado inicial al estado muerto será;

$$W_{\text{útil}} = T_0(S - S_0) - (U - U_0) - p_0(V - V_0) - T_0 \Delta S_{generada}$$

El término $p_0(V - V_0)$ es el que indica el trabajo que realiza el entorno sobre las paredes del sistema. Este término será positivo cuando el volumen del sistema aumenta.

El trabajo máximo útil lo obtendremos en el proceso reversible, por consiguiente, cuando la entropía generada sea cero.

$$W_{\text{máximo útil}} = T_0(S - S_0) - (U - U_0) - p_0(V - V_0)$$

La exergía la habíamos definido como el máximo trabajo útil cambiado de signo, ya que el convenio de signos para el trabajo no está referido al sistema sino al entorno por motivos históricos.

$$\text{Exergía} = -W_{\text{máximo útil}} = -T_0(S - S_0) + (U - U_0) + p_0(V - V_0)$$

Ordenando convenientemente:

$$\text{Ex} = \text{Exergía} = (U - U_0) + p_0(V - V_0) - T_0(S - S_0)$$

$$e_x = (u - u_0) + p_0(v - v_0) - T_0(s - s_0)$$

La exergía es una variable de estado, ya que es combinación de otras variables de estado. Es una magnitud extensiva, ya que se trata de una energía, y por lo tanto depende de la cantidad de masa. Las variaciones de exergía se pueden calcular con la siguiente expresión diferencial.

$$dEx = dU + p_0 dV - T_0 dS$$

$$de_x = du + p_0 dv - T_0 ds$$

Si combinamos la definición de exergía con las expresiones del primer y segundo principio tendremos:

$$de_x = du - T_0 ds + p_0 dv$$

$$T ds = \delta q - \delta s_{generada}$$

Operando convenientemente:

$$ds = \left(\frac{\delta q}{T} - \frac{\delta s_{generada}}{T} \right)$$

Además $du = \delta q - \delta w$

$$de_x = (\delta q - \delta w) - T_0 \left(\frac{\delta q}{T} - \frac{\delta s_{generada}}{T} \right) + p_0 dv$$

simplificando obtenemos una nueva expresión para el cálculo de las variaciones de exergía:

$$de_x = \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \delta q - (\delta w - p_0 dv) - \frac{T_0}{T} \delta s_{generada}$$

Esta expresión resume toda la información del Segundo Principio de la Termodinámica. Puesto que el segundo principio es el principio de la degradación de energía. Definimos la exergía como una energía equivalente al trabajo, es decir la exergía es la energía de máxima calidad, una energía sin degradar. La parte de *energía* que no es exergía es la energía degradada, en virtud del segundo principio, por dos vías: la primera, por irreversibilidades:

$$\frac{T_0}{T} \delta s_{generada}$$

y la segunda es una parte de calor que no puede transformarse de forma completa en exergía ya que va afectado del rendimiento de las máquinas térmicas:

$$\frac{T_0}{T} \delta q$$

En la expresión de la variación de exergía suelen distinguirse sus términos para

identificar mejor su significado físico.

$$de_x \approx de_Q - de_W - de_L$$

Donde cada término se puede expresar como:

$$de_Q = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \delta q \quad de_W = (\delta w - p_0 dv) \quad de_L = \frac{T_0}{T} \delta s_{generada}$$

El primer término es la exergía debida al calor (de_Q) y es la parte del calor transmitido que puede transformarse en trabajo, por eso va afectado del rendimiento de Carnot que como vimos el máximo rendimiento de la transformación de calor en trabajo, y por lo tanto en exergía.

El segundo término es la exergía debida al trabajo (de_W) que indica la exergía que pierde el sistema por la producción de trabajo.

El tercer término es la **exergía pérdida** (de_L) que se corresponde con la energía que se degrada por las irreversibilidades y que no se puede recuperar de ninguna manera. Algunos autores se refieren a la exergía pérdida como **anergía**.

Cada uno de estos términos representa un nivel de calidad de la energía. El trabajo, por definición, tiene la misma calidad que la exergía. El calor se transforma en exergía sólo en parte, esta parte está determinada por el rendimiento de Carnot. Por último la exergía perdida por irreversibilidades se pierde completamente.

BALANCES Y RENDIMIENTO ENERGÉTICOS

La definición de exergía permite establecer un nuevo método de análisis de los sistemas energéticos, es el llamado **análisis exergético**, método relativamente reciente (la exergía es un concepto introducido por Rant en 1953) que ha dado pie a la creación de nuevas disciplinas como la termo economía, y es la herramienta más útil para los proyectos de optimización energética de sistemas.

Se establece el balance de exergía de un sistema a lo largo de un proceso de forma similar al balance de energía que establece el primer principio o al balance de masa o de cantidad de movimiento utilizados en otras ramas de la física.

Recordemos la expresión del balance de energía para un volumen de control:

$$d\dot{E}_{mc} = d\dot{E}_{vc} + \sum \dot{m}_f e_f - \sum \dot{m}_i e_i$$

Donde “mc” corresponde a la masa de control, “vc” corresponde al volumen de control, “f” estado final e “i” estado inicial.

Análogamente el balance de entropía se puede formalizar de la siguiente manera:

$$d\dot{S}_{mc} = d\dot{S}_{vc} + \sum \dot{m}_f s_f - \sum \dot{m}_i s_i$$

$$d\dot{S}_{mc} = \sum \frac{Q_n}{T_n} + \delta s_{generada}$$

Por lo tanto podemos ordenar las expresiones de la siguiente forma:

$$d\dot{S}_{vc} = \sum \dot{m}_i s_i - \sum \dot{m}_f s_f + \sum \frac{Q_n}{T_n} + \delta s_{generada}$$

[La variación del flujo de entropía] = [al flujo neto de entropía debido al flujo de masa] + [el flujo neto de energía debido al flujo de calor] + [la generación de entropía por irreversibilidades].

Del mismo modo podemos plantear un balance de exergía

En general diremos que la variación de exergía será igual a la transferencia de exergía menos la destrucción de exergía.

$$\Delta Exergía = Ex_{transferida} - Ex_{destruida} = (Ex_Q - Ex_W) - Ex_L$$

$$Ex_2 - Ex_1 = Ex_Q - Ex_W - Ex_L$$

$$Ex_2 + Ex_W + Ex_L = Ex_1 + Ex_Q$$

El balance exergético se puede establecer por unidad de tiempo, hablándose entonces de potencias exergéticas:

$$\dot{Ex}_2 + \dot{Ex}_w + \dot{Ex}_L = \dot{Ex}_1 + \dot{Ex}_Q$$

Donde cada término de la siguiente igualdad representa:

$$\dot{Ex}_Q = \int \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \delta \dot{Q} \qquad \dot{Ex}_w = \dot{W} - p_0 \Delta \dot{V}$$

$$\dot{Ex}_L = \frac{T_0}{T} \Delta \dot{S}_{generada}$$

La exergía para un volumen de control se define como:

$$Ex_{vc} = (h + e_c + e_p - T_0 s) - (h_0 + e_p - T_0 s_0)$$

$$Ex_{vc} = (h - h_0) - T_0 (s - s_0) + \frac{v^2}{2} + gz$$

Y el flujo de exergía asociado al flujo de calor será en el VC:

$$\dot{Ex}_Q = \int \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \delta \dot{Q}$$

Como resultado el balance de exergía para el VC en régimen estacionario se escribe:

$$\sum \dot{m}_s ex_f - \sum \dot{m}_f ex_i = \sum \frac{\dot{Q}_n}{T_n} \left(1 - \frac{T_0}{T_n}\right) + \dot{W}_{real} - \delta ex_{generada}$$

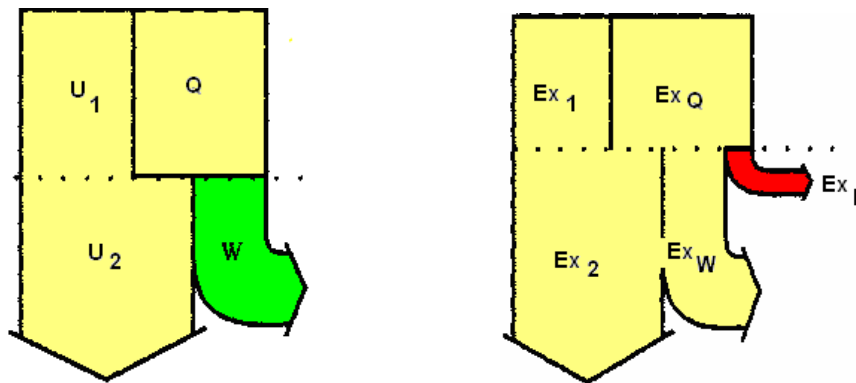
[el flujo neto de exergía que sale del v.c. con la masa]= [el flujo de exergía transferido al vc con calor] +[flujo de exergía transferido al vc con la potencia] - [la generación (destrucción) de exergía por unidad de tiempo en el interior del vc por irreversibilidades].

Donde cabe aclarar que: $\delta \dot{e}x_{generada} = T_0 \cdot \dot{e}x_{vc}$

y

$$\dot{W}_{real} = \sum_f \left(h + \frac{\omega^2}{2} + gz - T_0 s \right) \dot{m}_f - \sum_i \left(h + \frac{\omega^2}{2} + gz - T_0 s \right) \dot{m}_i - \sum_{j=1}^n Q_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j} \right)$$

Es habitual la representación gráfica de los balances mediante diagramas de Sankey como se muestran en la figura los relativos al análisis energético y al exergético.

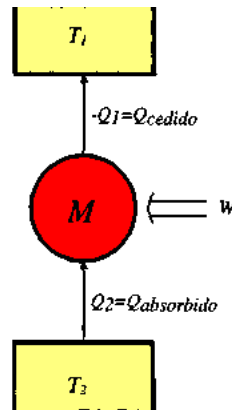


El balance exergético permite una nueva definición de rendimiento llamado *rendimiento termodinámico* o *rendimiento exergético*.

$$\xi = \frac{\sum Ex_{salientes}}{\sum Ex_{entrantes}}$$

Al contrario que el rendimiento térmico, el rendimiento exergético tiene en cuenta el segundo principio. De hecho, el rendimiento exergético para una máquina térmica nos indica lo eficiente que es la máquina con respecto a la máquina de máximo rendimiento, es decir la de Carnot. Por ello, el rendimiento puede llegar a ser uno en el caso de la máquina de Carnot. Como ejemplo comprobaremos que el rendimiento exergético de la máquina de Carnot es igual a uno.

Para el cálculo consideraremos que el estado muerto coincide con el del foco frío. Por trabajar de manera cíclica y ser la exergía una función de estado, la variación de exergía en el ciclo es cero.



Para el cálculo consideraremos que el estado muerto coincide con el del foco frío. Por trabajar de manera cíclica y ser la exergía una función de estado, la variación de exergía en el ciclo es cero.

Por tratarse de un proceso reversible, la exergía pérdida es nula. El balance exergético de la máquina de Carnot queda de la siguiente manera:

$$\Delta Ex = 0 = Ex_{transferida} - Ex_{destruida} = (Ex_Q - Ex_W) - Ex_L = Ex_Q - Ex_W$$

$$Ex_Q = \sum_{i=1}^4 \left(1 - \frac{T_C}{T_i} \right) Q_i$$

$$Ex_Q = \left(1 - \frac{T_C}{T_A} \right) Q_A - \left(1 - \frac{T_C}{T_C} \right) Q_C = \left(1 - \frac{T_C}{T_A} \right) Q_A \qquad Ex_W = \sum_{i=1}^4 W_i = W$$

$$\xi = \frac{\sum Ex_{salientes}}{\sum Ex_{entrantes}} = \frac{W}{\left(1 - \frac{T_C}{T_A} \right) Q_A} = \frac{\eta_{termico}}{\eta_{Carnot}} = 1$$

BIBLIOGRAFIA:

- WARK, K; RICHARDS, D. TERMODINAMICA – MCGRAW HILL 6ª EDICIÓN. ESPAÑA
- TORREGROSA H. ANTONIO; GALINDO L., JOSÉ; CLIMENT P, HECTOR. INGENIERÍA TÉRMICA. ALFA OMEGA. UPV. ESPAÑA.