



CLASE I

SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA Y REVERSIBILIDAD

Alejandro Medina

Septiembre 2024

<https://diarium.usal.es/termodinamica/>



ESQUEMA

- 1 INTRODUCCIÓN
- 2 FORMULACIONES DEL SEGUNDO PRINCIPIO
- 3 REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD
- 4 CONSECUENCIAS DEL 2º PRINCIPIO PARA CICLOS DE POTENCIA
- 5 DESIGUALDAD DE CLAUDIUS: ENTROPÍA
- 6 TRABAJO MÁXIMO UTILIZABLE Y EXERGÍA



ESQUEMA

1 INTRODUCCIÓN

- Sentido de los procesos en la Naturaleza
- Producción de trabajo
- Máquinas térmicas
- Utilidades y consecuencias del Segundo Principio

2 FORMULACIONES DEL SEGUNDO PRINCIPIO

3 REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD

4 CONSECUENCIAS DEL 2º PRINCIPIO PARA CICLOS DE POTENCIA

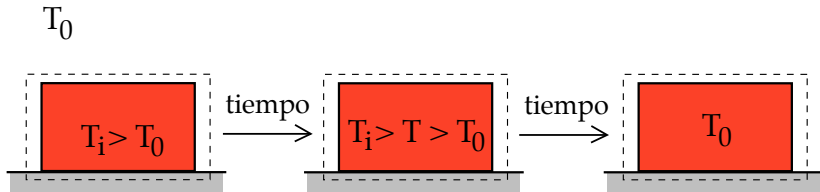
5 DESIGUALDAD DE CLAUSIUS: ENTROPÍA

6 TRABAJO MÁXIMO UTILIZABLE Y EXERGÍA



SENTIDO DE LOS PROCESOS EN LA NATURALEZA

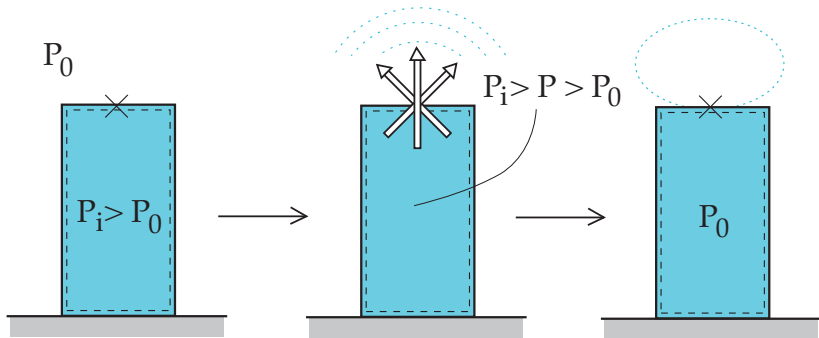
Un cuerpo inicialmente *caliente* (T_i) se deja *enfriar* a una temperatura ambiente menor (T_0).





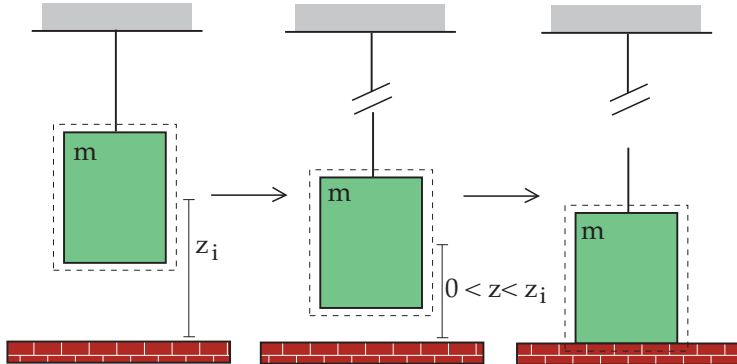
SENTIDO DE LOS PROCESOS EN LA NATURALEZA

Disminución de presión hasta la presión atmosférica (P_0) de una cámara inicialmente a *alta presión* (P_i).



SENTIDO DE LOS PROCESOS EN LA NATURALEZA

Caída libre de una masa inicialmente suspendida a una altura z_i .





SENTIDO DE LOS PROCESOS EN LA NATURALEZA

- 1 En todos estos procesos se verifica el Principio de Conservación de la Energía (Primer Principio de la Termodinámica).
- 2 Son procesos espontáneos. Todos ellos se pueden invertir, pero con ayuda de un sistema auxiliar que necesita una energía para funcionar (combustible, energía eléctrica ...).
- 3 En todos ellos se puede obtener un trabajo.
- 4 Tenemos una idea intuitiva de cuál es en cada caso el estado final de equilibrio. Pero... ¿qué principio o ley física lo predice?

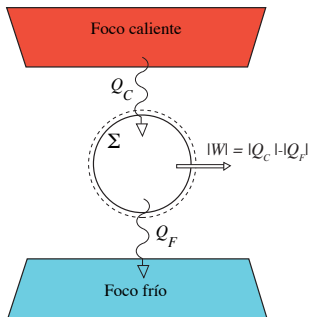


PRODUCCIÓN DE TRABAJO

En los ejemplos anteriores es posible obtener un trabajo mientras el sistema se relaja espontáneamente, pero:

- 1 ¿Cuál es la máxima cantidad de trabajo que puede extraerse en cada caso?
- 2 ¿Qué factores impiden obtener ese trabajo máximo?

MÁQUINAS TÉRMICAS: CICLO DE POTENCIA

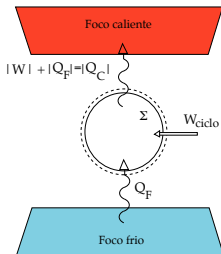


Rendimiento:

$$\Delta U = 0 = W + (Q_C + Q_F) \rightarrow 0 = -|W| + |Q_C| - |Q_F| \quad (\text{criterio egoísta de signos})$$

$$\eta \equiv \frac{|W|}{|Q_C|} = \frac{|Q_C| - |Q_F|}{|Q_C|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|} \geq 0 \rightarrow 0 \leq \eta \leq 1$$

FRIGORÍFICOS Y BOMBAS DE CALOR



Bomba de calor:

$$\nu \equiv \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{|Q_C|}{|Q_C| - |Q_F|} \geq 0 \quad \rightarrow 0 \leq \nu \leq \infty$$

Frigorífico:

$$\epsilon \equiv \frac{|Q_F|}{|W|} = \frac{|Q_F|}{|Q_C| - |Q_F|} \geq 0 \quad \rightarrow 0 \leq \epsilon \leq \infty$$



UTILIDADES Y CONSECUENCIAS DEL 2º PRINCIPIO

- 1 Predecir el sentido de los procesos
- 2 Establecer las condiciones de equilibrio
- 3 Obtener límites para las máximas prestaciones posibles de las máquinas térmicas
- 4 Evaluar los factores que impiden obtener las máximas prestaciones
- 5 Permite definir una escala de temperaturas independiente de la sustancia termométrica

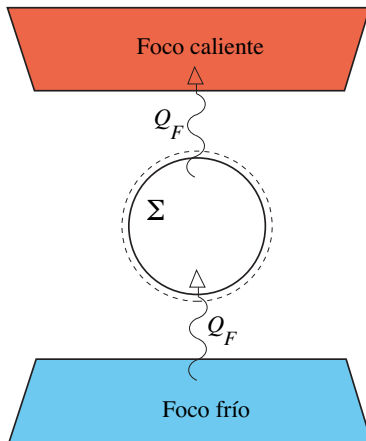


ESQUEMA

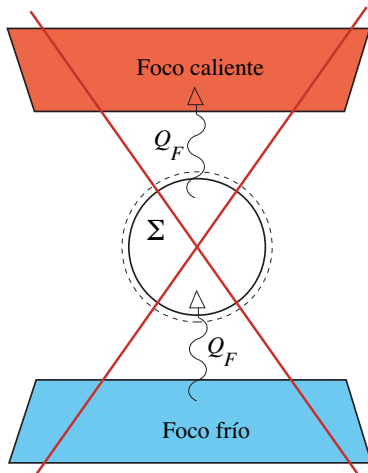
- 1 INTRODUCCIÓN
- 2 FORMULACIONES DEL SEGUNDO PRINCIPIO
 - Formulaciones de Clausius y Kelvin-Planck
- 3 REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD
- 4 CONSECUENCIAS DEL 2º PRINCIPIO PARA CICLOS DE POTENCIA
- 5 DESIGUALDAD DE CLAUSIUS: ENTROPÍA
- 6 TRABAJO MÁXIMO UTILIZABLE Y EXERGÍA



FORMULACIÓN DE CLAUSIUS

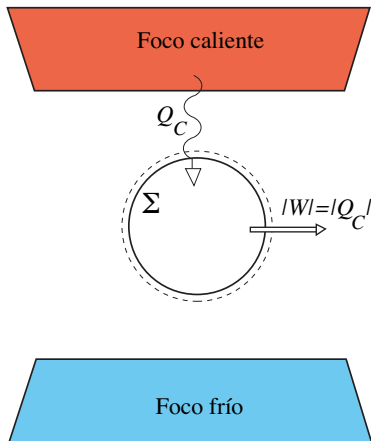


FORMULACIÓN DE CLAUSIUS

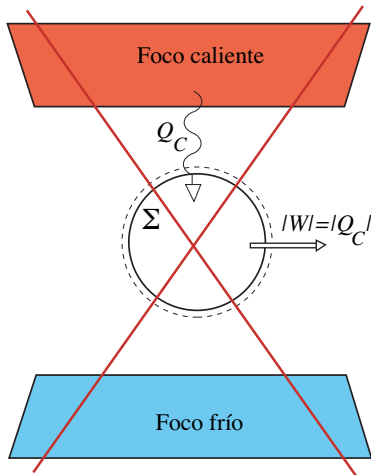




FORMULACIÓN DE KELVIN-PLANCK

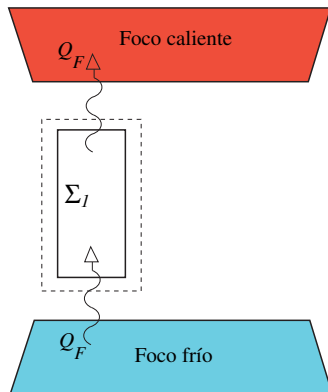


FORMULACIÓN DE KELVIN-PLANCK

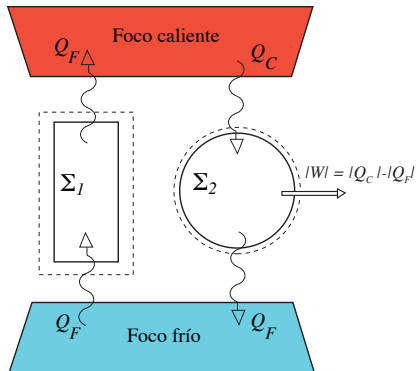




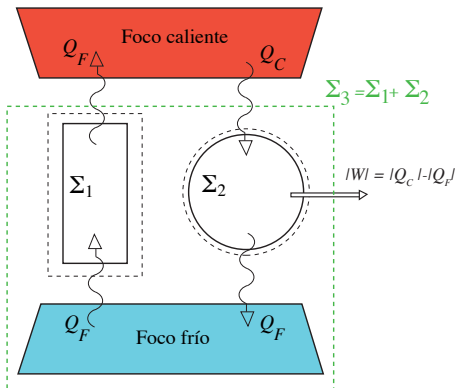
EQUIVALENCIA ENTRE FORMULACIONES



EQUIVALENCIA ENTRE FORMULACIONES



EQUIVALENCIA ENTRE FORMULACIONES





ESQUEMA

- 1 INTRODUCCIÓN
- 2 FORMULACIONES DEL SEGUNDO PRINCIPIO
- 3 REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD
 - Procesos irreversibles y reversibles
 - Expresión analítica de la formulación K-P
- 4 CONSECUENCIAS DEL 2º PRINCIPIO PARA CICLOS DE POTENCIA
- 5 DESIGUALDAD DE CLAUDIUS: ENTROPÍA
- 6 TRABAJO MÁXIMO UTILIZABLE Y EXERGÍA



PROCESOS IRREVERSIBLES Y REVERSIBLES

Un proceso es **irreversible** si una vez que ha tenido lugar es **imposible** devolver el **sistema y todo su entorno** a sus estados iniciales.

Si esto fuese **posible**, el sistema sería **reversible**.



PROCESOS IRREVERSIBLES

- Según el enunciado de Clausius, cualquier proceso que implique una transferencia espontánea de calor de un foco frío a otro caliente es irreversible
- Cualquier otro proceso espontáneo en la naturaleza es irreversible: reacción química, mezcla de sustancias. . .
- Otros ejemplos: rozamientos, flujo de corriente a través de una resistencia, magnetización o polarización con histéresis, deformaciones inelásticas, . . .
- Cualquier proceso real es irreversible, porque conlleva alguno de los anteriores



PROCESOS REVERSIBLES

- Los procesos reversibles son puramente hipotéticos, serían aquellos ejecutados perfectamente
- Aunque todos los procesos reales son irreversibles, es cierto que esas irreversibilidades pueden ser reducidas y algunos procesos reales pueden ser aproximadamente reversibles
- Aunque una transferencia de calor entre cuerpos entre los que hay una diferencia finita de temperaturas es irreversible, si esa diferencia disminuye, también lo hacen las irreversibilidades.

Para esto se necesita una cantidad infinita de tiempo o una superficie de transferencia de calor muy grande



PROCESOS INTERNAMENTE REVERSIBLES

- Un sistema experimenta un proceso *internamente reversible* cuando no ocurren procesos irreversibles dentro del sistema, aunque el acoplamiento del sistema con el exterior sea irreversible
- Eso quiere decir que las propiedades intensivas del sistema son iguales en todos sus puntos (si no fuera así, por ejemplo, si existiesen diferencias finitas de temperatura habría procesos irreversibles). Por tanto, los estados del sistema son de equilibrio
- Son idealizaciones similares a las que se hacen en Mecánica para obtener modelos matemáticos sencillos y analíticos (masa puntual, polea sin rozamiento, cuerpo rígido. . .)



EXPRESIÓN ANALÍTICA DE LA FORMULACIÓN K-P

Consideremos una máquina que intercambia calor con un sólo foco caliente.

Según el **Primer Principio**, en un proceso cíclico, $\Delta U = 0$, luego

$$W_{\text{ciclo}} = Q_{\text{ciclo}}$$

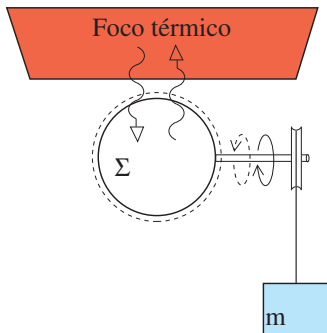
Según el enunciado de Kelvin-Planck del **Segundo Principio**, todo el calor absorbido de una fuente caliente no se puede transformar íntegramente en trabajo realizado sobre el entorno, luego

$$W_{\text{ciclo}} = Q_{\text{ciclo}} \geq 0$$

(Criterio de signos: trabajo producido por la máquina < 0 (*egoista*))
Veremos a continuación que la **igualdad** se corresponde con un proceso **reversible** y, por exclusión, la **desigualdad** con uno **irreversible**.

EXPRESIÓN ANALÍTICA DE LA FORMULACIÓN K-P

Sistema que intercambia calor con un solo foco térmico.





EXPRESIÓN ANALÍTICA DE LA FORMULACIÓN K-P

Si el proceso es **reversible**, el sistema y el entorno deben volver al estado inicial después de un ciclo

$$\implies W_{\text{ciclo}} = 0 \quad (\text{reversible})$$

porque no debe existir un cambio neto en la posición de la masa después de un ciclo.

El signo $>$ implica un cambio neto en la posición de la masa, luego cambios permanentes en los alrededores. El proceso es **irreversible**.

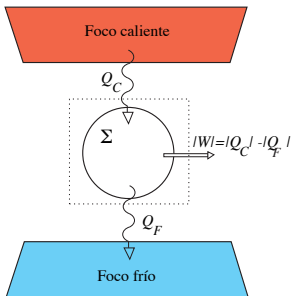
$$\implies W_{\text{ciclo}} > 0 \quad (\text{irreversible})$$



ESQUEMA

- 1 INTRODUCCIÓN
- 2 FORMULACIONES DEL SEGUNDO PRINCIPIO
- 3 REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD
- 4 CONSECUENCIAS DEL 2º PRINCIPIO PARA CICLOS DE POTENCIA
- 5 DESIGUALDAD DE CLAUSIUS: ENTROPÍA
- 6 TRABAJO MÁXIMO UTILIZABLE Y EXERGÍA

CONSECUENCIAS DEL 2º PRINCIPIO PARA CICLOS DE POTENCIA



$$\eta = \frac{|W|}{|Q_C|} = 1 - \frac{|Q_F|}{|Q_C|}$$

Si $|Q_F| = 0$, sería $\eta = 1$, pero esto está prohibido por K-P.

$$\Rightarrow \eta < 1$$



CONSECUENCIAS EN LAS EFICIENCIAS DE MÁQUINAS TÉRMICAS

Entonces, de forma directa, los enunciados de Clausius y Kelvin-Planck reducen el posible intervalo de eficiencias del siguiente modo:

$$0 \leq \eta < 1$$

$$0 \leq \nu < \infty$$

$$0 \leq \epsilon < \infty$$

Pero veremos que además, como consecuencia del [Teorema de Carnot](#), esos intervalos se pueden estrechar aún más.



CONSECUENCIAS DEL 2º PRINCIPIO PARA CICLOS DE POTENCIA

Estas conclusiones se han obtenido **sin**:

- I) Identificar la sustancia que realiza el ciclo.
- II) Identificar los procesos particulares en el ciclo.
- III) Indicar si los procesos son ideales o reales.

¿Existe un rendimiento teórico máximo para los ciclos de potencia?



COROLARIOS DE CARNOT PARA CICLOS DE POTENCIA

COROLARIO 1 El rendimiento térmico de un ciclo de potencia irreversible es siempre menor que uno reversible si operan entre las mismas fuentes térmicas.

COROLARIO 2 Todos los ciclos reversibles que operan entre las mismas fuentes tienen el mismo rendimiento.



RENDIMIENTO MÁXIMO DE CICLOS DE POTENCIA

RENDIMIENTO DE CARNOT

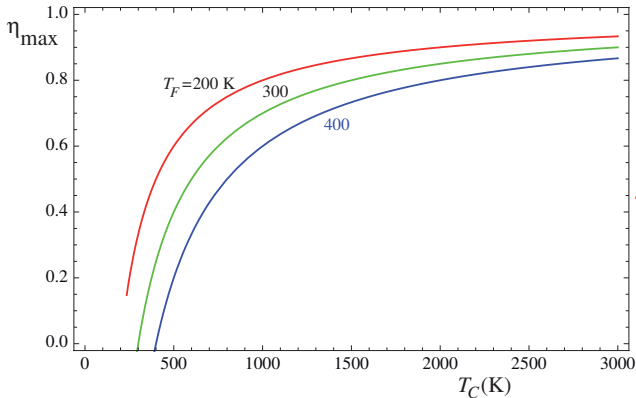
El rendimiento de un ciclo reversible operando entre dos focos a temperaturas T_F y T_C viene dado por:

$$\eta_{\max} = 1 - \left(\frac{|Q_F|}{|Q_C|} \right)_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Este es el máximo rendimiento posible entre todas las máquinas que trabajen entre esas dos fuentes de calor.



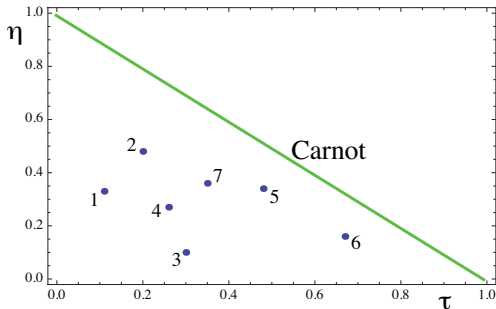
RENDIMIENTO MÁXIMO DE CICLOS DE POTENCIA



$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_F}{T_C} \equiv \eta_C$$



COMPARACIÓN CON SISTEMAS REALES



	$\tau \equiv T_F/T_C$	η
1. Motor Otto	0.11	0.33
2. Turbina Brayton (CICBTBTX)	0.20	0.48
3. Brayton solar	0.30	0.15
4. Cogeneración (Liverpool University, UK)	0.26	0.27
5. Central nuclear (Almaraz II, España)	0.48	0.34
6. Central geotérmica (Landerello, Italia)	0.67	0.16
7. Central térmica (West Turrock, UK)	0.35	0.36



COTAS DE EFICIENCIAS SEGÚN EL SEGUNDO PRINCIPIO

Una vez introducido el teorema de Carnot, los intervalos de eficiencias de máquinas térmicas se pueden restringir aún más:

$$0 \leq \eta < \eta_C = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Las consideraciones para frigoríficos y bombas son análogas al caso de motores.

$$0 \leq \nu < \nu_C = \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

$$0 \leq \epsilon < \epsilon_C = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$



ESQUEMA

- 1 INTRODUCCIÓN
- 2 FORMULACIONES DEL SEGUNDO PRINCIPIO
- 3 REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD
- 4 CONSECUENCIAS DEL 2º PRINCIPIO PARA CICLOS DE POTENCIA
- 5 DESIGUALDAD DE CLAUDIUS: ENTROPÍA
- 6 TRABAJO MÁXIMO UTILIZABLE Y EXERGÍA



DESIGUALDAD DE CLAUSIUS: ENTROPÍA

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{ciclo}} \leq 0$$

Cuando un sistema cerrado realiza un proceso cíclico, la suma en cada proceso infinitesimal de los términos $\delta Q/T$ es siempre menor o igual a cero.

- < 0 si el proceso es irreversible
- $= 0$ si el proceso es reversible o internamente reversible. En este caso:

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int.rev.}} = 0$$



DESIGUALDAD DE CLAUSIUS: ENTROPÍA

Esto permitió a Clausius (1865) definir una nueva magnitud, denominada entropía:

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

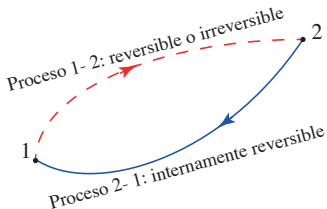
El cambio de entropía en un proceso será:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int.rev.}}$$

Es una propiedad extensiva del sistema, que sólo es función de estado en el caso de procesos internamente reversibles.

PRINCIPIO DE AUMENTO DE LA ENTROPÍA

Consideremos un ciclo formado por dos procesos:



$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{ciclo}} \leq 0$$

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

$$\int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right) + (S_1 - S_2) \leq 0$$

$$\Rightarrow S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)$$

En forma diferencial: $dS \geq \left(\frac{\delta Q}{T} \right)$



PRINCIPIO DE AUMENTO DE LA ENTROPÍA

Si el sistema experimenta un **proceso adiabático** (por ejemplo si está aislado):

$$\Delta S_{\text{adiabático}} \geq 0$$

Esta desigualdad constituye el principio de aumento de la entropía:

La entropía de un sistema aislado, en cualquier proceso, siempre aumenta, salvo en el caso límite en que el proceso sea reversible. En ese caso la entropía permanece constante. En ningún caso disminuye.



PRINCIPIO DE AUMENTO DE LA ENTROPÍA

Siempre es posible escribir la desigualdad, $S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right)$, en forma de igualdad introduciendo una nueva magnitud, σ , denominada **generación de entropía**:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \left(\frac{\delta Q}{T} \right) + \sigma$$

donde σ necesariamente ha de ser ≥ 0 .

Siempre es posible considerar un sistema y sus alrededores como un sistema aislado:

$$\sigma = \Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{alrededores}} \geq 0$$

Como ningún proceso real es reversible, siempre se genera entropía en cualquier proceso y por tanto la entropía del universo aumenta.

$$\sigma = \begin{cases} > 0 & \text{proceso irreversible} \\ = 0 & \text{proceso reversible} \\ < 0 & \text{proceso imposible} \end{cases}$$



PRINCIPIO DE AUMENTO DE LA ENTROPÍA Y ESTADOS DE EQUILIBRIO

Los sistemas en la naturaleza evolucionan hasta lograr un estado de equilibrio. Un sistema aislado evoluciona hasta que su entropía alcanza su valor máximo.

Se dice que el sistema ha alcanzado un estado de equilibrio porque el principio de aumento de la entropía en ese punto prohíbe al sistema cualquier cambio de estado que lleve asociado una disminución de la entropía.



COMENTARIOS SOBRE LA ENTROPÍA

- 1 Los procesos en la naturaleza sólo ocurren en un cierto sentido, aquel en que $\sigma \geq 0$.
- 2 La entropía no es una cantidad conservada en los procesos reales. Solamente se conserva en los procesos reversibles (que son procesos ficticios idealizados).
- 3 La eficiencia de todos los sistemas de ingeniería está perjudicada por las irreversibilidades. La generación de entropía es una medida de su importancia. Cuanto menor sea, más eficientemente trabaja el sistema.



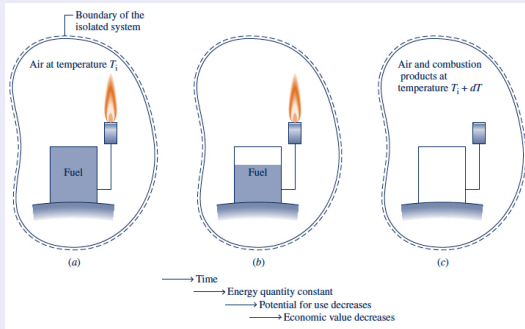
ESQUEMA

- 1 INTRODUCCIÓN
- 2 FORMULACIONES DEL SEGUNDO PRINCIPIO
- 3 REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD
- 4 CONSECUENCIAS DEL 2º PRINCIPIO PARA CICLOS DE POTENCIA
- 5 DESIGUALDAD DE CLAUSIUS: ENTROPÍA
- 6 TRABAJO MÁXIMO UTILIZABLE Y EXERGÍA

TRABAJO MÁXIMO UTILIZABLE Y EXERGÍA

El hecho de que la energía cualquier proceso se conserve (1^{er} Principio) no es suficiente para estimar la energía que puede producir un dispositivo.

EJEMPLO: DEPÓSITO DE COMBUSTIBLE CON QUEMADOR



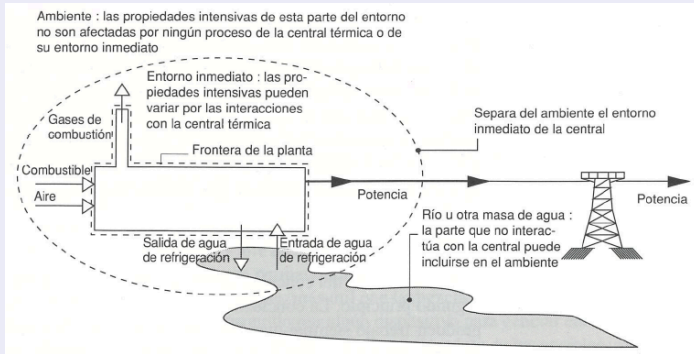


TRABAJO MÁXIMO UTILIZABLE Y EXERGÍA

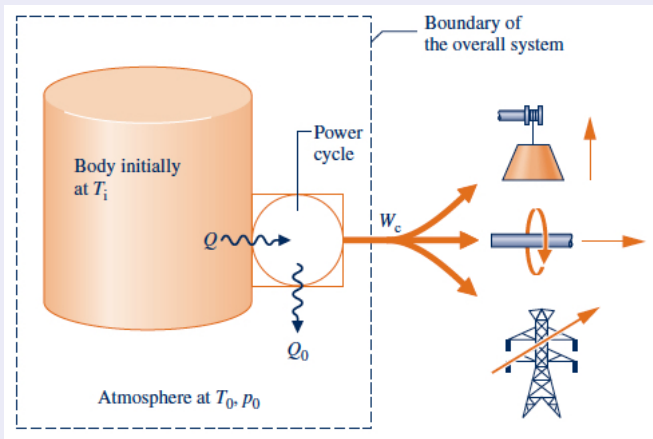
- Aunque la cantidad de energía se conserva, la situación inicial en el ejemplo anterior es mucho más interesante por su utilidad potencial. Esta utilidad potencial se va destruyendo a medida que el combustible se va convirtiendo (irreversiblemente!!) en una mezcla de gases.
- Esa utilidad potencial se corresponde con el concepto de *exergía*, que es una magnitud extensiva no conservada que mide el máximo trabajo que puede obtenerse de un sistema.
- La exergía se puede transferir a o desde un sistema y se puede también destruir a causa de las irreversibilidades.
- El uso eficiente de los recursos energéticos de conseguirá reduciendo tanto como sea posible la destrucción o las pérdidas de exergía en los sistemas capaces de producir energía.

ENTORNO INMEDIATO Y AMBIENTE

EJEMPLO: CENTRAL TÉRMICA Y SUS ALREDEDORES



ESQUEMA GENERAL





ENTORNO INMEDIATO Y AMBIENTE

- **Ambiente:** aquella porción de los alrededores cuyas propiedades intensivas (p_0 y T_0 constantes y uniformes) no se ven afectadas por el sistema. Se supone libre de irreversibilidades.
- **Entorno inmediato:** sus magnitudes intensivas pueden verse afectadas por la evolución del sistema. Las irreversibilidades de los procesos que se consideren pueden producirse en el propio sistema o en su entorno inmediato.
- **Incremento de energía interna en el ambiente:**

$$\Delta U_a = T_0 \Delta S_a - p_0 \Delta V_a$$

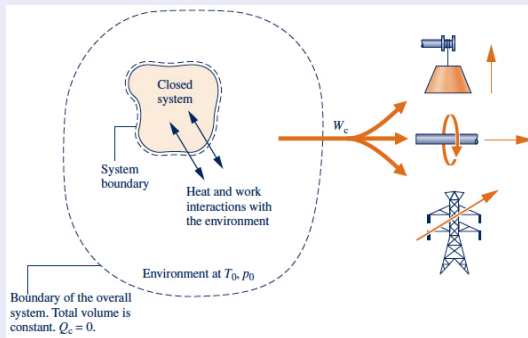


ESTADO MUERTO

- Si consideramos un sistema cerrado con un estado termodinámico inicial diferente al del ambiente, existe la posibilidad de que evolucione produciendo un trabajo.
- Esa posibilidad disminuye a medida que el estado del sistema se aproxime al del ambiente. Desaparece totalmente cuando sistema y ambiente alcanzan el equilibrio.
- Este estado final se denomina *estado muerto*. Es un estado de exergía 0.

DEFINICIÓN DE EXERGÍA

SISTEMA COMBINADO: SISTEMA + AMBIENTE



Considerando el sistema combinado se puede llegar a las siguientes conclusiones.



DEFINICIÓN DE EXERGÍA

El trabajo que se puede producir teóricamente durante la evolución del sistema es máximo cuando el proceso es reversible ($\Delta S_{\text{total}} = \sigma = 0$) y es:

$$|W|_{\text{max}} = (U - U_0) - T_0(S - S_0) + p_0(V - V_0) \equiv A - A_0 \equiv E_x$$

donde A es la energía utilizable (ó energía útil ó energía disponible) del sistema en ese estado (depende de las condiciones del ambiente o estado muerto):

$$A \equiv U - T_0S + p_0V$$

La diferencia $A - A_0 \equiv E_x$ se denomina *exergía* del sistema cerrado.

La exergía es el máximo trabajo teórico que se puede obtener de un sistema total formado por un sistema y el ambiente, a medida que el sistema evoluciona hacia el equilibrio con el ambiente (hacia el estado muerto).



TRABAJO PERDIDO

El trabajo perdido se puede expresar como:

$$|W|_{\text{perdido}} \equiv |W|_{\text{max}} - |W| = T_0 \Delta S_{\text{total}} = A_i - A_f$$

Esta ecuación se conoce como teorema del trabajo perdido o teorema de Gouy-Stodola.



ALGUNAS PROPIEDADES DE LA EXERGÍA

- 1 No existe una ley de conservación de la exergía. Se destruye a causa de las irreversibilidades.
- 2 Es una función del estado del sistema y del estado del ambiente que lo rodea. Es una medida de la separación entre esos estados.
- 3 La disminución de exergía entre dos estados cualquiera ($i \rightarrow f$) es el trabajo máximo que puede obtenerse de la evolución del sistema entre esos estados en un ambiente en condiciones T_0 y p_0 .

$$E_{x,i} - E_{x,f} = A_i - A_f = |W|_{\max}(i \rightarrow f)$$

- 4 La exergía de un sistema es nula cuando se encuentra en su estado muerto (equilibrio térmico y mecánico con el ambiente).



BIBLIOGRAFÍA

- C. Fernández Pineda y S. Velasco, *Introducción a la Termodinámica*, Ed. Síntesis (2009).
- M.J. Moran, H.N. Shapiro, D.D. Boettner, and M.B. Bailey, *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*, Wiley (2020).
- Y.A. Cengel and M.A. Boles, *Thermodynamics: an Engineering Approach*, McGraw-Hill (2002).
- H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, Wiley (1985).
- A. Bejan, G. Tsatsaronis, and M. Moran, *Thermal Design and Optimization*, Wiley (1997).