SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Termodinámica técnica y fundamentos de transmisión de calor

Adrián Navas Montilla (anavas@unizar.es)

CONTENIDOS

PARTE I

- Máquinas térmicas
- Segundo principio de la Termodinámica
- El ciclo de Carnot
- Entropía

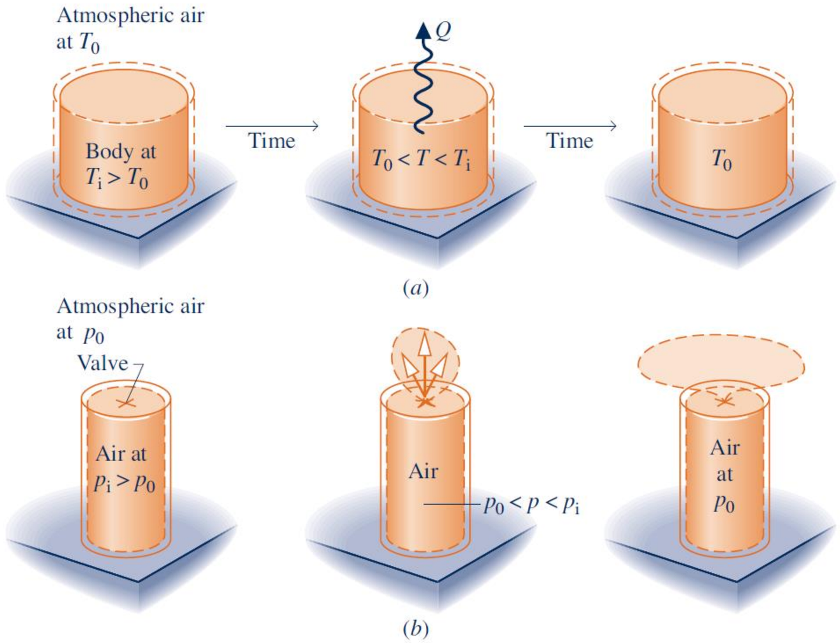
PARTE II

- Ciclo de potencia de Rankine
- Ciclo de potencia de Brayton
- Ciclo de motor a reacción de Brayton

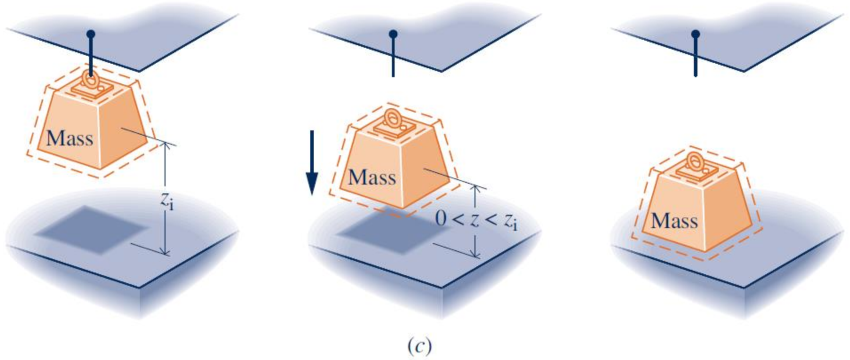
Introducción al Segundo Principio de la Termodinámica

En el tema 4 hemos visto cómo analizar sistemas aplicando **balances de masa y de energía** (**Primer Principio de la Termodinámica**), sin embargo, esto no es suficiente… ¿por qué?

- El Primer Principio de la Termodinámica no nos da información de la **dirección en la que ocurren los procesos**, ni nos dice si éstos son posibles (son espontáneos)



El cuerpo a mayor temperatura que el entorno cede calor al mismo y se enfría. El proceso inverso es imposible, no podría absorber calor del entorno de manera espontánea si está a mayor temperatura que éste.



El cuerpo con cierta masa colgado en el techo cae al soltarlo. El proceso inverso (ascenso de manera espontánea) es imposible.

Introducción al Segundo Principio de la Termodinámica

El Segundo Principio de la Termodinámica es útil porque nos proporciona medios para:

- Predecir la dirección de los procesos
- Establecer las condiciones de equilibrio
- Determinar las mejores prestaciones teóricas de ciclos, motores y otros equipos
- Evaluar cuantitativamente los factores que impiden alcanzar en la práctica dicho nivel ideal de prestaciones.

Y nos indicará que (esto es un anticipo de lo que se concluirá en este tema):

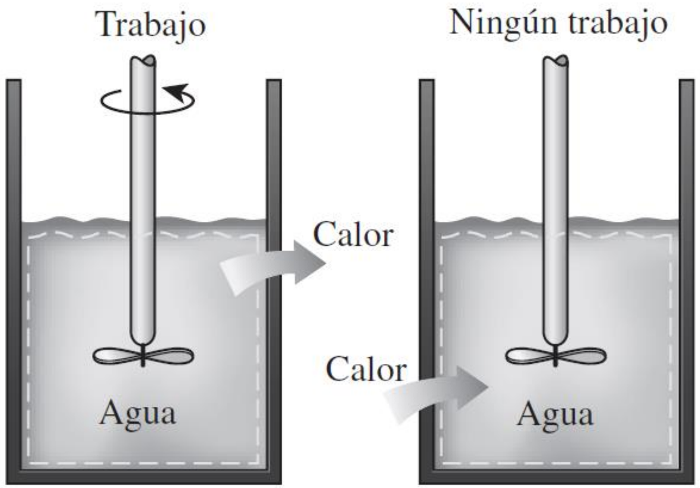
- **Todo el calor no se puede transformar íntegramente en trabajo**.
- Solo ciertos procesos son posibles: **no todos los procesos que cumplan el primer principio serán posibles en la práctica**
- En los procesos reales, **la energía** se conserva pero **se degrada**
- La **degradación o pérdida de calidad de la energía** se mide mediante una variable llamada **entropía**

Máquinas térmicas

Motivación:

- Convertir el trabajo en calor siempre es posible, pero convertir el calor en trabajo no es tan sencillo. Para ello, es necesario el uso de una **máquina térmica**.

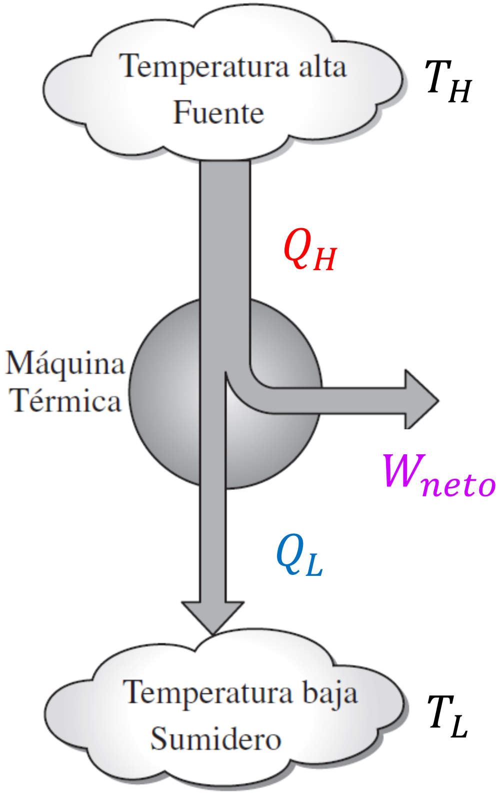
Situación 1: Al mover el agitador, se realiza un trabajo sobre el agua, aumentando su energía interna y por tanto su temperatura. Esta diferencia de temperaturas hará que el agua ceda calor al entorno



Situación 2: Al aportar calor al agua, aumenta su energía interna y su temperatura, pero esto no hará que se mueva el agitador. No se produce trabajo.

Máquinas térmicas

Máquina térmica: Es un dispositivo mecánico que recorre un ciclo termodinámico cuyo objetivo es transformar calor en trabajo $Q \rightarrow W$



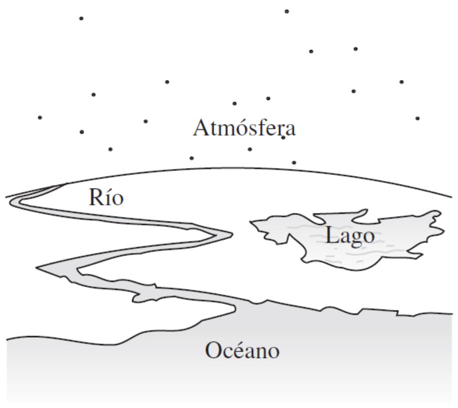
**Notación: "H" es de high y "L" es de low.*

Características:

1. Reciben calor de una **fuente** (foco) de alta temperatura (T_H): Q_H
2. Convierten parte de ese calor en trabajo: W_{neto}
3. Ceden calor a un **sumidero** de baja temperatura (T_L): Q_L

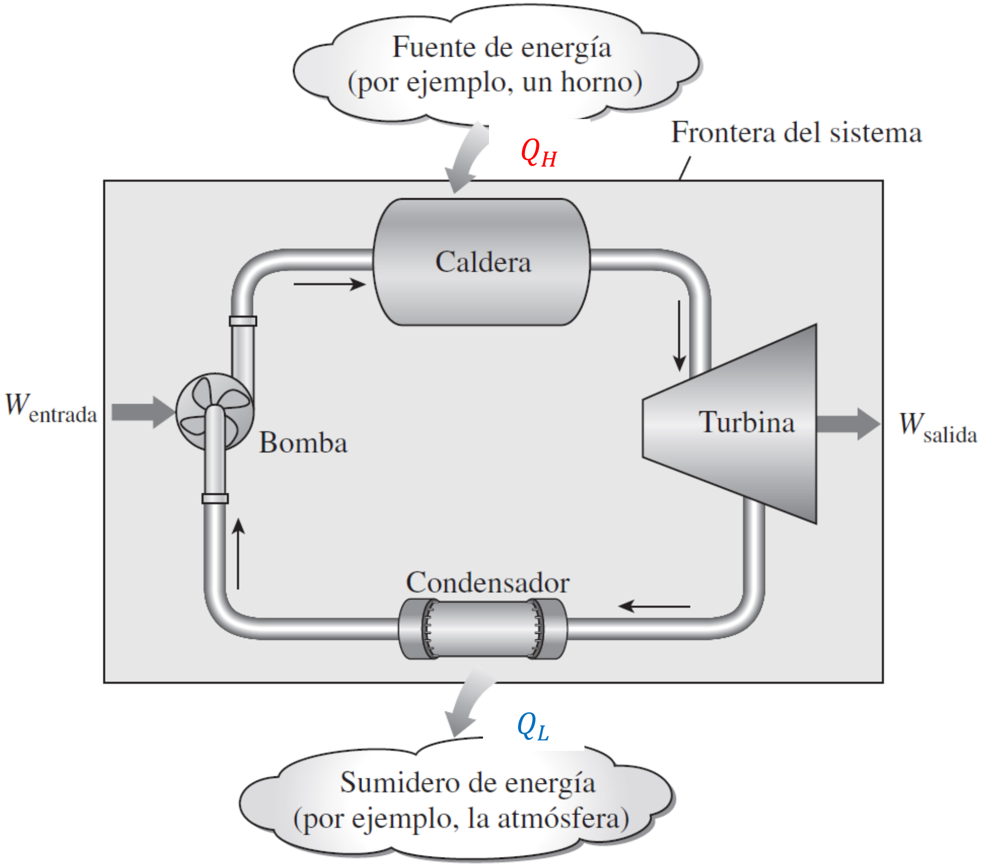
$$\boxed{W_{neto} = Q_H - Q_L}$$

La fuente y el sumidero son depósitos de energía, que permiten suministrar/absorber una cantidad infinita de calor sin experimentar cambios en su temperatura. Ejemplo: rio, lago, océano →



Máquinas térmicas. Ejemplo

El mejor ejemplo de máquina térmica es una central eléctrica de vapor: ciclo de potencia de vapor



Características:

1. Se calienta y se evapora el agua en una caldera que absorbe calor de una **fuente**: Q_H
2. Se hace pasar el vapor de agua por una turbina para producir trabajo: W_{salida}
3. Se condensa el vapor en un condensador, cediendo calor a un **sumidero**: Q_L
4. Se impulsa y aumenta la presión del agua con una bomba, que requiere un trabajo: $W_{entrada}$

Si aplicamos el 1º principio (s. cerrado) al sist. en 1 ciclo:

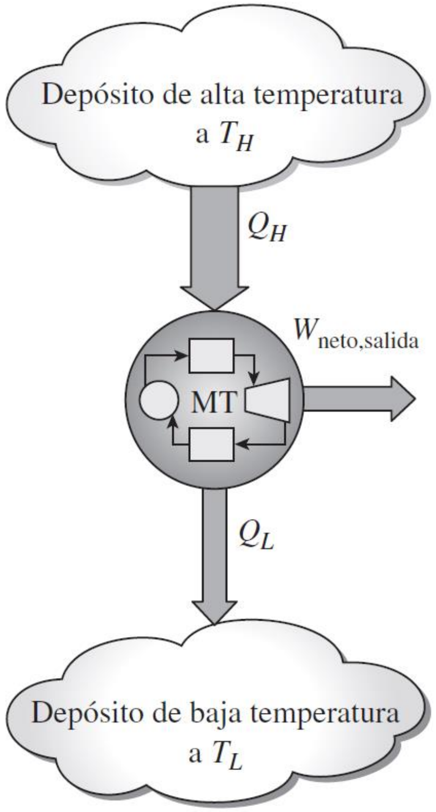
$$\cancel{\Delta U}^{\,0} = Q - W$$

$$\underbrace{W_{salida} - W_{entrada}}_{W_{neto,salida}} = Q_H - Q_L$$

Máquinas térmicas. Eficiencia térmica

<u>Eficiencia térmica</u>: Es la fracción del calor entrante que se convierte en trabajo

$$\eta_{ter} = \frac{\text{Salida de trabajo neto}}{\text{Entrada de calor total}}$$



La eficiencia térmica se calcula como:

$$\eta_{ter} = \frac{W_{neto,salida}}{Q_H}$$

y usando la relación $W_{neto,salida} = Q_H - Q_L$, podemos escribir:

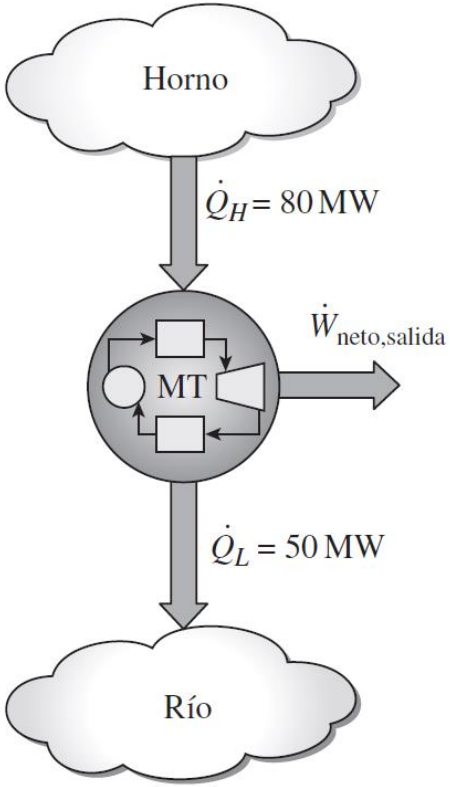
$$\eta_{ter} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

Como $Q_H > Q_L$ entonces $0 < \eta_{ter} < 1$

<u>Importante</u>: ¿Podemos evitar ceder Q_L para así obtener $\eta_{ter} = 1$?
No, ya que el ciclo estaría incompleto (p. ej. no podemos quitar el condensador de un ciclo de vapor).

Máquinas térmicas. Eficiencia térmica: un ejemplo

Ejemplo: Se transfiere calor a una máquina térmica desde un horno a una tasa de 80 MW. Si la tasa de rechazo de calor hacia un río cercano es 50 MW, determine la salida de potencia neta y la eficiencia térmica para esta máquina térmica.



El horno sirve como un depósito de alta temperatura para la máquina y el río como un depósito de temperatura baja. Las cantidades dadas se pueden expresar como

$$\dot{Q}_H = 80 \text{ MW} \quad \text{y} \quad \dot{Q}_L = 50 \text{ MW}$$

La salida de potencia neta para esta máquina térmica es

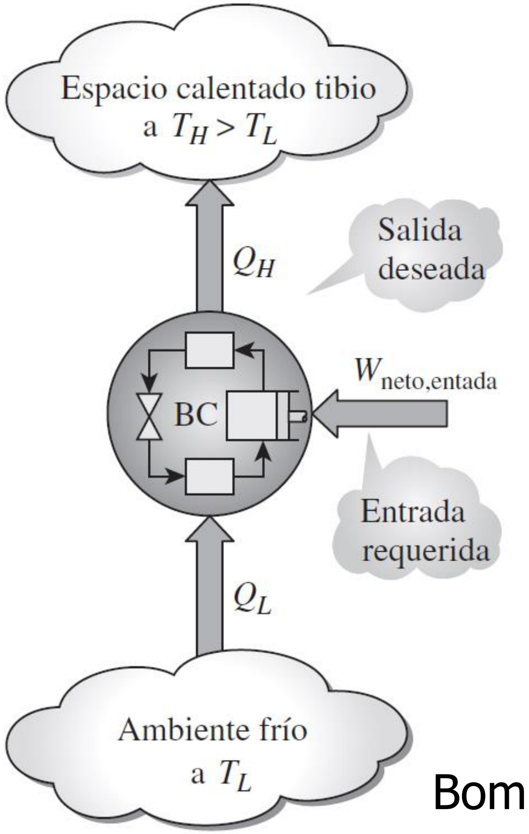
$$\dot{W}_{\text{neto,salida}} = \dot{Q}_H - \dot{Q}_L = (80 - 50) \text{ MW} = \mathbf{30 \text{ MW}}$$

La eficiencia térmica se determina sin dificultad como

$$\eta_{\text{ter}} = \frac{\dot{W}_{\text{neto,salida}}}{\dot{Q}_H} = \frac{30 \text{ MW}}{80 \text{ MW}} = \mathbf{0.375} \text{ (o bien, 37.5 por ciento)}$$

Bomba de calor y refrigerador

Bomba de calor / refrigerador: Es un dispositivo mecánico que recorre un ciclo termodinámico cuyo objetivo es utilizar trabajo para transferir calor de un medio a baja temperatura a un medio a alta temperatura $W \rightarrow Q$



Bomba de calor

Características comunes:

1. Absorben calor de una fuente de baja temp (T_L): Q_L
2. Utiliza trabajo: $W_{neto,entrada}$
3. Ceden calor a un sumidero de alta temp (T_H): Q_H

La eficiencia se denomina Coeficiente de Desempeño:

$$COP_{BC} = \frac{\text{Salida deseada}}{\text{Entrada requerida}}$$

$$COP_{BC} = \frac{Q_H}{W_{neto,entrada}}$$

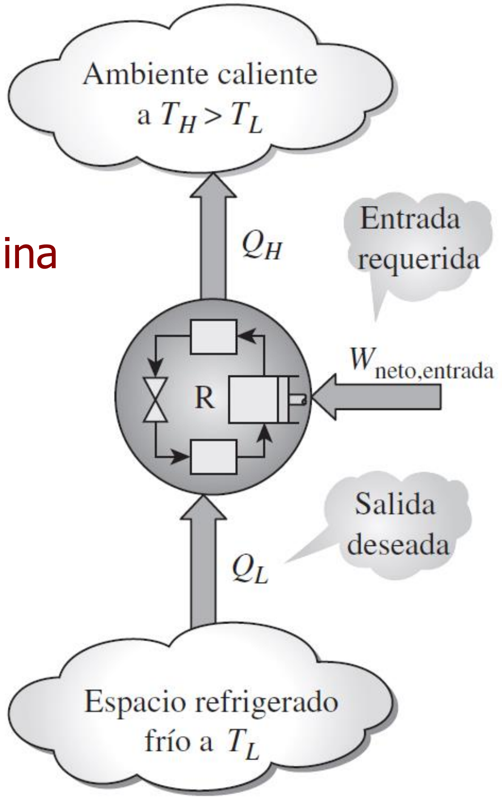
$$COP_{BC} = \frac{1}{1 - Q_L/Q_H}$$

La eficiencia se denomina Coeficiente de Desempeño:

$$COP_R = \frac{\text{Salida deseada}}{\text{Entrada requerida}}$$

$$COP_R = \frac{Q_L}{W_{neto,entrada}}$$

$$COP_R = \frac{1}{Q_H/Q_L - 1}$$

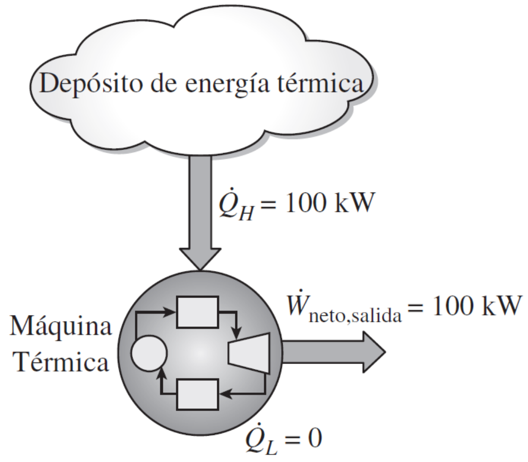


Refrigerador

Enunciados del Segundo Principio

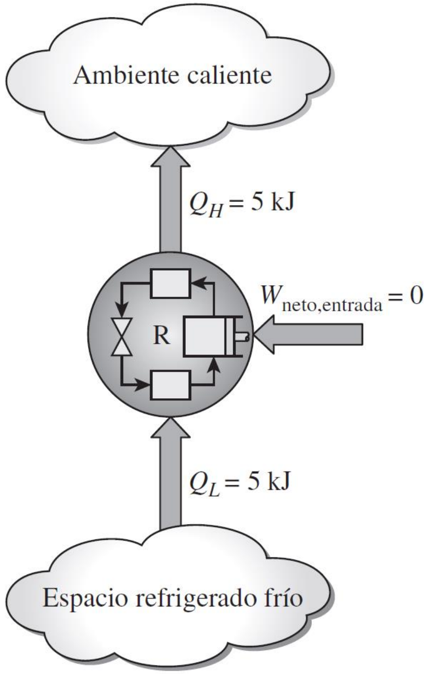
Existen 2 formulaciones del segundo principio de la termodinámica:

Eunciado de Kelvin-Plank: Es imposible que un dispositivo que opera en un ciclo reciba calor de un solo depósito y produzca una cantidad neta de trabajo.



El calor recibido no puede convertirse íntegramente en trabajo (η_{ter}=1)

Eunciado de Clausius: Es imposible construir un dispositivo que opere en un ciclo sin que produzca ningún otro efecto que la transferencia de calor de un cuerpo de menor temperatura a otro de mayor temperatura.

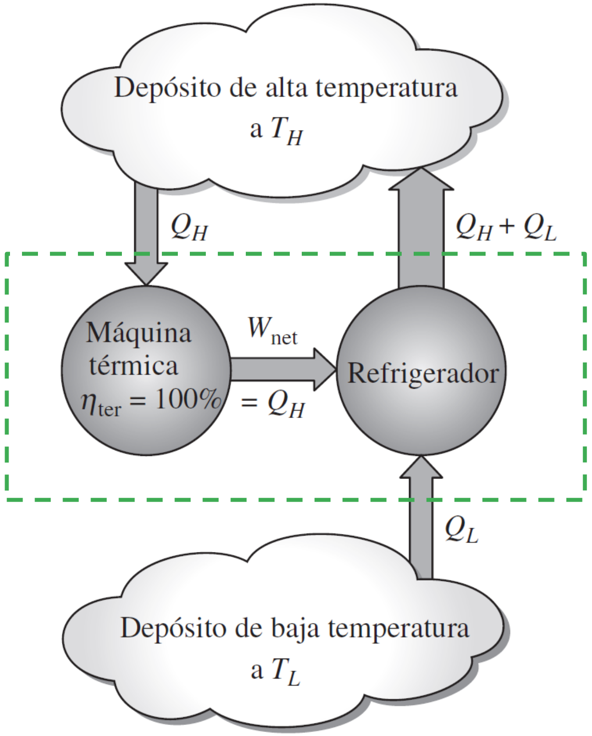


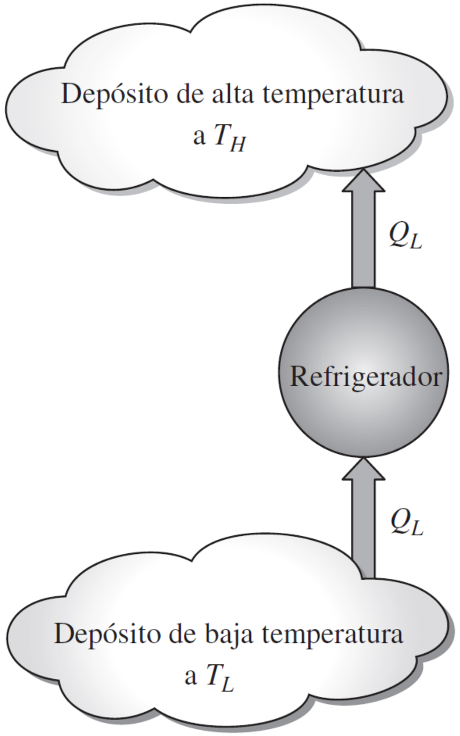
El calor no se transmite de manera espontánea de los cuerpos fríos a los calientes, para ello debemos realizar trabajo (ciclo refrigeración por ejemplo).

Equivalencia de los dos enunciados

Si construimos un refrigerador con una máquina térmica que viola el enunciado de Kelvin-Plank (no cede calor a baja temp.), entonces el refrigerador equivalente (máquina térmica + refrigerador) también violará el enunciado de Clausius.

Refrigerador equivalente



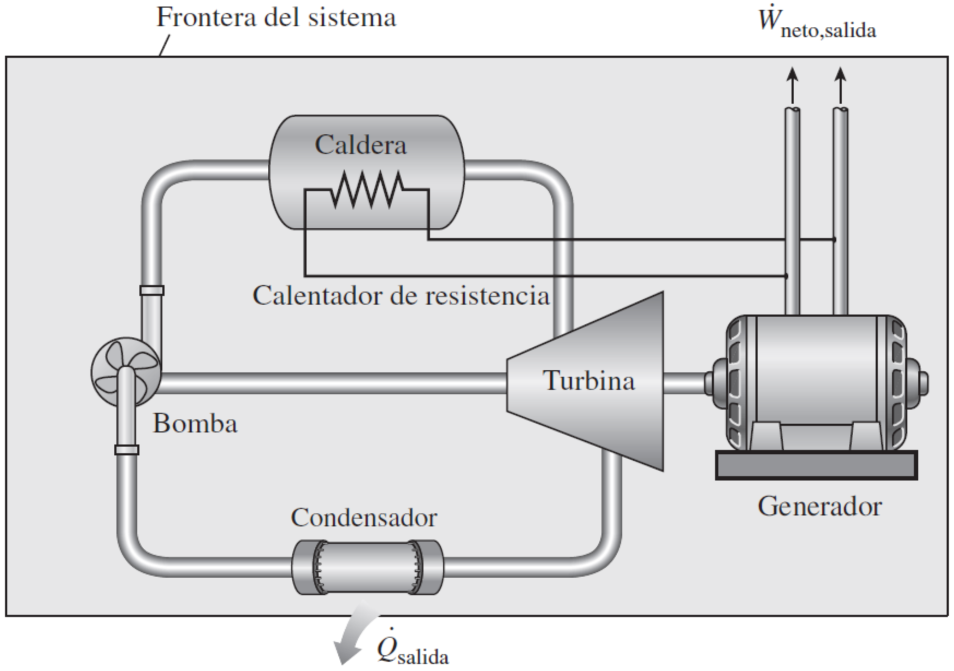


Refrigerador equivalente

Máquinas de movimiento perpetuo

Máquina de movimiento perpetuo: Es un dispositivo que viola cualquiera de las 2 leyes de la termodinámica (primer principio y/o segundo principio).

- Máquina de movimiento perpetuo de tipo 1: Viola el primer principio de la termodinámica, p. ej. Central de producción de energía que produce calor y trabajo, pero no absorbe calor ni trabajo. Imposible!

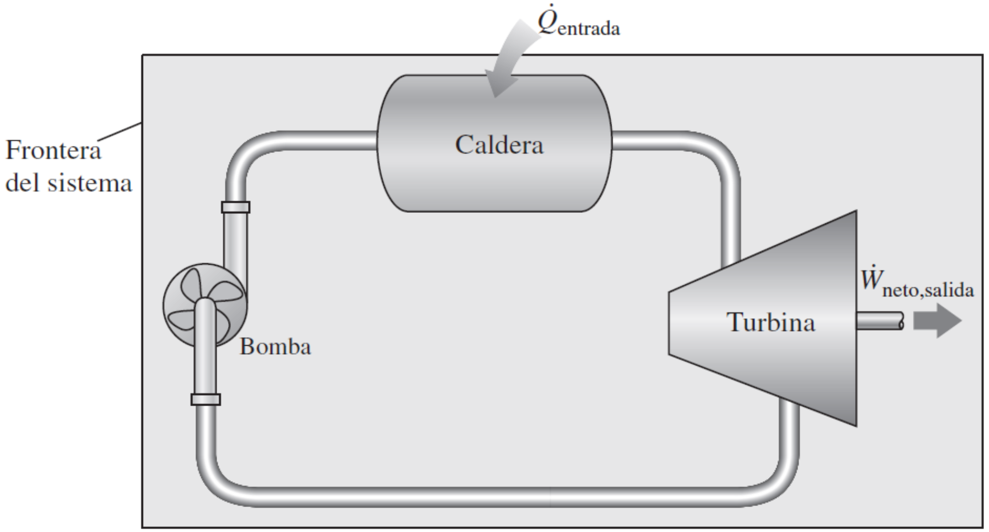


$$W_{neto,salida} + Q_{salida} \neq 0$$

Máquinas de movimiento perpetuo

Máquina de movimiento perpetuo: Es un dispositivo que viola cualquiera de las 2 leyes de la termodinámica (primer principio y/o segundo principio).

- Máquina de movimiento perpetuo de tipo 2: Viola el segundo principio de la termodinámica, p. ej. Un ciclo de vapor en el que no hay condensador y no se cede calor al foco frio. Se aprovecha todo el calor de entrada en forma de trabajo. Imposible!



$$W_{neto,salida} = Q_{entrada}$$

$$\eta_{ter} = \frac{W_{neto,salida}}{Q_{entrada}} = 1$$

Procesos reversibles e irreversibles

Además de las limitaciones enunciadas en el segundo principio, en los sistemas reales existen **pérdidas de energía** que implica que los procesos sean irreversibles.

- Proceso reversible: proceso que se puede invertir, devolviendo las mismas interacciones al entorno (calor y trabajo intercambiados). Es una situación ideal, no ocurre en la realidad.
- Proceso irreversible: todos los procesos reales en los que hay pérdidas de energía.

Diferenciamos dos formas principales de perder energía (irreversibilidades):

- Irreversibilidad mecánica: Debida a rozamientos. Nos interesan los que se producen internamente al sistema o en la frontera del sistema (irreversibilidad interna)
- Irreversibilidad térmica: Se produce cuando hay un flujo de calor entre dos cuerpos a distinta temperatura (irreversibilidad externa).

- Proceso internamente reversible: cuando los procesos que ocurren dentro del sistema (en el VC) son reversibles, aunque en el exterior (entorno) pueda haber irreversibilidades.

El ciclo de Carnot

Hemos visto que no podemos transformar todo el calor en trabajo (2º principio), entonces…

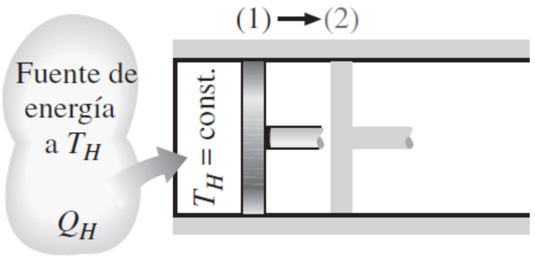
¿cuál es la cantidad máxima de calor que podemos transformar en trabajo?

Para ello vamos a plantear un ciclo termodinámico reversible (máxima eficiencia), denominado ciclo de Carnot.

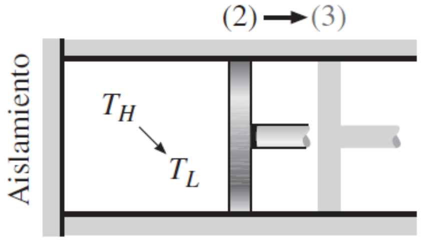
Nicolas Léonard Sadi Carnot, fue un físico e ingeniero francés pionero en el estudio de la termodinámica. Se le reconoce hoy como el fundador o padre de la termodinámica.

El ciclo de Carnot

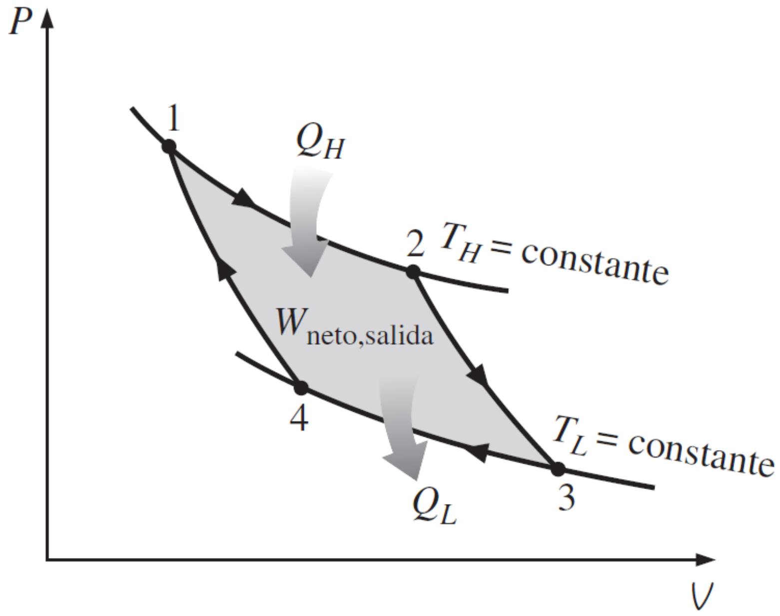
El ciclo de Carnot se compone de 4 procesos:

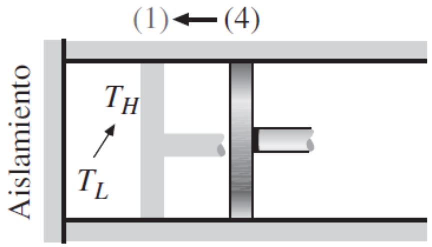


Expansión isotérmica rev.: Absorbe Q_H

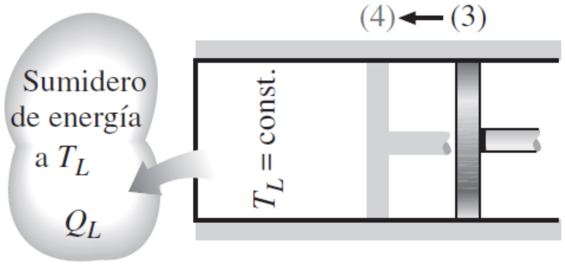


Expansión adiabática reversible





Compresión adiabática reversible



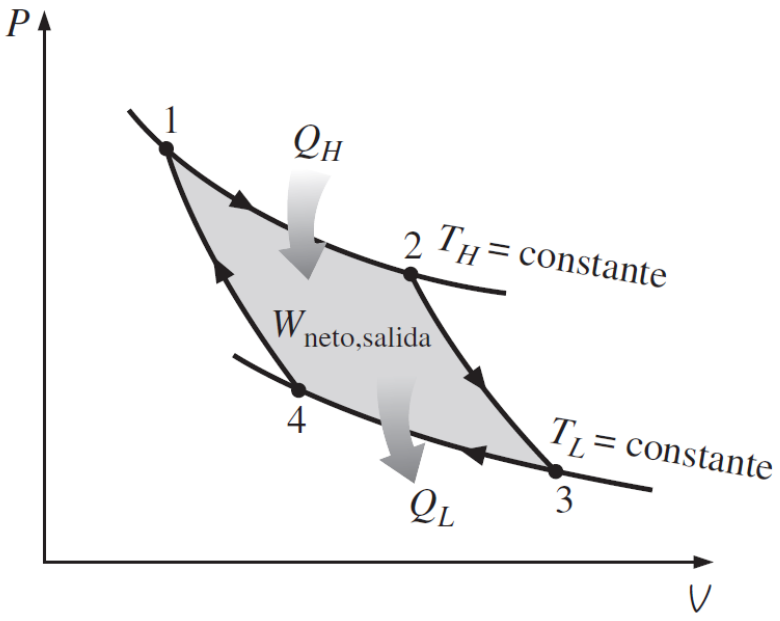
Compresión isotérmica rev.: Cede Q_L

Primer principio:

$$W_{neto,salida} = Q_H - Q_L$$

El ciclo de Carnot

Análisis del ciclo de Carnot considerando GAS IDEAL (GI):



$$W_{neto,salida} = Q_H - Q_L$$

- <u>Expansión isotérmica reversible</u>: absorbiendo Q_H y cumpliendo $Pv = RT$

Recordamos del Tema 3 que en un GI tenemos $U = U(T)$, por lo que si $T_H = \text{cte} \rightarrow \Delta U_{12} = 0$. Aplicamos 1º principio:

$$\Delta U_{12} = Q_H - W_{12} \quad \rightarrow \quad Q_H = W_{12} = RT_H \ln \frac{v_2}{v_1}$$

- <u>Expansión adiabática reversible:</u> Cumpliendo $Pv^\gamma = \text{cte}$, por lo que

$$\frac{T_H}{T_L} = \left(\frac{v_3}{v_2}\right)^{\gamma - 1}$$

- <u>Compresión isotérmica reversible</u>: cediendo Q_L y cumpliendo $Pv = RT$

Como antes, si $T_L = \text{cte} \rightarrow \Delta U_{34} = 0$. Aplicamos 1º principio:

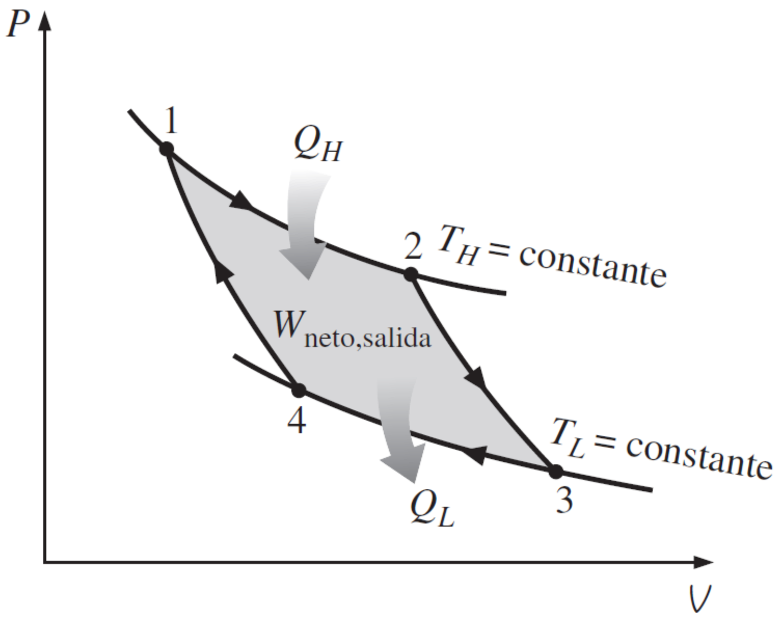
$$\Delta U_{34} = Q_H - W_{34} \quad \rightarrow \quad Q_L = W_{34} = RT_L \ln \frac{v_3}{v_4}$$

- <u>Expansión adiabática reversible:</u> Cumpliendo $Pv^\gamma = \text{cte}$, por lo que

$$\frac{T_H}{T_L} = \left(\frac{v_4}{v_1}\right)^{\gamma - 1}$$

El ciclo de Carnot

Análisis del proceso considerando GAS IDEAL (GI):



$$W_{neto,salida} = Q_H - Q_L$$

- De las ecuaciones anteriores obtenemos una relación muy importante:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{v_4}{v_3}$$

$$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{RT_H \ln \frac{v_2}{v_1}}{RT_L \ln \frac{v_3}{v_4}} \rightarrow \boxed{\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L}}$$

En Kelvin!!!

pudiendo escribir la eficiencia térmica del ciclo de Carnot:

$$\eta_{ter} = \frac{W_{neto,salida}}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

en función de las temperaturas de los depósitos:

$$\boxed{\eta_{ter} = 1 - \frac{T_L}{T_H}}$$

La eficiencia solo depende de las temperaturas de los depósitos.

El ciclo de Carnot

Podemos definir eficiencias para máquina de Carnot y para refrigerador/bomba de calor de Carnot (proceso inverso):

- Eficiencia térmica de una máquina de Carnot

$$\eta_{ter} = \frac{W_{neto,salida}}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

- Coeficiente de desempeño de una bomba de calor de Carnot

$$COP_{BC} = \frac{Q_H}{W_{neto,entrada}} = \frac{1}{1 - T_L/T_H}$$

- Coeficiente de desempeño de un refrigerador de calor de Carnot

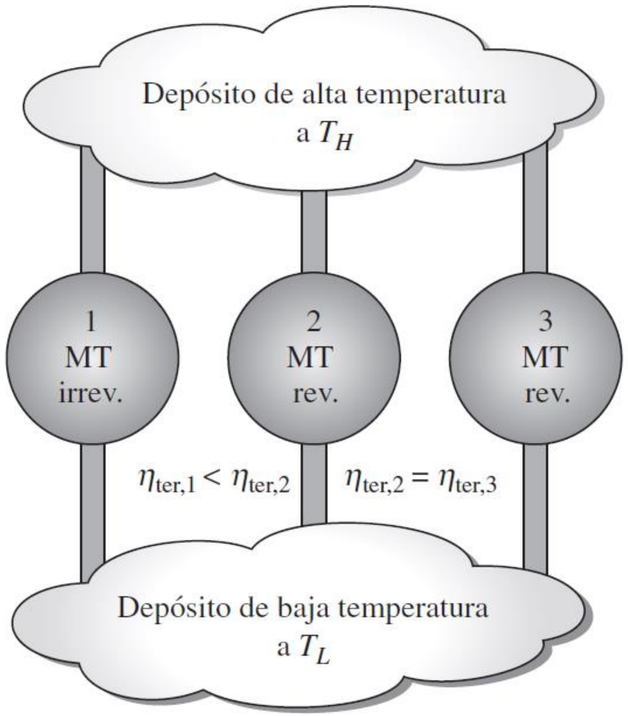
$$COP_R = \frac{Q_L}{W_{neto,entrada}} = \frac{1}{T_H/T_L - 1}$$

El ciclo de Carnot

Conclusiones del ciclo de Carnot:

Teorema de Carnot: La eficiencia de una máquina térmica irreversible (real) es siempre menor que la eficiencia de una máquina reversible (de Carnot) que opera entre los mismos dos depósitos.

$$\eta_{ter}\begin{cases} < \eta_{ter,rev} & \text{máquina térmica irreversible} \\ = \eta_{ter,rev} & \text{máquina térmica reversible} \\ > \eta_{ter,rev} & \text{máquina térmica imposible} \end{cases} \qquad COP_R\begin{cases} < COP_{R,rev} & \text{refrigerador irreversible} \\ = COP_{R,rev} & \text{refrigerador reversible} \\ > COP_{R,rev} & \text{refrigerador imposible} \end{cases}$$



Corolario de Carnot: Las eficiencias de las máquinas térmicas reversibles que operan entre los mismos dos depósitos son las mismas. La eficiencia solo depende de las temperaturas de los depósitos.

Calidad vs. cantidad de energía

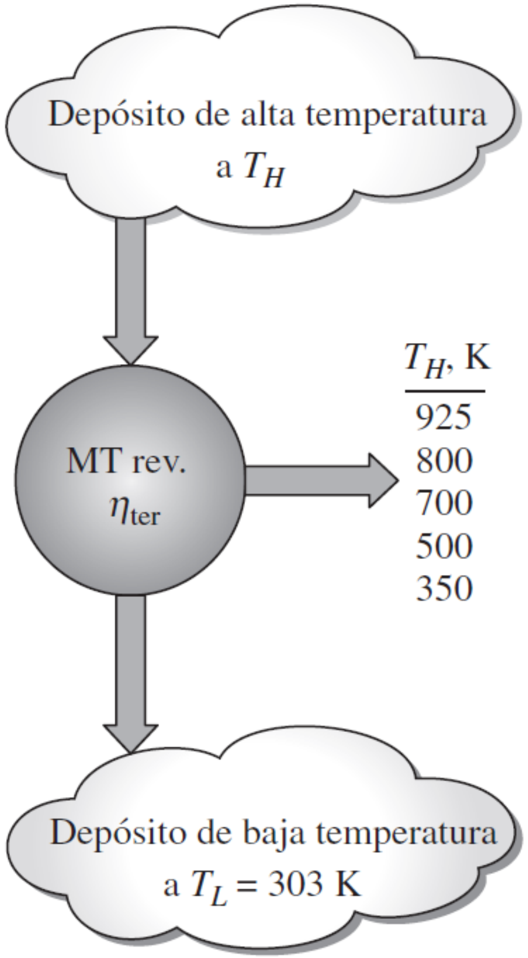
El rendimiento de Carnot es:

$$\eta_{ter} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

por lo que si aumentamos T_H aumentaremos η_{ter}.

Podemos decir que a mayor temperatura, tenemos una mayor calidad de la energía, ya que es más aprovechable para generar trabajo.

Es más importante la calidad de la energía (su potencial para producir trabajo) que su cantidad.



T_H, K	η_{ter}, %
925	67.2
800	62.1
700	56.7
500	39.4
350	13.4

Entropía

<u>Desigualdad de Clausius:</u> La integral de $\delta Q/T$ en un ciclo termodinámico es menor o igual a cero:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Si el ciclo es reversible (ciclo de Carnot) o internamente reversible:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Si el ciclo es irreversible (ciclo real):

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

A la integral de la cantidad $\delta Q/T$ se le denomina entropía, que se define como:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad \rightarrow \quad \Delta S = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{int.rev.}$$

Entropía

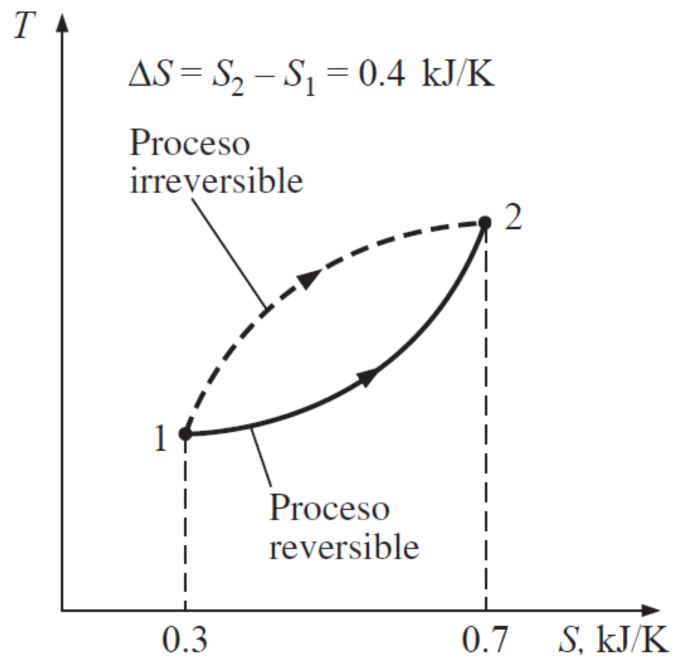
Aspectos muy importantes:

- La entropía es una <u>función de estado</u>: la diferencia de entropía entre dos estados (1 y 2) es independiente del proceso realizado para llegar de 1 a 2. Es independiente de si el proceso es reversible o irreversible.

- La diferencia de entropía entre 1 y 2, ΔS, solo se obtiene de la integral de $\delta Q/T$ a lo largo de la trayectoria de un proceso internamente reversible:

$$\Delta S = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{int.rev.}$$

Si integramos $\delta Q/T$ a lo largo de la trayectoria de cualquier otro proceso (irreversible), obtendremos otro valor.

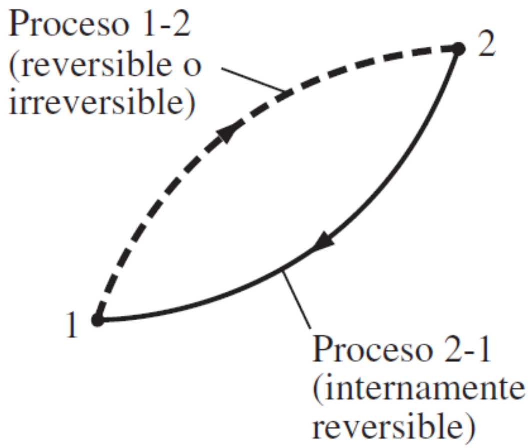


Principio del incremento de la entropía

<u>Principio de incremento de la entropía:</u> la entropía de un sistema aislado durante un proceso siempre se incrementa o, en el caso límite de un proceso reversible, permanece constante.

Consideremos un ciclo formado por:

- Proceso 1-2: puede ser reversible o irreversible
- Proceso 2-1: Internamente reversible



De la desigualdad de Clausius, la variación de entropía en el ciclo es:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \rightarrow \quad \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int_2^1 \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{int.rev.} \leq 0$$

obteniendo

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1 - S_2 \leq 0 \quad \rightarrow \quad S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

- Si 1-2 proc. reversible: $S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$
- Si 1-2 proc. irreversible: $S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad \rightarrow \quad S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_{gen}$

Si sistema aislado (Q=0)

$$\boxed{S_2 - S_1 \geq 0}$$

Entropia generada, no propiedad, siempre positiva

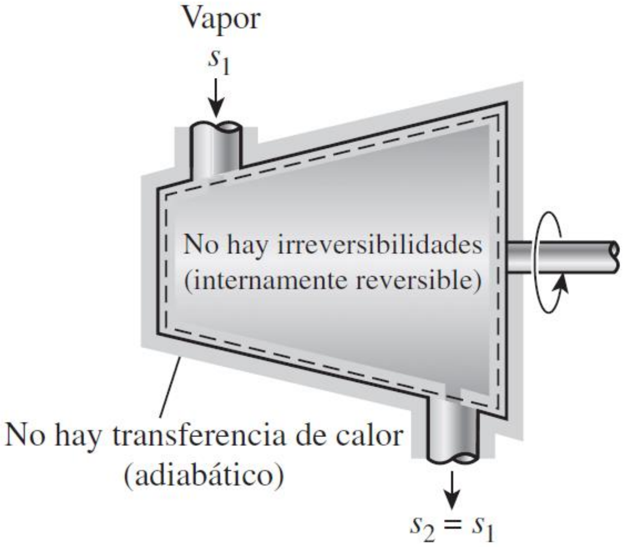
Procesos isentrópicos

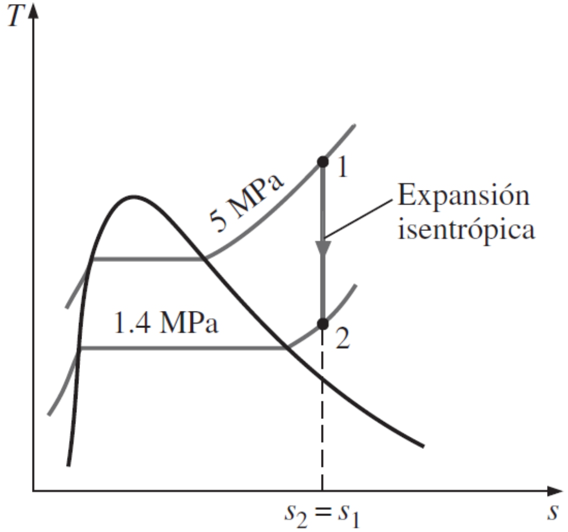
<u>Proceso isentrópico:</u> aquel proceso en el que la entropía permanece constante.

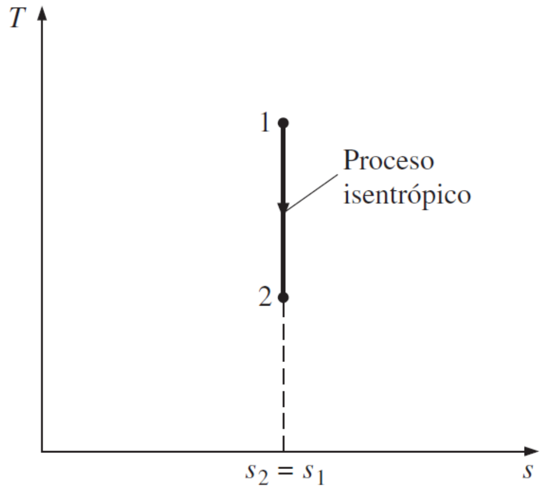
$$\Delta S = 0$$

Un proceso **adiabático reversible** será un proceso **isentrópico**.

- Habitualmente, al modelar turbinas y compresores asumimos que éstos son adiabáticos, por lo que consideraremos procesos isentrópicos.







$$\delta q_{\text{int rev}} = T\, ds \qquad (\text{kJ/kg})$$

$$q_{\text{int rev}} = \int_1^2 T\, ds \qquad (\text{kJ/kg})$$