



SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA. Funcionamiento de una nevera.

1.-a) Establecer la condición para que un proceso ocurra espontáneamente en un sistema aislado y en un proceso cíclico como el de la máquina de Carnot estudiada en el problema anterior. b) Si en la máquina anterior, los focos reales se encuentran a 500°C el foco caliente y a 100°C el foco frío, evolucionando el gas entre las temperaturas indicadas en el problema anterior (400°C y 200°C) ¿Cuál es la variación de entropía que se produce?.

2.- Una nevera está funcionando en una habitación a 20°C y en su congelador la temperatura es de -20°C . Si el líquido utilizado en el circuito es un freón (R-134a 1,1,1,2-Tetrafluoroetano) y se utiliza el ciclo estandar de compresión de vapor produciendo 300 W de refrigeración, se pide :a) Caudal de refrigerante, b) Potencia del compresor, c) Cantidad de energía en forma de calor que se extrae del foco frío en 1 hora y la que llega al foco caliente (habitación) d) Su eficiencia e) El incremento de entropía en el proceso.

Datos: El freón está a -25°C en el circuito del vaporizador, a 45°C en el circuito del condensador y sale del compresor a 53°C .

TEMP ($^{\circ}\text{C}$)	H vapor (kJ/kg)	H líquido (kJ/kg)	S vapor (KJ/kg.k)	S líquido (kJ/kg.K)
-25	385	168	1'72	-
45	419	265	1'70	1'21
53	425	276	1'72	.

Imaginemos los siguientes procesos reales:

1.- Dos cuerpos a diferentes temperaturas se ponen en contacto entre sí y se mantienen térmicamente aislados del exterior. Los dos cuerpos alcanzan finalmente la misma temperatura y la cantidad de calor cedida por el cuerpo más caliente es igual a la recibida por el más frío.

2.- Una masa dotada de velocidad y por tanto E_c , se lanza por un plano horizontal con rozamiento y, acaba parándose. La energía cinética de la masa ha pasado al suelo y a "m" aumentando su temperatura. La energía cinética perdida por "m" es igual a la cantidad de energía absorbida en forma de calor (al aumentar su temperatura) por el suelo y "m".

3.- Un gas ideal experimenta una expansión libre hacia un recipiente evacuado y la presión disminuye, el volumen aumenta, pero la temperatura permanece constante con lo que la energía interna del gas U permanece constante.

Nos preguntamos ¿Por qué no ocurren espontáneamente los procesos inversos si en ellos se cumpliría también el 1º Principio de la Termodinámica?

Es decir NO TIENEN LUGAR ESPONTÁNEAMENTE los siguientes hechos.

1.- Dos cuerpos inicialmente a la misma temperatura, uno se enfría y otro se calienta, de manera que, la cantidad de calor que pierde el que se enfría sea igual a la cantidad de calor que gana el que se calienta.

2.- Un plano horizontal con rozamiento y una masa "m" en reposo sobre el mismo. ambos a elevada temperatura, la masa adquiere energía cinética y empieza a moverse, a costa de disminuir la temperatura del plano y de la masa. La energía cinética sería igual a la energía cedida en forma de calor por el plano y "m" al disminuir su temperatura.

3.- Un recipiente con dos departamentos con una llave abierta y lleno de gas, las partículas del mismo pasan de un departamento al otro acumulándose en uno de ellos y evacuando el otro.

Debe existir otro principio natural, además del primer principio de la Termodinámica, que determine en qué sentido se producen las transformaciones en un proceso aislado. Este principio es el 2º PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA.

Es evidente que, además de una propiedad del sistema que llamamos energía interna U , debe tener nuestro sistema otra propiedad característica del mismo, que haga unos procesos posibles y otros imposibles en un sistema aislado. Esta propiedad, función de estado del sistema, se denomina ENTROPÍA S , y fué CLAUSIUS el primero en introducirla.

El 2º PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA lo enunciamos en función de la entropía de la siguiente forma:

En cualquier transformación que se produzca en un sistema aislado, la ENTROPÍA del mismo aumenta o permanece constante. Nunca puede disminuir.

Cualitativamente un sistema posee más entropía cuanto más "desordenado" se encuentre (o lo que es lo mismo cuando su probabilidad de existencia sea mayor). Así, cualquier sustancia pura, tendrá más entropía en estado de vapor o gas, menor entropía en estado líquido y la mínima entropía en estado sólido en donde sus moléculas están lo más ordenadas posible formando el retículo cristalino, mientras en estado gaseoso su entropía será máxima con las moléculas moviéndose al azar con distintas velocidades y ocupando todo el volumen del recipiente. $S_{\text{sólido}} < S_{\text{líquido}} < S_{\text{vapor}}$.

Cuando un sistema gana energía en forma de calor a una determinada temperatura, aumenta su entropía, ya que el "calor" es una energía muy desordenada y, cuando un sistema pierde energía en forma de calor a una determinada temperatura, ocurre lo contrario, disminuye su entropía.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}$$

Sus unidades serán pues Julios/grado Kelvin o J/K

En el Ciclo de Carnot reversible considerado en el anterior problema de Termodinámica, podemos comprobar que :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Es decir, en los sistemas aislados, los procesos reversibles, el incremento de entropía es cero. Pero en los procesos reales = irreversibles, el incremento de entropía es positivo : la entropía aumenta.

En el problema anterior, en el que estudiabámos el ciclo de Carnot para una máquina térmica reversible, recordemos que se extraían 418'6 J de energía en forma de calor del foco caliente a 673 K, y se cedían 294'2 J de energía al foco frío a 473 K, siendo el trabajo realizado la diferencia de energías antes indicada.

$Q_1 = 418'6$ J a una temperatura de $T_1 = 673$ K

$Q_2 = - 294'2$ J a una temperatura de $T_2 = 473$ K

Luego el aumento de entropía del gas en la expansión isoterma será $Q_1/T_1 = 0'62$ J/K

La disminución de entropía del gas en la compresión isoterma será $Q_2/T_2 = - 0'62$ J/K.

Como en los procesos adiabáticos no se intercambia energía en forma de calor, la variación de entropía del gas al recorrer el ciclo será cero.

Nos falta calcular el incremento de entropía del "entorno" es decir del foco caliente y del foco frío.

La variación de entropía del entorno, la calcularemos de la siguiente forma:

$$\text{Pérdida de entropía del foco caliente} = Q_1/T_1 = - 0'62 \text{ J/K}$$

$$\text{Ganancia de entropía en el foco frío} = Q_2/T_2 = + 0'62 \text{ J/k}$$

Con lo cual, para el sistema aislado (gas recorriendo el ciclo de Carnot + entorno) en incremento de entropía es cero. Esto ocurre en todos los procesos reversibles. Pero, ¿qué ocurrirá si el gas recorre el ciclo de Carnot de la misma forma pero, como dice el problema, lo hace entre los focos de calor de 773K el foco caliente y 373K el frío? Este proceso sería irreversible, pues el calor Q_1 se cede desde el foco caliente a 773K al gas a 673K y el calor Q_2 se cede del gas a 473K al foco frío a 373K.

La variación de entropía del gas continúa siendo cero, pero la del entorno aumenta. Veamos, para el entorno, la pérdida de entropía del foco caliente será :

$$Q_1/T_1 = - 418'6/773 = - 0'542 \text{ J/k}$$

y la ganancia de entropía del foco frío será:

$$Q_2/T_2 = 294'2/373 = + 0'788 \text{ J/K}$$

Luego el incremento total de entropía en el sistema aislado (gas+entorno) es de :

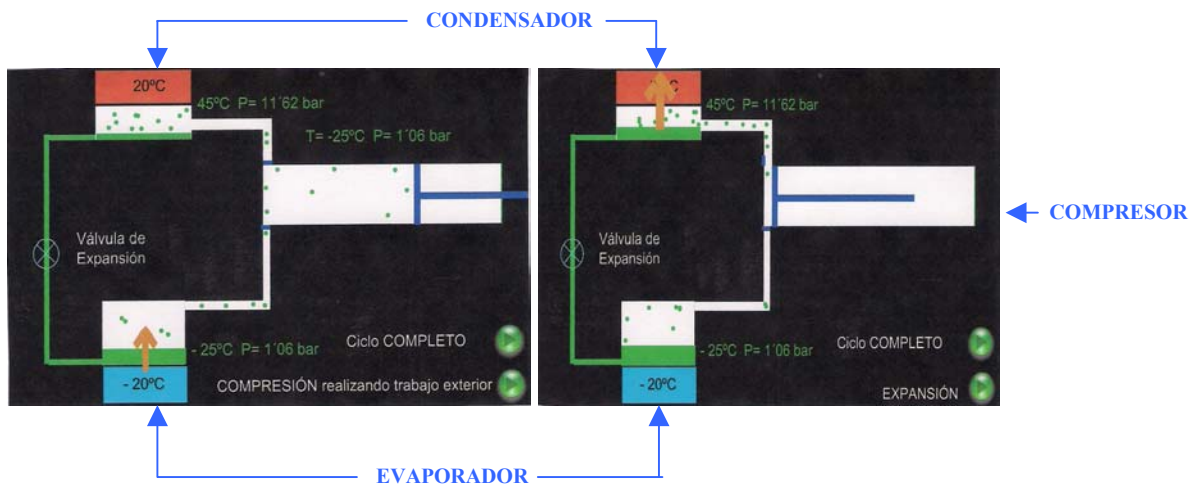
$$0'788 - 0'542 = + 0'2467 \text{ J/k por cada } 0'2 \text{ moles que recorre el ciclo.}$$

En el segundo apartado del problema, se trata de una nevera que utiliza un "freón" como refrigerante. Recordemos que como vimos en el problema anterior, se trata de una máquina térmica que, extrae energía en forma de calor de un foco frío Q_1 , y cede energía en forma de calor a un foco caliente Q_2 , para lo cual hay que realizar trabajo sobre el sistema W . Esto se lleva a cabo, evaporando el freón a baja temperatura en el EVAPORADOR, comprimiendo posteriormente el vapor en el COMPRESOR con lo que realizamos trabajo sobre el sistema y aumentamos la temperatura del vapor, a continuación se licúa el vapor a elevada temperatura en el CONDENSADOR y por último el líquido condensado se expansiona con la VÁLVULA de EXPANSIÓN llevando la mezcla de líquido y vapor al evaporador y a su baja temperatura.



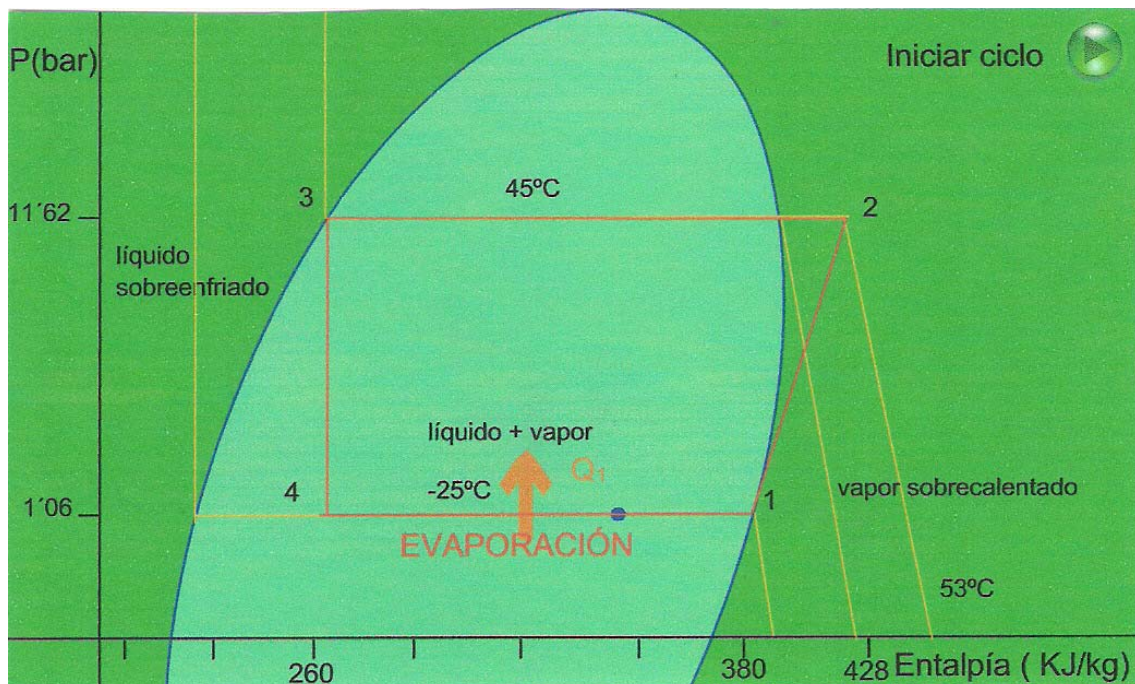
En los cambios de estado del freón se producen los intercambios de energía en forma de calor. En el EVAPORADOR el líquido se convierte en vapor, para lo cual necesita energía (debido al calor latente de cambio de estado) y se absorbe del congelador el calor Q_1 . En el CONDENSADOR, el cambio de estado es el contrario, el vapor a elevada temperatura y presión pasa a líquido con lo que, cede al refrigerante el calor Q_2 .

Cuando tenemos el freón en fase de vapor, pasa al COMPRESOR en el que se comprime aumentando su presión y temperatura (hasta 53°C), que luego disminuye hasta 45°C y se condensa en el CONDENSADOR. Luego se EXPANDE isoentálpicamente, bajando su temperatura hasta -25°C y disminuyendo la presión. Puedes ver el ciclo completo en la Guía del alumno.



El proceso anterior, se representa gráficamente en un diagrama de MOLLIER, en el cual aparecen los valores de ENTALPIA ($H = U + P.V$) del sistema frente a TEMPERATURA a medida que transcurre el proceso. Los valores de ENTALPIA H vienen dados en kJ/mol o en KJ/kg (que es nuestro caso) y son valores tabulados desde unas condiciones llamadas estandar (25°C y 1 atm de P) para todos los compuestos químicos conocidos.

El diagrama de Mollier en nuestro caso concreto será el siguiente:



El sistema pasa del punto 4, al 1 en la EVAPORACIÓN a baja temperatura, luego pasa del 1, al 2 en la COMPRESIÓN, a continuación el gas sobrecalentado a 53°C baja su temperatura hasta 45°C en donde empieza la CONDENSACIÓN hasta el punto 3 (en el que todo está en forma líquida). A continuación se produce la EXPANSIÓN ISOENTÁLPICA desde el punto 3 al 4. En este último punto volvemos a tener una mezcla de líquido y vapor. Puedes ver el ciclo completo en la Guía del alumno.

a) El dato del enunciado en el que se indica que la nevera produce 300 W de refrigeración, significa que, en un segundo extrae del foco frío 300 J = 0'3 kJ. Con éste dato podremos calcular el caudal de líquido

refrigerante, si supiéramos los kJ por kg de refrigerante se extraen cuando se evapora a -25°C . Para ello, como hemos visto en el diagrama de Mollier, tendremos que restar la entalpía de 1 kg de refrigerante en fase de vapor a -25°C y la correspondiente a 1 kg de refrigerante en fase líquida a 45°C . Usa la tabla del enunciado para ello.

El caudal de refrigerante en nuestra nevera será:

En primer lugar, debemos calcular la energía (entalpía, en este caso "calor") que se absorbe del foco frío cuando se evapora 1 kg de refrigerante a -25°C . Recuerda que la entalpía del refrigerante en el punto 3 es la misma que la del refrigerante en el punto 4 como nos indica el diagrama de Mollier. Luego esta energía será:

$$Q_1 = H_1 - H_3 = 385 - 265 = 120 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Como los kJ de energía que nuestra nevera absorbe por segundo es 0'3, el caudal de refrigerante de la misma será:

$$\text{Caudal refrigerante} = \frac{0'3 \frac{\text{kJ}}{\text{s}}}{120 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}} = 2'5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{s}} = 2'5 \frac{\text{g}}{\text{s}}$$

b) Para calcular la potencia del compresor (trabajo realizado sobre el vapor por segundo), tendremos que considerar el caudal de refrigerante de nuestra nevera, y las entalpías del vapor cuando entra H_1 y cuando sale del compresor H_2 .

La entalpía, (en este caso trabajo exterior realizado sobre el sistema - refrigerante) será $H_2 - H_1$. Luego la potencia del compresor será:

$$\text{Potencia - compresión} = 2'5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{s}} (425 - 385) \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 0'1 \frac{\text{kJ}}{\text{s}}$$

$$= 100\text{W}$$

c) Para calcular la cantidad de energía en forma de calor que se extrae del foco frío (congelador nevera) Q_1 , y la que llega al foco caliente (habitación) Q_2 en una hora, tendremos que utilizar los datos por segundo antes calculados.



Teniendo en cuenta los valores de Q_1 y de Q_2 por segundo, los correspondientes a 1 hora serán:

$$Q_1 = 120 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot 2'5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} = 1080 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = 258'4 \frac{\text{kcal}}{\text{h}}$$

$$Q_2' = 265 - 419 = -154 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

Energía cedida al entorno debido a la CONDENSACIÓN del refrigerante (freón)

$$Q_2' = -154 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot 2'5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} = -1386 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} = -332 \frac{\text{kcal}}{\text{h}}$$

Más la energía cedida al entorno al pasar el gas de 53°C a 45°C

$$Q_2'' = 419 - 425 = -6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \text{ por tanto}$$

$$Q_2'' = -6 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot 2'5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}} = 54 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}$$

Luego la energía total cedida al foco caliente será

$$Q_2 = Q_2' + Q_2'' = -1386 - 54 = -1440 \frac{\text{kJ}}{\text{h}}$$

d) Para calcular la "eficiencia energética" de una máquina frigorífica, tendremos que considerar, la energía que extrae del foco frío Q_1 , y el trabajo W realizado por el compresor (que supone energía aportada al sistema). Estos valores pueden ser por segundo, es decir, la potencia de refrigeración y la potencia del compresor. Este valor se denomina COP y siempre es mayor que 1.

El COP de nuestra nevera será:

$$COP = \frac{0'3 \frac{\text{kJ}}{\text{s}}}{0'1 \frac{\text{kJ}}{\text{s}}} = 3'0$$

El COP de nuestra nevera, debe ser menor que el COP de una máquina frigorífica que funcionase, siguiendo el ciclo de Carnot. En este caso, el COP sería:

$$COP_{\text{Carnot}} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} = \frac{248}{318 - 248} = 3'543$$

Que como vemos es mayor que el de nuestra nevera.

$$\frac{COP}{COP_{\text{Carnot}}} = \frac{3'00}{3'543} = 0'85$$

e) Para calcular el incremento o variación de entropía que ha supuesto que nuestra nevera estuviera funcionando durante 1 hora, tendremos que considerar, tanto la variación de entropía del refrigerante vaporizándose y condensándose, como la variación de entropía del entorno (medio ambiente en el que funciona la nevera). Para ello hemos de considerar Q_1 , Q_2 , T_1 , T_2 , T_{entorno} y $T_{2\text{entorno}}$.

La variación total de entropía será: el incremento de entropía del refrigerante en una hora, y, como era de prever, te da cero. Pero, el incremento de entropía del entorno NO ES CERO, sino positivo, ya que el proceso completo y aislado es irreversible.

$$\Delta S_{\text{refrigerante}} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{1080}{248} + \frac{-1386}{318} = 4'35 - 4'35 \approx 0 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

ya que, la disminución de entropía que supone el que el refrigerante se enfríe de 53° a 45°, se compensa con el aumento de entropía en la expansión isoentálpica, donde pasamos de tener líquido a 45° a una mezcla de líquido y gas a -25°C.

$$\Delta S_{\text{entorno}} = \frac{Q_1}{T_{1\text{entorno}}} + \frac{Q_2}{T_{2\text{entorno}}} = \frac{-1080}{253} + \frac{1440}{293} = -4'27 + 4'91 = +0'64 \frac{\text{kJ}}{\text{K}}$$

Hemos calculado el incremento total de entropía del sistema en una hora considerando que circula una cantidad de refrigerante de:

$$2'5 \cdot 10^{-3} (\text{kg/s}) \times 3600 (\text{s/h}) = 9 (\text{kg/h})$$

Los datos de entropía del refrigerante que aparecen en la tabla inicial, son por Kg del mismo, y también vemos que, al recorrer el ciclo completo el refrigerante, se mantiene con entropía constante, es decir su incremento es cero.

$$S_2 - S_1 = 1'72 - 1'72 = 0'00 ; S_2' - S_2 = 1'70 - 1'72 = -0.02 \text{ kJ/K} ; S_3 - S_2' = 1'21 - 1'70 = -0'49 \text{ kJ/K}$$

$$S_1 - S_3 = 1'72 - 1.21 = +0'51 \text{ kJ/K}$$

que como vemos es cero la suma total de incrementos al recorrer el ciclo, lo cual es lógico que el refrigerante no aumente ni disminuya de entropía. Lo que no podemos calcular con estos datos es el incremento de entropía del "entorno".