

- **Dos procesos isotermos** de calentamiento o enfriamiento, a la misma temperatura que los focos.
- **Dos procesos adiabáticos reversibles**, en los que el fluido pasa de una a otra temperatura.

El ciclo de Carnot es totalmente reversible porque:

- a) No tiene irreversibilidades internas: los cuatro procesos (dos isotermos y dos adiabáticos) se supone que son internamente reversibles.
- b) No tiene irreversibilidades externas: los procesos isotermos de intercambio de calor se realizan a la *misma* temperatura que los focos respectivos.

El ciclo de Carnot es un ciclo ideal, irrealizable, pero que se puede usar como comparación con otros ciclos. Por ser totalmente reversible, es el de **máximo rendimiento** entre dos focos dados (primer corolario de Carnot). Además, por ser totalmente reversible, tiene siempre el **mismo rendimiento** entre dos focos dados, sea cual sea el tamaño, tipo de fluido de trabajo, etc. (segundo corolario de Carnot). Es posible imaginar ciclos de Carnot en sistema abierto o cerrado, con un gas, un líquido o un fluido bifásico, etc. Algunos son más fáciles de imaginar que otros. Se plantean a continuación varios ejemplos:

6.1 CICLO DE CARNOT CON GAS IDEAL, SISTEMA CERRADO

El ciclo de Carnot en sistema cerrado se puede llevar a cabo con cuatro etapas como las indicadas en la Figura 6.11, con cualquier sustancia compresible (no necesariamente un gas):

- Se parte de un estado inicial (1) a la misma temperatura que el foco a T_f , y en equilibrio térmico con el foco (es decir, $T_1 = T_f$); se comprime el fluido de manera cuasiestática, aumentando la presión hasta P_2 . El fluido cede calor Q_{12} al foco a T_f para mantenerse a esa temperatura (en equilibrio con el foco).
- Se cambia la pared diatérmica por una adiabática; continúa la compresión, pero esta vez adiabática hasta P_3 . El fluido alcanza la temperatura T_c .
- Pared diatérmica. Expansión en la que se mantiene la temperatura constante a T_c gracias al equilibrio con el foco a T_c . Intercambia un calor Q_{34} con el foco a T_c .
- Pared adiabática. Expansión adiabática. Se alcanza de nuevo el estado inicial.

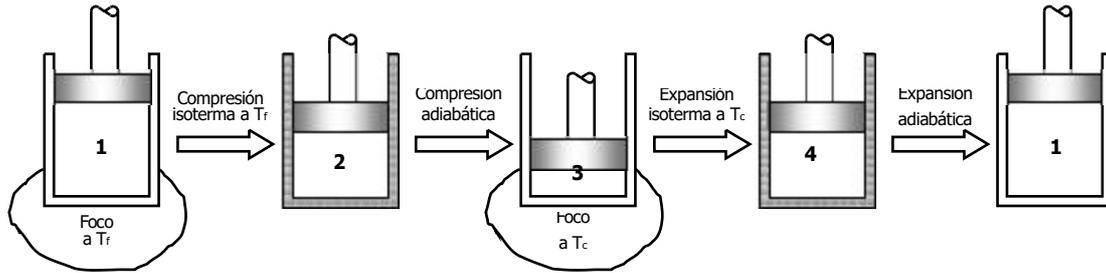


Figura 6.11 – Esquema de las cuatro etapas de un ciclo de Carnot en sistema cerrado: compresión isoterma refrigerada por T_f , compresión adiabática, expansión isoterma calentada por T_c y expansión adiabática. El fluido de trabajo puede ser cualquier sustancia compresible, no necesariamente un gas.

Veamos ahora el caso de que el fluido sea un gas ideal (Figura 6.12); este ejemplo se plantea por la simplicidad de sus ecuaciones de estado, pero el ciclo de Carnot puede existir con **cualquier fluido compresible**.

El rendimiento energético del ciclo es:

$$\eta = \frac{W_n}{Q_{com}} = \frac{Q_n}{Q_{com}} = \frac{Q_{12} + Q_{34}}{Q_{34}} = 1 + \frac{Q_{12}}{Q_{34}} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c} \quad [6.25]$$

Las magnitudes Q_{12} y Q_{34} tienen signo; Q_c y Q_f se consideran en valor absoluto (magnitud, valor absoluto del calor intercambiado con los focos).

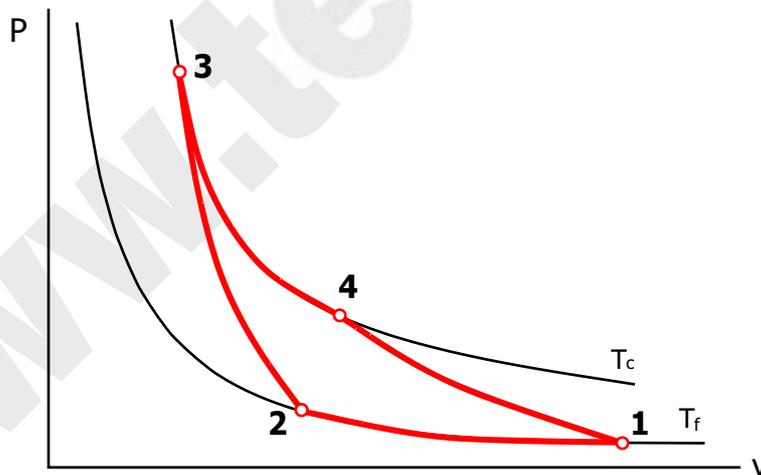


Figura 6.12 – Diagrama termodinámico P-V de un ciclo de Carnot para un gas ideal en sistema cerrado. El área bajo cada curva es el trabajo de cada etapa. El área encerrada por el ciclo es el trabajo neto, igual al calor neto.

Aplicando el Primer Principio a los procesos 1-2 y 3-4, por ser sistema cerrado, proceso isoterma en un gas ideal:

$$Q_{12} = W_{12} \quad \text{y} \quad Q_{34} = W_{34}$$

Por ser procesos reversibles $W_{12} = \int_1^2 P dv$, y por ser gas ideal $P=RT/v$.

De aquí se llega a: $W_{12} = RT_f \ln \frac{P_2}{P_1}$, e idénticamente $W_{34} = RT_c \ln \frac{P_4}{P_3}$

Sustituyendo en la expresión del rendimiento [6.25]: $\eta = 1 + \frac{RT_f \ln \frac{P_2}{P_1}}{RT_c \ln \frac{P_4}{P_3}}$

Luego, hay que demostrar que: $\ln \frac{P_2}{P_1} = \ln \frac{T_c}{T_f} = \ln \frac{P_4}{P_3}$

El proceso de 2 a 3 es adiabático entre T_f y T_c $\left(\frac{P_3}{P_2} = \left(\frac{T_c}{T_f} \right)^{\frac{k}{k-1}} \right)$

El proceso de 4 a 1 es adiabático entre T_c y T_f $\left(\frac{P_4}{P_1} = \left(\frac{T_c}{T_f} \right)^{\frac{k}{k-1}} \right)$

Combinando las dos expresiones anteriores se tiene

$$\frac{P_3}{P_2} = \frac{P_4}{P_1} \Rightarrow \ln \frac{P_3}{P_2} = \ln \frac{P_4}{P_1}$$

Luego el rendimiento térmico vale $\eta = 1 - T_f/T_c$.

Nótese que el valor del rendimiento energético del ciclo de Carnot, calculado aplicando únicamente la Primera Ley para un gas ideal, coincide con el rendimiento según la escala Kelvin de temperaturas (ec. [6.16] y [6.20]). Esta igualdad es la prueba de que *la escala absoluta de temperaturas es idéntica a la escala del gas ideal*, definida en el Tema 1.

6.2 CICLO DE CARNOT CON GAS IDEAL, SISTEMA ABIERTO

El diagrama termodinámico del proceso es idéntico al del sistema cerrado (Figura 6.12), sólo que en este caso los trabajos son las áreas proyectadas sobre el eje de presiones; el trabajo neto sigue siendo el área encerrada.

Se debe resolver aplicando sólo el 1^{er} Principio:

$$\eta = \frac{W}{Q_{com}} = \frac{Q_{12} + Q_{34}}{Q_{34}} = 1 - \frac{Q_{12}}{Q_{34}} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c}$$

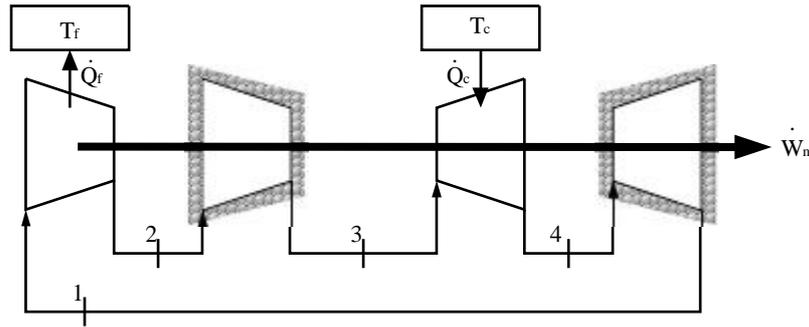


Figura 6.13 – Diagrama de flujo de un ciclo de Carnot que opera en régimen estacionario: compresor isoterma refrigerado por T_f , compresor adiabático, turbina isoterma calentada por T_c y turbina adiabática. El fluido de trabajo puede ser cualquier gas, no necesariamente ideal.

Aplicando el 1^{er} Principio para sistemas abiertos en régimen estacionario y proceso isoterma:

$$Q_{12} = W_{12} \quad \text{y} \quad Q_{34} = W_{34}$$

Por ser procesos reversibles $W_{12} = \int_1^2 v dP$, y por ser gas ideal $v = RT/P$.

De aquí se llega a: $W_{12} = RT_f \ln \frac{P_2}{P_1}$, e idénticamente $W_{34} = RT_c \ln \frac{P_4}{P_3}$

Sustituyendo en la expresión del rendimiento: $\eta = 1 + \frac{RT_f \ln \frac{P_2}{P_1}}{RT_c \ln \frac{P_4}{P_3}}$

A partir de aquí la demostración es idéntica que para el caso anterior de sistema cerrado, gas ideal.

6.3 CICLO DE CARNOT CON FLUIDO BIFÁSICO, SISTEMA ABIERTO

Una tercera posibilidad de realizar en la práctica cuatro etapas totalmente reversibles según el ciclo de Carnot es con un fluido bifásico. Aquí aprovechamos el hecho de que es posible un proceso de calentamiento isoterma si se trata de la ebullición isobara de una sustancia pura; igualmente, se puede obtener un enfriamiento isoterma en una condensación isobara.

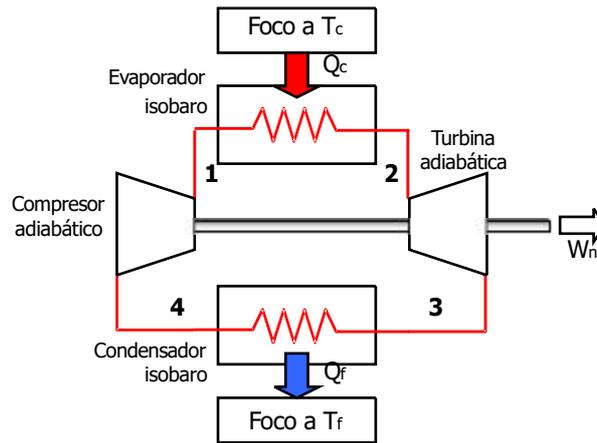


Figura 6.14 – Diagrama de flujo de un ciclo de Carnot que opera en régimen estacionario con una sustancia que cambia de fase: compresor adiabático, evaporador isobaro-isotermo a T_c , turbina adiabática, condensador isobaro-isotermo a T_f .

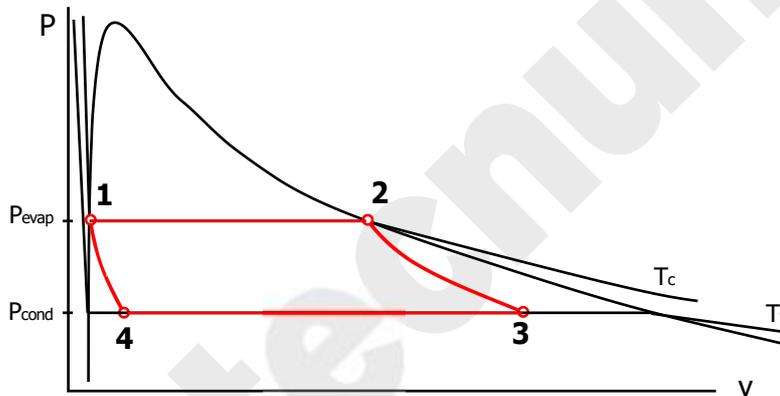


Figura 6.15 – Diagrama termodinámico $P-v$ de un ciclo de Carnot con una sustancia que cambia de fase.

BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 191–224.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 108–123.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 192–226.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 205–224, 307–312.

PROBLEMAS RESUELTOS

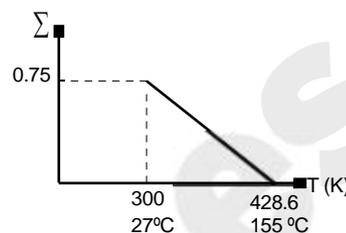
Ejemplo 6.1

Se emplea un colector solar como foco caliente de una máquina de Carnot cuyo foco frío está a 300 K. La eficiencia del colector solar, Σ , se define como la fracción que realmente se absorbe de la energía que llega al colector. Se relaciona con la temperatura del colector según la expresión $\Sigma = 0,75 - 1,75(T / 300 - 1)$. Determinar la temperatura óptima de operación del colector, es decir, la temperatura que conduce a un valor máximo de la potencia producida por la máquina de Carnot.

Solución

La eficiencia del colector viene dada por

$$\Sigma = \frac{Q_1}{Q} = 0,75 - 1,75 \left(\frac{T}{300} - 1 \right)$$

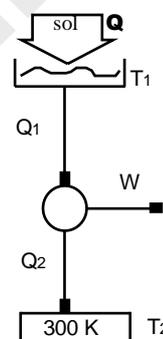


en la figura se puede ver la variación de la eficiencia con la temperatura del colector.

La máquina térmica es de Carnot, como se representa en la figura.

Su rendimiento viene dado por

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{T - 300}{T}$$



y como $Q_1 = \Sigma Q = \left(0,75 - 1,75 \left(\frac{T}{300} - 1 \right) \right) Q$

resulta que:

$$W = \eta Q_1 = \left(\frac{T - 300}{T} \right) \left(0,75 - 1,75 \left(\frac{T}{300} - 1 \right) \right) Q$$

$$= \left(0,75 - 1,75 \left(\frac{T}{300} - 1 \right) \right) \left(\frac{T - 300}{T} \right) Q$$

Se busca la temperatura óptima que da la potencia máxima. Puesto que la potencia en la expresión anterior es función de la temperatura, el valor buscado se obtendrá derivando la potencia producida con respecto a la temperatura:

$$\frac{dW}{dT} = \left(0,75 - 1,75 \left(\frac{T}{300} - 1 \right) \right) \left(\frac{300 - T}{T^2} \right) - \left(\frac{T - 300}{T^2} \right) \left(-1,75 \right) Q$$

$$= \left(0,75 - 1,75 \left(\frac{T}{300} - 1 \right) \right) \left(\frac{300 - T}{T^2} \right) + \frac{1,75(T - 300)}{T^2} Q$$

$\eta_{\text{opt}} =$

$$\eta_{\text{opt}} = \frac{1,75}{T^2} - \frac{300}{T}$$

De esta expresión se obtiene: $T_{\text{óptima}} = 358,6 \text{ K} = 85,4 \text{ °C}$

Ejemplo 6.2

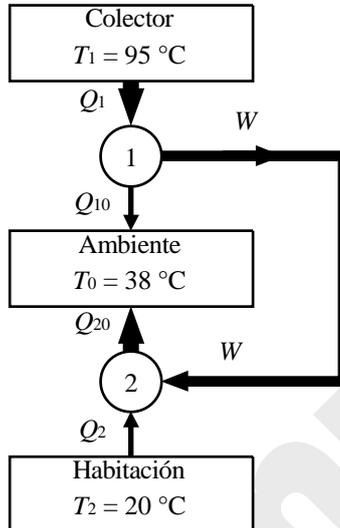
Un inventor sostiene haber fabricado un equipo que emplea un calentador solar de agua para acondicionamiento de aire, sin necesidad de consumir trabajo. El inventor afirma esencialmente que con una alimentación de agua caliente de 95 °C y un medio ambiente a 38 °C, su aparato puede retirar calor desde una habitación a 20 °C, a velocidad de 3,4 kW. (a) ¿Es posible un

$$= Q \quad \eta = 0$$

invento así? (b) Suponiendo que el invento sea posible e ideal, calcular el aporte calorífico necesario para el calentador solar de agua.

Solución

Para que exista este aparato, lo fundamental es conseguir que funcione sin gasto de trabajo. Se dispone de tres focos de calor: la alimentación de agua caliente, el medio ambiente y por último la habitación que queremos enfriar por debajo de la temperatura ambiente. El invento podría funcionar utilizando el esquema de la figura, con dos máquinas de Carnot acopladas:



Utilizando el trabajo obtenido de la máquina 1, se puede lograr extraer calor del foco a 20°C sin gasto neto final de trabajo.

Por tratarse de máquinas reversibles, para que el aparato pueda retirar calor a la velocidad de $Q_2 = 3,4 \text{ kW}$:

$$\frac{Q_{20}}{Q_2} = \frac{T_0}{T_2} \quad \& \quad Q_{20} = Q_2 \frac{T_0}{T_2} = 3,4 \frac{311}{293} = 3,61 \text{ kW}$$

$$\& \quad W_2 = Q_{20} \quad Q_2 = 0,21 \text{ kW}$$

$$\frac{Q_1}{Q_{10}} = \frac{T_1}{T_0} \quad \& \quad Q_{10} = Q_1 \frac{T_0}{T_1}$$

$$Q_1 \quad W_1 = Q_1 \frac{T_0}{T_1} \quad \& \quad W_1 = Q_1 \left[1 - \frac{T_0}{T_1} \right]$$

$$Q_1 = \frac{W_1}{1 - \frac{T_0}{T_1}} = \frac{0,21}{1 - \frac{311}{368}} = \frac{0,21}{0,154} = 1,35 \text{ kW}$$

Tema 7 - ENTROPÍA

A partir del primer principio, se deducía la propiedad energía, que era una magnitud conservativa. A partir del segundo principio, veremos en este tema que se deduce la propiedad entropía. Primero se deduce un corolario del P2 para ciclos (la desigualdad de Clausius); junto con la formulación matemática del enunciado de Kelvin-Planck, surge naturalmente la propiedad entropía.

A continuación se indica la forma de calcular el valor numérico de las variaciones de entropía para varios tipos de sustancias; y el modo de plantear las expresiones de balance de entropía, tanto en sistemas cerrados como en abiertos.

1. LA DESIGUALDAD DE CLAUSIUS

La desigualdad de Clausius es un corolario del Segundo Principio. Se enuncia de la siguiente manera:

Cuando un sistema recorre un ciclo, $\oint_{(TM)} Q/T$ es cero si el ciclo es reversible, y negativo si es irreversible, es decir, en general, $\oint_{(TM)} Q/T \leq 0$.

Para demostrarlo, consideramos una máquina que opera con un número finito de focos isotermos. Se representa en la Figura 7.1a; puede ser reversible o irreversible. La máquina recibe cantidades de calor $Q_{1a}, Q_{1b}, \dots, Q_{1n}$ de los focos a temperaturas $T_{1a}, T_{1b}, \dots, T_{1n}$, y vierte cantidades de calor $Q_{2p}, Q_{2q}, \dots, Q_{2z}$ a los focos a temperaturas $T_{2p}, T_{2q}, \dots, T_{2z}$. Supongamos que los focos calientes recuperan las cantidades de calor aportadas al ciclo, mediante una serie de bombas de calor *reversibles* que reciben cantidades de calor $Q_{0a}, Q_{0b}, \dots, Q_{0n}$ de un mismo foco frío a T_0 . Del mismo modo, supongamos que de los focos fríos se retiran las mismas cantidades de calor que reciben del ciclo, mediante una serie de máquinas de potencia reversibles que a su vez vierten unas cantidades de calor $Q_{0p}, Q_{0q}, \dots, Q_{0z}$ al mismo foco frío a T_0 . T_0 puede ser cualquier temperatura, siempre que sea menor que cualquiera de las temperaturas de los focos de la máquina original. El sistema global se representa en la Figura 7.1b.

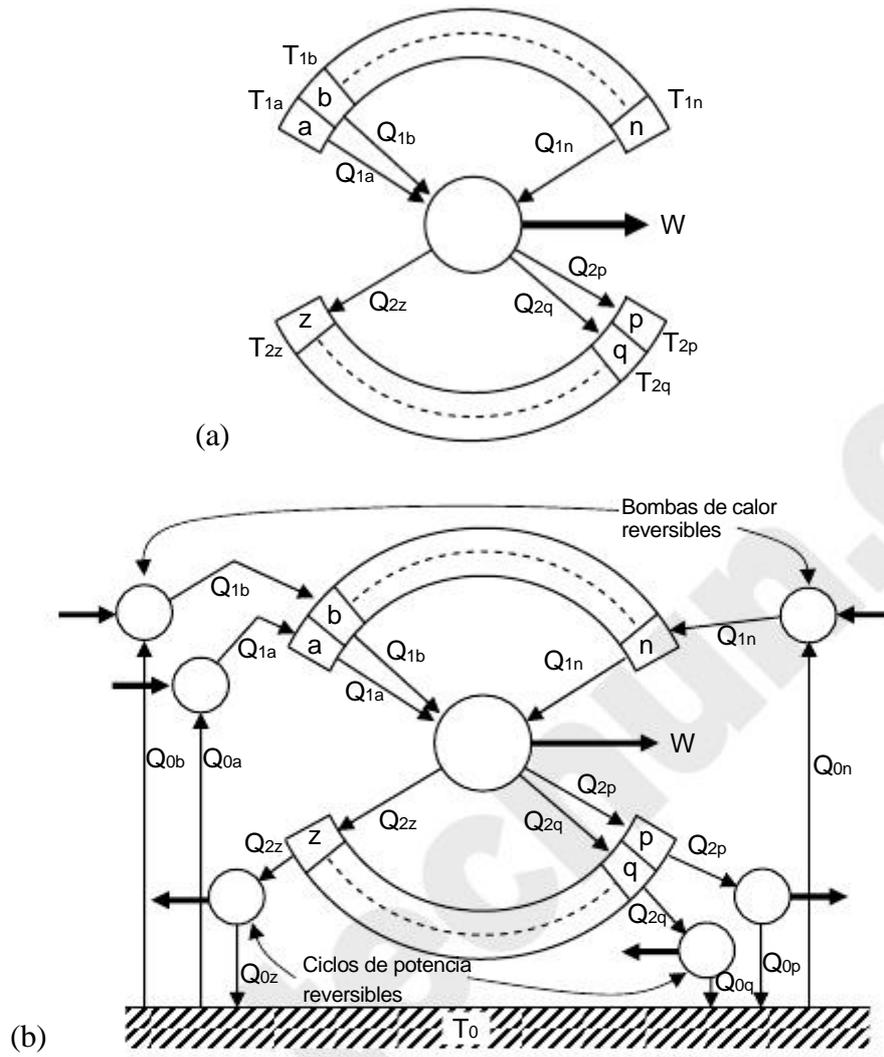


Figura 7.1 – Demostración de la desigualdad de Clausius.

El trabajo neto aportado por la máquina original viene dado por

$$\int_a^n Q_1 - \int_p^z Q_2$$

El trabajo aportado por las máquinas de potencia auxiliares es

$$\int_p^z (Q_2 - Q_0)$$

y el trabajo aportado a las bombas de calor auxiliares es

$$\int_a^n (Q_1 - Q_0)$$

Los focos de la máquina original no juegan ningún papel efectivo en las transformaciones de energía, y la máquina global realiza un proceso cíclico mientras intercambia ca-

lor con un solo foco (a temperatura T_0). Por la Segunda Ley (enunciado de Kelvin-Planck), el trabajo neto no puede ser positivo. De este modo, se cumple

$$\sum_a^n Q_1 + \sum_p^z Q_2 \leq \sum_f^z (Q_2 - Q_0) + \sum_f^a (Q_1 - Q_0) \leq 0$$

que se simplifica a

$$\sum_a^n Q_0 + \sum_p^z Q_0 \leq 0$$

Para todas las máquinas de potencia y bombas de calor reversibles que trabajan entre dos focos, se pueden escribir expresiones de la forma

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_0}{T_0} \quad \text{entre } a \text{ y } n$$

$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_0}{T_0} \quad \text{entre } p \text{ y } z$$

Sustituyendo los términos Q_0 en la desigualdad, tenemos

$$\sum_a^n \frac{Q_1}{T_1} T_0 + \sum_p^z \frac{Q_2}{T_2} T_0 \leq 0$$

Dividiendo por la temperatura T_0 constante, llegamos finalmente a

$$\sum_a^n \frac{Q_1}{T_1} + \sum_p^z \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \tag{7.1}$$

Si volvemos a la convención original de signos, de **escribir Q para cualquier cantidad de calor, sea positiva o negativa**, la suma algebraica de todas las cantidades ($\sum Q/T$) para el ciclo original es

$$\sum_{\text{ciclo}} \frac{Q}{T} \leq 0$$

En el caso límite en que la temperatura varía continuamente durante los intercambios de calor, el número de focos se hace infinito y las cantidades de calor infinitesimales. La ecuación se puede escribir como

$$\oint \frac{Q}{T} \leq 0 \tag{7.2}$$

que es la desigualdad de Clausius.

El signo = corresponderá a un ciclo donde todas las etapas son internamente reversibles. El signo <, si existen irreversibilidades internas. El signo > es un ciclo imposible.

2. DEFINICIÓN DE LA VARIACIÓN DE ENTROPÍA

Empleando la desigualdad de Clausius [7.2] se deduce una nueva propiedad o variable de estado, que llamaremos entropía.

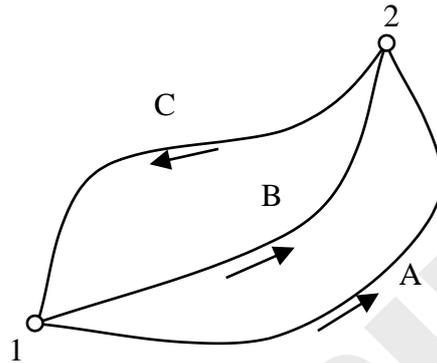


Figura 7.2 – Dos ciclos internamente reversibles empleados para demostrar que la entropía es una propiedad.

Sea un sistema cerrado que experimenta dos procesos cíclicos distintos, con una parte común; todas las etapas de los dos ciclos son internamente reversibles: ciclos 1A2C1 y 1B2C1 de la Figura 7.2. Aplicamos la desigualdad de Clausius a los dos ciclos:

$$\oint_{AC} \frac{\delta Q}{T} = \int_1^A \frac{\delta Q}{T} + \int_2^A \frac{\delta Q}{T} + \int_C^2 \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad [7.3]$$

$$\oint_{BC} \frac{\delta Q}{T} = \int_1^B \frac{\delta Q}{T} + \int_2^B \frac{\delta Q}{T} + \int_C^2 \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad [7.4]$$

Restando ambas expresiones tenemos

$$\int_1^A \frac{\delta Q}{T} = \int_1^B \frac{\delta Q}{T} \quad [7.5]$$

Por tanto, el valor de $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$ es el mismo para todos los procesos internamente reversibles entre los dos estados. Es decir, la integral es una *propiedad*. A esta propiedad le llamamos *entropía*, con el símbolo S :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{Q_{\text{int. rev.}}}{T} \quad [\text{J/K}] \quad [7.6]$$

Las unidades de la entropía son calor dividido por temperatura, [J/K]. Expresada por unidad de masa de sustancia se tiene la *entropía específica* s [J/kgK] o *molar* [J/molK].

Lo mismo que ocurre con la energía, *no existen valores absolutos* de entropía, sino que se definen unos valores arbitrarios para la entropía de las sustancias, en un determinado estado de referencia arbitrario.

La definición de entropía [7.6] tiene tres consecuencias importantes: calor en procesos internamente reversibles, en procesos irreversibles y en sistemas aislados.

2.1 CALOR EN PROCESOS INTERNAMENTE REVERSIBLES

En procesos internamente reversibles, *se puede calcular el calor* si se conoce cómo varía la entropía con las demás propiedades, integrando [7.6] a lo largo del proceso; ya no es necesario recurrir al P1 y calcular el trabajo:

$$Q_{\text{int. rev.}} = \int_1^2 T ds \quad \text{4} \quad Q_{\text{int. rev.}} = \int_1^2 T ds \quad [7.7]$$

En el *diagrama T-s*, el calor es el área bajo la línea de estados del proceso (Figura 7.3).

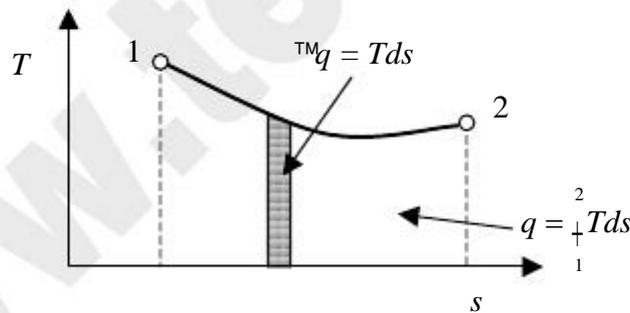


Figura 7.3 – Calor en procesos internamente reversibles: interpretación gráfica.

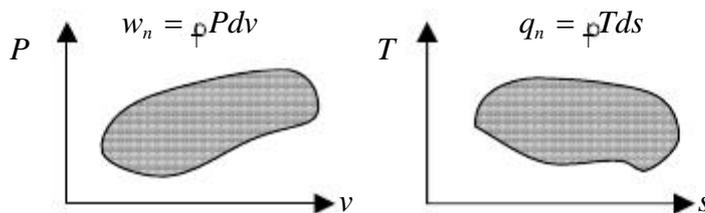


Figura 7.4 – Trabajo y calor neto intercambiados en procesos cíclicos internamente reversibles: interpretación gráfica.

En procesos cíclicos internamente reversibles, como $Q_n = W_n$ por el P1 (calor neto y trabajo neto), el área encerrada por la curva representa cualquiera de las dos magnitudes, tanto en el diagrama $P-v$ como en el $T-s$ (Figura 7.4).

2.2 VARIACIÓN DE ENTROPÍA EN PROCESOS IRREVERSIBLES

Supongamos dos procesos entre los mismos estados, uno internamente reversible y el otro irreversible (Figura 7.5).

La diferencia de entropía entre los estados 1 y 2 se calcula integrando $^{TM}Q/T$ para un proceso reversible cualquiera, por ejemplo el denominado R:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{^{TM}Q}{T} \Big|_{\text{int.rev.}} = \int_1^2 \frac{^{TM}Q}{T} \Big|_R \quad [7.8]$$

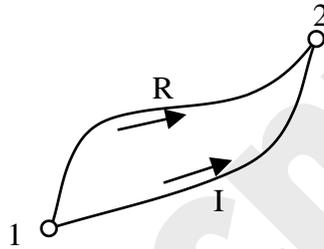


Figura 7.5 – Variación de entropía en procesos con irreversibilidades internas.

El proceso 1R2 se puede invertir (es reversible); le llamamos proceso 2R $\bar{1}$. Consideramos ahora el ciclo irreversible 1I2R $\bar{1}$:

$$\int_1^2 \frac{^{TM}Q}{T} \Big|_I + \int_2^1 \frac{^{TM}Q}{T} \Big|_{R\bar{1}} \delta 0 \quad [7.9]$$

(El signo = sería cuando el proceso I es reversible). Se cumple:

$$\int_1^2 \frac{^{TM}Q}{T} \Big|_R + \int_2^1 \frac{^{TM}Q}{T} \Big|_{R\bar{1}} = 0 \quad [7.10]$$

Combinando [7.9] y [7.10] se deduce:

$$\int_1^2 \frac{^{TM}Q}{T} \Big|_R \varepsilon - \int_1^2 \frac{^{TM}Q}{T} \Big|_I \quad [7.11]$$

Por tanto,

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad [7.12]$$

para un proceso cualquiera. Y en forma diferencial,

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \left[\frac{\delta Q}{T} = \delta T dS \right] \quad [7.13]$$

Luego el calor intercambiado es *menor que el área* bajo la línea de estados en el plano T - s (Figura 7.3).

La inecuación [7.12] se transforma en ecuación añadiendo un término positivo o nulo, denominado *entropía generada*:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + \int, \quad \text{siendo } \int \geq 0 \quad [7.14]$$

Se plantean así tres posibilidades:

$\int > 0$, proceso irreversible (con irreversibilidades internas)

$\int = 0$, proceso reversible (sin irreversibilidades internas)

$\int < 0$, proceso imposible

2.3 PRINCIPIO DE AUMENTO DE ENTROPÍA

En un proceso adiabático, $\delta Q = 0$. Por tanto,

$$dS_{adiab} \geq 0 \quad \text{y} \quad (S_2 - S_1)_{adiab} \geq 0 \quad [7.15]$$

Y en un sistema aislado (no interactúa en forma de calor ni de trabajo con su entorno) que evoluciona espontáneamente, se cumple

$$\boxed{dS_{aislado} > 0 \quad \text{y} \quad (S_2 - S_1)_{aislado} > 0} \quad [7.16]$$

Luego *ningún proceso espontáneo reduce la entropía*. Sólo puede aumentar.

Este es otro enunciado del Segundo Principio de la Termodinámica: *en un sistema aislado, existe una propiedad llamada entropía que siempre crece*.¹⁰

¹⁰ El enunciado paralelo del Primer Principio establece que: *En un sistema aislado, existe una propiedad llamada energía que no varía*: "Die Energie der Welt ist konstant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu." Rudolf Clausius (1822-1888), *Abhandlung VII. Über verschiedene für die Anwendung geeignete Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie* (1865).

3. VALORES NUMÉRICOS DE LA ENTROPÍA (SUSTANCIA PURA, SIMPLE Y COMPRESIBLE)

No existen valores absolutos de entropía, sino que se definen valores arbitrarios de referencia. Definido un estado de referencia arbitrario x (que suele ser el mismo que para u y h), la entropía de cualquier estado y se determina integrando $^{\text{TM}}q/T$ a través de cualquier proceso internamente reversible:

$$s_y = s_x + \int_x^y \frac{^{\text{TM}}q}{T} \Big|_{\text{int. rev.}} \quad [7.17]$$

Para *procesos físicos*, el estado de referencia es irrelevante: al calcular variaciones de entropía, la referencia s_x se anula. Sin embargo, si hay *reacciones químicas* hay que emplear valores absolutos: el *Tercer Principio de la Termodinámica* postula que la entropía absoluta de todas las sustancias a 0 K es 0.

3.1 TABLAS

Para algunas sustancias (fluidos de interés técnico: agua y fluidos refrigerantes) ya se encuentran tabulados los valores de la entropía específica, junto con el volumen y entalpía específicos. Ver Tema 3.

3.2 DIAGRAMAS

Los diagramas más empleados para la representación de propiedades termodinámicas son el T - s (Figura 3.13), h - s (llamado diagrama de Mollier, Figura 3.14) y P - h (Figura 3.15).

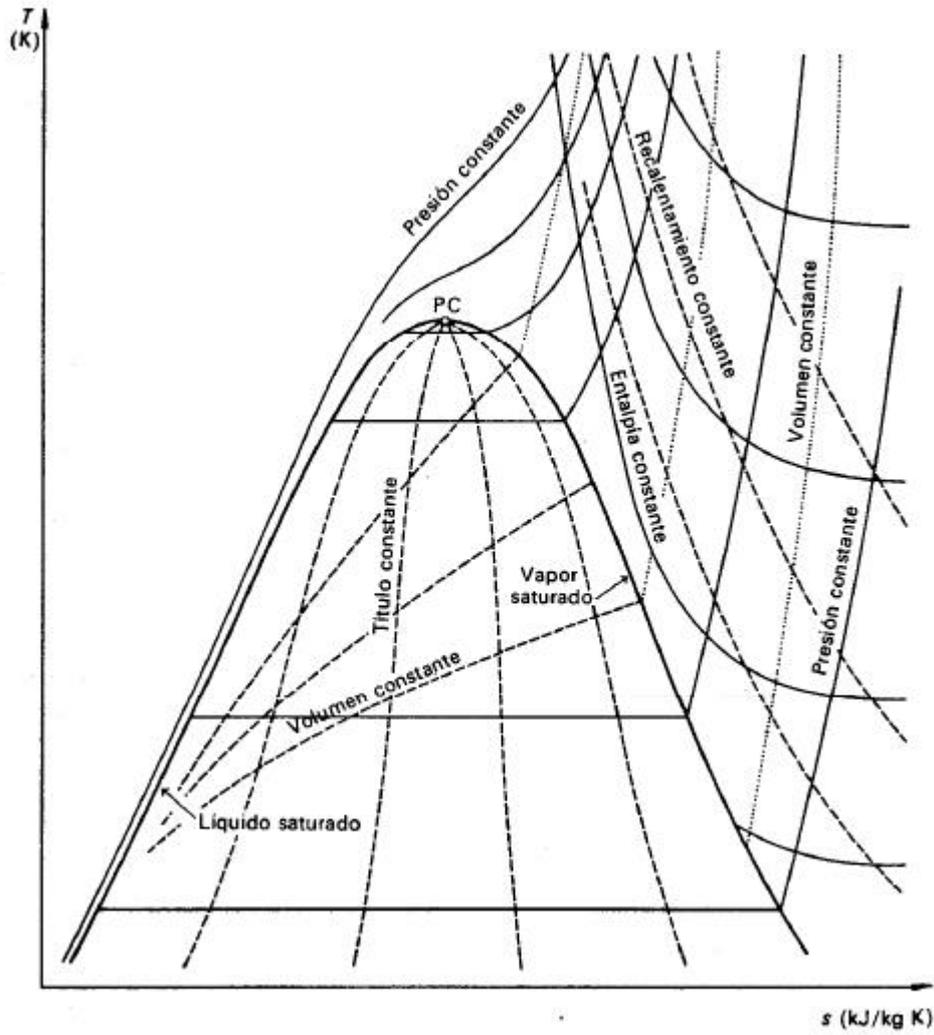


Figura 7.6 – Esquema del diagrama $T-s$ con indicación de varias isóneas.

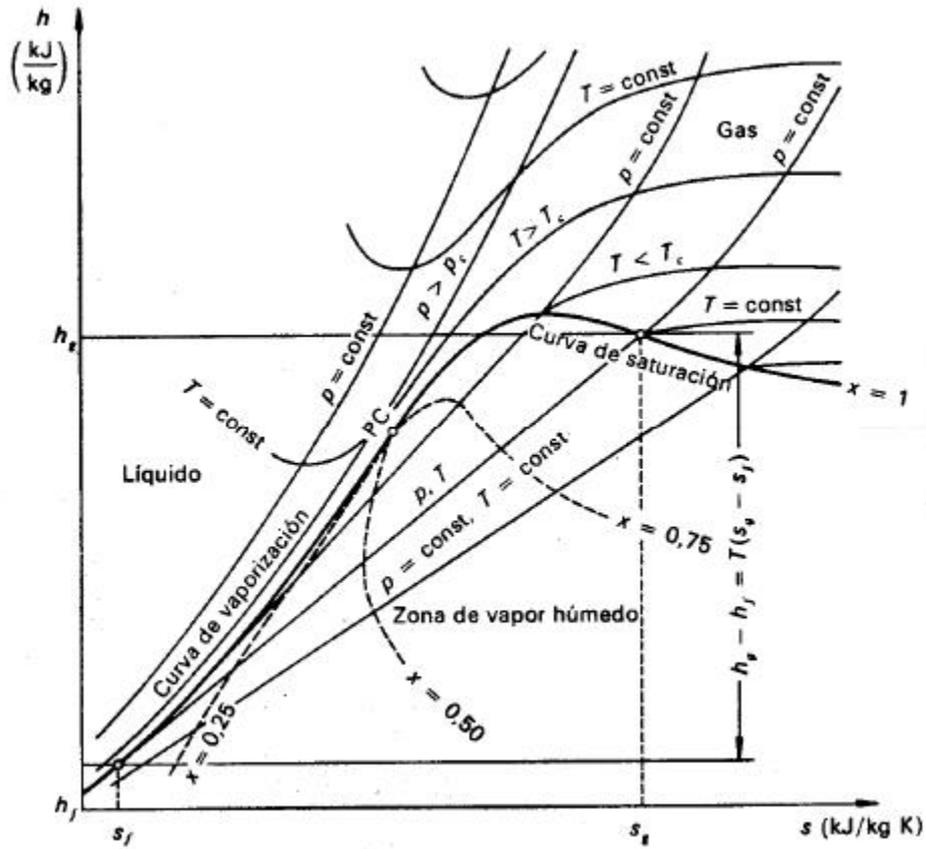


Figura 7.7 – Esquema del diagrama $h-s$ con indicación de varias isólineas.

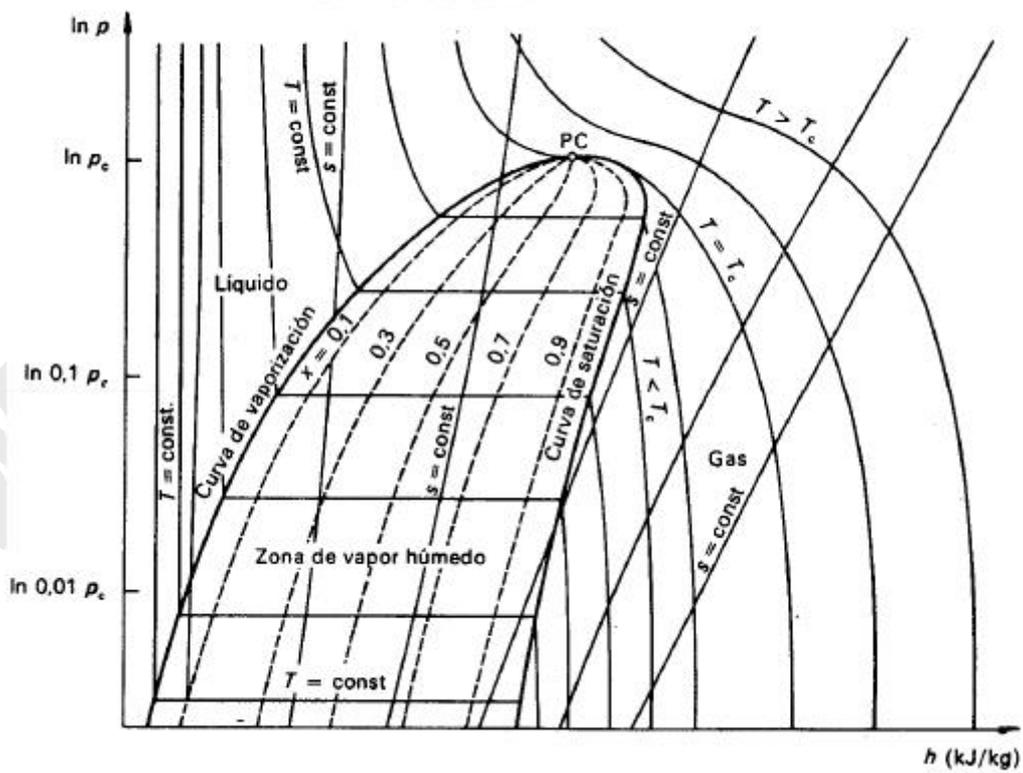


Figura 7.8 – Esquema del diagrama $P-h$ con indicación de varias isólineas.

3.3 ECUACIONES Tds

Combinando el primer y el segundo principio se obtienen unas expresiones que relacionan la entropía con las demás propiedades termodinámicas: energía interna, entalpía, presión, volumen y temperatura.

Sea un sistema cerrado simple compresible que experimenta un proceso internamente reversible, en ausencia de efectos gravitatorios y cinéticos. Aplicando el primer principio:

$$(P1): \quad dU = ({}^{\text{TM}}Q)_{\text{int. rev.}} - ({}^{\text{TM}}W)_{\text{int. rev.}} \quad [7.18]$$

$$({}^{\text{TM}}W)_{\text{int. rev.}} = PdV$$

$$dS = \frac{{}^{\text{TM}}Q_{\text{int. rev.}}}{T} \quad 4 \quad ({}^{\text{TM}}Q)_{\text{int. rev.}} = TdS$$

Por tanto,

$$\boxed{dU = TdS - PdV} \quad \text{Ecuación de Gibbs} \quad [7.19]$$

Teniendo en cuenta que $H = U + PV$, $dU = d(H - PV) = dH - PdV - VdP$. Sustituyendo en [7.19], queda

$$\boxed{dH = TdS + VdP} \quad [7.20]$$

Las ecuaciones [7.19] y [7.20] **relacionan propiedades**, variables de estado de sustancias compresibles; por tanto, aunque se han deducido para un proceso internamente reversible, son válidas para **cualquier cambio de estado**, aunque no tenga lugar a través de procesos reversibles.

Estas ecuaciones pueden expresarse también en función de variables intensivas; despejando ds :

$$\boxed{ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T} dv} \quad [7.21]$$

$$\boxed{ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T} dP} \quad [7.22]$$

Por ejemplo, en un cambio de estado entre líquido saturado (f) y vapor saturado (g), se puede deducir una relación entre la variación de **entalpía de vaporización** y la de **entropía de vaporización**. Ambos estados tienen la misma presión. Por tanto, de [7.20] se deduce:

$$dh = Tds \quad \& \quad ds = \frac{dh}{T} \quad \& \quad \int_{ff}^{ss} ds = \int \frac{dh}{T} \quad \&$$

$$s_g - s_f = \frac{h_g - h_f}{T} \quad \text{pues si } P = \text{cte.}, T = \text{cte.} \quad [7.23]$$

3.4 GAS IDEAL

En el caso de un GI, es posible obtener expresiones algebraicas para calcular la entropía de cualquier estado, en función del calor específico isobaro o isocoro. Para un GI, las ecuaciones de estado son:

$$Pv = RT \\ du = c_v(T)dT \quad \text{ó} \quad dh = c_p(T)dT, \quad \text{siendo} \quad c_p(T) = c_v(T) + R \quad [7.24]$$

Partiendo de las ecuaciones [7.21] y [7.22], se deducen fácilmente las expresiones de cálculo de ds para un GI en función de la temperatura, presión y volumen de los estados inicial y final en un cambio de estado:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} \quad [7.25]$$

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad [7.26]$$

$$ds = c_p \frac{dv}{v} + c_v \frac{dP}{P} \quad [7.27]$$

Integrando una de las expresiones [7.25]–[7.27], se conocerá la variación de entropía entre dos estados. Para un *gas perfecto* (calores específicos constantes), se tiene

$$s_2 - s_1 = c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1} \quad [7.28]$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad [7.29]$$

$$s_2 - s_1 = c_p \ln \frac{v_2}{v_1} + c_v \ln \frac{P_2}{P_1} \quad [7.30]$$

La expresión más empleada es la [7.26] (y la [7.29]), pues P y T son las variables más fáciles de conocer en la industria para un fluido.

También se pueden deducir expresiones para el cálculo de la variación de entropía en procesos politrópicos, en función de n y P , T ó v .

3.5 SUSTANCIA INCOMPRESIBLE

La ecuación de estado de una sustancia incompresible es

$$v = \text{cte.} \quad 4 \quad u = u(T), \quad c_v = c(T) \quad [7.31]$$

Aplicando [7.21], se deduce:

$$ds = \frac{du}{T} + \frac{P}{T} dv = \frac{c(T)dT}{T}$$

$$\otimes s = s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c(T)dT}{T} \quad \text{E } \bar{c} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad [7.32]$$

Luego sólo es necesario conocer el calor específico.

4. BALANCE DE ENTROPÍA EN SISTEMAS CERRADOS

$\otimes S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\dot{Q}^{TM}}{T} + \int_{\text{Entropía de flujo}} + \int_{\text{Entropía generada}} \quad [J/K]$	[7.33]
<p>Variación de entropía de un sistema cerrado</p> <p>Entropía de flujo</p> <p>Entropía generada</p>	

5. BALANCE DE ENTROPÍA EN VOLÚMENES DE CONTROL

En régimen transitorio:

$$\frac{dS_{vc}}{dt} + \sum_s \dot{m}_s s_s - \sum_e \dot{m}_e s_e = \sum_1^2 \frac{\dot{Q}^{TM}}{T} + \int_{\text{Entropía de flujo}} + \int_{\text{Entropía generada}} \quad [W/K] \quad [7.34]$$

En régimen estacionario:

$\otimes S = \sum_s \dot{m}_s s_s - \sum_e \dot{m}_e s_e = \sum_1^2 \frac{\dot{Q}^{TM}}{T} + \int_{\text{Entropía de flujo}} + \int_{\text{Entropía generada}} \quad [W/K]$	[7.35]
<p>Variación de entropía en un volumen de control</p> <p>Entropía de flujo</p> <p>Entropía generada</p>	

BIBLIOGRAFÍA

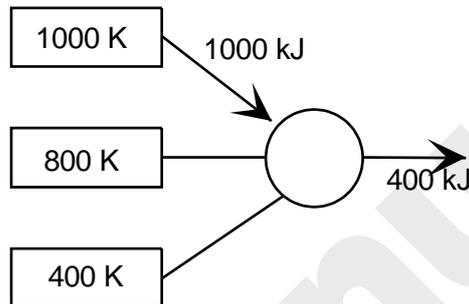
- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 231–273.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 126–143.

- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 226–266.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 224–239, 248–270.

PROBLEMAS RESUELTOS

Ejemplo 7.1

Una máquina térmica reversible opera cíclicamente tomando 1000 kJ de una fuente térmica a 1000 K, y realizando un trabajo de 400 kJ. Determinar: (a) magnitud y sentido de las interacciones con las otras dos fuentes; (b) variaciones de entropía originadas.



Solución

Criterio de signos: el signo del calor lo tomaremos desde el punto de vista de la máquina térmica: Q entrante positivo, Q saliente negativo.

(a) Considerando como sistema la máquina, por el P1 se sabe que $Q_1 + Q_2 + Q_3 = 400$, es decir, $Q = W$ (pues se trata de una máquina, es decir, recorre un ciclo). Como $Q_1 = 1000$ kJ tenemos:
 $1000 \text{ kJ} + Q_2 + Q_3 = 400 \text{ kJ}$

La máquina es reversible, luego por el P2,

$$\frac{Q}{T} = \frac{1000}{1000} + \frac{Q_2}{800} + \frac{Q_3}{400} = 0$$

Con estas dos ecuaciones se deduce fácilmente que $Q_2 = -400$ kJ y $Q_3 = -200$ kJ.

(b) Como la máquina recorre un ciclo y los dispositivos mecánicos no generan entropía, $\otimes S_{MÁQUINA} = 0$

Para los focos: el calor intercambiado por los focos es igual al del ciclo, cambiado de signo. Por tanto, $\otimes S_1 = -Q_1/T_1 = -1$ kJ/K, ya que desde el punto de vista del foco 1 se trata de calor saliente.

$\otimes S_2 = -Q_2/T_2 = +1/2$ kJ/K < 0, ya que para 2 se trata de calor entrante.

$\otimes S_3 = -Q_3/T_3 = +1/2$ kJ/K.

Finalmente, $\int = \otimes S_U = \otimes S_1 + \otimes S_2 + \otimes S_3 + \otimes S_{MÁQ} = -1 + 0,5 + 0,5 = 0$ lo cual es lógico, puesto que se trata de una máquina reversible.

Ejemplo 7.2

Un sistema formado por vapor de agua experimenta un ciclo de Carnot. El estado al final del proceso de compresión es líquido saturado, y el estado al principio del proceso de expansión es

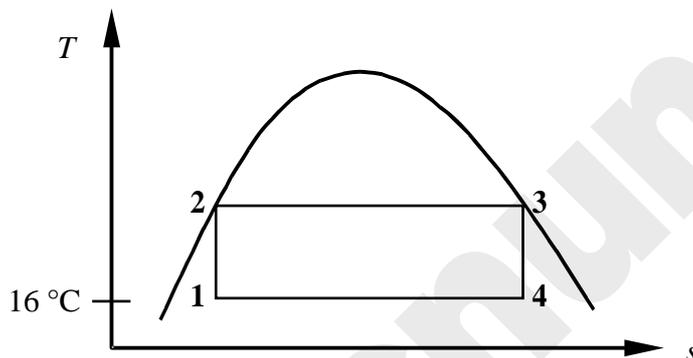
vapor saturado. La temperatura al comienzo del proceso de compresión es de 16 °C, y el rendimiento del ciclo es del 20 %.

- (a) Representar el ciclo, junto con la línea de saturación, en un diagrama T - s.
- (b) Determinar la presión del proceso de absorción de calor, y el título al comienzo del proceso de compresión.
- (c) Determinar la magnitud del calor absorbido.

Solución

(a) Diagrama T-s

El ciclo de Carnot consta de dos procesos isotermos de intercambio de calor con los focos (proceso 2-3 y 4-1), y dos procesos adiabáticos (isoentrópicos) de paso de una a otra temperatura: compresión 1-2 y expansión 3-4.



(b) Presión del proceso de absorción de calor, y título al comienzo del proceso de compresión
Se pide P_2 y x_1 .

La temperatura T_2 se deduce del rendimiento del ciclo de Carnot:

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 0,204 \Rightarrow T_2 = \frac{T_1}{1 - 0,204} = \frac{289}{0,796} = 361,4 \text{ K} = 88 \text{ °C}$$

P_2 es la presión de saturación a T_2 : se deduce de las tablas de saturación.

x_1 se deduce de las tablas de saturación, con $s_1 = s_2 = s_f(88 \text{ °C})$.

Estado	T [°C]	P [kPa]	h [kJ/kg]	s [kJ/kg K]	x
1	16	1,8		1,1693	0,109
2	88	65,1	368,53	1,1693	0
3	88	65,1	2656,8	7,5053	1
4	16	1,8	2168,5	7,5053	0,853

(c) Calor absorbido

$$q_{23} = T_2 (s_3 - s_2) = 361,4(7,5053 - 1,1693) = 2288 \text{ kJ/kg}$$

o bien: $q_{23} = h_3 - h_2 = 2656,8 - 368,5 = 2288 \text{ kJ/kg}$

Ejemplo 7.3

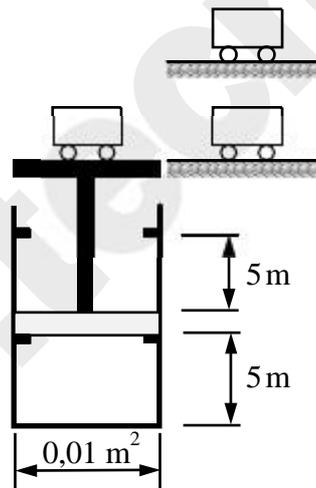
(Examen del 27/01/97) Para el ascensor del edificio nuevo de la Escuela, alguien ha sugerido un sistema de emergencia que no necesita corriente eléctrica, que opera con un ciclo termodi-

námico como el de la figura. El cilindro contiene aire, que puede considerarse como gas ideal. El pistón desliza sin fricción, y tiene una sección de $0,01 \text{ m}^2$. Cuando el ascensor se encuentra en la planta baja, la altura del cilindro es de 5 m , y la presión y temperatura del aire son 2 bar y 300 K respectivamente.

Se pretende subir masas de 100 kg hasta una altura de 5 m sobre el nivel del suelo. Para subir, se calienta el cilindro de aire mediante la combustión de un gas, cuya temperatura media de llama es de 1200 K . Cuando el ascensor alcanza el tope superior, se retiran los 100 kg . Para bajar de nuevo, se enfría el cilindro con agua a 17°C hasta que se recupera el estado inicial.

Suponer $g = 10 \text{ m/s}^2$, $P_0 = 100 \text{ kPa}$.

- Representar el ciclo en un diagrama $P - v$.
- Calcular el máximo rendimiento que obtendría una máquina que operara con los mismos dos focos con que trabaja el ascensor.
- Determinar las interacciones de calor y trabajo durante este ciclo.
- Calcular el rendimiento del ciclo. Explicar por qué no se alcanza el rendimiento calculado en el apartado (b).
- Determinar la entropía generada por cada ciclo (en kJ/K).
- Si la velocidad de transferencia de calor con ambos focos es $Q[\text{W}] = 10 \otimes T[\text{K}]$, donde $\otimes T$ indica la diferencia de temperaturas entre el foco y el aire del cilindro, estimar aproximadamente el tiempo que transcurre en cada etapa del ciclo: tiempo de espera hasta que el ascensor comienza a subir o bajar, y tiempo de subida o bajada.



Solución

- Diagrama $P-v$

Calcularemos primero todos los estados intermedios del ciclo, explicando cada etapa.

El ascensor, sin carga y en la planta baja (estado 1), se encuentra en posición de equilibrio con las fuerzas exteriores (presión atmosférica y peso de la cabina): este estado coincide con el final de un ciclo anterior. Las condiciones son:

$$P_1 = 2 \text{ bar} = 200 \text{ kPa}$$

$$T_1 = 300 \text{ K}$$

$$V_1 = Az_1 = 0,01 \cdot 5 = 0,05 \text{ m}^3$$

$$N = P_1 V_1 / RT_1 = 200 \cdot 0,05 / (8,314 \cdot 300) = 0,00401 \text{ kmol}$$

Al cargar los 100 kg, no cambia de estado, pues el ascensor no cambia de posición (por los topes). Esta carga supone un aumento de la presión exterior: para que haya equilibrio debe ser compensada con un aumento en la presión del gas de

$$\otimes P = mg/A = 100 \cdot 10 / 0,01 = 100\,000 \text{ N/m}^2 = 100 \text{ kPa}$$

Al empezar a calentar desde el foco a 1200 K, va subiendo la temperatura (a volumen constante) hasta que se equilibra la presión exterior (estado 2), momento en que el ascensor empieza a subir:

$$P_2 = P_1 + \otimes P = 300 \text{ kPa}$$

$$V_2 = V_1 = 0,05 \text{ m}^3$$

$$T_2 = P_2 V_2 / NR = 450 \text{ K}$$

Si se continúa calentando, el ascensor sube, en equilibrio mecánico con las fuerzas exteriores (proceso isobaro), hasta que alcanza el volumen final (estado 3):

$$V_3 = Az_3 = 0,01 \cdot 10 = 0,1 \text{ m}^3$$

$$P_3 = P_2 = 300 \text{ kPa}$$

$$T_3 = P_3 V_3 / NR = 900 \text{ K}$$

El ascensor ya está en el piso superior. Se retira la carga de 100 kg, y el cilindro no puede expandirse por los topes mecánicos. Para que baje, debe reducirse la presión hasta la presión exterior (atmosférica + cabina) de 200 kPa: para ello se realiza un enfriamiento isocoro con agua a 17 °C, hasta el estado 4:

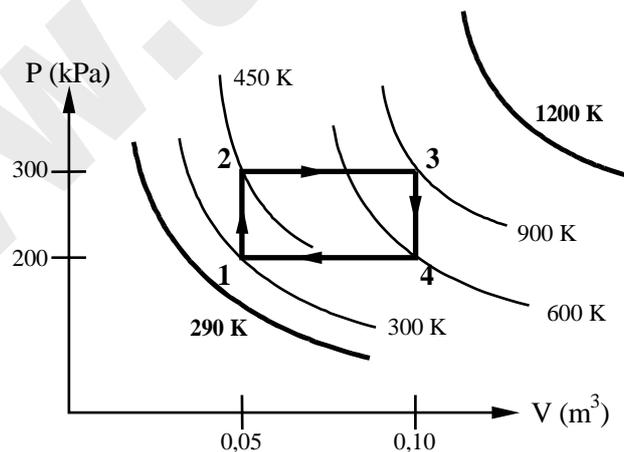
$$P_4 = P_1 = 200 \text{ kPa}$$

$$V_4 = V_3 = 0,1 \text{ m}^3$$

$$T_4 = P_4 V_4 / NR = 600 \text{ K}$$

Finalmente, se continúa enfriando con agua fría hasta que se recupera el estado inicial (proceso isobaro).

En el diagrama se muestran las cuatro etapas del ciclo, así como las isothermas de los focos y los cuatro estados intermedios.



(b) Máximo rendimiento que obtendría una máquina que operara con los mismos dos focos con que trabaja el ascensor

Llamando T_{ff} al foco frío (agua a 290 K) y T_{fc} al caliente (combustión a 1200 K), el rendimiento máximo es el factor de Carnot,

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{T_{ff}}{T_{fc}} = 1 - \frac{290}{1200} = 0,7583, \text{ es decir, un } 75,83 \%$$

(c) Interacciones de calor y trabajo

En los procesos isocoros (1-2 y 3-4), el trabajo es 0. En los isobaros, es $P \otimes V$.

El calor se calculará por el primer principio:

$$Q = W + \otimes U = W + Nc_v \otimes T = W + N(5R/2) \otimes T$$

En los procesos isocoros, el calor resulta ser $Q_v = \otimes U$; en los isobaros, $Q_p = \otimes H$.

Proceso	$W = P \otimes V$ [kJ]	$\otimes U = N(5R/2) \otimes T$ [kJ]	$Q = W + \otimes U$ [kJ]
1-2	0	12,5	12,5
2-3	15	37,5	52,5
3-4	0	-25	-25
4-1	-10	-25	-35
Total	5	0	5

(d) Rendimiento del ciclo

$$\eta = \frac{W_{neto}}{Q_{comunicado}} = \frac{\otimes W}{Q_{fc}} = \frac{W_{23} + W_{41}}{Q_{12} + Q_{23}} = \frac{10 - 5}{12,5 + 37,5} = \frac{5}{50} = 0,10$$

es decir, un 10 %. Es menor que el rendimiento máximo debido a las irreversibilidades de los procesos, que en este caso son irreversibilidades externas, debidas a la diferencia finita de temperaturas entre los focos y el gas

(e) Entropía generada por cada ciclo (en kJ/K)

$$\int_{ciclo} \otimes S_{univ} = \otimes S_{gas} + \otimes S_{fc} + \otimes S_{ff}$$

$\otimes S_{gas} = 0$, pues recorre un ciclo.

$$\otimes S_{fc} = \frac{Q_{fc}}{T_{fc}} = \frac{Q_{12} + Q_{23}}{T_{fc}} = \frac{12,5 + 52,5}{120} = 0,542 \text{ kJ / K}$$

$$\otimes S_{ff} = \frac{Q_{ff}}{T_{ff}} = \frac{Q_{34} + Q_{41}}{T_{ff}} = \frac{-25 - 35}{290} = -0,207 \text{ kJ / K}$$

Por tanto, $\int = -0,542 + 0,207 = -0,335 \text{ kJ/K}$

(f) Tiempo que transcurre en cada etapa del ciclo

La velocidad de transmisión de calor es la energía transferida por unidad de tiempo:

$$\frac{Q}{dt} = \frac{10(T_f - T_{gas})}{dt}$$

La temperatura varía con el tiempo, pero se puede suponer una temperatura media en cada etapa del ciclo, como aproximación (teorema del valor medio). Tiempo de cada etapa:

$$t[s] = \frac{Q[J]}{10(T_f - T_{gas})}$$

Proceso	T_f [K]	T_{ini} [K]	T_{fin} [K]	$T_f - T_{gas}$ [K]	Q [kJ]	t [s]
1-2	1200	300	450	825	12,5	1,5
2-3	1200	450	900	525	52,5	10,0
3-4	290	900	600	-460	-25,0	5,4
4-1	290	600	300	-160	-35,0	21,9

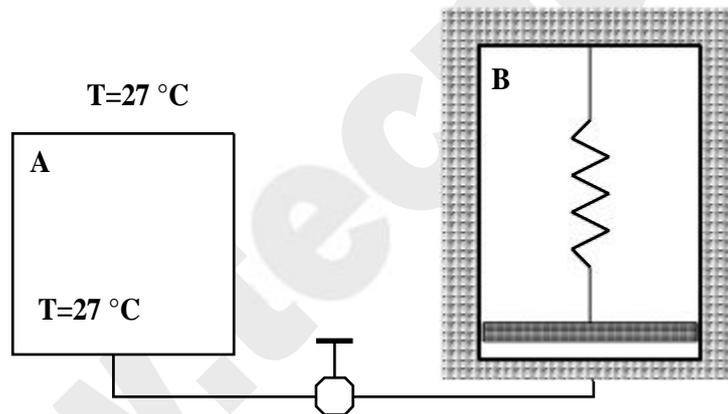
Luego el tiempo total de subida del ascensor es de 11,5 s (1,5 de espera y 10 propiamente de subida), y el de bajada de 27,3 s (5,4 de espera y 21,9 propiamente de bajada).

Ejemplo 7.4

(Examen del 2/02/98) Un depósito A de 0,03 m³ contiene aire (gas ideal, M = 29, k = 1,4) a una presión de 3,5 MPa y a una temperatura que se mantiene constante de 27 °C. El depósito está unido mediante una tubería y una válvula a un cilindro aislado B cubierto por un pistón sin peso de 0,03 m² de área y unido a un muelle lineal de K = 40 kN/m. Inicialmente el cilindro B está vacío y el muelle está descargado. Por encima del pistón del cilindro B se ha hecho el vacío. Se abre la válvula y el aire fluye desde el depósito A al cilindro B hasta que la presión en éste vale 1,5 MPa, sin que se haya alcanzado el equilibrio. En ese momento se cierra la válvula. Se pide:

- (a) Calcular el trabajo hecho contra el muelle (W_{B12}).
- (b) Demostrar que la masa contenida al final del proceso en el cilindro B vale:

$$m_{B2} = \frac{P_{B2}V_{B2}}{kRT_A} + \frac{W_{B12}}{c_p T_A}$$
- (c) Calcular el calor intercambiado en el proceso (Q_{A12}).
- (d) Calcular la entropía generada en el proceso o variación de entropía del Universo.



Solución

(a) W_{B12}.

Equilibrio de fuerzas sobre el pistón del cilindro **B**:

$$P_B A = Kx \quad \text{Ⓡ} \quad P_B = \frac{Kx}{A} = \frac{K}{A} \frac{V_B}{A} = \frac{K}{A^2} V_B$$

Con la expresión anterior se puede calcular el volumen del depósito **B** en el estado final ó 2:

$$V_{B2} = \frac{A^2}{K} P_{B2} = \frac{0,03^2}{40} 1500 = 0,03375 \text{ m}^3.$$

$$W_{B12} = \int_{11}^{111} \overset{2}{\underset{1}{F}}_{ext} dx = \int Kx dx = \int P_B A dx = \int P_B dV_B = \int \frac{K}{A^2} V_B dV_B = \frac{K}{A^2} \left[\frac{V_{B2}^2}{2} - \frac{V_{B1}^2}{2} \right]$$

$$W_{B12} = 25,3125 \text{ kJ}$$

(b) Demostración.

Si se estudia el cilindro **B** por separado se trata de un sistema abierto en régimen transitorio. Aplicando las ecuaciones de conservación de la masa y del balance de energía:

$$\frac{dm_{VC}}{dt} = m_e - m_s$$

$$\frac{dE_{VC}}{dt} = \frac{dU}{dt} = \dot{Q}_{VC} - \dot{W}_{VC} + m_e h_e - m_s h_s$$

El cilindro está aislado ($\dot{Q}_{VC} = 0$) y solo tiene una entrada ($m_s = 0$), luego:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dW_B}{dt} + h_e \frac{dm}{dt}$$

Integrando entre los estados inicial y final:

$$\int_{11}^{21} dU = \int_{11}^{21} dW_B + \int_{11}^{21} h_e dm \quad \text{Ⓡ} \quad U_{B2} - U_{B1} = W_{B12} + h_e (m_{B2} - m_{B1})$$

Inicialmente el cilindro **B** está vacío ($m_{B1} = 0$): $m_{B2} c_v T_{B2} = -W_{B12} + c_p T_A m_{B2}$

Por ser gas ideal: $m_{B2} T_{B2} = P_{B2} V_{B2} / R$, con lo que queda:

$$\frac{P_{B2} V_{B2}}{R} c_v = -W_{B12} + m_{B2} c_p T_A \quad \text{Ⓡ} \quad m_{B2} = \frac{P_{B2} V_{B2}}{k R T_A} + \frac{W_{B12}}{c_p T_A} \quad \text{c.q.d.}$$

(c) Q_{A12} .

Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene el valor de m_{B2} :

$$m_{B2} = 0,0174 \text{ kmol} = 0,5046 \text{ kg}$$

Aplicando la ecuación de los gases ideales al depósito **A** en el estado inicial:

$$m_{A1} = \frac{P_{A1} V_{A1}}{R T_A} = 0,0421 \text{ kmol} = 1,2209 \text{ kg}$$

La masa que quedará en el estado final en el depósito **A** será la diferencia entre las dos anteriores: $m_{A2} = m_{A1} - m_{B2} = 0,0247 \text{ kmol} = 0,7163 \text{ kg}$

Y con la ecuación de los gases ideales obtenemos: $T_{B2} = 350 \text{ K}$ y $P_{A2} = 2054 \text{ kPa}$

Con estos datos ya se puede obtener Q_{A12} . Se puede hacer de dos maneras: aplicando el 1^{er} Principio a todo el sistema (sist. cerrado) o aplicándolo sólo al depósito **A**, que será un sist. abierto en rég. transitorio. Aquí solo se hace de la primera forma:

$$Q = W + \sum U \quad \text{Ⓡ} \quad Q_{A12} = W_{B12} + \sum U_A + \sum U_B \quad \text{Ⓡ}$$

$$\sum U_A = U_{A2} - U_{A1} = m_{A2} c_v T_A - m_{A1} c_v T_A = (m_{A2} - m_{A1}) c_v T_A = -108,5 \text{ kJ}$$

$$\sum U_B = m_{B2} c_v T_{B2} - m_{B1} c_v T_{B1} = m_{B2} c_v T_{B2} = 126,58 \text{ kJ}$$

Otra manera de verlo, en vez de calcular las $\sum U$ del depósito y del cilindro por separado, es calcular la $\sum U$ de todo el sistema. Ésta será debida sólo a la variación de T de la masa que pasa de **A** a **B**, pues la masa que queda en **A** permanece a T constante y el cilindro **B** está inicialmente vacío:

$$\sum U = m_{B2} c_v (T_{B2} - T_A) = 18,08 \text{ kJ}$$

$$Q_{A12} = 25,3125 + 18,08 = \underline{43,4 \text{ kJ}}$$

(d) \dot{S} .

$$\dot{S} = \sum S_{\text{sist.}} + \sum S_{\text{m.r.}}$$

La variación de entropía del medio rodeante es debida únicamente al intercambio de calor del depósito **A**:

$$\otimes S_{m.r.} = \frac{Q_{A12}}{T_A} = \frac{43,4}{300} = \underline{-0,1447 \text{ kJ/K}}$$

El cálculo de la variación de entropía del sistema se puede hacer de 4 maneras diferentes. Por una parte, se puede calcular como la variación de la entropía de las masas del sistema y, por otra, como la variación de entropía de cada uno de los subsistemas, depósito **A** y cilindro **B**.

En el primer caso, las masas que varían su entropía son las que hay en el estado final en cada uno de los subsistemas, m_{A2} y m_{B2} , siendo su estado inicial $A1$ para ambas, y su estado final $A2$ y $B2$, respectivamente:

$$\otimes S_{sist.} = m_{A2}(S_{A2} - S_{A1}) + m_{B2}(S_{B2} - S_{A1}) \quad (\otimes)$$

$$\otimes S_{sist.} = m_{A2} \left[c_p \ln \frac{T_{A2}}{T_{A1}} - R \ln \frac{P_{A2}}{P_{A1}} \right] + m_{B2} \left[c_p \ln \frac{T_{B2}}{T_{A1}} - R \ln \frac{P_{B2}}{P_{A1}} \right] \quad (\otimes)$$

P

$$\otimes S_{sist.} = 0,10945 + 0,2006 = \underline{0,31005 \text{ kJ/K}}$$

También se puede calcular a partir de la expresión de $\otimes S$ en función de los volúmenes específicos (pues las masas varían):

$$v_{A1} = V_{A1}/m_{A1} = 0,02475 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\otimes S_{sist.} = m_{A2} \left[c_v \ln \frac{T_{A2}}{T_{A1}} + R \ln \frac{v_{A2}}{v_{A1}} \right] + m_{B2} \left[c_v \ln \frac{T_{B2}}{T_{A1}} + R \ln \frac{v_{B2}}{v_{A1}} \right] \quad (\otimes)$$

$$v_{A2} = V_{A2}/m_{A2} = 0,04188 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$v_{B2} = V_{B2}/m_{B2} = 0,06688 \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\otimes S_{sist.} = m_{A2}(S_{A2} - S_{A1}) + m_{B2}(S_{B2} - S_{A1}) \quad (\otimes)$$

$\left[\right]$

$\left[\right]$

$\left[\frac{T_{A2}}{T_{A1}} \right]$

$\left[\frac{T_{B2}}{T_{A1}} \right]$

$\left[\right]$

$\left[\frac{v_{A2}}{v_{A1}} \right]$

v

$$\otimes S_{sist.} = m_{A2} \left[c_p \ln \frac{T_{A2}}{T_{A1}} - R \ln \frac{P_{A2}}{P_{A1}} \right] + m_{A1} \left[c_p \ln \frac{T_{A1}}{T_{A1}} - R \ln \frac{P_{A1}}{P_{A1}} \right] + m_{B2} \left[c_p \ln \frac{T_{B2}}{T_{A1}} - R \ln \frac{P_{B2}}{P_{A1}} \right] \quad (\otimes)$$

$$\otimes S_{sist.} = 0,1095 + 0,2006 = \underline{0,31013 \text{ kJ/K}}$$

Si se calcula la $\otimes S$ para el depósito **A** y el cilindro **B** por separado, hay que tener en cuenta que las masas dentro de ellos varían:

$$\otimes S_{sist.} = \otimes S_A + \otimes S_B = (m_{A2} S_{A2} - m_{A1} S_{A1}) + (m_{B2} S_{B2} - m_{B1} S_{B1}) + m_{B2} \left[c_v \ln \frac{T_{B2}}{T_{A1}} + R \ln \frac{v_{B2}}{v_{A1}} \right] \quad (\otimes)$$

Como la entropía no tiene un valor absoluto si no que sus valores se calculan en función de un estado de referencia, será necesario definir uno. En este caso se ha elegido el que viene definido por $T_0 = 300 \text{ K}$, $P_0 = 100 \text{ kPa}$ y $v_0 = 1 \text{ m}^3/\text{kg}$, pero puede ser otro cualquiera.

$$\frac{\left[\frac{T}{T_0} \right] \left[\frac{P}{P_0} \right] \left[\frac{v}{v_0} \right]}{\left[\frac{T}{T_0} \right] \left[\frac{P}{P_0} \right] \left[\frac{v}{v_0} \right]} \quad \left[\frac{T}{T_0} \right] \left[\frac{P}{P_0} \right] \left[\frac{v}{v_0} \right] \quad \left[\frac{T}{T_0} \right] \left[\frac{P}{P_0} \right] \left[\frac{v}{v_0} \right] \quad \left[\frac{T}{T_0} \right] \left[\frac{P}{P_0} \right] \left[\frac{v}{v_0} \right]$$

$$\otimes S_{sist.} = -0,62066 + 1,24444 - 0,31371 = \underline{0,31007 \text{ kJ/K}}$$

$\left[\right]$

T

v

$\left[\right]$

T

v

$\left[\right]$

T

v

$\left[\right]$

T_0

v_0

$\left[\right]$

T_0

v_0

$\left[\right]$

T_0

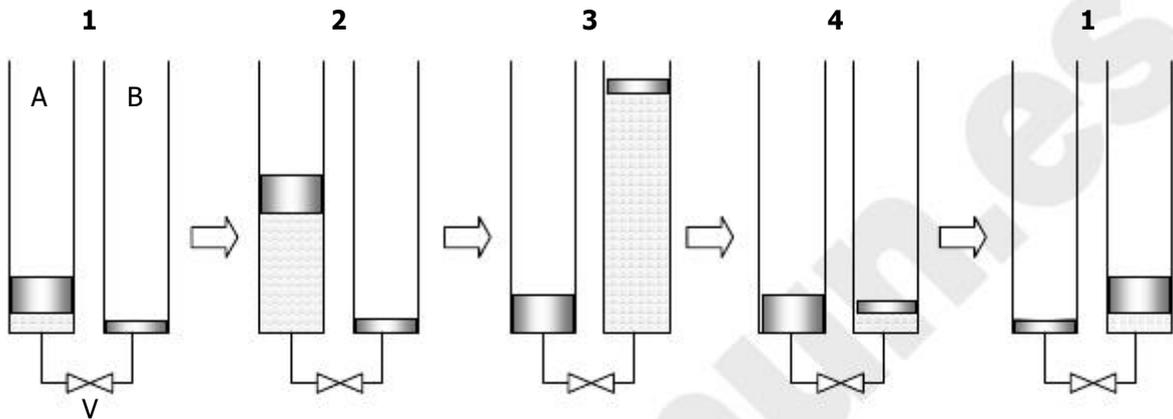
v_0

$$\otimes S_{\text{sist.}} = -0,65158 + 1,29725 - 0,33554 = \underline{0,31013 \text{ kJ/K}}$$

$$\dot{I} = \otimes S_{\text{sist.}} + \otimes S_{\text{m.r.}} = 0,31013 - 0,14466 = \underline{0,1655 \text{ kJ/K}}$$

Ejemplo 7.5

(Examen Febrero 2002) La máquina representada en la figura está formada por dos sistemas cilindro-pistón sin rozamiento conectados por una válvula V. Los dos cilindros tienen un diámetro de 0,05 m (5 cm) y la altura suficiente para que no se salgan los pistones durante el ciclo. La masa que actúa sobre A (M_A), junto con la presión atmosférica de 100 kPa, ejercen una presión de 1 MPa; en el cilindro B la presión resultante es de 150 kPa. Los cilindros están dotados de sistemas de calentamiento y enfriamiento (no representados); el calentamiento se realiza desde un foco cuya temperatura es 50 K mayor que el punto más caliente del fluido; y el sistema de enfriamiento es un foco a 20 °C.



Inicialmente, el cilindro A contiene 0,01 kg (10 gramos) de agua líquida a 1 MPa y 30 °C, el cilindro B no tiene nada de agua y la válvula V se encuentra cerrada. El ciclo consta de las siguientes etapas:

- Proceso 1-2: se calienta el cilindro A hasta que el agua se evapora totalmente (2).
- Proceso 2-3: se abre la válvula V, y todo el contenido de A se traspara a B, sin intercambio de calor con el entorno. A continuación se cierra la válvula.
- Proceso 3-4: el vapor del cilindro B se refrigera hasta que alcanza los 30 °C (4).
- Proceso 4-1: se intercambian los valores de las masas que actúan sobre los dos cilindros: la masa que actúa en el pistón B se incrementa hasta el valor de la masa del pistón A, y viceversa. De este modo, este estado final es idéntico al inicial, con lo que se completa el ciclo.

(a) Represente el proceso en un diagrama P-v.

(b) Determine el valor de las masas de los dos pistones (M_A y M_B).

(c) Demuestre que $h_3 = h_2$, partiendo del balance de energía en sistemas cerrados.

(d) Calcule la altura del pistón en los estados 2 y 3.

(e) Calcule el calor intercambiado en cada etapa.

(f) Calcule la entropía generada por ciclo.

(g) ¿Cuál sería el rendimiento de una máquina reversible que operara entre los mismos focos? ¿Considera Vd. que este sistema es una máquina térmica? Razone su respuesta.

Solución

(a) Diagrama P-v:

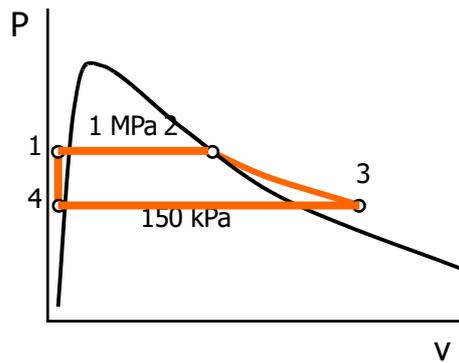


Tabla de propiedades:

Est.	P (kPa)	T (°C)	v (m ³ /kg)	h (kJ/kg)	Observ.
1	<u>1000</u>	<u>30</u>	0,00100	126,58	
2	<u>1000</u>	179,9	0,1948	2776,2	$x=1$
3	<u>150</u>		1,2972	2776,2	$h = h_2$
4	<u>150</u>	<u>30</u>	0,00100	125,8	

(b) Masas de los pistones:

$$P_A = M_A g / A + P_0 \quad \textcircled{R} \quad M_A = (P_A - P_0) A / g = ((1000 - 100) \cdot 10^3 \text{ [N/m}^2\text{]} \cdot \pi / 4 (0,05)^2 \text{ [m}^2\text{]}) / 9,81 \text{ [m/s}^2\text{]} \\ = \\ = \mathbf{180,2 \text{ kg}}$$

$$\text{Análogamente, } M_B = (P_B - P_0) A / g = ((150 - 100) \cdot 10^3 \text{ [N/m}^2\text{]} \cdot \pi / 4 (0,05)^2 \text{ [m}^2\text{]}) / 9,81 \text{ [m/s}^2\text{]} = \\ \mathbf{10,0 \text{ kg}}$$

(c) Demostrar que $h_2 = h_3$:El P1 aplicado al proceso 2-3 (el sistema es sólo el fluido): $Q - W = \otimes U$

$$\otimes U = U_3 - U_2$$

 $Q = 0$ (proceso adiabático)

$$W = W_A + W_B = P_A(0 - V_A) + P_B(V_B - 0) = -P_A V_A + P_B V_B = -P_2 V_2 + P_3 V_3$$

$$\text{Por tanto, } P_2 V_2 - P_3 V_3 = U_3 - U_2 \quad \textcircled{R} \quad U_2 + P_2 V_2 = U_3 + P_3 V_3 \quad \textcircled{R} \quad \mathbf{h_2 = h_3}$$

(d) Altura de los pistones:

$$z_2 = V_2 / A = m v_2 / (\pi / 4 \cdot D^2) = (0,01)(0,1948) / (\pi / 4 \cdot 0,05^2) = \mathbf{0,992 \text{ m}}$$

$$z_3 = V_3 / A = m v_3 / (\pi / 4 \cdot D^2) = (0,01)(1,2972) / (\pi / 4 \cdot 0,05^2) = \mathbf{6,607 \text{ m}}$$

(e) Calor intercambiado: los procesos 1-2 y 3-4 son isobaros, luego $Q = \otimes H$:

$$Q_{12} = m(h_2 - h_1) = 0,01(2776,2 - 126,58) = \mathbf{26,50 \text{ kJ}}$$

$$Q_{23} = 0$$

$$Q_{34} = m(h_4 - h_3) = 0,01(125,8 - 2776,2) = \mathbf{-26,50 \text{ kJ}}$$

$$Q_{41} = m(u_1 - u_4) = m[(h_1 - h_4) - (P_1 v_1 - P_4 v_4)] = \mathbf{-0,0007 \text{ kJ} \approx 0}$$

(f) Entropía generada por ciclo:

$$\dot{I} = \dot{S}_{\text{univ}} = \dot{S}_{\text{agua}} + \dot{S}_{\text{focos}}$$

$\dot{S}_{\text{agua}} = 0$, pues recorre un ciclo.

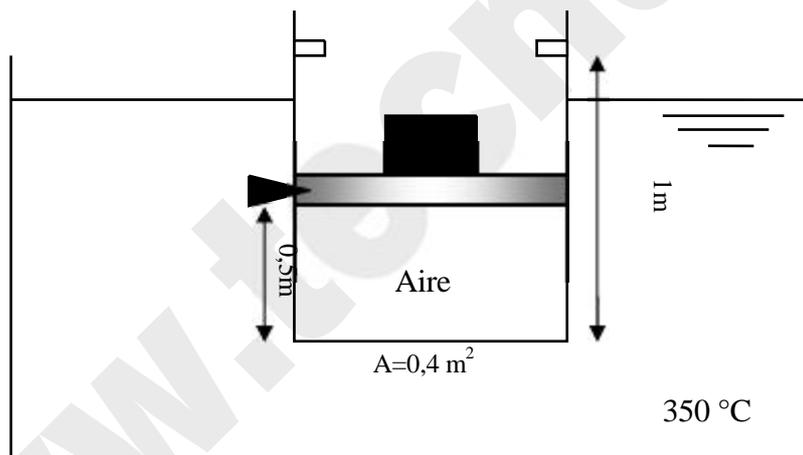
$$\textcircled{R} \dot{I} = \dot{S}_{\text{focos}} = (-Q_{12}/T_c) + (-Q_{34})/T_f = -26,50/(179,9+50+273) + 26,50/293 = \mathbf{0,0377 \text{ kJ/K}}$$

(g) Rendimiento máximo:

$$\eta_{\text{max}} = (W/Q_c)_{\text{max}} = ((Q_c - Q_f)/Q_c)_{\text{max}} = (T_c - T_f)/T_c = (179,9 + 50 - 20)/(179,9 + 50 + 273) = \mathbf{0,4174}$$

Ejemplo 7.6

(Examen Febrero 2004) El sistema cilindro-pistón de la figura contiene aire (gas perfecto, $k=1,4$; $M=29$) a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ y 8 MPa . El pistón se encuentra inmovilizado por una fijación; su masa (incluyendo la tara) es de 12 toneladas . La presión atmosférica es de 100 kPa . El cilindro tiene unos topes a 1 m de altura por seguridad, para que no se salga el pistón en el caso de que alcance esa altura. El cilindro, de paredes diatérmicas, se encuentra sumergido en un baño termostático de aceite a $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Se suelta la fijación y, tras un cierto tiempo, el pistón se sitúa en una nueva posición de equilibrio.



Se pide:

- Represente el proceso que experimenta el aire en diagramas P-v y T-s, indicando claramente la posición de las líneas de referencia: isotermas, isobaras, etc.
- Altura final del pistón.
- Temperatura, presión y densidad final del aire.
- Calor intercambiado entre el aire y el baño de aceite, y sentido de esa interacción.
- Entropía generada en el proceso.

Solución

- Estado 1:

$$P_1 = 8000 \text{ kPa}; T_1 = 350 \text{ }^\circ\text{C}; V_1 = 0,4 \cdot 0,5 = 0,2 \text{ m}^3 \text{ (R)}$$

$$m = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{8000 \cdot 0,2}{\frac{8,314}{29} \cdot 623,15} = 8,956 \text{ kg}$$

- Estado 2:

$T_2 = 350 \text{ }^\circ\text{C}$. Hay dos posibilidades para el estado final:

a) El pistón se queda flotando en una nueva posición de equilibrio. En ese caso, $P_2 = P_e$ y $V_2 \neq V_T$.

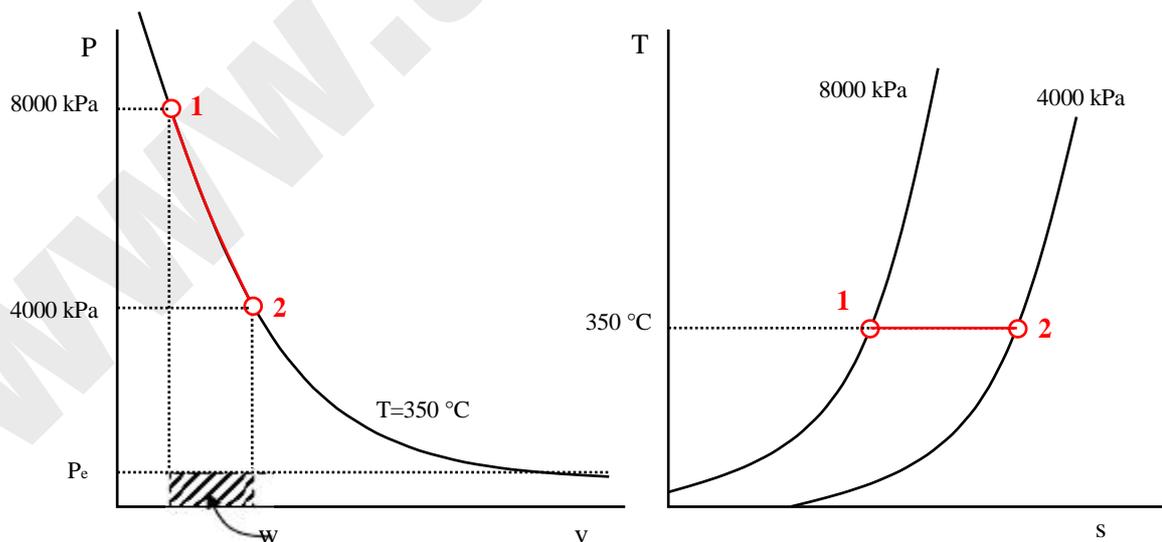
b) El pistón llega al tope superior. En ese caso, $P_2 \neq P_e$ y $V_2 = V_T$.

$$P_e = P_0 + \frac{Mg}{A} = 100 + \frac{12000 \cdot 9,81}{0,4} \cdot 10^{-3} = 394,3 \text{ kPa}; V_T = 0,4 \cdot 1 = 0,4 \text{ m}^3.$$

Si se cumple la hipótesis a): $V_2 = \frac{mRT_2}{P_2} = \frac{8,956 \cdot \frac{8,314}{29} \cdot 623,15}{394,3} = 4,058 \text{ m}^3 > V_T$, imposible.

Si se cumple la hipótesis b): $P_2 = \frac{mRT_2}{V_2} = \frac{8,956 \cdot \frac{8,314}{29} \cdot 623,15}{0,4} = 4000 \text{ kPa} > P_e$, luego se cumple.

(a) Diagramas P-v y T-s



(b) Altura final del pistón

$V_2 = V_T$, luego $z_2 = 1 \text{ m}$.

(c) Temperatura, presión y densidad final del aire

$$T_2 = 350 \text{ °C}; P_2 = 4000 \text{ kPa}; \rho = 1/v_2 = m/V_2 = 8,956/0,4 = 22,39 \text{ kg/m}^3.$$

(d) Calor intercambiado entre el aire y el baño de aceite, y sentido de esa interacción

$$\text{Es un proceso no estático: } W = \int_1^2 P dV = P (V_2 - V_1) = 394,3(0,4 - 0,2) = 78,86 \text{ kJ}$$

$$(P1) \quad Q - W = \Delta U = mc_V(T_2 - T_1) = 0 \quad \textcircled{R} \quad Q = W = \underline{\underline{78,86 \text{ kJ}}}. \quad \text{Entra calor desde el baño.}$$

(e) Entropía generada en el proceso

$$\begin{aligned}
 \dot{S}_{\text{gen}} &= \dot{S}_{12} + \dot{S}_{\text{baño}} = m \left[c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \frac{R}{P} \ln \frac{P_2}{P_1} \right] + \frac{Q}{T_{\text{baño}}} = 8,956 \left[\frac{8,314}{29} \ln \frac{4000}{8000} + \frac{78,86}{623,15} \right] \\
 &= 1,7797 - 0,1265 = 1,6532 \text{ kJ/K.}
 \end{aligned}$$

Tema 8 - APLICACIONES DE LA SEGUNDA LEY

La Segunda Ley es muy útil para calcular interacciones (de calor y trabajo) en procesos internamente reversibles, integrando las expresiones

$${}^{\text{TM}}Q_{\text{int.rev.}} = TdS \quad [8.1]$$

$${}^{\text{TM}}W_{\text{int.rev.}} = PdV \quad \text{ó} \quad {}^{\text{TM}}W_{a,\text{int.rev.}} = -VdP \quad [8.2]$$

Los procesos reales se analizan por comparación con los reversibles, introduciendo unos parámetros llamados *rendimiento* o *eficiencia*.

La Segunda Ley permite también analizar si un proceso es posible o no, y si lo es, si es reversible o no.

1. ENTROPIA GENERADA Y TRABAJO DISIPADO

Es posible relacionar el trabajo disipado con la entropía generada.

Partimos de la Primera y Segunda Ley en forma diferencial, para una masa de control sin variación de energía cinética ni potencial:

$$(P1) \quad dU = {}^{\text{TM}}Q - {}^{\text{TM}}W \quad \text{ó} \quad {}^{\text{TM}}W = {}^{\text{TM}}Q - dU \quad [8.3]$$

$$(P2) \quad dS = \frac{{}^{\text{TM}}Q}{T} + {}^{\text{TM}}S_{\text{gen}} \quad \text{ó} \quad {}^{\text{TM}}Q = TdS - T^{\text{TM}}S_{\text{gen}} \quad [8.4]$$

La energía interna se puede expresar, por la ecuación de Gibbs o relación fundamental, como

$$dU = TdS - PdV$$

Sustituimos [8.4] y [8.5] en [8.3] y queda que el trabajo se expresa como

Tomás Gómez-Acebo
o, tga
cebo
@tec
nun.es,
oct
ubre
2006

[8.5]

$${}^{\text{TM}}W = PdV - T^{\text{TM}} \int \quad [8.6]$$

Comparamos la ecuación [8.6] con la expresión general del trabajo, como suma del trabajo de fuerzas cuasiestáticas más el trabajo disipativo:

$${}^{\text{TM}}W = P_e dV + {}^{\text{TM}}W_d \quad [8.7]$$

Se deduce fácilmente que el trabajo disipativo o disipado se relaciona directamente con la entropía generada:

$${}^{\text{TM}}W_d = (P - P_e)dV - T^{\text{TM}} \int \quad [8.8]$$

$$4 \quad W_d = \int (P - P_e)dV - T^{\text{TM}} \int \delta 0$$

Es decir, *las causas de la disipación de trabajo son los desequilibrios y la generación de entropía* (irreversibilidades).

2. TRABAJO EN PROCESOS DE EXPANSIÓN Y COMPRESIÓN

Los procesos de expansión y compresión en flujo tienen gran importancia en ingeniería:

- La **expansión** sucede en turbinas, toberas, etc., en las que la presión de un fluido se reduce para producir trabajo o para acelerar el propio fluido.
- La **compresión** ocurre en compresores, bombas, difusores, etc. Aquí el objetivo es aumentar la presión del fluido, a expensas de un aporte de trabajo al sistema o de una reducción de su energía cinética.

2.1 CÁLCULO DEL TRABAJO

Consideramos ahora la aplicación de las leyes de la termodinámica a *sistemas de producción o consumo de trabajo*, tales como turbinas, bombas o compresores. Suelen operar en régimen estacionario y flujo unidimensional, con lo que la primera ley queda

$$Q \quad W_a = \dot{m} \cdot (h_2 - h_1) \pm \frac{c_2^2 - c_1^2}{2} + g(z_2 - z_1) \quad [8.9]$$

Cuando los cambios de altura y velocidad son pequeños,

$$Q \quad W_a = \dot{m}(h_2 - h_1) \quad [\text{kW}] \quad [8.10]$$

Dividiendo [8.10] por \dot{m} queda una ecuación expresada por unidad de masa que fluye a través del volumen de control:

$$q \quad w_a = h_2 - h_1 \quad [\text{kJ/kg}] \quad [8.11]$$

Por otro lado, se puede escribir para esa unidad de masa:

$$dh = Tds + vdP \quad [8.12]$$

que integrando entre la entrada y la salida queda

$$h_2 - h_1 = \int_1^2 Tds + \int_1^2 vdP \quad [8.13]$$

Sustituyendo [8.13] en [8.11] obtenemos la interacción de trabajo del equipo:

$$w_a = \dot{q} \int_1^2 Tds + \int_1^2 vdP \quad [8.14]$$

Si recordamos la expresión del balance de entropía en volúmenes de control, flujo unidimensional:

$$\dot{Q}S = m(s_2 - s_1) = \int_1^2 \frac{\dot{Q}}{T} + \dot{q} \quad \text{4} \quad s_2 - s_1 = \int_1^2 \frac{\dot{q}}{T}$$

expresado en forma diferencial,

$$ds = \frac{\dot{q}}{T} + \int \text{4} \quad Tds = \dot{q} + T \int \text{4} \quad Tds \leq \dot{q}, \quad \text{pues } \int \geq 0 \quad [8.16]$$

se deduce que el término entre paréntesis de [8.14] nunca es positivo, y se anula para un proceso reversible. Por tanto, para un *proceso reversible* se obtiene:

$$w_{a,rev} = \int_1^2 vdP = \int_1^2 \frac{dP}{\gamma} \quad [8.17]$$

La integración de [8.17] requiere conocer cómo varía v a lo largo de un camino reversible (cuasiestático y sin disipación). Para el caso particular de un *gas ideal*, proceso *politrópico reversible*, sabemos que

$$Pv^n = \text{cte.} = P_1 v_1^n = P_2 v_2^n \quad \text{4} \quad v = v_1 \left(\frac{P_1}{P} \right)^{1/n} \quad [8.18]$$

sustituyendo en [8.17] e integrando queda

$$w_{a,rev} = \frac{1}{n-1} P_1 v_1^{n-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] = \frac{1}{n-1} P_1 v_1^{n-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right]$$

Para un **proceso adiabático en un gas ideal**, reversible o no, el trabajo se calcula mucho más sencillamente, a partir del P1:

$$w_a = \int h = c_p(T_1 - T_2) \quad (\text{si } c_p \text{ es cte.}) \quad [8.20]$$

Si además es reversible, se conoce la línea de estados: proceso isoentrópico:

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/c_p} \quad [8.21]$$

Sustituyendo [8.21] en [8.20] se llega a una expresión del **trabajo reversible adiabático en un gas ideal**, en función de las presiones inicial y final (que es lo que suele estar determinado):

$$w_{a,rev} = c_p T_1 \left[1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{R/c_p} \right] \quad (\text{gas ideal en flujo, adiabático, reversible}) \quad [8.22]$$

La ecuación [8.22] es idéntica a la [8.19], para $n = k$.

Para un **proceso cualquiera**, reversible o irreversible, el trabajo es

$$w_a \leq \int_1^2 v dP \quad [8.23]$$

La ec. [8.23] indica un límite de la cantidad de trabajo asociada a un volumen de control en régimen estacionario, en función de la variación de presión. Se aplica a expansión (turbinas) y compresión (compresores, bombas), con independencia de que haya o no interacciones en forma de calor. Se deduce de [8.17] que el trabajo es positivo cuando la presión disminuye (expansión), y negativo cuando la presión aumenta (compresión). El valor absoluto del trabajo depende del volumen específico del fluido de trabajo: el trabajo asociado a los líquidos, que tienen bajos volúmenes específicos (alta densidad), es mucho menor que el trabajo asociado a gases, que tienen volúmenes específicos elevados (densidad baja).

2.2 TRABAJO DE BOMBAS DE LÍQUIDOS

La ec. [8.23] es muy útil para calcular el trabajo de bombeo de líquidos. En estos casos el volumen específico es muy pequeño y puede aproximarse a un valor constante. La integración es inmediata:

$$w_a \approx v(P_2 - P_1) = \frac{P_2 - P_1}{\rho} \quad [8.24]$$

Para la compresión reversible de líquidos:

$$w_{a,rev} = v(P_2 - P_1) = \frac{P_2 - P_1}{\gamma} \quad [8.25]$$

Ejemplo 8.1

En una planta industrial, se bombea agua a 25 °C y 1 bar hacia una caldera a 25 bar de presión, con un caudal de 10000 kg/h. Calcular la potencia de la bomba suponiendo que es reversible.

Solución

De la ec. [8.25], el trabajo de bomba reversible es:

$$\dot{W}_a = \dot{m} \frac{P_2 - P_1}{\gamma} = \frac{10000/3600 \text{ [kg/s]}}{997,05 \text{ [kg/m}^3\text{]}} (2500 - 100) \text{ [kPa]} = 6,686 \text{ kW}$$

La densidad del agua se toma como constante a 25 °C.

2.3 COMPRESORES DE GASES. COMPRESIÓN POR ETAPAS

En la industria se emplean compresores para incrementar la presión de un gas hasta un valor determinado; la temperatura final del gas no tiene importancia. La pregunta es: ¿cuál es el modo más efectivo de comprimir un gas? Es decir, ¿qué proceso consume la menor cantidad de trabajo?

Suponemos cuatro procesos reversibles representativos para comprimir un gas desde P_1 hasta P_2 :

- Compresión adiabática
- Compresión isoterma
- Compresión politrópica ($1 < n < k$)
- Compresión en dos etapas adiabáticas con enfriamiento a la presión intermedia p_i .

En la Figura 8.1 se muestran los cuatro procesos en el diagrama P - v . Para todos, el estado inicial es el punto 1; sin embargo, el estado final es distinto en cada caso.

El trabajo de compresión en cada caso se puede calcular mediante la ec. [8.17]:

$$w_a = \int_1^2 v dP \quad [8.17]$$

El trabajo es el área limitada entre el eje P y la curva respectiva. El área más pequeña en el diagrama P - v , que corresponde al consumo mínimo de trabajo, es el proceso de compresión isoterma (1-2b), mientras que la compresión adiabática (1-2a) es la que consume más trabajo. Por tanto, es deseable refrigerar el gas durante la compresión, de modo que su temperatura de salida sea lo más baja posible, para reducir el consumo de trabajo.

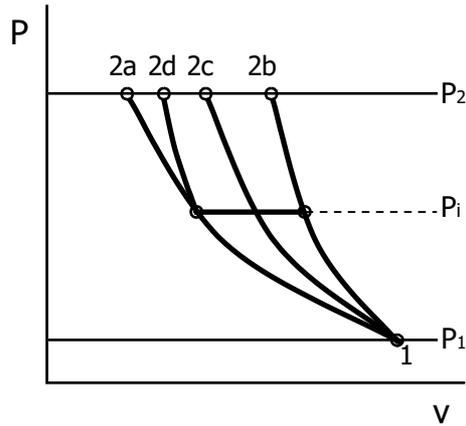


Figura 8.1 – Cuatro modos de comprimir un gas (procesos reversibles): (a) compresión isoterma; (b) adiabática; (c) politrópica con enfriamiento; (d) dos etapas adiabáticas, con enfriamiento intermedio hasta la temperatura inicial.

Sin embargo, en la práctica es difícil refrigerar el compresor durante la compresión, debido a la falta de superficies para la transferencia de calor. Por este motivo, es habitual dividir la **compresión en varias etapas**; cuanto mayor es la relación de presiones, son necesarias más etapas. Entre etapa y etapa, el gas se somete a un **enfriamiento** con un fluido refrigerante, normalmente agua o aire, hasta que recupera la temperatura ambiente. El trabajo de un compresor adiabático reversible en dos etapas con enfriamiento intermedio a presión P_i para un gas ideal se deduce de la ec. [8.22]:

$$w_a = (w_a)_{1i} + (w_a)_{i2} = c_p T_1 \left[\left(\frac{P_i}{P_1} \right)^{\frac{R}{c_p}} - 1 \right] + c_p T_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_i} \right)^{\frac{R}{c_p}} - 1 \right] \quad [8.26]$$

La presión intermedia óptima, P_i , es la que produce el mínimo consumo de trabajo en el compresor. Se calcula derivando w_a respecto a P_i e igualando a cero:

$$\frac{dw_a}{dP_i} = 0 \quad \text{P óptima} \quad [8.27]$$

La presión intermedia óptima es la media geométrica:

$$(P_i)_{opt} = \sqrt{P_1 P_2} \quad [8.28]$$

El trabajo de compresión correspondiente es

$$w_a = 2c_p T_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{R}{2c_p}} - 1 \right] \quad [8.29]$$

Del mismo modo, para un compresor con r etapas el trabajo de compresión óptimo es

$$w_a = r c_p T_1 \left[\frac{P_2}{P_1} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \left[\frac{P_2}{P_1} \right]^{\frac{R}{r c_p}} \left[\frac{P_2}{P_1} \right]^{\frac{1}{f}} \quad [8.30]$$

donde la relación de compresión en cada etapa viene dada por

$$\frac{P_{i+1}}{P_i} = \left[\frac{P_2}{P_1} \right]^{1/r} \quad [8.31]$$

En principio, se podría conseguir una compresión isoterma mediante un número infinito de etapas adiabáticas, con enfriamiento intermedio. En la práctica, el número de etapas de un compresor resulta de un compromiso entre el ahorro de trabajo y la complejidad y coste del compresor.

3. EFECTIVIDAD DE PROCESOS ADIABÁTICOS

Estudiamos ahora el cálculo del trabajo en procesos irreversibles en los que es posible estimar el grado de irreversibilidad. El caso más habitual son los procesos adiabáticos.

En un proceso adiabático, reversible, en flujo estacionario, la entropía no cambia (ec. [8.15]: $Q = 0$ y $\dot{I} = 0$); de este modo, el estado final viene determinado por la presión final P_2 y la entropía $s_2 = s_1$. El trabajo por unidad de masa en un proceso isoentrópico es

$$(w_a)_s = (h_{2s} - h_1) \quad [8.32]$$

donde el subíndice s indica que el estado 2 tiene la misma entropía que el 1. El trabajo adiabático reversible, calculado con la ec. [8.32], es positivo para procesos de expansión y negativo para procesos de compresión.

En procesos adiabáticos irreversibles entre las mismas presiones, la entropía necesariamente tiene que aumentar (ec. [8.15]: $Q = 0$ y $\dot{I} > 0$):

$$s_2 > s_1 \quad [8.33]$$

Estos procesos se pueden representar en un diagrama $h-s$, Figura 8.2. Tanto en expansión como en compresión, el punto 2, que tiene la misma presión que $2s$ pero mayor entropía, tiene también mayor entalpía: $h_2 > h_{2s}$.

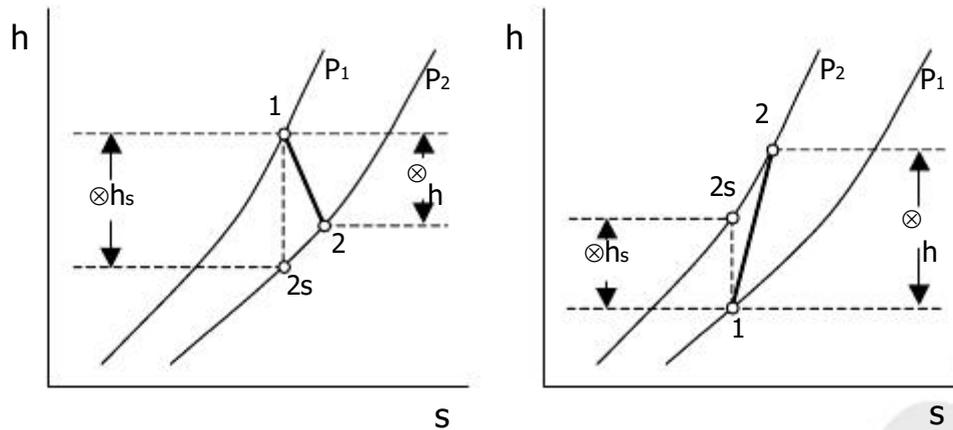


Figura 8.2 – Procesos de expansión y compresión adiabática: comparación del proceso isoentrópico y real.

Por tanto, en un proceso de **expansión** adiabática irreversible, **se obtiene menos trabajo** que en el proceso adiabático reversible entre las mismas presiones ($h_1 - h_2 < h_1 - h_{2s}$). El cociente entre el trabajo real y el reversible se llama **rendimiento isoentrópico** de la expansión; se define de modo que su valor sea menor que la unidad:

$$\eta_s = \frac{W_a}{(W_a)_s} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}} \quad (\text{expansión}) \quad [8.34]$$

El rendimiento isoentrópico es una medida de la efectividad de un proceso adiabático real, respecto al proceso adiabático mejor posible, es decir, el proceso isoentrópico. Nunca es mayor que 1. El rendimiento isoentrópico de las grandes turbinas modernas es del orden de 0,92–0,96; para las turbinas pequeñas el rendimiento es sensiblemente menor, del orden de 0,7–0,9.

En una **compresión** adiabática reversible, **se gasta más trabajo** que en el proceso adiabático reversible entre las mismas presiones ($h_2 - h_1 > h_{2s} - h_1$). El cociente de ambos trabajos es el **rendimiento isoentrópico** de la compresión; se define a la inversa que en expansión, para que su valor sea menor que 1:

$$\eta_s = \frac{(W_a)_s}{W_a} = \frac{h_2 - h_1}{h_{2s} - h_1} \quad (\text{compresión}) \quad [8.35]$$

El concepto de rendimiento isoentrópico se puede extender a toberas y difusores. En estos casos no hay interacción de trabajo, sino cambio de energía cinética. En el caso de **toberas**, en las que se reduce la presión y se aumenta la velocidad, el rendimiento isoentrópico se define como con turbinas; recordando el balance de energía, ec. [8.9]:

$$0 = \underbrace{(h_2 - h_1)}_{>0} + \underbrace{\frac{c_2^2 - c_1^2}{2}}_{>0}$$

$$|_s = \frac{h_1}{h_2} \frac{h_2}{h_{2s}} = \frac{c_1^2}{c_2^2} \frac{c_1^2}{c_2^2} \quad (\text{toberas}) \quad [8.36]$$

Para *difusores*, en los que la presión aumenta a expensas de la energía cinética, el rendimiento es paralelo al definido para compresores:

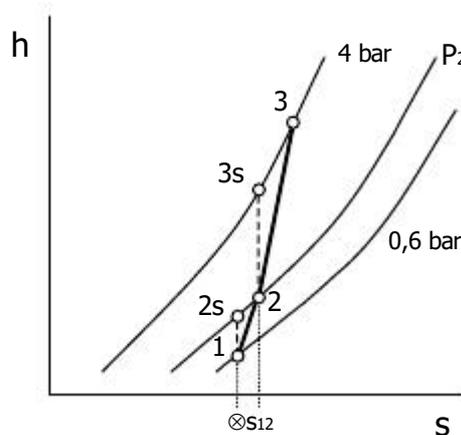
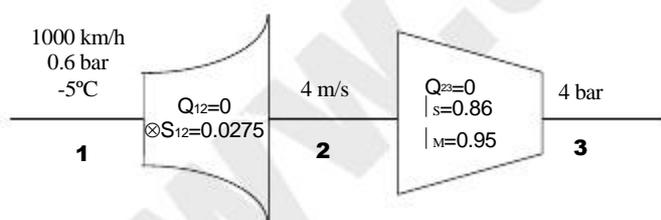
$$0 = \underbrace{(h_2 - h_1)}_{>0} + \underbrace{\frac{c_2^2 - c_1^2}{2}}_{<0}$$

$$|_s = \frac{h_{2s}}{h_2} \frac{h_1}{h_1} = \frac{c_1^2}{c_2^2} \frac{c_{2s}}{c_2} \quad (\text{difusores}) \quad [8.37]$$

Ejemplo 8.2

Un avión que circula a 1000 km/h, toma aire por un difusor cuya sección de entrada es de 10 cm de diámetro. El aire exterior está a 60 kPa y -5 °C. El derrame en el difusor es adiabático, pero experimenta una variación de entropía de 0,0275 kJ/kg K, y disminuye su velocidad hasta la salida, que es de 4 m/s. El difusor alimenta un compresor adiabático con $|_s = 0,86$ y alcanza la presión de 400 kPa. (a) Calcular la temperatura, presión y diámetro de la sección de salida del difusor. (b) Calcular la potencia en kW del motor del compresor, si el rendimiento mecánico de dicho motor es de 0,95.

Solución



(a) Para el proceso 1-2, se aplica el P1:

$$q_{12} - w_{12} = \otimes h_{12} + \otimes ec_{12} + \otimes ep_{12} \quad 4 \quad 0 = c_p(T_2 - T_1) + (c_{22} - c_{12})/2$$

Despejando $T_2 = T_1 - (c_{22} - c_{12})/2c_p = 306,5 \text{ K} = 33,4 \text{ °C}$, donde $c_p = 7R/2 = (7/2)(8,3145)/29 \text{ kJ/kgK}$

Conocido el dato de $\otimes s_{12}$, y considerado el aire como gas ideal, puede hallarse P_2 despejándola de la expresión de $\otimes s$ en función del cambio de presión y temperatura en un GI:

$$\otimes s_{12} = c_p \ln(T_2/T_1) - R \ln(P_2/P_1) \quad \otimes \quad \mathbf{P_2 = 0,872 \text{ bar}}$$

Para hallar el diámetro de salida de 2, se recurre a la ley de la conservación de la masa entre 1 y 2: $m_1 = m_2$. Si además se tiene en cuenta que $m = \rho CA = \rho C A / v$, puede obtenerse el diámetro a través del área según:

$m = cA/v = c_1 A_1 P_1 / RT_1 = 1,704 \text{ kg/s} = c_2 A_2 P_2 / RT_2$ y $A_2 = \sqrt[2]{22/4}$, de donde se obtiene que $d_2 = 73,9 \text{ cm}$

(b) Para hallar la potencia del motor del compresor, se emplea el dato del rendimiento isoentrópico [8.35]: $\eta_s = w_{23s} / w_{23}$, de modo que $w_{23} = w_{23s} / \eta_s$ donde 23 denota el proceso real y 23s el ideal si este proceso fuera reversible (es decir, es el proceso isoentrópico).

$$\text{A su vez, } w_{23s} = -(h_{3s} - h_2) = -c_p(T_{3s} - T_2). \quad [1]$$

Hay que obtener T_{3s} . Puesto que el proceso 2-3s es un proceso adiabático reversible, puede escribirse:

$$\Delta S_{23s} = 0 = c_p \ln(T_{3s}/T_2) - R \ln(P_{3s}/P_2) \quad \Leftrightarrow \quad T_{3s} = T_2 (P_{3s}/P_2)^{R/c_p} = 306,5 (4/0,872)^{2/7} = 473,6 \text{ K}$$

$$\text{Sustituyendo en [1], } w_{23s} = -167,7 \text{ kJ/kg}$$

$$w_{23} = w_{23s} / \eta_s = -167,7 / 0,86 = -195 \text{ kJ/kg}$$

Ahora hay que tener en cuenta el rendimiento mecánico: Si w_{23} es la potencia que debe llegar al compresor para que funcione como se ha estudiado en el problema y tiene un rendimiento mecánico, esto es, pérdidas por rozamiento... habrá que realizar un aporte extra de potencia, a sabiendas de que se perderá, de forma que llegue la potencia adecuada al compresor. Así,

$$w_{23\text{real}} = w_{23} / \eta_{\text{mec}} = -195 / 0,95 = -205,3 \text{ kJ/kg.}$$

$$\text{Multiplicando por la masa en flujo, } W_{23}^{\text{REAL}} = w_{23}^{\text{REAL}} m = 205,3 \cdot 1,704 = 349,8 \text{ kW}$$

Ejemplo 8.3

(Examen del 11/09/98) 18 kg/s de aire entran en una turbina a una cierta presión, a 800 °C y con una velocidad de 100 m/s. Al pasar por la turbina, el aire se expande adiabáticamente, pero no isoentrópicamente, y sale a velocidad de 150 m/s. Después entra en un difusor donde la velocidad se reduce hasta un valor despreciable y la presión aumenta hasta 1,01 bar. El aire se vierte a la atmósfera que se encuentra a esa presión.

(a) Si el proceso en el difusor se puede suponer isoentrópico y la turbina produce 3.600 kW, determinar la presión del aire entre la turbina y el difusor.

(b) Representar el proceso en un diagrama T-s, e indicar por qué piensa Vd. que se añade el difusor a la turbina.

(c) Sabiendo que el rendimiento isoentrópico de la turbina es de 0,90, calcular la variación de entropía del universo o entropía generada.

Datos: aire gas ideal, $c_p = 1,005 \text{ kJ/kg K}$; $k = 1,4$.

Solución

(a) Presión entre turbina y difusor.

Aplicando el 1^{er} principio a la turbina:

$$\dot{Q} = \dot{W} + \dot{H} + \dot{E}_c \quad \Leftrightarrow \quad 0 = \dot{W} + \dot{H} + \dot{E}_c \quad \Leftrightarrow$$

$$0 = 3600 + 18 \cdot 1,005 \cdot (T_2 - 1073) + \frac{1}{2} \cdot 18 \cdot (150^2 - 100^2) \cdot 10^{-3} \quad \Leftrightarrow \quad T_2 = 867,8 \text{ K}$$

Aplicando el 1^{er} principio al difusor:

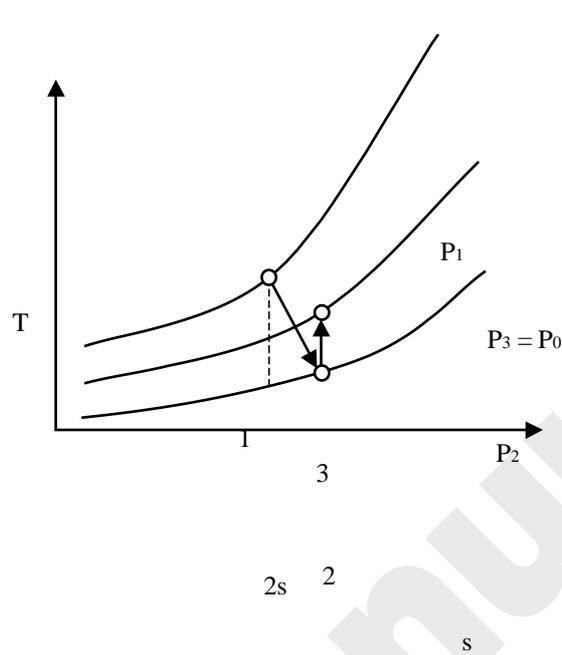
$$\dot{Q} = \dot{W} + \dot{H} + \dot{E}_c \quad \Leftrightarrow \quad 0 = 0 + \dot{H} + \dot{E}_c \quad \Leftrightarrow$$

$$18 \cdot 1,005 \cdot (T_3 - 867,8) = \frac{1}{2} \cdot 18 \cdot (0^2 - 150^2) \cdot 10^{-3} \quad \Leftrightarrow \quad T_3 = 879 \text{ K}$$

Conociendo T_3 y como se dice en el enunciado que el difusor es isoentrópico:

$$\otimes S_{23} = 0 \quad \otimes m \cdot c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 0 \quad \otimes R \ln \frac{P_2}{P_1} = 0 \quad \otimes 1,005 \ln \frac{879}{867,8} = \frac{0,4 \cdot 1,005}{1,4} \ln \frac{1,01}{P_2} \quad \otimes P_2 = 0,966 \text{ bar}$$

(b) Diagrama T-s.



El difusor se coloca después de la turbina para poder expandir en la turbina hasta P_2 menor que P_0 y obtener más trabajo. En el difusor se aprovecha la velocidad del aire a la salida de la turbina para alcanzar P_0 y poder expulsarlo a la atmósfera.

(c) Entropía generada.

$$\otimes S_{12s} = 0 \quad \otimes c_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 0 \quad \otimes R \ln \frac{P_2}{P_1} = 0 \quad \otimes P_2 = 2,23 \text{ bar}$$

$$\eta_{turbina} = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_{2s}} = 0,9 \quad \otimes T_{2s} = 845 \text{ K}$$

$$\dot{I} = 0,4834 \frac{\text{kW}}{\text{K}}$$

4. TRABAJO Y CALOR EN PROCESOS ISOTERMOS

En los procesos isotermos reversibles, es posible calcular el trabajo y el calor haciendo uso de la entropía.

4.1 PROCESOS ISOTERMOS REVERSIBLES EN SISTEMA CERRADO

En un sistema cerrado, el calor reversible transferido es

$${}^{\text{TM}}Q = TdS$$

[8.1]

Se puede integrar fácilmente para un proceso isoterma, donde $T = \text{cte.}$,

$$Q = T \otimes S = T(S_2 - S_1) \quad [8.38]$$

El trabajo se puede calcular a partir de la primera ley,

$$W = Q - (U_2 - U_1) \quad [8.39]$$

También es posible calcular el trabajo directamente, pues se trata de un proceso reversible,

$$W = \int_1^2 P dV = m \int_1^2 P dv \quad [8.40]$$

sin embargo, para integrar [8.40] es necesario conocer la relación entre P y v (o γ) a lo largo del proceso, lo cual siempre puede ser bastante complejo. Está claro que el uso de la entropía simplifica grandemente estos cálculos.

4.2 PROCESOS ISOTERMOS REVERSIBLES EN VOLUMEN DE CONTROL

En un volumen de control en régimen estacionario, el calor reversible se puede calcular como

$$\dot{Q} = T \otimes S = T \left[\dot{m}_s s_s - \dot{m}_e s_e \right] \quad [8.41]$$

Para un sistema con una entrada y una salida,

$$\dot{Q} = \dot{m} T (s_2 - s_1) \quad 4$$

$$\boxed{q = \dot{Q} / \dot{m} = T (s_2 - s_1)} \quad [8.42]$$

El trabajo se calcula a partir de la primera ley:

$$\begin{aligned} \dot{W}_a &= \dot{Q} - \dot{H} = T \left[\dot{m}_s s_s - \dot{m}_e s_e \right] - \left[\dot{m}_s h_s - \dot{m}_e h_e \right] \\ &= \dot{m} \left[s (h_s - T s_s) - e (h_e - T s_e) \right] \end{aligned} \quad [8.43]$$

Para sistemas con una entrada y una salida,

$$\dot{W}_a = \dot{m} [(h_2 - h_1) - T (s_2 - s_1)] \quad 4$$

$$\boxed{\dot{w}_a = \dot{W}_a / \dot{m} = (h_1 - h_2) - T (s_1 - s_2)} \quad [8.44]$$

5. EFECTIVIDAD DE INTERCAMBIADORES DE CALOR

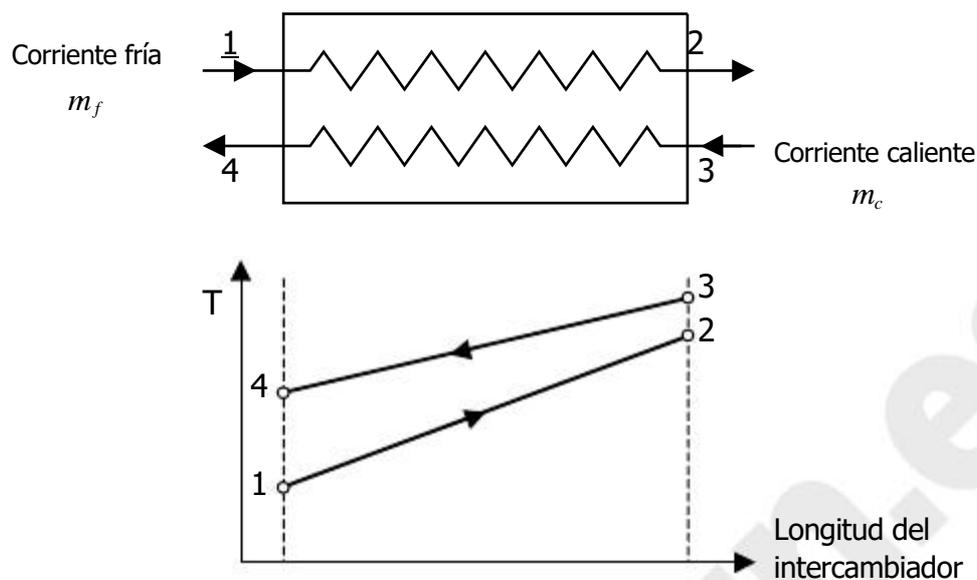


Figura 8.3 – Esquema de un intercambiador de calor en contracorriente. Se indica un posible perfil de temperaturas a lo largo del intercambiador.

La segunda ley permite también cuantificar la efectividad de intercambiadores de calor. Consideramos el intercambiador en contracorriente representado en la Figura 8.3. El análisis de la primera ley da

$$m_f(h_2 - h_1) = m_c(h_3 - h_4) \quad [8.45]$$

Este análisis sólo proporciona un balance entre el enfriamiento de la corriente caliente y el calentamiento de la corriente fría. Pero no dice nada sobre la eficacia de ese intercambio de calor, es decir, cuál sería el máximo intercambio de calor posible.

Un corolario de la segunda ley dice que no se puede transferir calor desde una corriente a baja temperatura hacia otra a temperatura mayor. Esto ocurre en cualquier punto intermedio del intercambiador, y también en los extremos:

$$T_2 \delta T_3 \quad \text{y} \quad T_1 \delta T_4 \quad [8.46]$$

Ambas condiciones deben cumplirse simultáneamente con independencia del diseño del intercambiador.

Supongamos ahora un caso particular: intercambiador con las dos corrientes isobaras y c_p constante. Se puede escribir la ec. [8.45] como

$$(mc_p)_f(T_2 - T_1) = (mc_p)_c(T_3 - T_4) \quad [8.47]$$

Si las capacidades caloríficas (producto mc_p) son iguales para las dos corrientes, se habla de un *intercambiador balanceado* (líneas paralelas en la Figura 8.3):

$$(mc_p)_f = (mc_p)_c \quad \text{Ⓡ} \quad T_2 = T_3 \quad T_1 = T_4 \quad T_2 = T_4 \quad T_1 = T_3 \quad [8.48]$$

El intercambiador más efectivo será el que cumple las igualdades de la ec. [8.46] (las líneas de la Figura 8.3 se solapan):

$$T_2 = T_3 \quad \text{y} \quad T_1 = T_4 \quad [8.49]$$

Si el *intercambiador no está balanceado*, sólo la corriente con menor capacidad calorífica puede –en el mejor de los casos– salir a la temperatura de entrada de la otra corriente:

$$T_2 = T_3 \quad \text{y} \quad T_1 < T_4 \quad \text{si} \quad (mc_p)_f < (mc_p)_c \quad [8.50]$$

$$T_2 < T_3 \quad \text{y} \quad T_1 = T_4 \quad \text{si} \quad (mc_p)_f > (mc_p)_c \quad [8.51]$$

Un intercambiador real opera con menor efectividad. La *efectividad* se mide como cociente entre el calor realmente transferido y el máximo calor que se podría transferir cumpliendo las restricciones termodinámicas:

$$\Sigma = \frac{Q}{Q_{\max}} = \frac{\text{calor transferido real}}{\text{calor máximo posible}} \quad [8.52]$$

Para un *intercambiador balanceado*:

$$\Sigma = \frac{Q}{Q_{\max}} = \frac{T_2 - T_1}{T_3 - T_1} = \frac{T_3 - T_4}{T_3 - T_1} = \frac{\text{Ⓡ}T}{\text{Ⓡ}T_{\max}} \quad [8.53]$$

Para *intercambiador con c_p variable o no balanceado*:

$$\Sigma = \frac{Q}{Q_{\max}} = \frac{h_2 - h_1}{h(T_3) - h_1} \quad \text{si} \quad (mc_p)_f < (mc_p)_c \quad [8.54]$$

$$\Sigma = \frac{Q}{Q_{\max}} = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h(T_1)} \quad \text{si} \quad (mc_p)_f > (mc_p)_c \quad [8.55]$$

$h(T_1)$ significa la entalpía de la corriente 3–4 a la temperatura T_1 .

Ejemplo 8.4

Gases de escape de una turbina se emplean para precalentar el mismo caudal de aire comprimido. Los caudales de ambas corrientes son de 5,0 kg/s, y las temperaturas de entrada son 450 °C y 200 °C. Determinar el calor intercambiado y las temperaturas de salida si la eficacia del intercambiador es $\Sigma = 0,82$. Suponer que las propiedades de los gases de escape son idénticas a las del aire, $c_p = 1,0035$ kJ/kgK.

Solución

Nos referimos al esquema de la Figura 8.3, con $T_1=200\text{ °C}$, $T_3=450\text{ °C}$. Este intercambiador está balanceado (mismos caudales y calores específicos). Por tanto,

$$Q = \sum Q_{\max} = \sum m (h_3 - h_1) = \sum m c_p (T_3 - T_1) = (0,82)(5,0)(1,0035)(450 - 200) = 1028,6\text{ kW}$$

$$Q = m c_p \Delta T \Rightarrow \Delta T = Q / (m c_p) = 1028,6 / (5,0 \cdot 1,0036) = 205\text{ °C (igual para las dos corrientes).}$$

$$T_2 = T_1 + \Delta T = 405\text{ °C}; T_4 = T_3 - \Delta T = 245\text{ °C}.$$

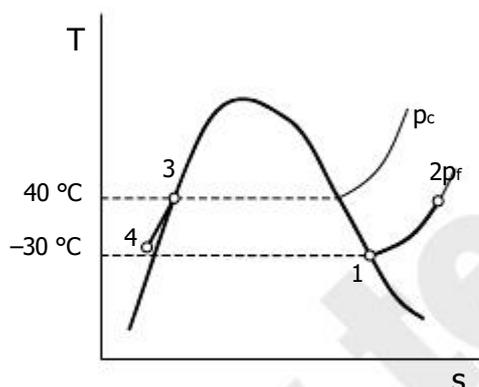
Obsérvese que la corriente fría sale (T_2) a **mayor** temperatura que la caliente (T_4). Pero eso no viola la segunda ley, pues esos dos puntos no están en contacto físico.

Ejemplo 8.5

Freón-12 líquido saturado a 40 °C se enfría con el mismo caudal de R-12 vapor saturado a -30 °C en un intercambiador en contracorriente. El caudal de ambas corrientes es de $0,8\text{ kg/s}$. Determinar la temperatura de salida de cada corriente y el calor intercambiado, si (a) el intercambiador es ideal; (b) si la eficacia es de $0,85$.

Solución

El diagrama T-s esquematiza el proceso de intercambio de calor; nótese que ambas corrientes están a diferente presión.



(a) Las propiedades de las corrientes se dan en la tabla siguiente (se subrayan los datos del enunciado):

Estado	T (°C)	P (kPa)	x	h (kJ/kg)
1	<u>-30</u>	100,1	<u>1,00</u>	174,50
2	40	<u>100,1</u>	-	215,60
3	<u>40</u>	958,8	<u>0,00</u>	74,50
4	-3	<u>958,8</u>	-	32,499

El intercambiador no está balanceado, pues aunque los caudales son iguales, los calores específicos son diferentes. Se pueden plantear dos posibilidades (ecs. [8.50] y [8.51]):

$$T_2 = T_3 \text{ y } T_1 < T_4, \text{ o bien } T_2 < T_3 \text{ y } T_1 = T_4.$$

Si suponemos cierto el segundo caso, $T_1 = T_4 = -30\text{ °C}$, $P_4 = 958,8\text{ kPa} \Rightarrow h_4 = h_f(-30\text{ °C}) = 8,73\text{ kJ/kg}$.

$$m (h_2 - h_1) + m (h_4 - h_3) = 0 \Rightarrow h_2 = h_1 + h_3 - h_4 = 174,50 + 74,50 - 8,73 = 240,27\text{ kJ/kg}.$$

En las tablas del R-12 (100 kPa), se lee $T_2 = 78\text{ °C} > T_3$, luego este caso es imposible.

Suponiendo ahora $T_2 = T_3 = 40\text{ °C}$, $P_2 = 100,1\text{ kPa} \Rightarrow h_2 = 215,60\text{ kJ/kg}$.

$$Q = m (h_2 - h_1) = -m (h_4 - h_3) = 0,8(215,60 - 174,50) = \mathbf{32,88\text{ kW}}.$$

$$h_4 = h_3 - (h_2 - h_1) = 33,40\text{ kJ/kg} \Rightarrow \mathbf{T_4 = -3\text{ °C}}.$$

(b) Si $\Sigma = 0,85$: $Q = 0,85 Q_{\max} = 27,948\text{ kW}$.

$$\Delta h = Q / m = 27,948 / 0,8 = 34,94\text{ kJ/kg}; \text{ por tanto:}$$

$$h_2 = h_1 + \Delta h = 209,44\text{ kJ/kg} \Rightarrow \mathbf{T_2 = 30\text{ °C}}; \quad h_4 = h_3 - \Delta h = 39,57\text{ kJ/kg} \Rightarrow \mathbf{T_4 = 4\text{ °C}}.$$

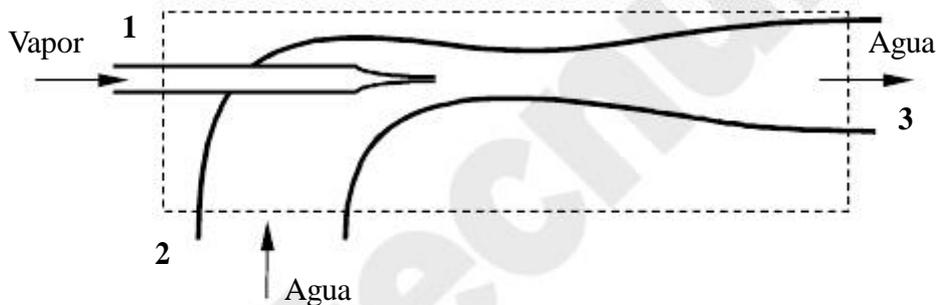
6. TEST DE IMPOSIBILIDAD DE PROCESOS

La segunda ley de la termodinámica permite identificar procesos que nunca pueden ocurrir, con independencia de los detalles del sistema. Un ejemplo es el llamado *móvil perpetuo de segunda especie* (PMM2) o máquina anti-Kelvin, es decir, un sistema capaz de producir trabajo interactuando con un solo foco térmico.

Un test general para un *proceso imposible* consiste en comprobar si viola la segunda ley de la termodinámica o alguno de sus corolarios. Un proceso que viola la segunda ley es evidente que es imposible.

Ejemplo 8.6

(Examen del 2/02/98) Un inventor solicita registrar una patente de un aparato llamado inyector, representado en la figura. De acuerdo con lo que el inventor sostiene, el equipo es adiabático y opera en régimen estacionario. Emplea vapor a 3 bar y 250 °C para bombear agua líquida a 1 bar y 20 °C. Afirma que la relación de caudales entre las corrientes es $m_2 / m_1 = 10$. Las dos corrientes se mezclan y salen del aparato como una única corriente a 5 bar.



- Determinar el estado de la corriente de salida, suponiendo que el equipo opera como afirma su inventor.
- Representar los tres estados del sistema en un diagrama T-s. Indique claramente la posición de los puntos en sus isotermas e isobaras.
- El funcionario de patentes, tras echar un vistazo a la solicitud, asegura que es imposible mezclar dos corrientes, ambas a baja presión, y obtener otra corriente a mucha mayor presión, sin que eso requiera el aporte de trabajo desde el exterior. Sin embargo, como es un burócrata prudente y experimentado, ha decidido contratarle a Vd. como consultor antes de rechazar la patente. ¿Cuál sería su informe? Indique si el invento es posible o no, y por qué.

Solución

- Estado de salida.

Se pone la tabla con las propiedades de todos los estados (subrayados los datos y en negrita lo que se pide):

Estado	P (kPa)	T (°C)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)
1	<u>300</u>	<u>250</u>	2967,87	7,5183
2	<u>100</u>	<u>20</u>	83,94	0,2931
3	<u>500</u>	82,56	346,12	1,1030

El estado 1 se obtiene directamente de la Tabla 22, página 33.

El estado 2 se obtiene interpolando en la Tabla 22, página 32.

Aplicando la ecuación de conservación de la masa:

$$m_3 = m_1 + m_2 \quad \textcircled{R} \quad m_3 = m_1 + 10m_1 = 11m_1$$

Aplicando el 1^{er} Principio a un sist. abierto en rég. estacionario:

$$\dot{Q} = \dot{W}_a + \dot{\otimes}H + \dot{\otimes}E_c + \dot{\otimes}E_p.$$

Todos los términos son nulos excepto la variación de entalpía (se trata de una mezcla adiabática):

$$\dot{\otimes}H = 0 \quad \textcircled{R} \quad m_3h_3 \quad (m_1h_1 + m_2h_2) = 0 \quad \textcircled{R} \quad 11m_1h_3 \quad m_1h_1 \quad 10m_1h_2 = 0 \quad \textcircled{R}$$

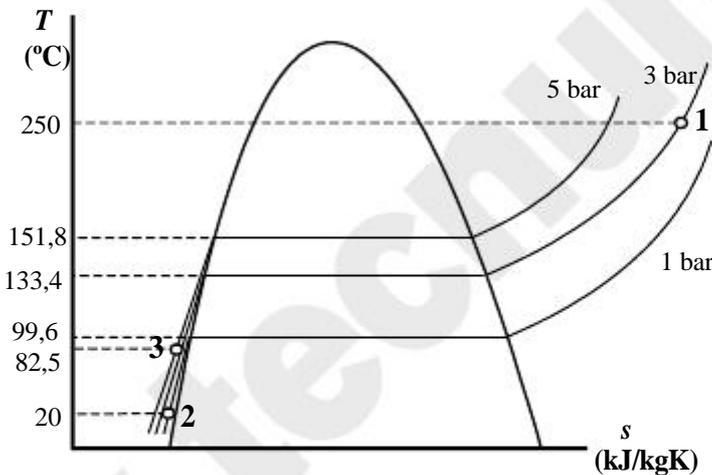
$$h_3 = (2967,87 + 10 \cdot 83,94) / 11 \quad \textcircled{R} \quad h_3 = 346,12 \text{ kJ/kg.}$$

Interpolando en la Tabla 22, página 33 se obtiene:

$$T_3 = 82,56 \text{ °C y } s_3 = 1,1030 \text{ kJ/kgK.}$$

(b) Representación diagrama T-s.

Hay que tener en cuenta P, T y s de cada punto:



(c) Posibilidad del proceso.

Lo que determina o no la posibilidad del proceso es el cumplimiento o no del 2º Principio. Se debe cumplir que la entropía generada sea mayor que cero.

$$\dot{f} = \dot{\otimes}S_{sist.} + \dot{\otimes}S_{m.r.} > 0$$

$$\dot{\otimes}S_{m.r.} = 0, \text{ porque no hay intercambio de calor con el entorno.}$$

$$\dot{\otimes}S_{sit.} = m_3s_3 \quad (m_1s_1 + m_2s_2) = 0 \quad \textcircled{R} \quad 11m_1(1,1030) \quad m_1(0,2931) \quad 10m_1(7,5183)$$

Como desconocemos el valor de m_1 expresaremos el resultado dividiendo por el caudal (kg/s):

$$\frac{\dot{f}}{m} = 1,6837 \frac{\text{kJ/kgK}}{\text{kg/s}} = 1,6837 [\text{kJ/kg K}] > 0. \text{ Luego, el proceso } \underline{\text{sí}} \text{ es posible; o mejor dicho,}$$

no es imposible (no viola P2).

BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 273–295.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 152–169.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 402–432.
- K. WARK, *Termodinámica* (5^a ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 279–307.

www.technun.es

Tema 9 - MEZCLAS DE GASES IDEALES.

AIRE HÚMEDO

En este tema se estudian las variables que describen las mezclas de gases ideales, y particularmente las mezclas de aire y vapor de agua. Se terminan estudiando los procesos básicos en los que interviene aire húmedo: acondicionamiento de aire, secado de sólidos y enfriamiento de agua. Los principios que hay que aplicar en estos procesos son el balance de materia (de aire y de agua) y el de energía.

1. PROPIEDADES DE MEZCLAS GASEOSAS

1.1 FRACCIÓN MOLAR Y FRACCIÓN MÁSCICA

Se considera una mezcla gaseosa a presión P , temperatura T , y volumen V que contiene c componentes diferentes. Designaremos el *peso molecular*, la *masa* y el *número de moles* del componente i en la mezcla como M_i , m_i y N_i , respectivamente.

La masa total de la mezcla es la suma de las masas de los componentes individuales:

$$m = m_1 + m_2 + \dots + m_i + \dots + m_c = \sum_{i=1}^c m_i \quad [9.1]$$

Análogamente, el número de moles de la mezcla es la suma del número de moles de los componentes individuales:

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_i + \dots + N_c = \sum_{i=1}^c N_i \quad [9.2]$$

Usaremos la siguiente notación: una magnitud con subíndice se refiere al componente específico; sin subíndice, se refiere a la mezcla total.

La *fracción molar* del componente i se define como

$$x_i = \frac{N_i}{N} = \frac{N_i}{N_i} \quad [9.3]$$

Y la **fracción másica**, w_i como

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{m_i}{m_i} \quad [9.4]$$

Definimos el **peso molecular** de la mezcla como la media ponderada de todos los componentes:

$$M = \frac{N_i M_i}{N_i} = x_i M_i \quad [\text{kg/kmol}] \quad [9.5]$$

Ejemplo 9.1

Determinar el peso molecular del aire, suponiendo que está formado por oxígeno, nitrógeno, argón y vapor de agua, con fracciones molares 0,21; 0,78; 0,008 y 0,002, respectivamente.

Solución

Utilizamos la ec. [9.5], teniendo en cuenta que los pesos moleculares de O₂, N₂, Ar y H₂O son 31,999; 28,013; 39,948 y 18,015, respectivamente:

$$M = 0,21 \cdot 31,999 + 0,78 \cdot 28,013 + 0,008 \cdot 39,948 + 0,002 \cdot 18,015 = 28,926 \text{ kg/kmol}$$

1.2 ECUACIÓN DE ESTADO DE MEZCLAS DE GASES IDEALES

Las propiedades de las mezclas se describen como una combinación (media ponderada) de las propiedades de los componentes. Hay dos modos de estudiar mezclas de gases: uno se debe a Dalton y el otro a Amagat.

1.2.1 Presión parcial: regla de Dalton

Se considera una mezcla de c componentes que ocupa un volumen V a presión P y temperatura T . El modelo de Dalton describe las propiedades de la mezcla en función de las propiedades de los componentes individuales, cada uno a la temperatura y volumen de la mezcla, Figura 9.1.

Presión parcial es la contribución de cada componente a la presión total de una mezcla. En mezclas de gases ideales (sin interacción entre los componentes), se mide como la presión que ejercería cada componente de una mezcla por separado, si estuviera a la temperatura de la mezcla, ocupando el volumen de la mezcla. La regla de Dalton establece que la suma de las presiones parciales de los componentes es igual a la presión total de la mezcla:

$$P = p_1 + p_2 + \dots + p_i + \dots + p_c = \sum_{i=1}^c p_i \quad [9.6]$$

La regla de Dalton no es una propiamente una ley termodinámica, pues no se aplica universalmente a todas las mezclas. Sin embargo, es exacta cuando se aplica a mezclas de gases ideales donde la mezcla es a su vez un gas ideal. Su demostración es como sigue:

Aplicando la ecuación de estado térmica del GI a cada componente, la presión parcial del componente i será:

$$p_i = \frac{N_i RT}{V} \quad [9.7]$$

La presión total de la mezcla será

$$P = \frac{NRT}{V} \quad [9.8]$$

Dividiendo las ecuaciones [9.7] y [9.8], se obtiene:

$$\frac{p_i}{P} = \frac{N_i}{N} = x_i \quad \& \quad p_i = x_i P \quad [9.9]$$

$$\& \quad p_i = (x_i)P = P \quad [9.10]$$

que demuestra la **regla de Dalton**, válida para mezclas ideales de gases ideales.

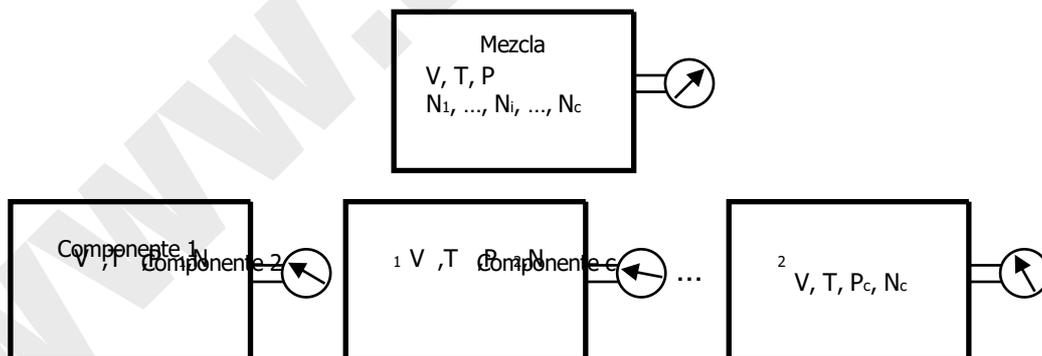


Figura 9.1 – Modelo de Dalton: presiones parciales. Es la presión que ejercería cada componente si estuviera él puro a la temperatura de la mezcla, ocupando el volumen de la mezcla.

La regla de Dalton se cumple relativamente bien con mezclas de gases reales a bajas presiones. Sin embargo, da grandes errores si se aplica a mezclas gaseosas a presiones elevadas o a disoluciones líquidas.

1.2.2 Volumen parcial: regla de Amagat

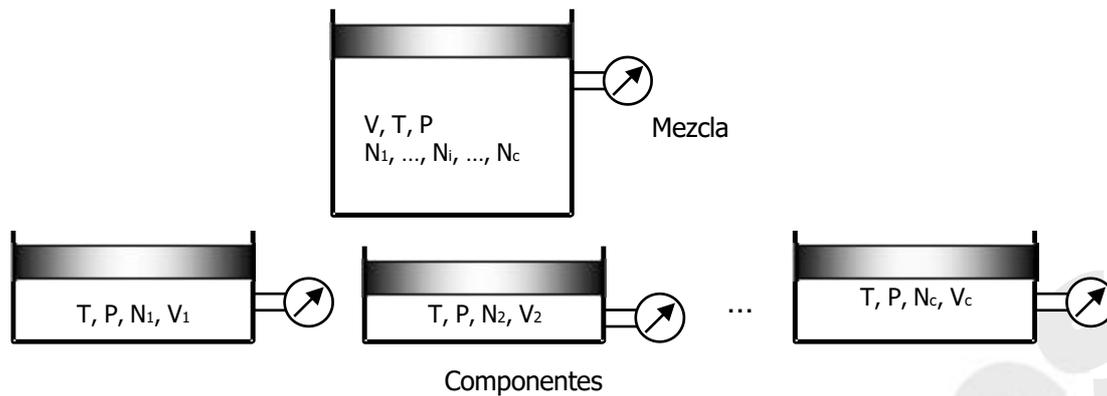


Figura 9.2 – Modelo de Amagat: volúmenes parciales. Es el volumen que ocuparía cada componente si estuviera él puro a la temperatura y presión de la mezcla.

Un concepto paralelo a la presión parcial es el **volumen parcial** v_i : volumen que ocuparía un componente de una mezcla, si estuviera él sólo a la presión y temperatura de la mezcla, Figura 9.2. En mezclas de gases ideales, la suma de volúmenes parciales es el volumen total (regla de Amagat):

$$V = \sum_{i=1}^c v_i \quad [9.11]$$

Lo mismo que la regla de Dalton, la de Amagat no es una ley termodinámica, pues no se cumple universalmente en todos los sistemas. Sin embargo, se cumple exactamente en mezclas de gases ideales cuando la mezcla es también un gas ideal. La demostración es análoga a la de Dalton:

$$v_i = \frac{N_i RT}{P} = \frac{(N_i)RT}{P P} = \frac{NRT}{P} = V \quad [9.12]$$

También se cumple que

$$\frac{v_i}{V} = \frac{N_i}{N} = x_i \quad [9.13]$$

Por tanto, para gases ideales, las reglas de Dalton y Amagat son completamente equivalentes. Para mezclas de gases reales a altas presiones no se cumple la equivalencia. Sin embargo, se ha comprobado que en esas condiciones la regla de Amagat da mejores resultados que la de Dalton. En este capítulo usaremos la regla de Dalton, que es más conveniente para describir mezclas de gases ideales.

1.3 PROPIEDADES EXTENSIVAS: LEY DE GIBBS

Para calcular las propiedades de mezclas de gases ideales, usamos la **ley de Gibbs**: para mezclas que cumplen la regla de Dalton, la energía, entalpía y entropía de una mezcla

son iguales a las sumas de las energías, entalpías o entropías de los respectivos componentes individuales. Por ejemplo, para la entalpía:

$$H = \sum H_i = \sum m_i h_i \quad [\text{kJ}] \tag{9.14}$$

También se pueden expresar las propiedades específicas de las mezclas, dividiendo por la masa total:

$$h = H / m = \sum w_i h_i \quad [\text{kJ/kg}] \tag{9.15}$$

Del mismo modo, las ecuaciones [9.14]–[9.15] pueden expresarse para la entropía y la energía interna, y en función de magnitudes molares. También es válido para las derivadas de las funciones energéticas; en particular, para el calor específico de las mezclas:

$$c_p = \sum \frac{h_i}{T} = \sum \frac{w_i h_i}{T} = \sum w_i c_{pi} \quad [\text{kJ/kgK}] \tag{9.16}$$

Ejemplo 9.2

Una parte de un recipiente aislado contiene 0,5 kg de aire (gas ideal, $M = 29$, $k = 1,4$) a 0,4 MPa y 80 °C. La segunda parte del recipiente, de 0,1 m³ de volumen, contiene 1 kg de CO₂ (suponer gas ideal, $M = 44$, $k = 1,3$) a 0,8 MPa. Se rompe la membrana y se alcanza el equilibrio.

Aire	CO ₂
m = 0,5 kgm	= 1 kg
P = 0,4 MPa	P = 0,8 MPa
T = 80 °C	V = 0,1 m ³

- (a) Determinar la presión y temperatura finales.
- (b) Determinar la presión parcial final de cada gas.
- (c) Determinar el calor específico medio isobaro de la mezcla.
- (d) Determinar la variación de entropía.
- (e) ¿Es reversible el proceso? Explíquelo.

Solución

Denominamos con el subíndice 1 el estado inicial del aire; con 2 el del CO₂; y el estado final sin subíndice. Las condiciones iniciales y las propiedades de los gases son:

Est.	Sust.	P kPa	T K	V m ³	m kg	k	M kg/kmol	N=m/M kmol	R _a =R/M kJ/kgK	C _v =R/(k-1) kJ/kgK	C _p =kC _v kJ/kgK
1	Aire	400	315	0,1266	0,5	1,4	29	0,01724	0,2867	0,7168	1,0035
2	CO ₂	800	423,36	0,1000	1,0	1,3	44	0,02273	0,1890	0,6299	0,8189

(a) De la primera ley, $\sum U = Q - W = 0 \Rightarrow m_1 c_{v1} (T - T_1) + m_2 c_{v2} (T - T_2) = 0$. De aquí,

$$T = (m_1 c_{v1} T_1 + m_2 c_{v2} T_2) / (m_1 c_{v1} + m_2 c_{v2}) = (0,5 \cdot 0,7168 \cdot 353,15 + 1,0 \cdot 0,6299 \cdot 423,36) / (0,5 \cdot 0,7168 + 1,0 \cdot 0,6299) = \mathbf{397,90 \text{ K}}$$

$$P = (N_1 + N_2) RT / (V_1 + V_2) = (0,5/29 + 1/44) \cdot 8,3145 \cdot 397,90 / (0,1266 + 0,1000) = \mathbf{583,6 \text{ kPa}}$$

(b) Las fracciones molares finales son: $x_1 = N_1 / N = 0,01724 / (0,01724 + 0,02273) = 0,4314$; $x_2 = 1 - x_1 = 0,5686$.

Luego las presiones parciales son, por la ec. [9.9]: $p_1 = x_1 P = 0,4314 \cdot 583,63 = \mathbf{251,8 \text{ kPa}}$; $p_2 = \mathbf{331,9 \text{ kPa}}$.

(c) El calor específico isobaro de la mezcla, por la ec. [9.16]:

$$C_p = W_1 C_{p1} + W_2 C_{p2} = (0,5/1,5) 1,0035 + (1,0/1,5) 0,8189 = \mathbf{0,8804 \text{ kJ/kgK}}$$

(d) La variación de entropía se puede calcular en función del cambio de temperatura y presión de cada gas:

$$\begin{aligned} \otimes S &= m_1 [C_{p1} \ln(T/T_1) - R \ln(p_1/P_1)] + m_2 [C_{p2} \ln(T/T_2) - R \ln(p_2/P_2)] \\ &= 0,5 [1,0035 \ln(397,90/353,15) - 0,2867 \ln(251,8/400)] \\ &\quad + 1,0 [0,8189 \ln(397,90/423,36) - 0,1890 \ln(331,9/800)] = 0,1262 + 0,1155 = \mathbf{0,2417 \text{ kJ/K}} \end{aligned}$$

(e) El proceso es irreversible porque en este proceso adiabático la entropía ha aumentado. Las causas de la irreversibilidad son la transmisión de calor a través de una diferencia finita de temperaturas (el CO₂ estaba a mayor temperatura que el aire) y la expansión libre de los dos gases (no realizan trabajo en su expansión).

2. MEZCLAS GASEOSAS CON UN COMPONENTE CONDENSABLE

En el Tema 3 se vio que cualquier sustancia pura tiene una curva de saturación característica en el diagrama P - T , Figura 9.3. A una temperatura determinada, la presión de equilibrio de una sustancia pura en fase vapor (gas) (punto 1) no puede ser mayor que la presión de saturación (punto 2); cualquier intento de aumentar la presión por encima de la presión de saturación produce la condensación (licuación) del vapor.

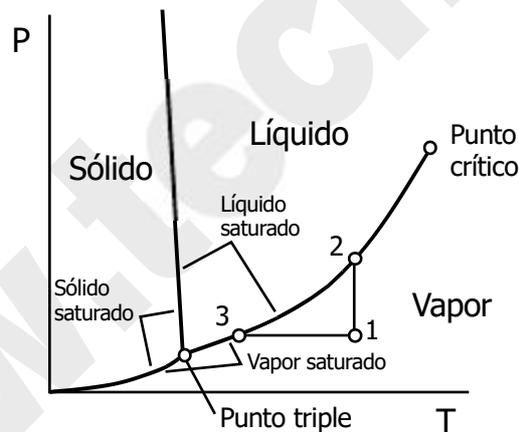


Figura 9.3 – Esquema del diagrama de fases (presión-temperatura) de una sustancia que se contrae al fundirse (agua): la pendiente de la línea S - L es negativa. El vapor (1) puede condensar por aumento de la presión a temperatura constante (2) o por disminución isobara de la temperatura (3).

Esto también se cumple si la sustancia es un componente de una mezcla gaseosa. Es decir, la **presión parcial** de un componente no puede ser mayor que la presión de saturación a la temperatura de la mezcla. Si se intenta aumentar la presión parcial de ese componente por encima de la saturación, se producirá la condensación de ese componente:

$$p_i^v > p_i^{sat}(T)$$

[9.17]

También puede producirse condensación por enfriamiento de la mezcla, hasta que la presión parcial del componente condensable es la de saturación (punto 3 de la Figura 9.3).

En este capítulo se estudian las propiedades de mezclas gaseosas en las que al menos uno de los componentes puede condensar parcialmente y separarse de la mezcla. Más concretamente, estudiaremos las propiedades de aire con vapor de agua. En este caso supondremos que todos los componentes de la fase gaseosa son gases ideales. El vapor de agua a bajas presiones también se puede considerar como gas ideal. El agua líquida, por supuesto, no es un gas ideal.

3. AIRE HÚMEDO

La Psicrometría estudia las propiedades de las mezclas de gases permanentes con vapores condensables. El caso más importante es la mezcla de aire con vapor de agua. Sin embargo, existen otras mezclas de interés industrial, como pueden ser vapores valiosos mezclados con aire o con otros gases permanentes (es el caso de la recuperación de disolventes en instalaciones de pintura). El estudio que se hace de otras mezclas es paralelo al de las mezclas aire-agua, sólo que en lugar de hablar de *humedad* se habla de *saturación*.

El aire está compuesto de varios componentes (oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, helio, etc.), que nunca condensan en las aplicaciones habituales. Además, el aire incluye vapor de agua que puede condensar al enfriarse, o que se puede añadir al aire por vaporización de agua o mezcla con vapor. Consideraremos todos los componentes no condensables como *aire seco*, y el vapor de agua como *humedad*.

La diferencia fundamental del estudio de las mezclas aire agua respecto a las mezclas de gases es que la *base de cálculo* no es la masa total del sistema, sino la *masa de aire seco*; así, en vez de fracción molar se habla de humedad molar, la entalpía específica no es por 1 kg de mezcla sino por 1 kg de aire seco, etc.

a) Presión de saturación

El agua tiene, a cada presión, una temperatura de saturación o ebullición; del mismo modo, a cada temperatura hay una presión en la que se produce el cambio de fase líquido-vapor (Figura 9.3). Su valor se puede leer en las tablas del vapor; no cambia por el hecho de que el vapor esté en mezcla con aire. Así, por ejemplo, a 20 °C el agua estará en fase de vapor si su presión (su presión parcial si está en mezcla) es menor que 2,3 kPa.

La presión de saturación del agua también puede obtenerse de correlaciones como la siguiente, válida entre 0 y 150 °C:

$$\ln \frac{p_s}{140974} = \frac{3928,5}{231,67 + t} \quad (p_s \text{ en bar, } t \text{ en } ^\circ\text{C}) \quad [9.18]$$

O lo que es lo mismo,

$$p_s = \exp\left[\frac{16,461t - 114,86}{t + 231,67}\right] \quad (p_s \text{ en kPa, } t \text{ en } ^\circ\text{C}) \quad [9.18]$$

Una correlación más exacta es la siguiente¹¹:

$$\ln p_s = \sum_{i=0}^6 g_i T^{i-2} + g_7 \ln T \quad (p_s \text{ en Pa, } T \text{ en K}) \quad (0 < t < 100 \text{ } ^\circ\text{C})$$

siendo los coeficientes:

$$\begin{aligned} g_0 &= -2.8365744 \times 10^3 \\ g_1 &= -6.028076559 \times 10^3 \\ g_2 &= 1.954263612 \times 10^1 \\ g_3 &= -2.737830188 \times 10^{-2} \\ g_4 &= 1.6261698 \times 10^{-5} \\ g_5 &= 7.0229056 \times 10^{-10} \\ g_6 &= -1.8680009 \times 10^{-13} \\ g_7 &= 2.7150305 \end{aligned}$$

Para la presión de vapor sobre hielo:

$$\ln p_s = \sum_{i=0}^4 k_i T^{i-1} + k_5 \ln T \quad (p_s \text{ en Pa, } T \text{ en K}) \quad (-100 < t < 0 \text{ } ^\circ\text{C})$$

siendo los coeficientes:

$$\begin{aligned} k_0 &= -5.8666426 \times 10^3 \\ k_1 &= 2.232870244 \times 10^1 \\ k_2 &= 1.39387003 \times 10^{-2} \\ k_3 &= -3.4262402 \times 10^{-5} \\ k_4 &= 2.7040955 \times 10^{-8} \\ k_5 &= 6.7063522 \times 10^{-1} \end{aligned}$$

Las correlaciones inversas (a partir de la presión de saturación, calcular el punto de rocío T_d o el punto de escarcha T_f) son:

¹¹ B. Hardy, "ITS-90 formulations for vapor pressure, frostpoint temperature, dewpoint temperature, and enhancement factors in the range -100 to $+100$ C", *The Proceedings of the Third International Symposium on Humidity & Moisture*, Teddington, London, England, April 1998.

$$T_d = \frac{\sum_{i=0}^3 c_i (\ln p)^i}{\sum_{i=0}^3 d_i (\ln p)^i} \quad (p_s \text{ en Pa, } T_d \text{ en K}) \quad (0 < t < 100 \text{ } ^\circ\text{C})$$

$$\begin{aligned} c_0 &= 2.0798233 \times 10^2 \\ c_1 &= -2.0156028 \times 10^1 \\ c_2 &= 4.6778925 \times 10^{-1} \\ c_3 &= -9.2288067 \times 10^{-6} \\ d_0 &= 1 \\ d_1 &= -1.3319669 \times 10^{-1} \\ d_2 &= 5.6577518 \times 10^{-3} \\ d_3 &= -7.5172865 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$T_f = \frac{\sum_{i=0}^2 c_i (\ln p)^i}{\sum_{i=0}^3 d_i (\ln p)^i} \quad (p_s \text{ en Pa, } T \text{ en K}) \quad (-150 < t < 0,01 \text{ } ^\circ\text{C})$$

$$\begin{aligned} c_0 &= 2.1257969 \times 10^2 \\ c_1 &= -1.0264612 \times 10^1 \\ c_2 &= 1.4354796 \times 10^{-1} \\ d_0 &= 1 \\ d_1 &= -8.2871619 \times 10^{-2} \\ d_2 &= 2.3540411 \times 10^{-3} \\ d_3 &= -2.4363951 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

b) Humedad relativa

La humedad relativa γ es la relación entre la cantidad de vapor de agua contenido en cierta masa de aire y el que éste contendría si estuviese saturado de humedad a la misma temperatura. Suele expresarse en %:

$$\gamma = \frac{m_{sat}}{m_v} \frac{P}{P_s}$$

[9.19]

La humedad relativa es también la relación entre la presión de vapor y la presión de saturación a la misma temperatura (se deduce aplicando la ecuación de estado del GI): cociente p_1/p_2 de la Figura 9.3).

c) Humedad absoluta

La humedad absoluta indica cuántos kilogramos de vapor de agua acompañan a cada kilogramo de aire seco. Se relaciona con la presión parcial de vapor como sigue:

$$\gamma \alpha \frac{m_v}{m_a} = \frac{M_v N_v}{M_a N_a} = 0,622 \frac{p_v}{p_a} = 0,622 \frac{p_v}{P - p_v} = 0,622 \frac{\gamma p_s}{P - \gamma p_s}$$

[9.20]

El factor 0,622 es el cociente de los pesos moleculares de agua y aire seco.

d) Volumen específico del aire húmedo

$$v_h = \frac{1}{29} + \frac{RT}{18P} \quad [\text{m}^3/\text{kg a.s.}] \quad [9.21]$$

e) Densidad del aire húmedo

$$\rho = \frac{\text{masa}}{v_{\text{total}}} = \frac{m_a + m_v}{m_a v_h} = \frac{1 + \lambda}{v_h} \quad [\text{kg a.h./m}^3] \quad [9.22]$$

f) Entalpía específica del aire húmedo por kg de aire seco

La entalpía de una mezcla de aire seco y vapor de agua es la suma de las entalpías de cada uno de los componentes individuales, *regla* de Gibbs [9.15]:

$$H_{\text{aire húmedo}} = H_{\text{aire seco}} + H_{\text{vapor de agua}} \quad [\text{kJ}]$$

Por unidad de masa de aire seco, la entalpía específica se expresa

$$h = h_a + \lambda h_v \quad [\text{kJ/kg a.s.}] \quad [9.23]$$

La entalpía del aire seco h_a se puede calcular como la entalpía de un gas ideal; la entalpía del vapor, leyendo en las tablas de vapor de agua. Sin embargo, en psicrometría se suelen emplear expresiones sencillas suponiendo calores específicos constantes:

$$h_a = h_{a,ref} + c_{p,a}(T - T_{ref}) \quad (\text{aire seco}) \quad [9.24a]$$

$$h_v = h_{g,ref} + c_{p,v}(T - T_{ref}) \quad (\text{vapor de agua}) \quad [9.24b]$$

$$h = h_a + \lambda h_v \quad (\text{aire húmedo}) \quad [9.24c]$$

$$h_f = h_{f,ref} + c_{p,líq}(T - T_{ref}) \quad (\text{agua líquida}) \quad [9.24d]$$

Suele tomarse como referencia:

- $T_{ref} = 0 \text{ } ^\circ\text{C}$
- $h_{a,ref} = 0$
- $h_{f,ref} = 0$ (agua líquida saturada a $0 \text{ } ^\circ\text{C}$)
- $h_{g,ref} = h_{fg0} = 2501,7 \text{ kJ/kg}$ (vapor de agua saturado a T_{ref} : entalpía de vaporización a $0 \text{ } ^\circ\text{C}$)

Además, se toman como constantes los calores específicos:

- $c_{p,a} = 1,005 \text{ kJ/kg K}$ (aire gas perfecto)
- $c_{p,v} = 1,82 \text{ kJ/kg K}$ (vapor de agua gas perfecto)
- $c_{p,líq} = 4,190 \text{ kJ/kg K}$.

De este modo, las expresiones anteriores quedan, en kJ/kg:

$$h_a = c_{pa}t = 1,005(t / ^\circ\text{C}) \quad (\text{aire seco}) \quad [9.25a]$$

$$h_v = h_{fg0} + c_{pv}t = 2501,7 + 1,82(t / ^\circ\text{C}) \quad (\text{vapor de agua}) \quad [9.25b]$$

$$\boxed{h = c_{pa}t + (h_{fg0} + c_{pv}t) = 1,005(t / ^\circ\text{C}) + [2501,7 + 1,82(t / ^\circ\text{C})]} \quad (\text{aire húmedo}) \quad [9.25c]$$

$$\boxed{h_f = c_{p,liq}t = 4,190(t / ^\circ\text{C})} \quad (\text{agua líquida}) \quad [9.25d]$$

donde t es la temperatura en grados Celsius, y $0^\circ\text{C} \leq t \leq 40^\circ\text{C}$.

g) Calor específico del aire húmedo por kg de aire seco

En intervalos pequeños de temperatura se pueden tomar como constantes el calor específico del aire seco $c_{p,a} = 1,005$ kJ/kg K, y el del vapor de agua $c_{p,v} = 1,82$ kJ/kg K (gases perfectos); con ello:

$$c_h = c_{pa} + c_{pv} = 1,005 + 1,82 \quad [\text{kJ/kg a.s. K}] \quad [9.26]$$

4. TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DEL AIRE HÚMEDO

Para poder realizar balances de energía con aire húmedo, es necesario conocer la entalpía del aire, y ésta depende de la humedad absoluta (ec. [9.25c]), además de la temperatura. Existen varios métodos de determinación de la humedad absoluta del aire. Tres de ellos se basan en la medida de la temperatura final de un proceso determinado: temperatura de rocío, temperatura de saturación adiabática y temperatura de bulbo húmedo.

4.1 TEMPERATURA DE ROCÍO

Temperatura de rocío es aquella para la cual se alcanza la saturación tras un enfriamiento isobaro.

Se determina enfriando el aire, y observando cuál es la temperatura a la que se inicia la condensación, observando el empañamiento de una placa metálica brillante. Como el proceso de enfriamiento es isobaro, la presión de saturación del agua a esa temperatura de rocío, será la presión parcial del vapor estudiado. Con p_v y P (ec. [9.20]) se determina.

El enfriamiento hasta el punto de rocío es el proceso 1–3 de la Figura 9.4. El punto 3 es aire saturado, es decir, mezcla de aire y vapor de agua saturado. Otro proceso de saturación de aire (pero distinto del punto de rocío) es la compresión isoterma (proceso 1–2 de la Figura 9.4).

Si el aire se continúa enfriando por debajo de la temperatura de rocío, punto 3 (o se continúa comprimiendo por encima del punto 2), se separa agua líquida (formación de *nie-*

bla). En caso de que la temperatura de rocío sea menor que el punto triple del agua (0,01 °C), en vez de agua líquida se forma hielo, es decir, *escarcha*.

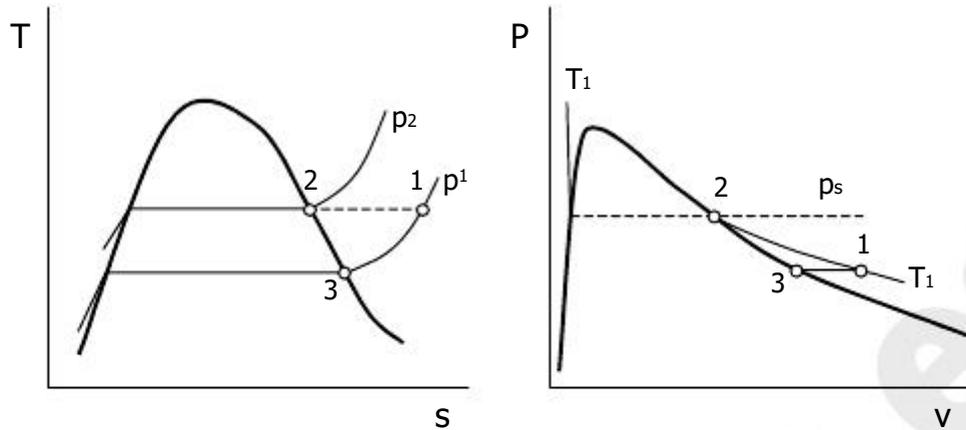


Figura 9.4 – Diagramas T - s y P - v del vapor de agua contenido en el aire húmedo (ver Figura 9.3). Dos posibles procesos de saturación de aire: por compresión isoterma (proceso 1-2) y por enfriamiento isobaro (proceso 1-3).

4.2 TEMPERATURA DE SATURACIÓN ADIABÁTICA

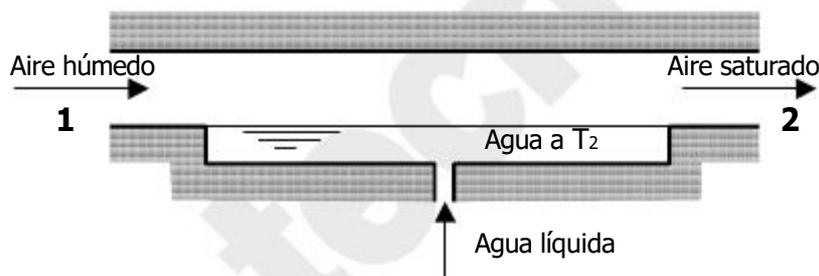


Figura 9.5 – Temperatura de saturación adiabática del aire.

Cuando se mezcla adiabáticamente agua líquida con aire húmedo, el aire se humidifica (aumenta su humedad absoluta), y generalmente, cambia su temperatura. El proceso puede continuar hasta que el aire se satura. La temperatura final del aire saturado depende de las condiciones iniciales del aire húmedo y de la temperatura del agua.

El concepto de *saturación adiabática* describe un caso especial de saturación de aire, en el que la temperatura final del aire saturado es exactamente igual a la del agua de alimentación. Para unas condiciones dadas de aire húmedo (P , T y $\bar{\omega}$), hay un valor único de temperatura de saturación adiabática. El proceso se esquematiza en la Figura 9.5.

La relación entre la temperatura de saturación adiabática T_2 y las condiciones del aire P_1 , T_1 y $\bar{\omega}_1$, se puede deducir a partir de las ecuaciones de balance de materia y energía:

$$\square \text{ balance másico de aire: } m_{a2} = m_{a1} = m_a \quad [\text{kg a.s./s}] \quad [9.27]$$

$$\square \text{ balance másico de agua: } m_a \bar{\omega}_2 = m_a \bar{\omega}_1 + m_L \quad [\text{kg vapor/s}] \quad [9.28]$$

$$\square \text{ balance energético: } m_a h_2 = m_a h_1 + m_L h_{f2} \text{ [kJ/s]} \quad [9.29]$$

Se despeja m_L de [9.28], se sustituye en [9.29], y se divide por m_a ; queda:

$$h_2 = h_1 + (\omega_2 - \omega_1) h_{f2} \quad [9.30]$$

o bien, sustituyendo h por su expresión en función de T y ω , [9.24]:

$$c_{pa} T_2 + \omega_2 (h_{fg0} + c_{pv} T_2 - h_{f2}) = c_{pa} T_1 + \omega_1 (h_{fg0} + c_{pv} T_1 - h_{f2}) \quad [9.31]$$

De la ec. [9.31] se puede despejar ω_1 en función de T_2 . De este modo, midiendo T_2 se puede calcular la humedad específica inicial del aire húmedo:

$$\omega_1 = \frac{c_{pa}(T_2 - T_1) + \omega_2(h_{fg0} + c_{pv}T_2 - h_{f2})}{h_{fg0} + c_{pv}T_1 - h_{f2}} \quad [9.32]$$

donde ω_2 se puede calcular a partir de la ec. [9.20]:

$$\omega_2 = \omega_s = 0,622 \frac{p_s(T_2)}{P - p_s(T_2)} \quad [9.33]$$

4.3 TEMPERATURA DE BULBO HÚMEDO

La medida de la humedad absoluta con los dos métodos anteriores (punto de rocío y temperatura de saturación adiabática) es poco práctica:

- para medir el punto de rocío se necesita disponer de un sistema de refrigeración, que sea capaz de enfriar el aire de modo controlado;
- y la medida de la temperatura de saturación adiabática nos obliga a añadir agua exactamente a la temperatura que se pretende medir, lo cual sólo es posible por prueba y error.

Un método mucho más práctico para medir la humedad absoluta es el empleo de dos termómetros, uno de bulbo seco y el otro de bulbo húmedo, Figura 9.6.

El termómetro de bulbo seco mide la temperatura del aire. El de bulbo húmedo se rodea de un paño empapado en agua. El agua se evapora del paño hacia el aire, lo que provoca una disminución de la temperatura del agua en el paño. La temperatura final que alcanza depende de la humedad del aire: cuanto más baja sea la humedad (aire más seco), mayor será el descenso de la temperatura en el termómetro de bulbo húmedo.

La temperatura de bulbo húmedo depende de la velocidad de transferencia de calor (se establece un flujo de calor entre el agua del paño y el aire del entorno, más caliente) y de la velocidad de transferencia de materia (flujo de agua desde el paño al aire). El pa-

rámetro que mide el cociente entre estos dos procesos es el número de Lewis, Le : cociente entre la difusividad térmica, α , y la difusividad másica, D :

$$Le = \alpha / D \quad [9.34]$$

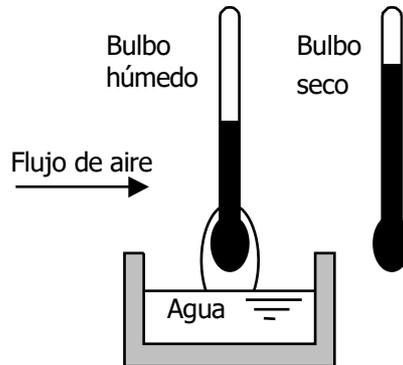


Figura 9.6 – Termómetro de bulbo húmedo.

Para el aire, el número de Lewis es muy próximo a la unidad. Por este motivo, la temperatura de bulbo húmedo es prácticamente igual a la temperatura de saturación adiabática. De este modo, midiendo simultáneamente la temperatura de bulbo seco T_1 y la de bulbo húmedo T_2 , mediante la ec. [9.32] se puede calcular la humedad absoluta.

4.3.1 Correlaciones para la temperatura de bulbo húmedo

a) Temperatura de bulbo húmedo a partir de t y λ (a $P = 1$ atm)

$$t_w [^\circ\text{C}] = 5,806 + 0,672 t - 0,006 t^2 + (0,061 + 0,004 t + 9,9 \cdot 10^{-5} t^2) \lambda + (3,3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-6} t - 10^{-7} t^2) \lambda^2 \quad [9.35]$$

[t en $^\circ\text{C}$, λ en %]

(bastante error).

b) Humedad relativa a partir de t , t_w y P

Unidades: t , t_w [$^\circ\text{C}$], P [kPa], λ [%]

1. Se calcula un factor de conversión A :

$$A = 0,00066(1,0 + 0,00115 \cdot t_w) \quad [9.36]$$

2. Presión de saturación a t_w :

$$p_s(t_w) = \exp((16,461 \cdot t_w - 114,86)/(t_w + 231,67)) \quad [\text{kPa}] \quad [9.18]$$

3. Presión de vapor de agua:

$$p_v = p_s(t_w) - A \cdot P (t - t_w) \quad [\text{kPa}] \quad [9.37]$$

4. Presión de saturación a t :

$$p_s(t) = \exp((16,461 \cdot t - 114,86)/(t + 231,67)) \quad [\text{kPa}] \quad [9.18]$$

5. La humedad relativa es:

$$\lambda = 100 p_v / p_s(t) \quad [\%] \quad [9.19]$$

Ejemplo 9.3

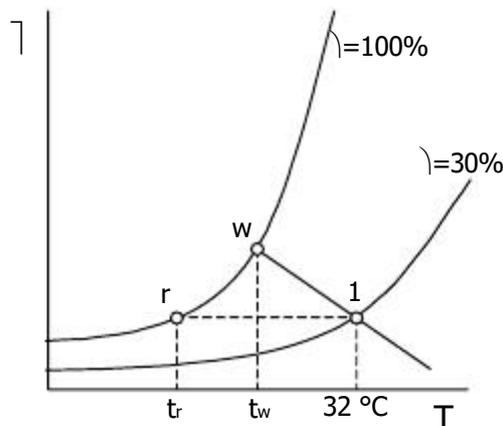
Un parte meteorológico indica los siguientes datos tomados a mediodía en San Sebastián: presión a nivel del mar, 1018 mbar; humedad relativa 30%; temperatura del aire 32 °C; del mar 18 °C. Calcular:

- 1) Presión de saturación.
- 2) Presión del vapor de agua.
- 3) Humedad absoluta.
- 4) Volumen específico en m^3/kg a.s.
- 5) Densidad en kg de aire húmedo / m^3 .
- 6) Entalpía (kJ/kg a.s.).
- 7) Temperatura de rocío.
- 8) Calor que hay que retirar a un m^3 de aire húmedo para que llegue a saturación.
- 9) Temperatura que alcanzaría un botijo situado a la sombra en una corriente de aire en esas condiciones.

Solución

Los datos del enunciado son: $P=101,8$ kPa; $\lambda=0,30$; $T=32$ °C. La temperatura del mar no tiene relevancia para nuestros cálculos.

- 1) Presión de saturación: de [9.18], $\ln(p_s/140974) = -3928,5/(231,67+32) = -14,899$
 $p_s = 0,04769$ bar = 4,769 kPa.
 También: de las tablas del vapor, $p_s(32 \text{ °C}) = 4,765$ kPa.
- 2) Presión del vapor de agua: de [9.19], $p_v = \lambda p_s = (0,30)(4,769) = 1,431$ kPa.
- 3) Humedad absoluta: de [9.20], $\lambda = 0,622 p_v / (P - p_v) = (0,622)(1,431) / (101,8 - 1,431) = 0,00887$
 kg v./kg a.s.
- 4) Volumen específico: de [9.21],
 $v = (1/29 + \lambda/18)RT/P = (1/29 + 0,00887/18)(8,3145)(32+273)/101,8 = 0,8713$ m^3/kg a.s.



- 5) Densidad: de [9.22], $\rho = (1 + \lambda)/v = 1,00887/0,8713 = 1,158$ kg/m^3 .

- 6) Entalpía: $h = c_{pat} + \bar{\lambda}(h_{fg0} + c_{pv}t) = (1,005)(32) + (0,00887)(2501,7 + 1,82 - 32) = 54,86 \text{ kJ/kg a.s.}$
- 7) Temperatura de rocío: despejando t de [9.18] para $p_s = p_v = 1,431 \text{ kPa} = 0,01431 \text{ bar}$:
 $t_r = -231,67 - 3928,5 / \ln(p_s / 140974) = 12,3 \text{ °C}$
 También: de las tablas del vapor, para $p_s = p_v = 1,431 \text{ kPa}$, $t_r = 12,3 \text{ °C}$ (interpolando).
- 8) Calor para alcanzar la saturación: por kg de aire seco, $q = h_r - h$ [kJ/kg a.s.].
 En el punto de rocío, $\bar{\lambda}_r = \bar{\lambda} = 0,00887 \text{ kg v./kg a.s.}$; $h_r = c_{pat} + \bar{\lambda}(h_{fg0} + c_{pv}t_r) = 34,74 \text{ kJ/kg a.s.}$
 (de [9.25c]).
 Por tanto, $Q[\text{kJ/m}^3] = q[\text{kJ/kg a.s.}] / v[\text{m}^3/\text{kg a.s.}] = (34,74 - 54,86) / 0,8713 = 23,09 \text{ kJ/m}^3$.
- 9) Temperatura que alcanzaría un botijo situado a la sombra en una corriente de aire en esas condiciones: es la temperatura de bulbo húmedo. Es necesario resolver T_2 en las ec. [9.32] y [9.33]. Resolviendo por tanteos se obtiene: $t_2 = t_w = 19,4 \text{ °C}$.
 De forma más simplificada: aproximando el proceso de saturación adiabática a una isoen-tálpica,
 $h_w = h = 54,86 \text{ kJ/kg a.s.}$ En las tablas de aire saturado, esa entalpía corresponde a $t_w = 19,2 \text{ °C}$.
 La precisión es más que suficiente.

Ejemplo 9.4

El aire húmedo tiene bastante que ver con los fenómenos meteorológicos. Es posible aplicar el modelo sencillo de atmósfera descrito en el problema 5.3 (decrecimiento lineal de la temperatura con la atmósfera) para determinar a qué altura se forma la primera capa de nubes. Aplicarlo a un día con $T_0 = 300 \text{ K}$ (27 °C), $P_0 = 100 \text{ kPa}$ (1000 mbar), $\bar{\lambda}_0 = 30 \%$. Suponer $c_p = 1,005 \text{ kJ/kgK}$, $k = 1,4$, $g = 9,81 \text{ m/s}^2$.

Solución

Aplicando el balance de energía se deduce el perfil de temperatura para el aire que asciende adiabáticamente por convección natural (sin considerar el sol ni el viento) (ver problema 5.3):

$$T = T_0 - (g/c_p)z \quad [1]$$

La presión total varía con la temperatura según la expansión adiabática reversible de un gas perfecto:

$$P = P_0 (T/T_0)^{k/(k-1)} \quad [2]$$

Supondremos que la humedad absoluta se mantiene constante, mientras no se alcance la saturación. La presión de saturación se calcula por [9.18]. Luego la humedad absoluta es, por [9.20],

$$\bar{\lambda} = 0,622 \bar{\lambda}_{ps0} / (P_0 - \bar{\lambda}_{ps0}) \quad [3]$$

A una determinada altura, con una presión total P , la presión de vapor se deduce de [9.20]:

$$p_v = \bar{\lambda} P / (0,622 + \bar{\lambda}) \quad [4]$$

Y la humedad relativa será

$$\bar{\lambda} = p_v / p_s \quad [5]$$

donde p_s se calcula a cada temperatura por [9.18]. El nivel inferior de nubes se encontrará para $\bar{\lambda} = 100\%$. Con las ecuaciones anteriores se puede deducir la altura z .

Para los datos del problema: $T_0 = 300 \text{ K}$; $P_0 = 100000 \text{ Pa}$; $p_{s0} = 3544 \text{ Pa}$; $\bar{\lambda}_0 = 30\%$; $\bar{\lambda} = 0,006685 \text{ kg v/kg a.s.}$; $\bar{\lambda} = 1$ se cumple para: $p_v = p_s = 804 \text{ Pa}$; $P = 75616 \text{ Pa} = 0,756 \text{ bar}$; $T = 277 \text{ K} = 4 \text{ °C}$; $z = 2355 \text{ m}$.

Luego el nivel de nubes estará a unos 2350 m, siempre que se cumplan las hipótesis del problema.

Nota: mejor habría que usar el calor específico húmedo, [9.26], en vez del calor específico del aire seco.

5. DIAGRAMA PSICROMÉTRICO

El diagrama psicrométrico es la representación gráfica de las propiedades del aire húmedo, a una determinada presión total (generalmente, a 1 atm estándar = 101,325 kPa). Se representa en ordenadas la humedad absoluta λ , y en abscisas la temperatura t del aire (temperatura de bulbo seco), Figura 9.7.

Atraviesan el diagrama una serie de isolíneas: de humedad relativa λ constante; de temperatura de bulbo húmedo t_w y de saturación adiabática t_s constantes (que en el sistema aire-agua coinciden); así como líneas de isoentálpicas $h = cte.$ o isocoras $v = cte.$

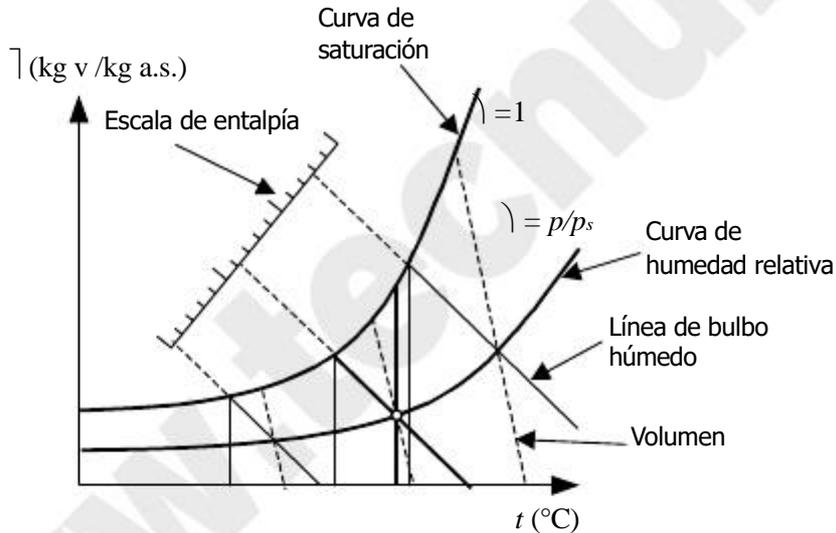


Figura 9.7 – Esquema del diagrama psicrométrico.

1) Curva de saturación. Limita el diagrama la curva de $\lambda = 100 \%$. Se deduce de la ec. [9.20]:

$$\lambda_s(t) = 0,622 \frac{p_s(t)}{P - p_s(t)} \tag{9.38}$$

Los valores de la presión de saturación de agua $p_s(t)$ se pueden tomar de las tablas del vapor, o de correlaciones como la ec. [9.18]. Esta curva es distinta según sea la presión total P .

2) Líneas de humedad relativa. Sabiendo que por definición

$$\gamma = \frac{p_v}{p_s} \quad [9.19]$$

las líneas de humedad relativa γ constante vienen dadas por la ec. [9.20]:

$$\gamma(t) = 0,622 \frac{p_s(t)}{P - p_s(t)} \quad [9.20]$$

Cada línea de humedad relativa tiene su propia asíntota. Estas curvas son distintas según sea la presión total P .

3) Líneas isoentálpicas. La ecuación de las isoentálpicas es:

$$h = c_{pa}t + \gamma(h_{fg0} + c_{pv}t) = 1,005(t / ^\circ\text{C}) + \gamma[2501,7 + 1,82(t / ^\circ\text{C})] \quad [9.25c]$$

Es decir, las líneas de entalpía constante en el diagrama γ - t son:

$$\gamma = \frac{h - c_{pa}t}{h_{fg0} + c_{pv}t} = \frac{h - 1,005t}{2501,7 + 1,82t} \quad [9.39]$$

El primer miembro del denominador (2501,7) es mucho mayor que el segundo, por lo que las líneas de entalpía constante son prácticamente líneas rectas. Estas líneas son independientes de la presión total P .

4) Líneas de bulbo húmedo constante y de saturación adiabática: se deducen a partir de la ec. [9.32]. Estas líneas son prácticamente paralelas a las isoentálpicas.

5) Líneas de volumen específico constante: a partir de la ec. [9.21], se deduce

$$\gamma = 18 \frac{P v_h}{RT} = \frac{1}{29} \quad (\text{con } T \text{ en K}) \quad [9.40]$$

La pendiente de estas líneas no es constante, pero varía muy poco.

6. PROCESOS CON AIRE HÚMEDO

Se consideran aquí diversos procesos de transferencia de calor y masa en los que interviene una corriente de aire húmedo. La humidificación tiene por objeto aumentar el contenido de vapor de agua de una masa de aire, y se consigue añadiendo vapor (es lo mejor) o añadiendo agua pulverizada (o pasando aire a través de materiales húmedos).

6.1 CALENTAMIENTO

El calentamiento isobaro (Figura 9.8) no modifica la presión parcial del vapor, ni por tanto su humedad absoluta. Pero sí disminuye la humedad relativa.

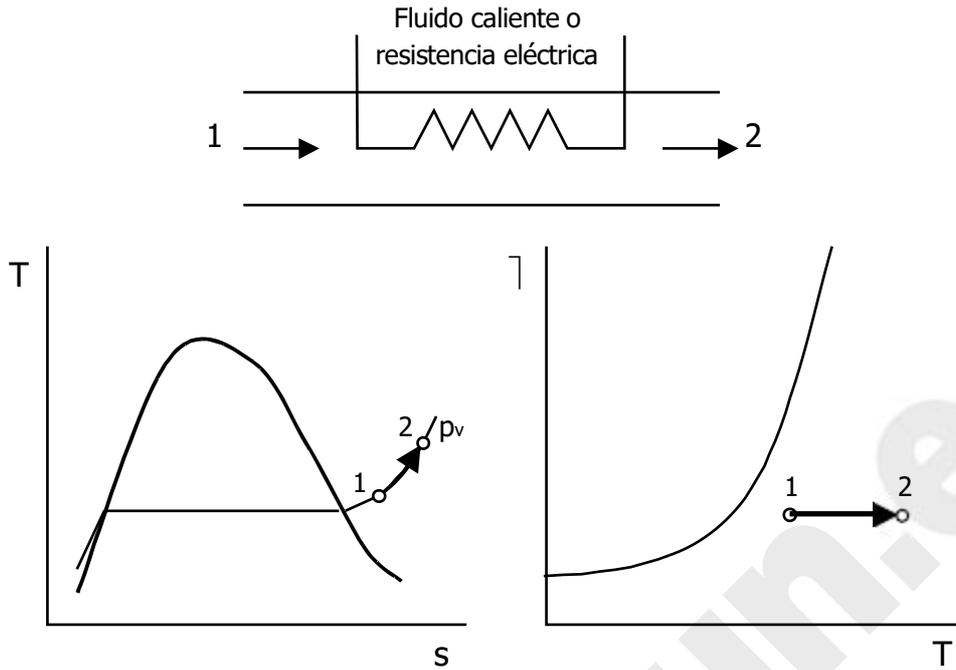


Figura 9.8 – Calentamiento de aire húmedo.

La cantidad de calor necesaria viene dada por el balance de energía:

$$Q_{12} = m_a(h_2 - h_1) = m_a(c_{pa} + \gamma c_{pv})(T_2 - T_1) \tag{9.41}$$

6.2 ENFRIAMIENTO Y DESHUMIDIFICACIÓN

El enfriamiento isobaro (Figura 9.9), si se realiza hasta temperaturas por debajo del punto de rocío (T_r), produce condensación parcial de la humedad. El aire sale saturado (2), pero con menor humedad absoluta; el agua condensada (3) es un líquido saturado, a la misma temperatura de salida que el aire. Este proceso es la manera más sencilla de reducir la humedad absoluta del aire.

Del balance de materia de agua se deduce la cantidad retirada:

$$m_L = m_3 = m_a(\gamma_1 - \gamma_2) \tag{9.42}$$

La cantidad de calor necesaria se deduce del balance de energía:

$$\dot{Q}_{12} = \dot{m}_a(h_2 - h_1) + \dot{m}_L h_{f3} < 0 \tag{9.43}$$

En muchas aplicaciones prácticas se busca reducir sólo la humedad, sin cambiar la temperatura. Para esto, después del enfriamiento habría que volver a calentar el aire (Figura 9.11a). En la Figura 9.12 se muestra el esquema de un climatizador de aire (incluye también la posibilidad de humidificar, ver apartado siguiente).

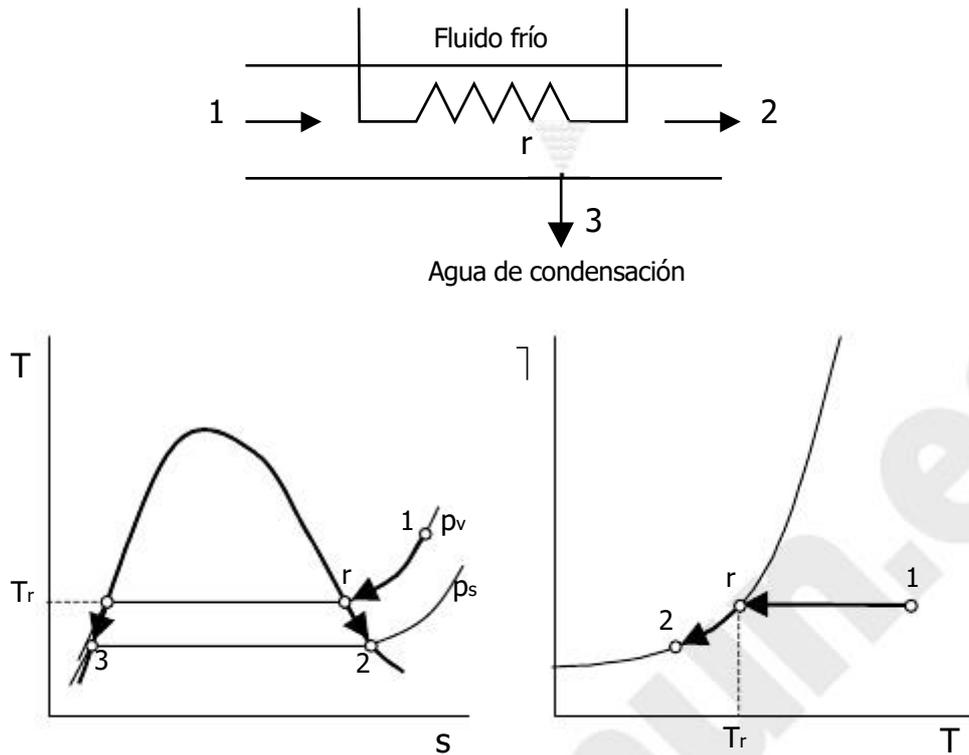


Figura 9.9 – Deshumidificación de aire húmedo por enfriamiento por debajo del punto de rocío.

6.3 HUMIDIFICACIÓN DE AIRE HÚMEDO

Se puede incrementar la humedad absoluta del aire añadiendo vapor o agua líquida pulverizada. Si se añade líquido (Figura 9.10), el aire se enfría a la vez que se humidifica. Por eso, este proceso sirve también como método de *enfriamiento de agua* por evaporación.

El balance de materia de agua requiere

$$m_L = m_a (\gamma_2 - \gamma_1) \quad [9.44]$$

y el de energía (despreciando el cambio de temperatura del exceso de agua)

$$m_a h_1 + m_L h_L = m_a h_2 \quad [9.45]$$

Combinando [9.44] y [9.45]:

$$h_1 + (\gamma_2 - \gamma_1) h_L = h_2 \quad [9.46]$$

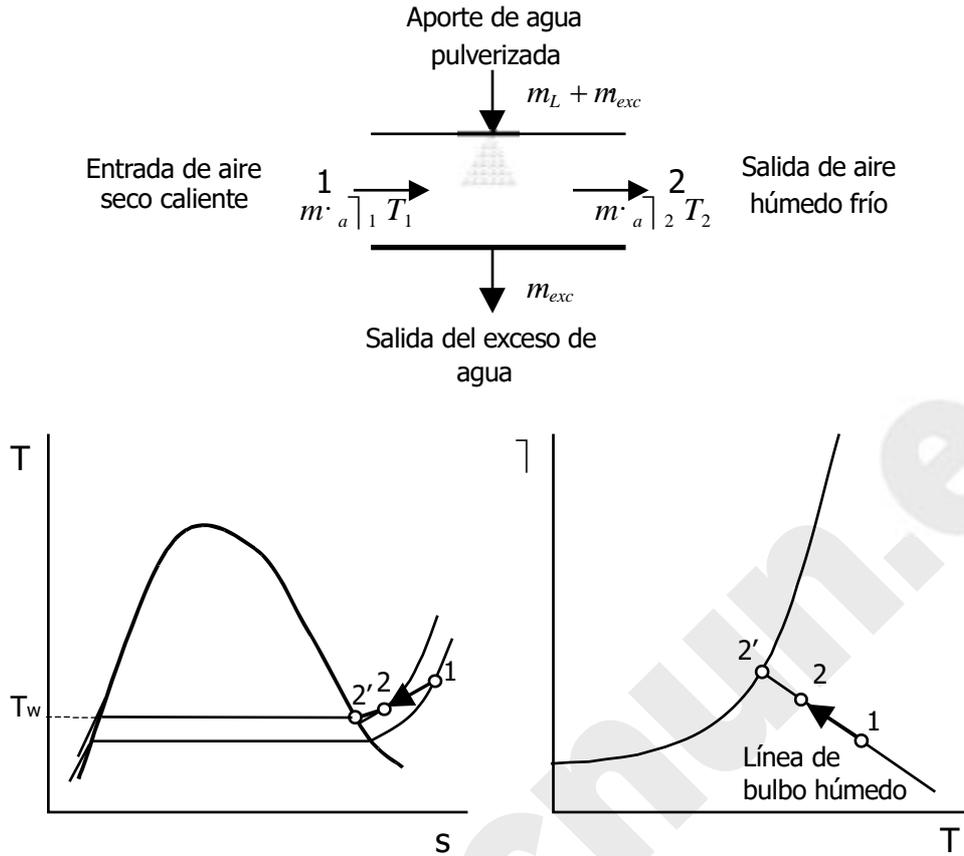


Figura 9.10 – Humidificación de aire.

La diferencia de este proceso respecto de la saturación adiabática (comparar las ec. [9.46] y [9.30]) es que en la saturación adiabática el agua debe entrar a la temperatura de salida del aire T_2 , mientras que en la humidificación la temperatura del agua líquida que entra admite cualquier valor razonable. Esta diferencia en la temperatura del agua que entra es relativamente irrelevante para el análisis. Por tanto, el camino que sigue el proceso es muy semejante a una línea de bulbo húmedo constante en el diagrama psicrométrico.

La energía de la corriente de agua líquida inyectada es mucho menor que la energía de las corrientes de aire húmedo: h_2 E h_1 , y un proceso de enfriamiento por evaporación se aproxima a una isoentálpica, lo mismo que la línea de bulbo húmedo.

Hay un límite en la temperatura mínima (y en la humedad máxima) que puede alcanzarse en este proceso, que es el estado de aire saturado indicado como 2'.

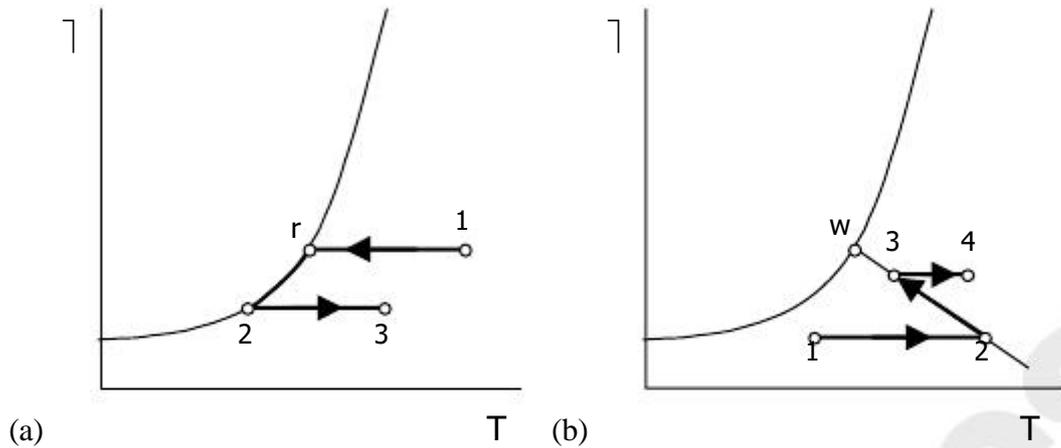


Figura 9.11 – Procesos de climatización de aire: (a) verano (deshumidificación): enfriamiento con deshumidificación (1-2) + calentamiento (2-3); (b) invierno (humidificación): calentamiento (1-2) + humidificación (2-3) + calentamiento (3-4).

La **climatización de aire** que requiere aumento de la humedad del aire incluye, además de la humidificación, dos procesos de calentamiento, antes y después de la humidificación (Figura 9.11b). En la Figura 9.12 se muestra el esquema de un climatizador de aire, capaz de regular tanto la temperatura como la humedad del aire.

La humidificación puede realizarse añadiendo vapor de agua en vez de agua líquida; en ese caso, aumenta la humedad del aire, pero no se produce el efecto de enfriamiento.

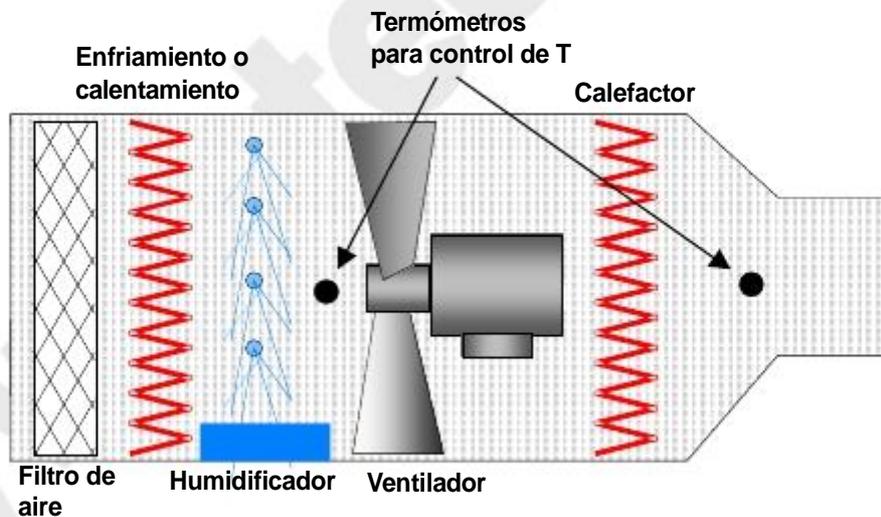


Figura 9.12 – Esquema de un climatizador de aire.

6.4 MEZCLA DE CORRIENTES DE AIRE HÚMEDO

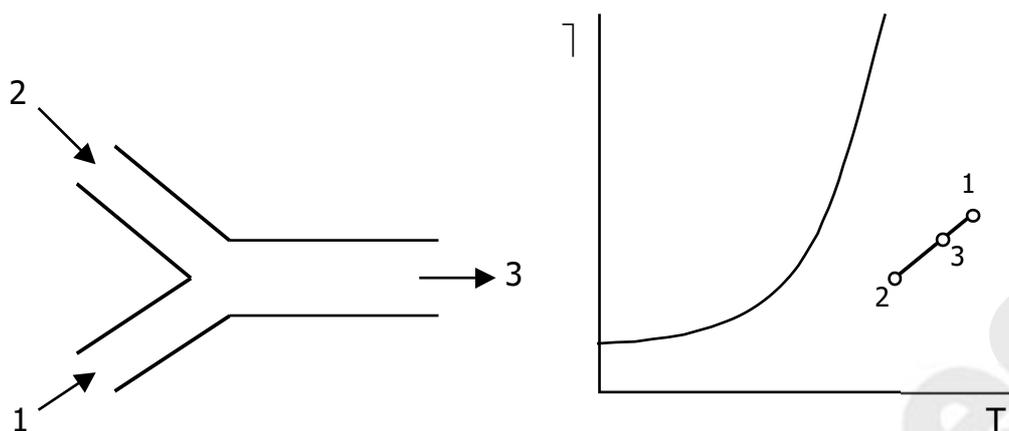


Figura 9.13 – Mezcla de corrientes de aire húmedo.

Balance de materia de aire:

$$m_{a1} + m_{a2} = m_{a3} \quad [\text{kg a.s./s}] \quad [9.47]$$

Balance de materia de agua:

$$m_{a1} \bar{\omega}_1 + m_{a2} \bar{\omega}_2 = m_{a3} \bar{\omega}_3 \quad [\text{kg a.s./s}] \quad [9.48]$$

$$\bar{\omega}_3 = \frac{m_{a1} \bar{\omega}_1 + m_{a2} \bar{\omega}_2}{m_{a1} + m_{a2}} \quad [9.49]$$

Balance de energía (suponiendo proceso adiabático):

$$m_{a1} h_1 + m_{a2} h_2 = m_{a3} h_3 \quad [\text{kW}] \quad [9.50]$$

$$h_3 = \frac{m_{a1} h_1 + m_{a2} h_2}{m_{a1} + m_{a2}} \quad [9.51]$$

De las ec. [9.49] y [9.51] se deduce que la humedad y entalpía final es una media ponderada de las de las corrientes que se mezclan; por tanto, es un punto intermedio de la recta que une los estados en un diagrama $\bar{\omega}$ - h . En un diagrama $\bar{\omega}$ - T (psicrométrico) la línea de mezclas no es exactamente una recta, pero se puede aproximar (Figura 9.13).

6.5 TORRES DE ENFRIAMIENTO

En las centrales térmicas, y en general en las industrias de gran factura energética, que no estén situadas en la costa o a orillas de un gran río (o de un lago o un gran embalse), el agua de refrigeración (si la carga térmica es grande siempre habrá que recurrir a un circuito de refrigeración por agua) resulta cara y ha de reciclarse, para lo que es necesario transmitir el calor del agua al aire atmosférico.

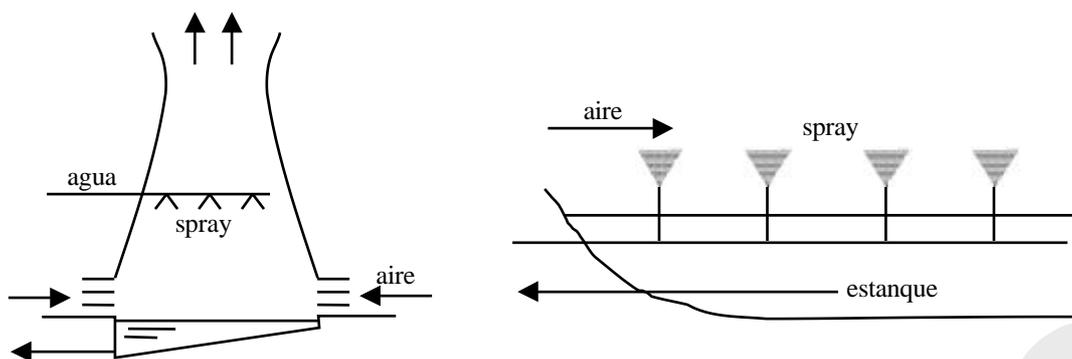


Figura 9.14 – Enfriamiento del agua por evaporación al aire: a) torre húmeda por convección natural, b) estanque artificial con pulverizadores (sprays).

Como la utilización de cambiadores de calor sería muy ineficiente por los pequeños saltos térmicos y la baja conductividad del aire, hay que recurrir al enfriamiento del agua por evaporación en contacto directo con el aire en una torre húmeda (Figura 9.14a) o en un pequeño estanque artificial (Figura 9.14b) sobre el que se dispersa el agua.

El problema es particularmente severo en las centrales térmicas, donde las temperaturas de entrada y salida del agua de refrigeración al condensador de la planta han de ser lo más bajas posible para mejorar el rendimiento (por eso el incremento de temperatura no debe ser mayor de 10 ó 15 °C, aparte de por motivos ecológicos de contaminación térmica si no se recicla el agua).

En el caso de la Figura 9.14b, el agua del estanque estará a una temperatura cercana a la de saturación adiabática del aire ambiente. En cualquiera de estos casos es necesario ir reponiendo el agua que se pierde por evaporación, que será una pequeña fracción respecto a la que se necesitaría en circuito abierto. Aunque el impacto ecológico de estos sistemas es menor, hay que prever la posibilidad de aparición de grandes nieblas en días húmedos, así como la formación de hielo en el caso de la Figura 9.14b.

En las torres de enfriamiento la circulación del aire puede ser por tiro natural (en cuyo caso aumenta el coste de instalación, ya que se necesitan alturas de hasta 100 m en las grandes centrales) o por tiro forzado con un ventilador soplante o aspirante (son las más compactas, y para pequeñas cargas puede incluso ponerse encima del tejado en ambientes urbanos).

La eficiencia depende principalmente de la matriz sólida de relleno, que debe tener gran área superficial y a la vez causar poca pérdida de presión. También puede aumentarse disponiendo un cambiador de calor seco agua/aire antes de la entrada del aire en la torre, con lo que se logra además reducir la producción de nieblas.

La *eficiencia* se mide como el enfriamiento de agua conseguido en relación con el que se podría haber obtenido si el aire y el agua salieran en equilibrio (aire saturado de humedad, agua y aire a la misma temperatura). En la *torre real*, al aire pasa del estado (1) al (2), y el agua del (3) al (4) (los puntos (3) y (4) son en realidad del aire saturado

de humedad que estaría en equilibrio con el agua; el agua no se puede representar en este diagrama, que es de aire húmedo). En la *torre ideal*, la salida de los dos fluidos sería el punto (e).

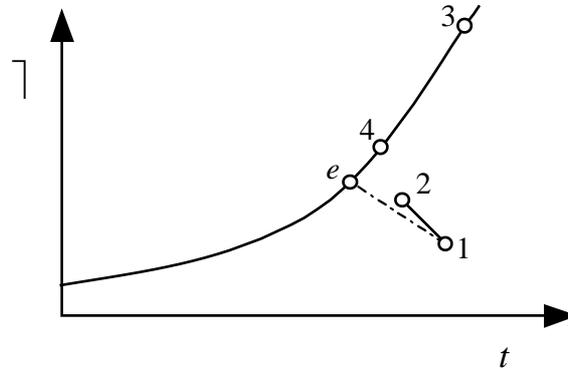


Figura 9.15 – Proceso de enfriamiento de agua (y humidificación del aire) en una torre.

De este modo, el rendimiento o eficiencia E se evaluaría como

$$E = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_e} = \frac{t_3 - t_4}{t_3 - t_e} \tag{9.52}$$

El estado e se calcula por tanteos, sabiendo que debe cumplir los balances de materia y energía, y las salidas deben estar en equilibrio.

Si hay arrastre de agua líquida (a evitar), el *balance de materia de agua* en la torre viene dado por:

$$m_a(\gamma_2 - \gamma_1) + m_{\text{agua arrastre}} = m_{L3} - m_{L4} \tag{9.53}$$

y el *balance de energía*, si hay tiro forzado y la torre es adiabática,

$$\dot{W}_a = \dot{m}_a(h_2 - h_1) + \dot{m}_{L4}h_4 - \dot{m}_{L3}h_3 - \dot{m}_{\text{agua arrastre}}h_{\text{agua arrastre}} \tag{9.54}$$

6.6 NOTA SOBRE LA HUMEDAD EN SÓLIDOS

En los sólidos húmedos la humedad puede estar presente como agua líquida (madera, tabaco, pasta de papel, etc.), o combinada químicamente como agua de hidratación (en algunos materiales inorgánicos: p.ej. yeso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). En todos los casos, la eliminación de agua (*secado*) es un proceso endotérmico, que requiere *aporte de calor*. Por este motivo, el secado de sólidos puede hacerse por los tres métodos de transferencia de calor: convección (empleo de aire caliente y seco), conducción (contacto con un material caliente) y radiación (calentamiento por lámparas de infrarrojos, microondas, etc.).

El contenido de humedad de los sólidos puede expresarse de dos formas, o en peso seco o en peso verde (húmedo).

Se prefiere el *peso seco* en las actividades forestales y en la industria de productos mecánicos forestales:

$$\% \text{ de contenido de humedad} = ((\text{peso húmedo} - \text{peso seco})/\text{peso seco}) \cdot 100 \quad [9.55]$$

Se prefiere en cambio el *peso húmedo* en la industria de la pasta y papel y por parte de los que emplean la madera como combustible, pues el contenido de agua puede guardar relación directa con su valor térmico.

$$\% \text{ de contenido de humedad} = ((\text{peso húmedo} - \text{peso seco})/\text{peso verde}) \cdot 100 \quad [9.56]$$

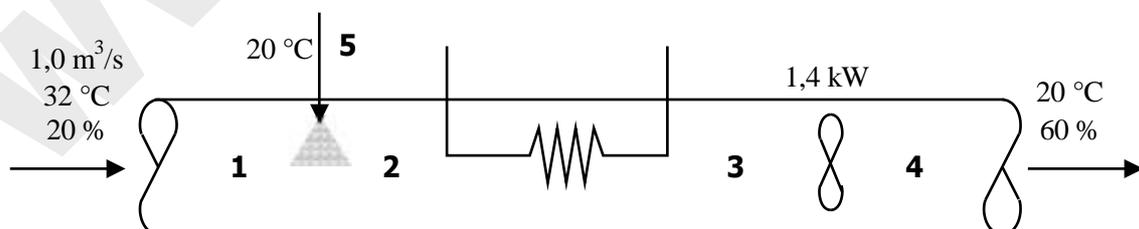
BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 695–762.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 250–273.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 570–598.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 391–442.

PROBLEMAS RESUELTOS

Ejemplo 9.5

(Examen Febrero 2002) Cierta sección de un sistema de acondicionamiento de aire consiste en un humidificador de agua líquida con spray, seguido de un enfriador y un ventilador, en ese orden. $1,0 \text{ m}^3/\text{s}$ de aire a 32 °C y 20% de humedad relativa entran en el humidificador, y después de pasar por el ventilador el estado del aire es 20 °C y 60% de humedad relativa.



El aire absorbe toda el agua aportada por el spray en el humidificador, introducida a 20 °C . La potencia del ventilador es de $1,4 \text{ kW}$. Suponiendo que las velocidades son bajas y que la presión total en el proceso se mantiene constante a $1,0 \text{ bar}$, determine:

- (a) el caudal másico de spray de agua;
- (b) el calor transferido en el enfriador;
- (c) represente el proceso en un diagrama psicrométrico.

Datos: entalpía de vaporización del agua a 0 °C, $h_{fg0} = 2501,7 \text{ kJ/kg}$; calor específico del aire seco, $c_{p,a} = 1,005 \text{ kJ/kg K}$; calor específico del vapor de agua, $c_{p,v} = 1,82 \text{ kJ/kg K}$; calor específico del agua, $c_{p,lq} = 4,190 \text{ kJ/kg K}$.

Solución

Propiedades en la entrada y salida:

$$\bar{\nu}_1 = 0,622[\bar{\nu}_{1p_s}(T_1)/(P - \bar{\nu}_{1p_s})] = 0,622 [0,20(4,7648)/(100 - 0,20(4,7648))] = 0,005984 \text{ kg v/kg a.s.}$$

$$h_1 = c_{p,a}t_1 + \bar{\nu}_1(h_{fg0} + c_{p,v}t_1) = (1,005)(32) + (0,005984)[2501,7 + (1,82)(32)] = 47,48 \text{ kJ/kg a.s.}$$

$$\bar{\nu}_4 = 0,622[\bar{\nu}_{4p_s}(T_4)/(P - \bar{\nu}_{4p_s})] = 0,622 [0,60(2,3370)/(100 - 0,60(2,3370))] = 0,008846 \text{ kg v/kg a.s.}$$

$$h_4 = c_{p,a}t_4 + \bar{\nu}_4(h_{fg0} + c_{p,v}t_4) = (1,005)(20) + (0,008846)[2501,7 + (1,82)(20)] = 42,55 \text{ kJ/kg a.s.}$$

(a) Caudal másico de spray de agua:

Llamaremos m_a [kg a.s./s] al caudal de aire seco, y m_w [kg/s] al de agua líquida (en 5).

$$\text{Balance de materia de agua: } m_a \bar{\nu}_1 + m_w = m_a \bar{\nu}_4 \Leftrightarrow m_w = m_a(\bar{\nu}_4 - \bar{\nu}_1)$$

Cálculo del caudal de aire seco m_a :

$$\nu_1 = (1/29 + \bar{\nu}_1/18) RT_1/P = (1/29 + 0,005984/18) (8,314)(305)/100 = 0,8828 \text{ m}^3/\text{kg a.s.}$$

$$m_a \text{ [kg a.s./s]} = V_1 \text{ [m}^3/\text{s]} / \nu_1 \text{ [m}^3/\text{kg a.s.]} = 1,0/0,8828 = 1,133 \text{ kg a.s./s}$$

Por tanto:

$$m_w = 1,133 (0,008846 - 0,005984) = \mathbf{3,242 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}}$$

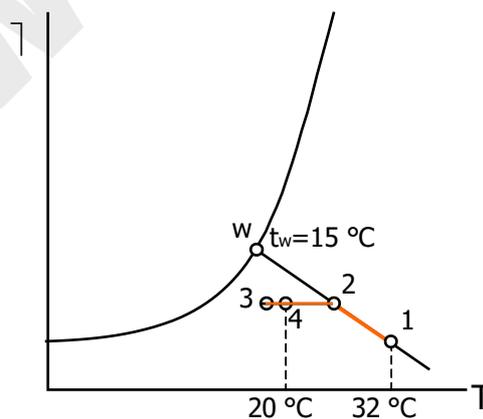
(b) Calor transferido en el enfriador:

Balance de energía en toda la instalación:

$$Q - W_a = \dot{H} = m_a(h_4 - h_1) - m_w h_w$$

$$\Leftrightarrow \mathbf{Q} = W_a + m_a(h_4 - h_1) - m_w h_w = (-1,4) + 1,133(42,55 - 47,48) - 3,242 \cdot 10^{-3}(4,190)(20) = (-1,4) - 5,586 - 0,272 = \mathbf{-7,26 \text{ kW}}$$

(c) Diagrama psicrométrico:



No es necesario calcular los estados intermedios 2 y 3: basta el balance global de materia y energía.

Tema 10 - MEZCLAS REACTIVAS Y COMBUSTIÓN

La combustión es el proceso térmico de mayor interés práctico por su escala de utilización mundial, siendo a la vez muy fácil de realizar y muy difícil de estudiar. En este capítulo se describen los elementos fundamentales del proceso de combustión (combustibles, comburentes y productos de combustión), se estudia el balance de materia de las reacciones químicas de combustión (estequiometría) y el balance de energía y entropía en combustiones en régimen estacionario y a volumen constante.

1. EL PROCESO DE COMBUSTIÓN

1.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES

Se define como la reacción química exotérmica automantenida por conducción de calor y difusión de especies.

Sus aplicaciones se pueden resumir en:

- calefacción de habitáculos (hogueras, estufas, calderas),
- producción de electricidad (centrales térmicas),
- propulsión (motores alternativos, turbinas de vapor, turbinas de gas),
- procesamiento de materiales (reducción de óxidos, fundición, cocción, secado),
- eliminación de residuos (incineración de basura),
- producción de frío (frigoríficos de absorción),
- control de incendios (barreras cortafuegos, materiales ignífugos),
- iluminación (hasta finales del siglo XIX era el único método de luz artificial).

El proceso de combustión es el más importante en ingeniería porque todavía hoy, aunque tiende a disminuir (96 % en 1975, 90 % en 1985, 80% en 1995), la mayor parte de la producción mundial de *energía* se hace por combustión de petróleo, carbón y gas natural (combustibles fósiles). Además, no sólo es importante estudiar la combustión controlada de los recursos primarios usados en la producción de trabajo y calor, sino que también es preciso estudiar los procesos de combustión incontrolada (fuegos) para tratar de prevenirlos y luchar contra ellos; además, cada vez es más importante analizar

la combustión controlada de materiales de desecho (incineración), con el fin de minimizar la contaminación ambiental.

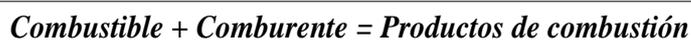
La combustión (quemar algo) es un proceso tan fácil de realizar porque *genera mucha entropía* y por tanto su viabilidad (tendencia a reaccionar) es muy alta; mucha energía ordenada en los enlaces químicos pasa bruscamente a energía térmica (desordenada) de las partículas producidas. De hecho, el mundo que nos rodea está integrado por mezclas reactivas (p.ej. el mobiliario o la vestimenta y el oxígeno del aire ambiente) en equilibrio metaestable, y a veces basta con forzar localmente la reacción (chispa) para que se autopropague, normalmente formando un frente luminoso (llama). Sin embargo, el proceso de combustión es difícil de analizar por los siguientes motivos:

- es un proceso multidisciplinario (termoquímico-fluidodinámico) fuertemente acoplado,
- los procesos de transporte de especies y calor (fenómenos de no equilibrio) son dominantes,
- la fuerte exotermicidad da lugar a altas temperaturas, enormes gradientes (llama), e importantes fuerzas de flotabilidad por dilatación diferencial,
- los enormes gradientes espaciales y los cortos tiempos de residencia en ellos provocan estados de no equilibrio local (quimiluminiscencia, ionización).

El carácter multidisciplinario del proceso de combustión demanda un amplio soporte de ciencias básicas:

- la Termodinámica, que enseña si el proceso es viable y predice la composición final, la energía liberada y la temperatura alcanzada en el equilibrio;
- la Cinética química, que trata de predecir el mecanismo detallado de la reacción, la velocidad de reacción, el por qué se producen radicales luminiscentes e ionizados, etc.;
- la Transmisión de calor y de masa, que enseña cómo se difunden la energía térmica y las especies; y
- la Mecánica de fluidos, que, con los datos de las anteriores, enseña a establecer los balances de flujos apropiados para permitir, al menos teóricamente, abordar la solución del problema.

La reacción de combustión se resume de la siguiente manera:



La mayoría de reacciones de combustión tienen lugar entre combustibles fósiles y oxígeno del aire. A continuación se describen las características de cada uno de estos tres elementos.

1.2 COMBUSTIBLES

Los combustibles más empleados son los combustibles fósiles: carbón, derivados del petróleo (gasolina, fuelóleo, gases licuados del petróleo (GLP) (C₃-C₅)) y gas natural (H₂, C₁, C₂).

En todos los casos, los componentes mayoritarios son C y H. Además, pueden tener cantidades variables de O, N, S, etc.

1.3 COMBURENTE: EL AIRE

El comburente más habitual es el oxígeno del aire, aunque en aplicaciones especiales puede ser necesario emplear aire enriquecido o incluso oxígeno puro (más caro). La composición del aire estándar se da en la Tabla 10.1:

Tabla 10.1 – Composición estándar del aire.

Aire	% en volumen		% en peso	
	Real	Uso	Real	Uso
Nitrógeno	78,03	79	75,45	76,8
Oxígeno	20,99	21	23,20	23,2
Argón	0,94	0	1,30	0
CO ₂	0,03	0	0,05	0
Otros	0,01	0	desprec.	0
Peso molecular (kg/kmol)			28,967	29

1.4 PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN

Los productos mayoritarios de combustión son:

- C CO₂
- H H₂O

Para procesos de combustión incompleta:

- C CO
- H H₂ (sólo si hay muy poco O₂)

Otros elementos:

- N N₂ (a T[□]: NO, NO₂, N₂O₄, N₂O₅, ... = NO_x)
- S SO₂ (SO₃ H₂SO₄, lluvia ácida)

2. ESTEQUIOMETRÍA DE LOS PROCESOS DE COMBUSTIÓN

El balance de materia de las reacciones químicas se denomina *estequiometría*. Siempre se plantea en moles:



Con los pesos moleculares: $M(\text{H}_2) = 2 \text{ kg/kmol}$; $M(\text{O}_2) = 32 \text{ kg/kmol}$; $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ kg/kmol}$.



2.1 REACCIÓN TEÓRICA

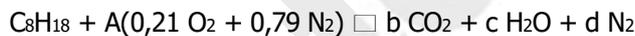
La reacción teórica es la reacción de combustión total, pasando todo el C a CO_2 y H a H_2O . Es una *característica del combustible*, independiente del proceso de combustión posterior.

Ejemplo 10.1

Determinar la reacción teórica de combustión del n-octano con aire.

Solución

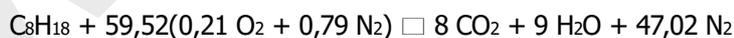
La base de cálculo es 1 mol de C_8H_{18} ; planteamos la reacción de combustión de 1 mol con A moles de aire:



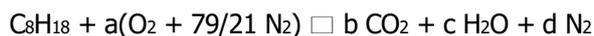
Los coeficientes estequiométricos A, b, c, d se calculan por balance de las especies atómicas C, H, O y N:

- Balance de C: $8=b$ R $b=8 \text{ mol CO}_2/\text{mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balance de H: $18=2c$ R $c=9 \text{ mol H}_2\text{O}/\text{mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balance de O₂: $0,21A=b+c/2$ R $A=59,52 \text{ mol aire}/\text{mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balance de N₂: $0,79A=d=47,02 \text{ mol N}_2/\text{mol C}_8\text{H}_{18}$

Luego la reacción teórica de combustión es:



Un modo alternativo es plantear la reacción de combustión en función solamente del oxígeno:



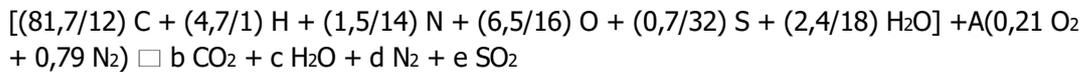
- Balance de C: $8=b$ R $b=8 \text{ mol CO}_2/\text{mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balance de H: $18=2c$ R $c=9 \text{ mol H}_2\text{O}/\text{mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balance de O₂: $a=b+c/2$ R $a=12,5 \text{ mol O}_2/\text{mol C}_8\text{H}_{18}$
- Balance de N₂: $(79/21)a=d=47,02 \text{ mol N}_2/\text{mol C}_8\text{H}_{18}$

Ejemplo 10.2

Determinar la reacción teórica de combustión con aire de un carbón de composición centesimal (en peso): 81,7% C; 4,7% H; 1,5% N; 6,5% O; 0,7% S; 2,4% agua; resto inerte.

Solución

Planteamos como base de cálculo 100 kg de carbón. Tomaremos pesos moleculares redondeados: C=12, H=1, N=14, O=16, S=32. La reacción se plantea en moles (no se consideran los inertes):

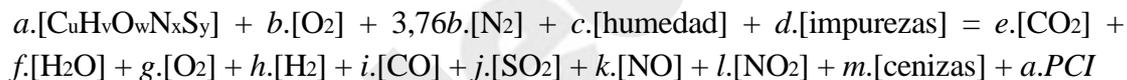


Los coeficientes estequiométricos a, b, c y d se calculan por balance de las especies atómicas C, H, O, N y S:

- Balance de C: $81,7/12=b$ $\Rightarrow b=6,808$ kmol $CO_2=299,6$ kg $CO_2/100$ kg de carbón
- Balance de H₂: $4,7/2+2,4/18=c=2,483$ kmol $H_2O=44,69$ kg $H_2O/100$ kg de carbón
- Balance de S: $0,7/32=e=0,0219$ kmol $SO_2=1,40$ kg $SO_2/100$ kg de carbón
- Balance de O₂: $(6,5/16)/2+(2,4/18)/2+0,21A=b+c/2+e$ $\Rightarrow A=37,152$ kmol aire=1077,4 kg aire/100 kg de carbón
- Balance de N₂: $(1,4/14)/2+0,79A=d=29,404$ kmol $N_2=823,3$ kg $N_2/100$ kg de carbón

2.2 REACCIÓN REAL

La reacción real es una *característica del proceso* de combustión, que recoge en una ecuación el balance de materia.



2.3 PARÁMETROS PARA DESCRIBIR LA ESTEQUIOMETRÍA

Relación aire-combustible (máscica o molar):

$$AF = \frac{m_{aire}}{m_{combustible}} \quad [kg \text{ aire}/kg \text{ combustible}] \quad \text{ó} \quad [mol \text{ aire}/mol \text{ combustible}] \quad [10.1]$$

Relación teórica aire-combustible (AF_{teo}): el aire que necesitaría un combustible para la reacción teórica (el C pasa a CO_2 , H a H_2O , N a N_2 , etc.).

Relación aire real/aire teórico:

$$\lambda = \text{aire real} / \text{aire teórico} = AF / AF_t \quad [10.2]$$

Aire en exceso:

$$X = (\text{aire real} / \text{aire teórico}) - 1 = \lambda - 1 \quad [10.3]$$

Dosado relativo:

$$\lambda = \text{comb. real} / \text{comb. teórico} = AF_i / AF = 1/\lambda \quad [10.4]$$

$\lambda < 1$: mezcla pobre

$\lambda > 1$: mezcla rica

3. COMBUSTIÓN EN RÉGIMEN ESTACIONARIO

3.1 PRIMER PRINCIPIO

$$Q - W_a = \otimes H + \otimes EC + \otimes EP \quad [10.5]$$

Q : suele ser negativo (calor entregado, o pérdidas en la cámara de combustión) o nulo (cámaras de combustión adiabáticas).

W_a : suele ser nulo, excepto en los motores de combustión interna (ciclos Otto y Diesel), en los que se produce trabajo simultáneamente al proceso de combustión.

$\otimes EC$: suele ser nulo o despreciable, excepto en cohetes y motores de propulsión a chorro.

$\otimes EP$: suele ser nulo o despreciable.

$\otimes H$: es el término cuyo cálculo supone una mayor dificultad. Se calcula en función de la variación de entalpía de la reacción real a 25 °C (ley de Hess).

3.1.1 Variación de entalpía de una reacción: ley de Hess

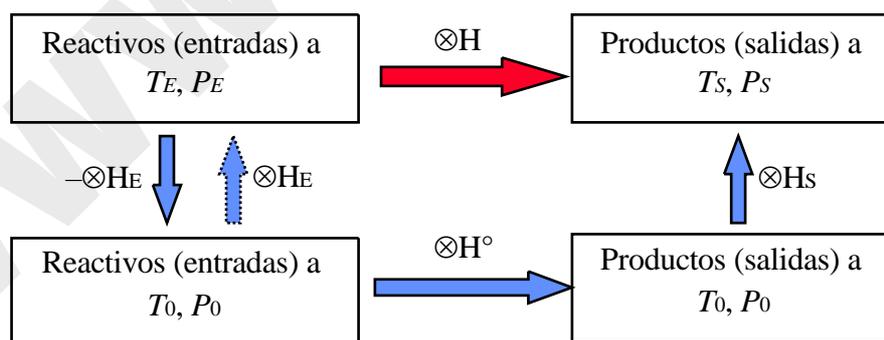


Figura 10.1 – Ley de Hess: metodología de cálculo de la entalpía de reacción.

Como la entalpía es función de estado, su variación (entre reactivos y productos) es independiente del camino. El cálculo de $\otimes H$ se puede hacer pasando por un camino imaginario en el que la reacción ocurre a una temperatura estándar (25 °C)

$$\otimes H = \otimes H^\circ + \otimes H_s - \otimes H_e \quad [10.6]$$

Los términos $\otimes H_E$ y $\otimes H_S$ indican la *entalpía de las entradas y de las salidas* sobre 25 °C: calentamiento desde 25 °C hasta T_E ó T_S . Normalmente el efecto de la presión es despreciable, y se considera solamente el efecto de la temperatura. Por ejemplo, en las salidas,

$$\otimes H_S = \sum_{\text{Salidas } j} \otimes h_j \quad [10.7]$$

Si el componente j tiene una transformación de fase (p. ej. Vaporización) a la temperatura T_i :

$$\otimes h_j = \int_{T_0}^{T_i} c_{p1} dT + \otimes h_i + \int_{T_i}^{T_S} c_{p2} dT \quad [10.8]$$

El término $\otimes H^\circ$ es la *variación de entalpía estándar*: indica la variación de entalpía de la reacción hipotética en la que tanto entradas como salidas están a 25 °C y 1 bar. Se calcula de dos maneras:

- a) En función de las entalpías absolutas de los reactivos y productos (*entalpías de formación*):

$$\otimes H_r^\circ = \sum_{\text{Prod } j} n_j (\otimes_f H^\circ)_j - \sum_{\text{Reac } i} n_i (\otimes_f H^\circ)_i \quad [10.9]$$

Este método solamente es válido para reacciones entre compuestos moleculares, de los que se conoce su entalpía de formación. Datos de $\otimes_f H^\circ$ para algunos compuestos típicos de combustión se encuentran en el Cuaderno de Tablas y Diagramas, Tabla 8.

- b) En función del valor experimental del calor de reacción teórica de combustión a 25 °C y 1 bar (*potencia calorífica superior o inferior*). En este caso, es necesario un término de corrección, para pasar de la reacción teórica a la real.

3.1.2 Potencia calorífica

La *potencia calorífica superior* (PCS) es el calor desprendido en la reacción estándar de *combustión completa con O₂*, estando reactivos y productos a **25 °C y 1 bar**, y pasando todo el C a CO₂ (g), todo el H a H₂O (*líquido*), todo el N a N₂ (g) y el resto (S, Cl, etc.) especificando su estado final (p. ej. SO₂ (g) ó H₂SO₄ (líg), Cl₂ (g) ó ClO₂, etc.).

Es una propiedad de cada combustible, independiente de la reacción de combustión del proceso estudiado.

Normalmente la potencia calorífica se da con signo positivo. Es igual a la variación de entalpía de la reacción teórica de combustión, cambiado el signo: $PCS = - \otimes H^\circ$

En la *potencia calorífica inferior* (PCI) el agua en los productos está en estado de *vapor* a 25 °C.

La diferencia entre ambas magnitudes es el calor de vaporización del agua a 25 °C, multiplicado por la cantidad de agua involucrada en la reacción de combustión:

$$PCS = PCI + m_{H_2O} h_{fg25}^{\circ C} \quad [10.10]$$

3.1.3 Temperatura de llama

Es la temperatura de los productos de combustión para una reacción adiabática donde los reactivos entran a 25 °C. Todo el calor generado en la reacción se invierte en calentar los productos de combustión.

Normalmente la temperatura de llama es máxima para la reacción aire/combustible teórica, y disminuye para mezclas con aire en exceso ($AF > AF_i$) o en defecto ($AF < AF_i$).

En la combustión con oxígeno puro se obtienen temperaturas de llama aún mayores que con aire.

3.2 SEGUNDO PRINCIPIO

(Pendiente de desarrollo)

4. COMBUSTIÓN A VOLUMEN CONSTANTE

(Pendiente de desarrollo)

BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 771–807.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 401–414.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 599–608, 622–632.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 514–554.

PROBLEMAS RESUELTOS

Ejemplo 10.3

Posiblemente, después de este verano comenzará la distribución de gas natural en San Sebastián. El precio de estos combustibles para uso doméstico es del orden de 6 Ptas. por termia (Th), siendo 1 Th = 1000 kcal de potencia calorífica superior.

Como los contadores de gas miden volumen, conviene prepararse para las nuevas facturas: determinar el precio por metro cúbico normal (Ptas/Nm³, volumen medido en condiciones normales: 101,325 kPa y 0 °C), de un gas natural cuyo precio sea el indicado más arriba, y que tenga la siguiente composición molar:

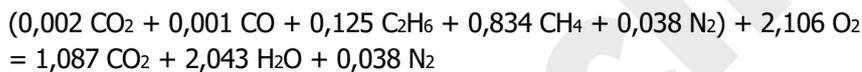
0,2 % CO₂; 0,1 % CO; 12,5 % C₂H₆; 83,4 % CH₄; 3,8 % N₂.

Solución

Determinación de la PCS: mediante la reacción teórica de combustión. Suponemos 1 kmol de gas natural:



Mediante balance de C, H, N y O se calculan a, b, c y d (en realidad, sólo hay que conocer b y c):



La variación de entalpía de esta reacción será:

$$\Delta H_r^\circ = \sum n_i \otimes h_{f,i}^\circ = 1,087 (-393,52) + 2,043 (-285,83) - (0,002 (-393,52) + 0,001 (-110,53) + 0,125 (-84,68) + 0,834 (-74,85)) = (-1011,71) - (-73,91) = -937,80 \text{ MJ/kmol de gas natural.}$$

Luego la potencia calorífica superior es PCS = 937,80 MJ/kmol.

Número de moles en un metro cúbico normal:

$$n = PV / RT = (101,325)(1) / (8,3144)(273,15) = 0,04462 \text{ kmol}$$

Luego la PCS por unidad de volumen normal será

$$\text{PCS (MJ/Nm}^3) = \text{PCS (MJ/kmol)} n/V \text{ (kmol/Nm}^3) = (937,80)(0,04464) = 41,86 \text{ MJ/Nm}^3$$

El precio de la energía en unidades del sistema internacional será:

$$\text{Precio (Ptas/MJ)} = \text{Precio (Ptas/Th)} (1 \text{ Th}/1 \text{ Mcal}) (1 \text{ Mcal}/4,1868 \text{ MJ}) = 1,433 \text{ Ptas/MJ}$$

Luego el precio por metro cúbico normal será

$$\text{Precio (Ptas/Nm}^3) = \text{Precio (Ptas/MJ)} \text{PCS (MJ/Nm}^3) = (1,433)(41,86) = \mathbf{60 \text{ Ptas/Nm}^3}$$

Ejemplo 10.4

(Examen Sept. 98) Un cilindro contiene una mezcla estequiométrica de etileno (C₂H₄) y aire. La mezcla ocupa un volumen de 14 litros y la presión y temperatura son 3,3 bar y 100 °C. La entalpía de combustión del etileno gaseoso es de -47.250 kJ/kg cuando toda el agua de los productos queda en fase vapor (PCI). Se pide:

a) Determinar el número de moles de etileno que hay en la mezcla y calcular los coeficientes estequiométricos de la reacción.

- b) Determinar el calor transferido cuando se produce la combustión completa a presión constante y la temperatura final es de 300 °C. Los calores específicos medios se pueden tomar de la Tabla 6. El calor específico medio del etileno entre 25 y 100 °C es igual a 36,3 J/mol K.
- c) Calcular el volumen final ocupado por los gases de combustión.
- d) Determinar la temperatura a la que de deben enfriarse los productos para que el vapor de agua comience a condensar (punto de rocío). Suponer que la presión total en el cilindro permanece constante e igual a 3,3 bar.

Solución

a) Número de moles de etileno y ajuste de los coeficientes estequiométricos.

$$N_{\text{total}} = PV/RT = 330 \text{ [kPa]} \cdot 14 \cdot 10^{-3} \text{ [m}^3\text{]} / 8,314 \text{ [kJ/kmol K]} \cdot 373 \text{ [K]} = 1,49 \cdot 10^{-3} \text{ kmol} = 1,49 \text{ mol}$$

Ajuste reacción (suponiendo 1 mol de C₂H₄):



Suponiendo 1 mol de C₂H₄ se tienen 2+2+11,28=15,28 moles totales; luego para 1,49 moles totales se tienen:

$$N_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1,49/15,28 = 0,0975 \text{ mol}$$

La reacción ajustada será la de arriba multiplicada por 0,0975.

b) Calor de reacción

Mirando los valores de los c_p medios en la Tabla 6 y sustituyendo se obtiene:

$$\begin{aligned} Q_r &= \sum H_r = \sum H_{0r} + \sum c_p \sum H_p - \sum c_p \sum H_r \\ &= -47.250 \text{ [kJ/kg]} \cdot 0,0975 \text{ [mol]} \cdot 28 \cdot 10^{-3} \text{ [kg/mol]} \\ &\quad + 0,0975(2 \cdot 42,099 + 2 \cdot 34,797 + 11,28 \cdot 29,521)(300-25) - \\ &\quad 0,0975 \cdot (1 \cdot 36,3 + 3 \cdot 29,8 + 11,28 \cdot 29,16) \cdot (100-25) \\ &= -129 + 13,05 - 3,3 = -119,25 \text{ kJ} \end{aligned}$$

c) Volumen final

$$V_f = N_f RT/P_f = (1,40 \cdot 10^{-3})(8,314)(573)/330 = 0,0215 \text{ m}^3 = 21,5 \text{ litros}$$

d) Temperatura de rocío

$$T_r = T_s (p_v \text{ H}_2\text{O}) ; p_v(\text{H}_2\text{O}) = (N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{total}}) \cdot P = (2 \cdot 0,0975/1,49) \cdot 330 = 43,2 \text{ kPa}$$

(Tabla 21) $T_s = 78 \text{ }^\circ\text{C}$

Ejemplo 10.5

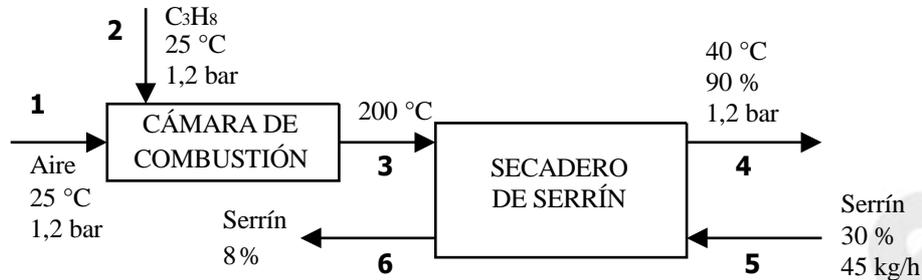
(Examen Junio 99) En un secadero de serrín se emplea aire a 200 °C, precalentado gracias la adición de una pequeña cantidad de propano que se quema. El aire y el propano alimentados están secos y a 25 °C y 1,2 bar. El aire sale del secadero a 40 °C y con una humedad relativa del 90 %.

En el secadero se tratan 45 kg/h de serrín con una humedad del 30 %, y se desea llegar a un 8 % de humedad final.

Se pide:

- Relación aire/combustible en base molar.
- Temperatura de rocío del aire alimentado al secadero, estado 3 (°C).
- Representación en el diagrama psicrométrico del proceso experimentado por el aire.

- d) Agua evaporada en el secadero (kg/h).
- e) Caudal volumétrico del propano (m^3/s).
- f) (Opcional, 3 puntos) ¿A qué temperatura entraría el aire al secadero (estado 3) si el aire alimentado (estado 1) tuviera una humedad relativa del 50 %? Suponer la misma relación aire seco/combustible que la del apartado (a).

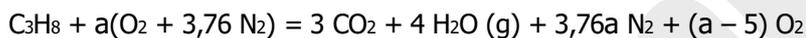


Solución

- a) Relación aire/combustible en base molar:

Se resuelve con el balance de energía en la cámara de combustión (combustión adiabática).

Balance de materia (reacción global) por kmol de C_3H_8 :



Balance de energía:

$$Q = 0 = \sum H = \sum H_{\text{ro}} + \sum H_{\text{sal}} - \sum H_{\text{ent}}$$

Calor de reacción estándar (de la Tabla 11)

$$\begin{aligned} \sum H_{\text{ro}} &= 3h_{\text{fo}}(\text{CO}_2) + 4h_{\text{fo}}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - h_{\text{fo}}(\text{C}_3\text{H}_8) = 3(-393\,520) + 4(-241\,820) - (-103\,850) = \\ &= -2\,043\,990 \text{ kJ/kmol C}_3\text{H}_8 \end{aligned}$$

Entalpías de las entradas: 0, pues entran a 25 °C

$$\sum H_{\text{ent}} = 0$$

Entalpías de las salidas: son todo gases, se usan los calores específicos medios (Tabla 6):

$$\begin{aligned} \sum H_{\text{sal}} &= \sum n_{\text{Cp}} \sum T = [3(40,450) + 4(34,338) + 3,76a(29,326) + (a - 5)(30,316)] (200 - 25) = \\ &= (107,122 + a140,582)(175) \text{ kJ/kmol C}_3\text{H}_8 \end{aligned}$$

Combinando el balance de energía,

$$0 = -2043990 + (107,122 + a140,582)(175) \quad \Leftrightarrow \quad a = 82,32 \text{ kmol O}_2/\text{kmol C}_3\text{H}_8$$

Por tanto,

$$\text{AF} = 4,76a/1 = \underline{\underline{391,8 \text{ kmol aire/kmol C}_3\text{H}_8}}$$

- b) Temperatura de rocío del aire alimentado al secadero, estado 3 (°C).

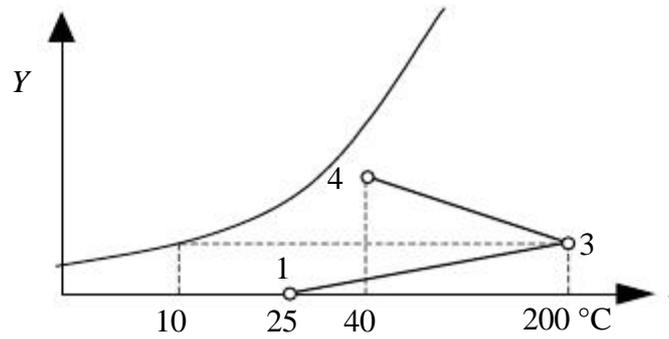
La temperatura de rocío es la de saturación del agua, a su presión parcial.

La presión parcial de agua es la presión total por la fracción molar (ley de Dalton):

$$p_v = P x_v = P \frac{N_v}{N} = 120 \frac{4}{3 + 4 + 3,76a + (a - 5)} = 120 \frac{4}{393,8} = 1,219 \text{ kPa}$$

De las tablas del vapor (Tabla 21), se lee la temperatura de saturación correspondiente (punto de rocío): 10 °C

c) Representación en el diagrama psicrométrico del proceso experimentado por el aire.



d) Agua evaporada en el secadero (kg/h).

Se deduce de un balance de agua en el serrín que pasa por el secadero (se conoce la masa total de entrada, y el contenido de agua en la entrada y la salida).

En la entrada de serrín (30 % de humedad):

$$\text{Agua: } (45)(0,30) = 13,5 \text{ kg agua/h}$$

$$\text{Serrín: } (45)(1-0,30) = 31,5 \text{ kg serrín/h}$$

En la salida (8 % de humedad):

$$\text{Serrín: } 31,5 \text{ kg/h}$$

$$\text{Agua: } m \text{ kg/h; se cumple: } 0,08 = m/(31,5+m) \text{ } \Rightarrow m = (31,5) 0,08/(1-0,08) = 2,74 \text{ kg/h}$$

Luego el caudal de agua evaporada es $13,5 - 2,74 = \underline{10,76 \text{ kg/h}}$

e) Caudal volumétrico del propano (m^3/s).

Se deduce de un balance de agua en el secadero: el agua evaporada es el aumento de humedad del aire.

$$10,76 \text{ [kg agua/h]} = G(Y_4 - Y_3)$$

La humedad absoluta de 3 se deduce a partir de la presión de vapor (apdo. b):

$$Y_3 = 0,622 \frac{p_v}{P - p_v} = 0,622 \frac{1,219}{120 - 1,219} = 0,00638 \text{ kg v/kg a.s.}$$

La humedad absoluta de 4 se deduce a partir de la humedad relativa:

$$Y_4 = 0,622 \frac{p_v}{P - p_v} = 0,622 \frac{0,90(7,4)}{120 - 0,90(7,4)} = 0,03655 \text{ kg v/kg a.s.}$$

Por tanto,

$$G = \frac{10,76}{Y_4 - Y_3} = \frac{10,76}{0,03017} = 356,7 \text{ kg a.s./h}$$

El caudal molar de propano se relaciona con el de aire y el balance de materia:

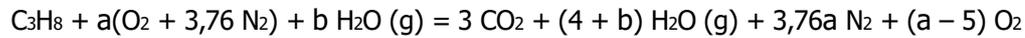
$$N_{\text{C}_3\text{H}_8} = 356,7 \frac{\text{kg a.s./h}}{29 \frac{\text{kg a.s.}}{\text{kmol}}} = 12,303 \frac{\text{kmol a.s./h}}{4,76a} = 2,585 \frac{\text{kmol C}_3\text{H}_8/\text{h}}{\text{kmol aire}} = 0,03139 \text{ kmol C}_3\text{H}_8/\text{h}$$

El caudal volumétrico se deduce de la ecuación del gas ideal:

$$V = NRT/P = (0,03139/3600)(8,314)(298)/(120) = 0,0001800 \text{ m}^3/\text{s} = \underline{180,0 \text{ cm}^3/\text{s}}$$

f) ¿A qué temperatura entraría el aire al secadero (estado 3) si el aire alimentado (estado 1) tuviera una humedad relativa del 50 %? Suponer la misma relación aire seco/combustible que la del apartado (a).

La reacción real será en este caso:



El término b se deduce de la humedad molar:

$$Y_{m1} = \frac{N_v}{N_{a.s.}} = \frac{p_v}{P - p_v} = \frac{0,50(3,17)}{120 - 0,50(3,17)} = 0,01337 \text{ kmol H}_2\text{O/kmol a.s.}$$

$$\textcircled{R} b = N_{a.s.} Y_{m1} = 4,76a(0,01337) = 5,24 \text{ kmol/kmol C}_3\text{H}_8$$

El balance de energía será entonces:

$$Q = 0 = \textcircled{\otimes}H = \textcircled{\otimes}H_{ro} + \textcircled{\ominus}\textcircled{\otimes}H_{sal} - \textcircled{\ominus}\textcircled{\otimes}H_{ent}$$

Calor de reacción estándar: como en el apartado (a):

$$\textcircled{\otimes}H_{ro} = -2\,043\,990 \text{ kJ/kmol C}_3\text{H}_8$$

Entalpías de las entradas: 0, como en el apartado (a):

$$\textcircled{\ominus}\textcircled{\otimes}H_{ent} = 0$$

Entalpías de las salidas: son todo gases, se usan los calores específicos medios (Tabla 6):

$$\begin{aligned} \textcircled{\ominus}\textcircled{\otimes}H_{sal} &= \textcircled{\ominus}n_{Cp}\textcircled{\otimes}T = [3(40,450) + (4+b)(34,338) + 3,76a(29,326) + (a-5)(30,316)](T-25) = \\ &= 11860 (T-25) \end{aligned}$$

Combinando en el balance de energía,

$$0 = -2043990 + 11860 (T-25) \quad \textcircled{R} \quad \underline{T_3 = 197,3 \text{ }^\circ\text{C}}$$

Es decir, se reduciría la temperatura 2,7 °C.

Ejemplo 10.6

Un combustible líquido cuyo análisis en tanto por ciento en peso es: C=80,73; S=2,45; H=14,73; H₂O(l)=0,19; residuo fijo=1,89; se quema con un 60,13 % de aire en exceso sobre el requerido teóricamente. El aire es seco y tanto él como el combustible entran a 25 °C.

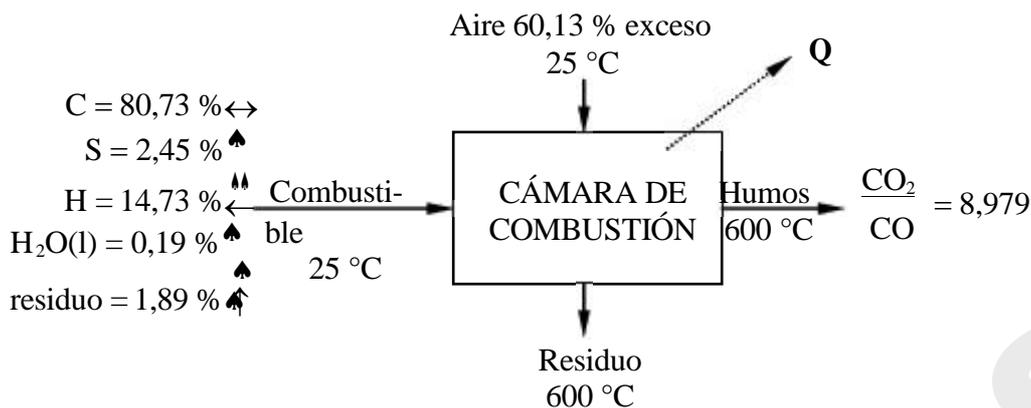
El análisis de los humos revela que la proporción CO₂/CO es de 8,979 y en la salida tienen una temperatura de 600 °C. El residuo, también a 600 °C, presenta una capacidad calorífica media de 0,427 kJ/kgK.

Un gramo de combustible por combustión completa a volumen constante quedando el agua como líquida a 25 °C, desprendió 46 560 J.

Determinar el balance térmico por kg de combustible.

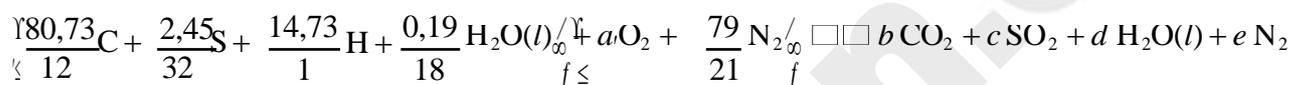
Solución

Diagrama de bloques:



Base de cálculo: 100 kg de combustible.

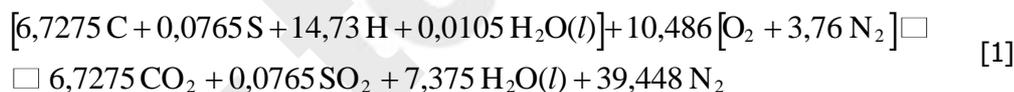
Reacción teórica: (en kmol)



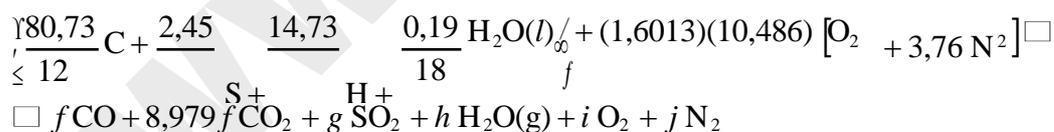
Cálculo de a (oxígeno teórico): balances individuales de las especies atómicas:

- C: $80,73/12 = b = 6,7275$ kmol CO₂
- S: $2,45/32 = c = 0,0765$ kmol SO₂
- H₂: $14,73/2 + 0,19/18 = d = 7,375$ kmol H₂O(l)
- O₂: $(0,19/18) \cdot (1/2) + a = b + c + d/2 \Rightarrow a = 10,486$ kmol O₂.
- N₂: $a(79/21) = e = 39,448$ kmol N₂.

Luego la reacción teórica es, en kmol por 100 kg de combustible:



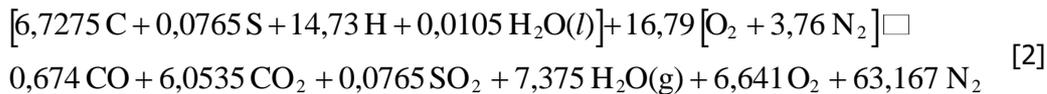
Reacción real:



Cálculo de f, g, h, i, j: balances individuales de las especies atómicas:

- C: $80,73/12 = f + 8,979 f \Rightarrow f = 0,674$ kmol CO
 $\Rightarrow 8,979 f = 6,0535$ kmol CO₂
- S: $2,45/32 = g = 0,0765$ kmol SO₂
- H₂: $14,73/2 + 0,19/18 = h = 7,375$ kmol H₂O(g)
- O₂: $(0,19/18) \cdot (1/2) + (1,6013)(10,486) = f/2 + 8,979 f + g + h/2 + i \Rightarrow i = 6,641$ kmol O₂.
- N₂: $(1,6013)(10,486)(79/21) = j = 63,167$ kmol N₂.

Luego la reacción real es, en kmol por 100 kg de combustible:



Cálculo de la PCS:

Es dato la $(\text{PCS})_v = \sum U_r^\circ = 46560 \text{ J/g}$, referida a la reacción teórica [1].

La PCS será:

$$\sum H_i = \sum U_r^\circ + \sum (PV) = \sum U_r^\circ + \sum n_g RT \quad \text{R} \quad \text{PCS} = \sum H_r^\circ = (\text{PCS})_v + \sum n_g RT$$

Cambio de núm. de moles de especies gaseosas en la reacción [1] (reacción teórica):

$$\sum n_g = 6,7275 + 0,0765 + 39,448 - 10,486 \cdot (1 + 3,76) = -3,661 \text{ kmol} / 100 \text{ kg comb.}$$

Por tanto, la PCS será:

$$\text{PCS} = 46560 \text{ [kJ/kg]} - (-3,661/100) \text{ [kmol/kg]} \cdot 8,314 \text{ [kJ/kmolK]} \cdot 298 \text{ [K]}$$

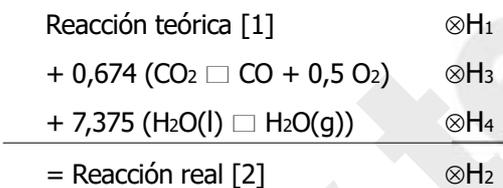
$$\text{PCS} = 46650 \text{ kJ/kg.}$$

Balance entálpico:

$$Q = \sum H = \sum H_r^\circ + \sum H_{\text{Sal}} - \sum H_{\text{Ent}}$$

a) Calor de reacción estándar, $\sum H_r^\circ$

Se aplica a la reacción global verdadera [2], no a la teórica. Se conoce el calor estándar de la reacción teórica [1] (la PCS). Para obtener la reacción [2] a partir de la [1], hay que sumar la descomposición de 0,674 kmol de CO_2 para dar CO, y el paso de 7,375 kmol de H_2O de líquido a vapor:



$$\sum H_1 = 100 \cdot (-\text{PCS}) = -4665000 \text{ kJ}$$

$$\sum H_3 = 0,674 \cdot [h_f^\circ(\text{CO}) - h_f^\circ(\text{CO}_2)] = 0,674 [(-110530) - (-393520)] = 190735 \text{ kJ}$$

$$\sum H_4 = 7,375 [h_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(g)) - h_f^\circ(\text{H}_2\text{O}(l))] = 7,375 [(-241820) - (-285830)] = 324574 \text{ kJ}$$

$$\text{R} \quad \sum H_2 = \sum H_1 + \sum H_3 + \sum H_4 = -4149691 \text{ kJ} / 100 \text{ kg combustible} = \sum H_r^\circ.$$

b) Entalpías de las entradas, $\sum H_{\text{Ent}}$:

$$H$$

Combustible y aire entran a 25 °C, luego este término vale 0.

c) Entalpías de las salidas, $\sum H_{\text{Sal}}$:

$$H$$

El agua en la reacción de referencia [2] ya está en estado de vapor, luego no se debe volver a considerar su calor latente.

$$\sum H_{\text{Sal}} = \sum n_i c_p T_{\text{gases}} + m_{\text{residuo}} c_p T_{\text{residuo}} =$$

H

Gases

$$=[0,674 \text{ [kmol]} \cdot 30,558 \text{ [kJ/kmolK]} + 6,0535 \cdot 46,143 + 0,0765 \cdot 47,708 +$$

$$+ 7,375 \cdot 36,356 + 6,641 \cdot 32,034 + 63,167 \cdot 30,24] (600 - 25) [K] +$$

$$+ 1,89 \text{ [kg]} 0,427 \text{ [kJ/kg K]} (600 - 25) \text{ [K]} = 1549740 \text{ kJ / 100 kg comb.}$$

Por tanto, el calor producido en la reacción será

$$Q = - 4149691 + 1549740 = - 2599951 \text{ kJ / 100 kg} = \underline{- 26 \text{ MJ/kg}}$$

Nota:

Obsérvese que el calor realmente producido en la reacción (26 MJ/kg) es mucho menor que el "calor teórico", la PCS (46,65 MJ/kg). Las razones de esta diferencia son tres:

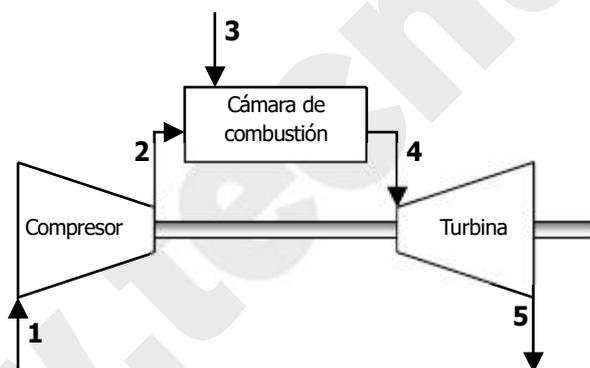
La reacción no es completa: se produce algo de CO ($\otimes H_3$). Este término es de 1,9 MJ/kg.

Se produce vapor de agua, no agua líquida ($\otimes H_4$). Este término es de 3,2 MJ/kg.

Los productos no salen a 25 °C, sino a 200 °C ($\otimes H_{sal}$). Este término es de 15,5 MJ/kg y es el de mayor importancia.

Ejemplo 10.7

(Examen Septiembre 2002) Se representa el diagrama de flujo de una turbina de gas con ciclo Brayton abierto. Aire del ambiente a 20 °C y 1 bar (1) entra en un compresor adiabático, de donde sale a 300 °C y 8 bar (2). Se mezcla con metano (CH_4) en una cámara de combustión adiabática e isobara; el metano se introduce a 8 bar y 25 °C (3). La relación aire/combustible se regula para que los gases de combustión salgan de la cámara a 1000 °C (4). Estos gases se expanden en una turbina adiabática de rendimiento isoentrópico 0,85, hasta 1 bar (5).



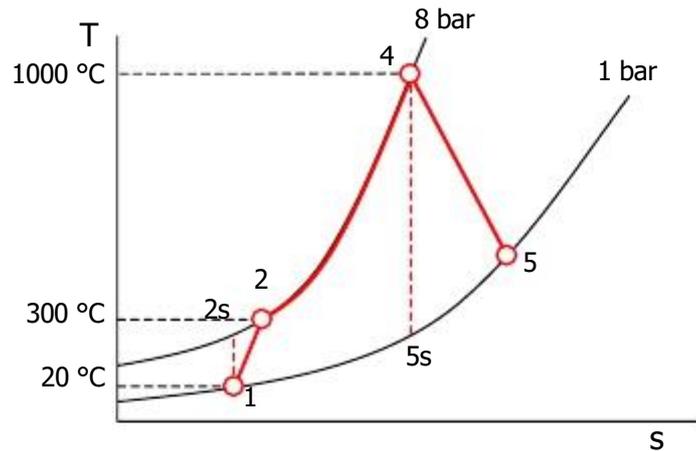
Considerar todos los componentes como gases perfectos, con calores específicos isobaros constantes: $c_p(O_2) = 3,5 \text{ R}$; $c_p(N_2) = 3,5 \text{ R}$; $c_p(H_2O) = 4,4 \text{ R}$; $c_p(CO_2) = 5,5 \text{ R}$; gases de combustión (valor medio): $c_p = 3,7 \text{ R}$. La potencia calorífica inferior (PCI) del metano es de 802,31 MJ/kmol.

Se pide calcular:

- El rendimiento isoentrópico del compresor.
- La relación volumétrica (o molar) aire/combustible empleada en la cámara de combustión.
- La temperatura de rocío de los humos de combustión, en las condiciones de salida de la turbina (5).
- Trabajo neto obtenido en la instalación, por cada kmol de metano que se quema.
- Representar el proceso en un diagrama T-s, indicando claramente la posición de las isobaras e isotermas.

Solución

(e) Diagrama T-s:



(a) Rendimiento isoentrópico del compresor:

$(\eta_s)_{12} = (h_{2s} - h_1) / (h_2 - h_1) = (T_{2s} - T_1) / (T_2 - T_1)$, pues es un gas perfecto con c_p constante.

$$s_{2s} = s_1 \quad \text{Ⓡ} \quad \text{Ⓢ} s_{12s} = c_p \ln(T_{2s}/T_1) - R \ln(P_2/P_1) = 0$$

$$\text{Ⓡ} \quad T_{2s} = T_1 (P_2/P_1)^{R/c_p} = 293 (8/1)^{1/3,5} = 531 \text{ K} = 258 \text{ °C}$$

$$\text{Ⓡ} \quad (\eta_s)_{12} = (258 - 20) / (300 - 20) = 0,85 = \mathbf{85 \%}$$

(b) Relación aire/combustible:

La temperatura de salida de la cámara (1000 °C) es bastante menor que la temperatura adiabática de llama (del orden de 2000 °C): por tanto, la combustión es con exceso de aire. Podemos suponer reacción completa.

Análisis de la reacción real de combustión: por cada kmol de CH_4

Balance de materia: $\text{CH}_4 + x(0,21 \text{ O}_2 + 0,79 \text{ N}_2) \square a \text{ CO}_2 + b \text{ H}_2\text{O} + c \text{ O}_2 + d \text{ N}_2$

- Balance de C: $1 = a$

- Balance de H₂: $2 = b$

- Balance de O₂: $0,21x = a + b/2 + c \quad \text{Ⓡ} \quad c = 0,21x - 2$

- Balance de N₂: $0,79x = d$

Reacción global: $\text{CH}_4 + x(0,21 \text{ O}_2 + 0,79 \text{ N}_2) \square \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + (0,21x - 2) \text{O}_2 + (0,79x) \text{N}_2$

x es la relación aire/combustible pedida. Se calcula resolviendo el balance de energía.

Balance de energía: $Q - W_a = \text{Ⓢ} H + \text{Ⓢ} E_c + \text{Ⓢ} E_p \quad \text{Ⓡ} \quad 0 = \text{Ⓢ} H = \text{Ⓢ} H_r^\circ + \text{Ⓢ} \text{Ⓢ} H_s - \text{Ⓢ} \text{Ⓢ} H_E$

- Calor de reacción estándar (por kmol de CH_4): $\text{Ⓢ} H_r^\circ = -\text{PCI} = -802310 \text{ kJ/kmol CH}_4$

- Entalpía de las entradas: $\text{Ⓢ} \text{Ⓢ} H_E = \text{Ⓢ} N c_p \text{Ⓢ} T = x \cdot 3,5 R (300 - 25) = 8002,7 x \text{ kJ/kmol CH}_4$

- Entalpía de las salidas: $\text{Ⓢ} \text{Ⓢ} H_s = \text{Ⓢ} N c_p \text{Ⓢ} T = (1 + 2 + 0,21x - 2 + 0,79x) 3,7 R (1000 - 25) =$
 $= (x + 1) 29994,6 \text{ kJ/kmol CH}_4$

Sumando los tres términos:

$$0 = -802310 + (x + 1) 29994,6 - 8002,7 x \quad \text{Ⓡ} \quad \mathbf{x = 35,12 \text{ kmol aire/kmol CH}_4}$$

Otro modo de calcular: en función de los moles de O₂ (y), en vez de aire (x):

Reacción global: $\text{CH}_4 + y(\text{O}_2 + 79/21 \text{ N}_2) \square \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + (y - 2) \text{O}_2 + (3,76y) \text{N}_2$

Balance de energía: $Q - W_a = \text{Ⓢ} H + \text{Ⓢ} E_c + \text{Ⓢ} E_p \quad \text{Ⓡ} \quad 0 = \text{Ⓢ} H = \text{Ⓢ} H_r^\circ + \text{Ⓢ} \text{Ⓢ} H_s - \text{Ⓢ} \text{Ⓢ} H_E$

- Calor de reacción estándar (por kmol de CH₄): $\otimes H_r^\circ = -PCI = -802310 \text{ kJ/kmol CH}_4$
- Entalpía de las entradas: $\odot \otimes H_E = \odot N_{cp} \otimes T = \gamma(1+3,76)3,5R(300-25) = 38090 \text{ y kJ/kmol CH}_4$
- Entalpía de las salidas: $\odot \otimes H_s = \odot N_{cp} \otimes T = (1+2+\gamma-2+3,76\gamma)3,7R(1000-25) =$
 $= (4,76\gamma+1) 29994,6 \text{ kJ/kmol CH}_4$

Sumando los tres términos se deduce: $\gamma = 7,377 \text{ kmol O}_2/\text{kmol CH}_4$

$\otimes \quad x = \gamma/0,21 = 35,12 \text{ kmol aire/kmol CH}_4$

(c) Temperatura de rocío de los humos:

La fracción molar de agua en los humos es:

$x_{H_2O} = 2/(1+2+0,21x-2+0,79x) = 2/(x+1) = 0,05537$

Presión parcial de agua: $p_{H_2O} = x_{H_2O} P = (0,05537) 100 = 5,537 \text{ kPa} \quad \otimes \quad T_r = 34,7 \text{ }^\circ\text{C}$

(d) Trabajo neto:

$W_n = W_{compresor} + W_{turbina} = W_{12} + W_{45}$

Compresor y turbina son adiabáticos y sin cambios de E_c ni E_p , luego en ambos casos $w = -N \otimes h$:

$w_{12} = -N_1 \otimes h_{12} = -x \text{ } c_{p,aire} (T_2 - T_1) = -(35,12)(3,5)(8,314)(300-20) = -286148 \text{ kJ/kmol CH}_4$

$w_{45} = -N_4 \otimes h_{45} = -(x+1) \text{ } c_{p,humos} (T_5 - T_4) = -(36,12)(3,7)(8,314)(T_5 - T_4)$

Cálculo de T_5 : el proceso 4-5s es isoentrópico: $s_{5s} = s_4 \quad \otimes \quad \otimes s_{45s} = c_p \ln(T_{5s}/T_4) - R \ln(P_5/P_4) = 0$

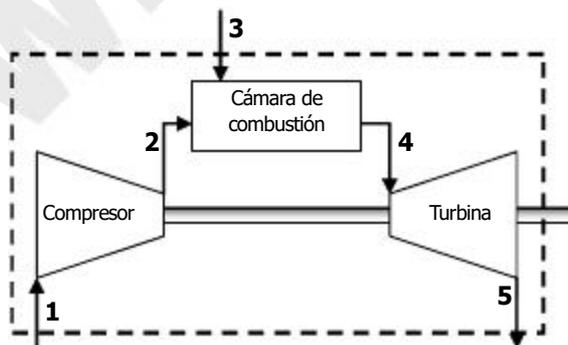
$\otimes \quad T_{5s} = T_4(P_5/P_4)^{R/c_p} = 1273 (1/8)^{1/3,7} = 725,7 \text{ K}$

$\otimes \quad T_5 = T_4 - (\eta_s)_{45}(T_4 - T_{5s}) = 1273 - 0,85(1273 - 725,7) = 808 \text{ K} = 535 \text{ }^\circ\text{C}$

Por tanto: $w_{45} = 516669 \text{ kJ/kmol CH}_4$

$\otimes \quad W_n = -286148 + 516669 = 230521 \text{ kJ/kmol CH}_4$

Otro modo de calcular: balance global de energía en todo el sistema, por kmol de CH₄:



$Q - W_a = \otimes H = \otimes H_r^\circ + \odot \otimes H_s - \odot \otimes H_E$

$Q = 0$

$\otimes H_r^\circ = -802310 \text{ kJ/kmol CH}_4$

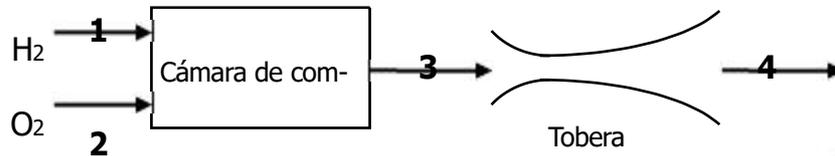
$\odot \otimes H_E = x 3,5R(20-25) = -5110 \text{ kJ/kmol CH}_4$

$\odot \otimes H_s = (x+1)3,7R(535-25) = 566669 \text{ kJ/kmol CH}_4$

$\otimes \quad W_n = -(-802310 + 566669 + 5110) = 230521 \text{ kJ/kmol CH}_4$

Ejemplo 10.8

(Examen Febrero 2003) En un cohete la propulsión se realiza con hidrógeno y oxígeno puros. Ambas sustancias entran en estado gaseoso en la cámara de combustión adiabática a 10 bar y 25 °C. Los gases de salida (3) salen de la cámara a 2500 °C y 10 bar, y a velocidad despreciable. A continuación se expanden en una tobera adiabática reversible hasta la presión de salida de 1 bar (4).

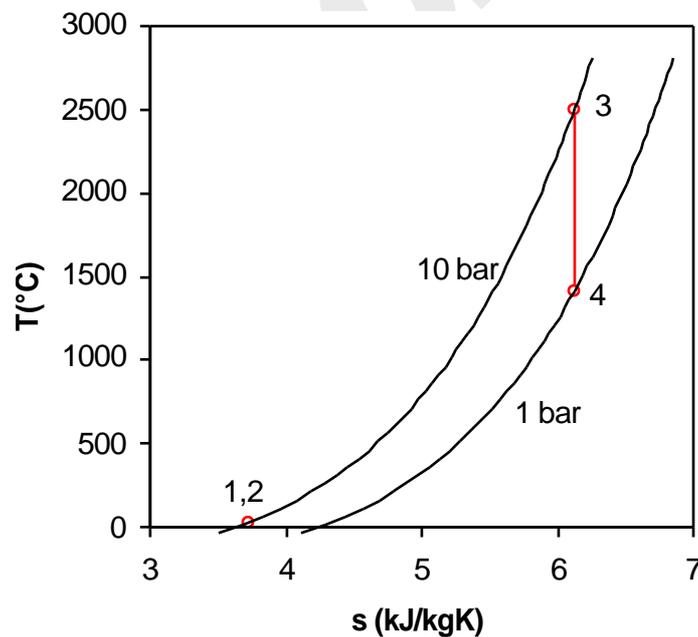


- Representar el proceso en un diagrama T-s.
- Calcular el porcentaje de exceso de oxígeno empleado.
- Calcular la velocidad de salida de los gases de combustión [m/s].
- Al ganar altura el cohete, la presión atmosférica es cada vez más baja. La velocidad de los gases de escape (4), ¿será mayor, menor o igual que a nivel del mar? Justificar la respuesta.

Datos: suponer comportamiento de gas perfecto, con calores específicos $c_p(\text{O}_2)=c_p(\text{H}_2)=3,5R$; $c_p(\text{H}_2\text{O})=4,5R$. Suponer que los gases de escape se comportan como si fueran O_2 puro.

Solución

(a) Diagrama T-s:



(b) Exceso de oxígeno:

Es necesario resolver el balance de materia, que viene determinado por el balance de energía.

Base de cálculo: 1 kmol de H_2 .

- Reacción teórica: $\text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

- Reacción real: $\text{H}_2 + x \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + (x-0,5) \text{O}_2$

- Balance de energía en la reacción real (en la cámara de combustión adiabática):

$$Q = 0 = \sum H = \sum H^\circ + \sum H_s - \sum H_E$$

$$\sum H^\circ = h_{f^\circ}(\text{H}_2\text{O}, v) = -241,82 \text{ kJ/mol} = -241820 \text{ kJ/kmol H}_2$$

$$\sum H_E = 0, \text{ pues las entradas están a } 25^\circ\text{C}$$

$$\sum H_s = (\sum n_{Cp})\sum T = [1 \cdot 4,5R + (x-0,5)3,5R](2500-25) = 56591 + 72024x \text{ kJ/kmol H}_2$$

$$4 \cdot 0 = -241820 + 56591 + 72024x \Rightarrow x = 185229/72024 = 2,572$$

$$\text{El oxígeno en exceso es: } (2,572-0,5)/0,5 = 4,144 = \mathbf{414,4 \%}$$

(c) Velocidad de salida de los gases:

El proceso 3-4 (tobera) es un derrame adiabático reversible, por tanto isoentrópico.

La velocidad de salida se deduce del balance de energía:

$$(P1) \quad q - w_a = \sum h + \sum e_c + \sum e_p \Rightarrow 0 = c_p(T_4 - T_3) + (c_{42} - c_{32})/2 \quad c_4 = \sqrt{2c_p(T_3 - T_4)}$$

(R)

En esta expresión, el calor específico de los gases hay que expresarlo en J/kgK (pues J/kg = m²/s²):

$$c_p = 3,5R = 3,5(8,314/32) = 0,9093 \text{ kJ/kgK} = 909,3 \text{ J/kgK}$$

La temperatura de salida se deduce del balance de entropía (gas perfecto);

$$(P2) \quad ds = \frac{dh}{T} - \frac{vdP}{T} = c_p \frac{dT}{T} - \frac{R dP}{P} \quad \frac{T P}{T_3 P_3}$$

$$(R) \quad T_4 = T_3 \left(\frac{P_4}{P_3} \right)^{R/c_p} = 2773 \left(\frac{1}{10} \right)^{R/3,5R} = 1436 \text{ K} = 1163^\circ\text{C}$$

$$\text{Por tanto: } c_4 = \sqrt{2 \cdot 909,3(2500 - 1163)} = \mathbf{1559 \text{ m/s}}$$

(d) Velocidad de salida a mayor altura:

Quando el cohete gana altura, la presión de salida P₄ disminuye; por tanto, T₄ disminuye (ver diagrama T-s), luego c₄ aumenta. Por ejemplo, si P₄ = 0,1 bar (R) T₄ = 2773(0,1/10)^{R/3,5R} = 743,9 K (R) c₄ = [2 · 909,3(2773-743,9)]^{1/2} = **1921 m/s**

Ejemplo 10.9

Componente	% en peso
Carbono	78,5
Oxígeno	10,0
Hidrógeno	6,0
Nitrógeno	1,5
Azufre	0,5
Cenizas	3,5

(Examen Septiembre 2003) La composición química en base seca de cierto carbón es la siguiente:

de exceso de aire. Se pide:

Además, el carbón contiene un 10 % de humedad. Se desea quemar este carbón con un 25 %

- (a) Relación másica aire/combustible húmedo.
 (b) Si la potencia calorífica superior del combustible seco es de 42 MJ/kg, determinar la PCI de este carbón seco.
 (c) Este carbón se utiliza sin secado previo –es decir, sin retirar la humedad–; ¿cuál será su PCS aparente?

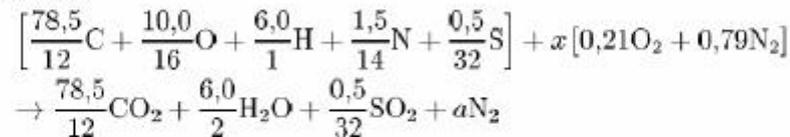
De los productos de combustión, se sabe que el CO₂ contribuye al efecto invernadero, y el SO₂ a la lluvia ácida. Calcular cuántos kg de CO₂ y de SO₂ se vierten al ambiente por cada tonelada de este carbón que se quema.

Solución

1. Relación másica aire/combustible húmedo:

– Base de cálculo: 100 kg de carbón seco.

– Reacción teórica:



– Balance de O₂:

$$\frac{10,0}{16} \cdot \frac{1}{2} + 0,21x = \frac{78,5}{12} + \frac{6,0}{4} + \frac{0,5}{32} \Rightarrow x = 36,88 \text{ kmol aire/100 kg comb. seco}$$

$$AF_t = \frac{36,88 \text{ kmol aire}}{100 \text{ kg com. seco}} \cdot \frac{0,9 \text{ kg com. seco}}{\text{kg com. húmedo}} \cdot \frac{29 \text{ kg aire}}{\text{kmol aire}} = 9,626 \frac{\text{kg aire}}{\text{kg com. húmedo}}$$

$$\Rightarrow AF = 1,25AF_t = 12,03 \text{ kg aire/kg com. húmedo}$$

2. PCI de este carbón seco:

$$PCI = PCS - m_{H_2O} h_{fg}^o$$

$$m_{H_2O} = \frac{6,0}{2} \frac{\text{kmol } H_2O}{100 \text{ kg com. seco}} \cdot 18 \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kmol}} = 0,54 \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg com. seco}}$$

$$\Rightarrow PCI = 42000 \frac{\text{kJ}}{\text{kg com. seco}} - 0,54 \frac{\text{kg } H_2O}{\text{kg com. seco}} \cdot 2442 \frac{\text{kJ}}{\text{kg } H_2O} = 40681 \text{ kJ/kg}$$

3. PCS aparente del combustible:

$$PCS_{ap} = 42 \frac{\text{MJ}}{\text{kg com. seco}} \cdot \frac{0,9 \text{ kg com. seco}}{\text{kg com. húm}} = 37,8 \text{ MJ/kg}$$

4. CO₂ y SO₂ vertidos al ambiente:

$$m_{CO_2} = \frac{78,5}{12} \frac{\text{kmol } CO_2}{100 \text{ kg com. seco}} \cdot 44 \frac{\text{kg } CO_2}{\text{kmol } CO_2} \cdot \frac{0,9 \text{ kg com. seco}}{\text{kg com. húm}}$$

$$= 2,5905 \frac{\text{kg } CO_2}{\text{kg com. húm.}} = 2590,5 \frac{\text{kg } CO_2}{\text{t com. húm.}}$$

$$m_{SO_2} = \frac{0,5}{32} \frac{\text{kmol } SO_2}{100 \text{ kg com. seco}} \cdot 64 \frac{\text{kg } SO_2}{\text{kmol } SO_2} \cdot \frac{0,9 \text{ kg com. seco}}{\text{kg com. húm}}$$

$$= 0,009 \frac{\text{kg } SO_2}{\text{kg com. húm.}} = 9,0 \frac{\text{kg } SO_2}{\text{t com. húm.}}$$

Tema 11 - CICLOS CON VAPOR

1. CICLOS DE RANKINE

1.1 RENDIMIENTOS DE MÁQUINAS BITERMAS

Los ciclos con circulación son sistemas abiertos interconectados, que realizan procesos estacionarios.

- Ciclos de potencia: objetivo, producir trabajo

$$\eta = \left| \frac{W}{Q_c} \right| \delta 1 \quad \frac{T_f}{T_c} < 1 \quad [11.1]$$

- Ciclos frigoríficos: objetivo, extraer calor de un $T_f < T_0$

$$COP = \left| \frac{Q_f}{W} \right| \delta \frac{T_f}{T_c - T_f} \quad [11.2]$$

- Bomba de calor: objetivo, comunicar calor a un $T_c > T_0$

$$COP = \left| \frac{Q_c}{W} \right| \delta \frac{T_c}{T_c - T_f} \quad [11.3]$$

1.2 FLUIDOS EMPLEADOS EN CICLOS DE VAPOR

1.2.1 Criterios de elección del fluido

Seguridad: no tóxico, ininflamable, no explosivo, no irritante...

Coste de la inversión y operación: precio barato; alto calor latente de vaporización (menor tamaño, luego menor coste); presiones de saturación ni muy altas ni muy bajas en el rango de temperaturas (presiones extremas aumentan el coste de la instalación)...

Mantenimiento: insoluble en lubricantes, inactivo químicamente, no corrosivo...

Condiciones fisicoquímicas: no debe solidificar en el rango de T; baja viscosidad (reduce irreversibilidades)...

1.2.2 Fluidos empleados

Ciclos de potencia: casi siempre **agua**, cumple todos los requisitos.

- Tratamiento químico: desalinización, eliminación de O₂ disuelto, eliminación de microorganismos...

Ciclos frigoríficos y bomba de calor: fluor-cloro-carbonos ('freones'), han desplazado al NH₃ por su no toxicidad; efectos medioambientales indeseables

Nomenclatura de los freones: 'Regla del 90': R-xy = C_xH_yF_zCl_(ajuste)

$$xy + 90 = XYZ$$

1.3 CICLO DE RANKINE SIMPLE

1.3.1 Ciclo ideal teórico

El ciclo ideal teórico entre 2 focos es el ciclo de Carnot (máximo rendimiento posible): dos procesos isotermos de intercambio de calor con los focos, y dos procesos adiabáticos para pasar de una a otra temperatura.

En ciclos de potencia (ecuación [11.1]) interesa: T_f baja, T_c alta

- $T_f \geq T_0$, el foco frío es normalmente el ambiente.
- $T_c \leq T_{\text{máx}}$, máxima T que soportan los materiales: aceros al C: 540 °C; aceros inoxidables austeníticos: 600 °C o más (más caros).

En ciclos frigoríficos (ecuación [11.2]) interesa: $T_c - T_f$ baja, T_f alta

- T_f depende de la aplicación
- $T_c \geq T_0$, el foco caliente es el ambiente

En la Figura 11.1 se muestran esquemáticamente las dificultades para llevar a la práctica el ciclo ideal teórico: con un gas, es difícil realizar procesos isotermos de intercambio de calor (expansión y compresión isoterma); con un vapor esto se soluciona (los intercambios de calor isotermos se pueden realizar con evaporación o condensación isobara), pero los procesos de expansión y compresión adiabática de un fluido bifásico tienen dificultades prácticas (procesos de cavitación).

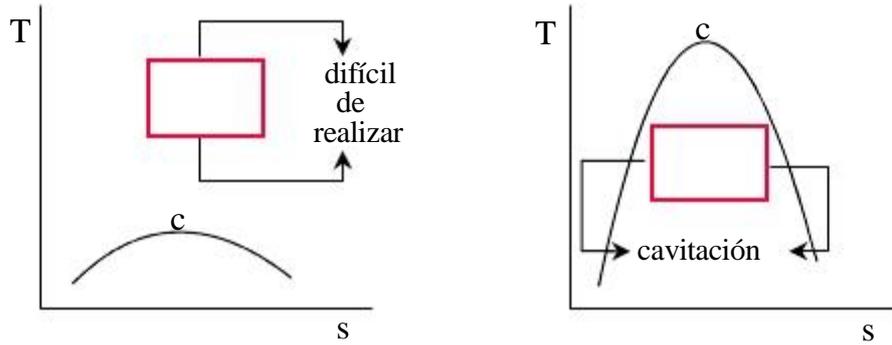


Figura 11.1 – Ciclo ideal teórico (de Carnot) con un gas o con un vapor: dificultades principales.

1.3.2 Ciclo ideal práctico: Ciclo de Rankine

En la Figura 11.2 se muestra el ciclo ideal práctico con vapor, llamado ciclo de Rankine. Se sustituyen los procesos isotermos de absorción o cesión de calor por procesos isoboros (que serán también isotermos en parte, por tratarse de un vapor).

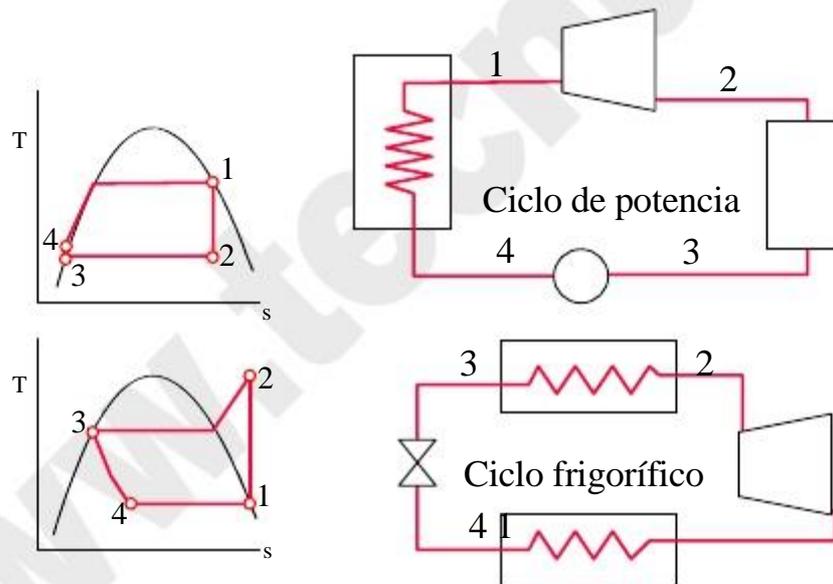


Figura 11.2 – Ciclo ideal práctico (de Rankine) con un vapor: ciclo de potencia y ciclo frigorífico.

En un **ciclo de potencia** con vapor las etapas son las siguientes:

- 1–2: expansión adiabática en **turbina**. Hay un límite práctico en el título del estado 2 (por erosión de los álabes de turbina, debida a la presencia de gotas de líquido): $x_2 > 0,85$. Aquí se produce la gran parte del trabajo del ciclo.
- 2–3: condensación isobara en **condensador**. El calor retirado se vierte al foco frío (refrigerante). Por razones prácticas, la condensación se efectúa hasta el final (líquido saturado).

- 3–4: compresión adiabática en **bomba**. El fluido comprimido es un líquido, no una mezcla bifásica. El trabajo consumido es muy pequeño, comparado con el obtenido en la turbina.
- 4–1: evaporación isobara en **caldera**. El calor se toma del foco caliente (gases de combustión de un combustible, o energía de fusión de uranio).

En un **ciclo frigorífico** con vapor (y en una **bomba de calor**) las etapas son las siguientes:

- 1–2: compresión adiabática en **compresor**. Se comprime un gas, no un vapor húmedo (se evita el fenómeno de la cavitación). Aquí se produce el consumo de trabajo.
- 2–3: condensación isobara en **condensador**. Se expulsa calor al foco caliente (el ambiente en un ciclo frigorífico; el local que se quiere calentar en una bomba de calor).
- 3–4: derrame adiabático en **válvula**. Por los problemas de cavitación, se renuncia a la pequeña cantidad de trabajo que se podría obtener en una turbina.
- 4–1: evaporación isobara en **evaporador**. El calor se toma del foco frío (la cámara frigorífica en ciclos frigoríficos; el ambiente en bombas de calor). Por razones prácticas, la evaporación se realiza hasta el final (vapor saturado).

1.3.3 Irreversibilidades en un ciclo real

- Turbina y bomba (ver Figura 11.3):

Irreversibilidad interna: Procesos no isoentrópicos (aunque sean adiabáticos)

- Caldera:

Irreversibilidad interna: pérdida de presión

Irreversibilidad externa: diferencia de temperatura con hogar

- Condensador:

Irreversibilidad interna: pérdida de presión (mucho menos importante)

Irreversibilidad externa: diferencia de temperatura con el refrigerante (agua)

El agua del refrigerante no suele usarse: pérdida de exergía

2. FACTORES QUE AFECTAN AL RENDIMIENTO

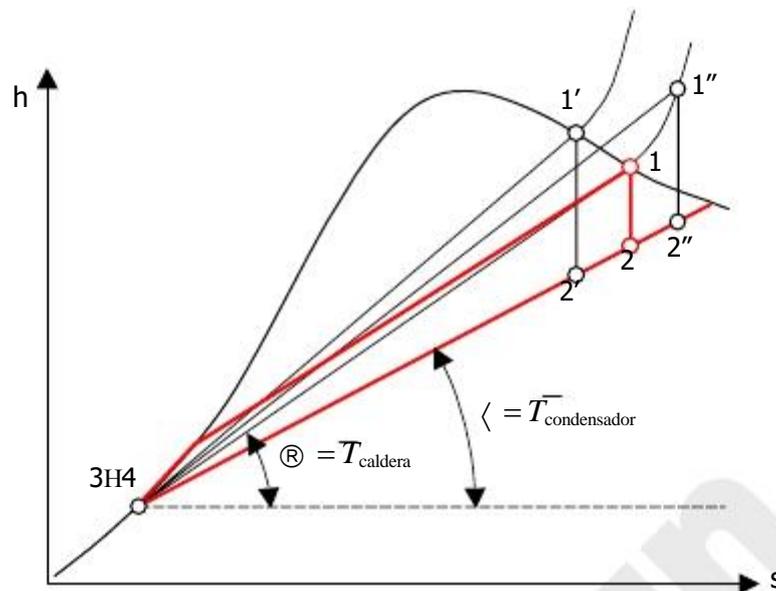


Figura 11.4 – Diagrama de Mollier de un ciclo de potencia. La pendiente de una isobara en este diagrama es la temperatura absoluta en ese punto.

En la Figura 11.4 se muestra el diagrama de Mollier (entalpía-entropía) de un ciclo de Rankine simple (ciclo 12341). Si despreciamos el trabajo de la bomba, $h_1 - h_4$ E $h_1 - h_3$. Por tanto, el rendimiento energético del ciclo será:

$$\eta = \frac{w_n}{q_c} = \frac{q_c + q_f}{q_c} = 1 - \frac{h_2 - h_3}{h_1 - h_4} \approx 1 - \frac{h_2 - h_3}{h_1 - h_3} = 1 - \frac{(s_2 - s_3) \tan \langle}{(s_2 - s_3) \tan \textcircled{R}} = 1 - \frac{\tan \langle}{\tan \textcircled{R}}$$

$\tan \langle$ es la pendiente de la isobara en el condensador: es la temperatura del condensador.

$\tan \textcircled{R}$ es la temperatura media del vapor en la caldera, es decir, la temperatura a la que se produciría el intercambio de calor de manera reversible:

$$\bar{T}_{\text{condensador}} (s_2 - s_3) = h_1 - h_3$$

Por tanto, el rendimiento térmico de un ciclo de Rankine se puede expresar en función de la temperatura media del vapor en la caldera y el condensador:

$$\eta = 1 - \frac{\bar{T}_{\text{condensador}}}{\bar{T}_{\text{caldera}}} \quad [11.4]$$

Para mejorar el rendimiento (sin modificar el ciclo) hay tres opciones:

- Aumento de presión en caldera (estado 1'): aumenta el ángulo \textcircled{R} .
- Sobrecalentamiento del vapor (estado 1''): aumenta el ángulo \langle .

c) Reducción de presión en condensador: disminuye el ángulo \langle .

2.1 AUMENTO DE PRESIÓN EN CALDERA

El inconveniente del aumento de la presión del vapor en la caldera (1') es que el vapor de escape de la turbina (2') tenga título bajo, lo que provoca erosión en los álabes de la turbina. La norma de proyecto es $x_2 \geq 0,85$.

Existen algunas centrales supercríticas (> 22 MPa), en las que la evaporación se realiza sin burbujeo.

2.2 SOBREAUMENTAMIENTO DEL VAPOR

Si se produce vapor sobrecalentado (1'') en vez de vapor saturado (1), se aumenta la temperatura media del vapor en la caldera, y además se evitan los títulos bajos a la salida de la turbina (2'').

El límite de sobrecalentamiento del vapor lo impone la resistencia térmica del material en los tubos de la caldera (resistencia mecánica y resistencia a la oxidación): aceros al carbono 370 °C, ferríticos 540 °C, austeníticos (inoxidables) 650 °C. La decisión del material se realiza por estudios económicos.

Las centrales de vapor con combustible fósil suelen trabajar en la caldera a $16-17$ MPa, 540 °C. Las centrales nucleares operan a temperaturas menores; las hay de agua en ebullición (producen vapor saturado) o de agua a presión (supercríticas).

2.3 REDUCCIÓN DE PRESIÓN EN CONDENSADOR

La temperatura de condensación del vapor depende fundamentalmente de la del sistema de enfriamiento de que se disponga (mar, río, torre de enfriamiento). Los intervalos habituales son $30-45$ °C (corresponde a presiones de saturación de $4,2-10$ kPa).

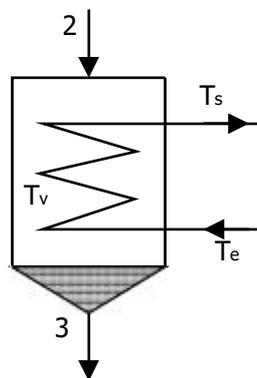


Figura 11.5 – Esquema de un condensador. El vapor (2) procede de la turbina, y condensa a temperatura T_v . El agua de refrigeración entra a T_e y sale a T_s .

Aumentan Q, W: no necesariamente aumenta |

Temperatura final de la expansión intermedia (2): cerca de la línea de saturación

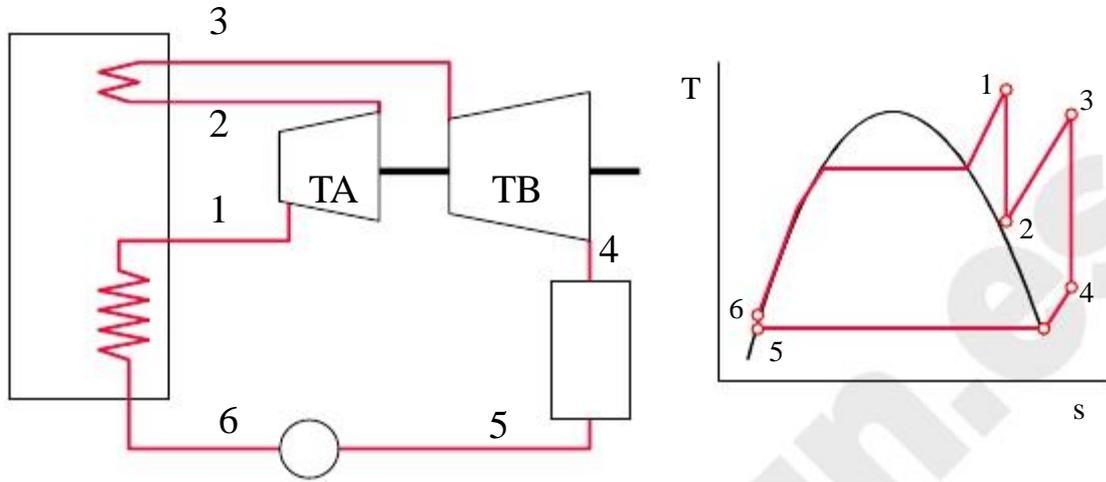


Figura 11.6 – Diagrama de flujo y diagrama T-s de un ciclo de vapor con recalentamiento.

3.2 CICLOS REGENERATIVOS

Para precalentar el agua de entrada a la caldera:

- Mejora la temperatura media termodinámica en la calefacción
- Reduce irreversibilidad externa en caldera

3.2.1 Regeneradores abiertos

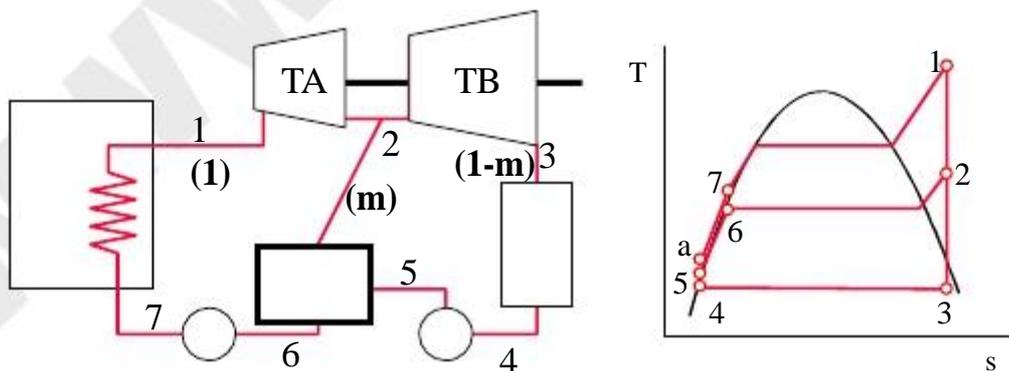


Figura 11.7 – Diagrama de flujo y diagrama T-s de un ciclo de vapor regenerativo con calentador abierto.

Son calentadores de contacto directo (de mezcla): el agua del condensador se calienta con una purga de la turbina (extracción o sangría).

Diseño: salida del calentador es líquido saturado (o ligeramente subenfriado: hasta 3 °C): de ahí, caudal de la sangría.

- Balance entálpico en el calentador:

$$0 = mh_2 + (1 - m)h_5 - h_6 \quad \Rightarrow \quad m = \frac{h_6 - h_5}{h_2 - h_5}$$

Se usa como desaireador o desgasificador: P ~ 2 bar

- Aire que entra en condensador (¡a vacío!)
- Agua descompuesta en H₂ y O₂ a altas temp: muy oxidante
- Sólo una salida: líquido

Ventajas de los regeneradores abiertos:

- Sencillez: bajo precio
- Mejora el rendimiento

Inconvenientes:

- Dos bombas
- Dificultad de mezcla: burbujeo de vapor en líquido

3.2.2 Calentadores cerrados

Son intercambiadores de calor tipo carcasa y tubos. El vapor extraído condensa en el exterior de los tubos: el agua de alimentación a caldera se precalienta.

Dos posibles diseños:

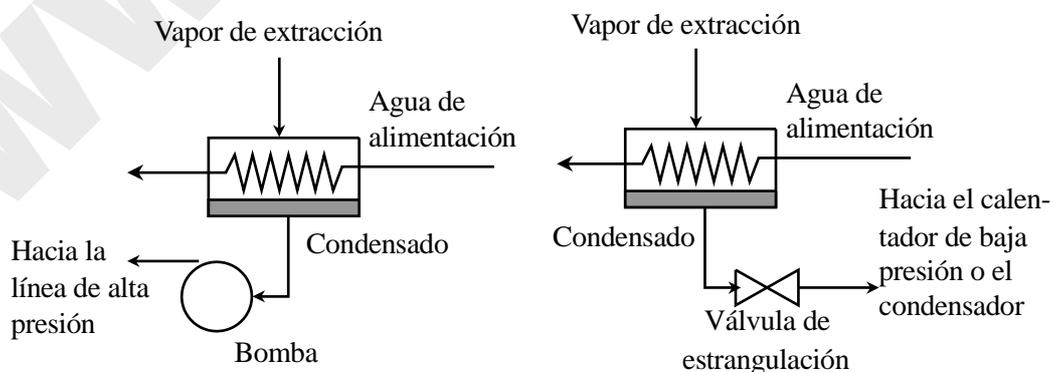


Figura 11.8 – Regeneradores cerrados: dos posibles diseños para volver a introducir en el ciclo el condensado empleado para el calentamiento.

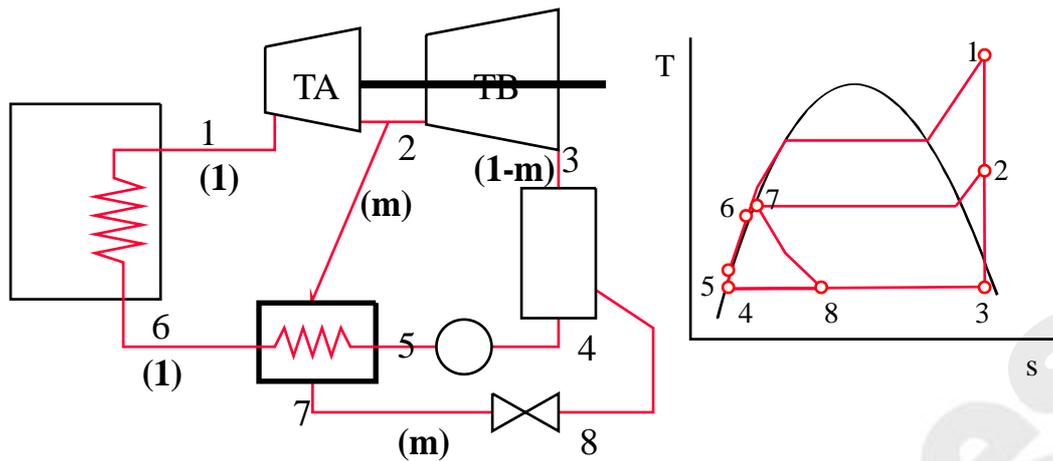


Figura 11.9 – Diagrama de flujo y diagrama T-s de un ciclo de vapor regenerativo con recalentador cerrado, que lleva el condensado aguas abajo (hasta el condensador).

Diseño: salida del calentador (6) es líquido subenfriado; aguas de condensado: líquido saturado o ligeramente subenfriado.

- Balance entálpico en el calentador:

$$0 = m(h_2 - h_7) + (h_5 - h_6) \quad \text{4} \quad m = \frac{h_6 - h_5}{h_2 - h_7}$$

Ventajas de los calentadores cerrados:

- Diferentes presiones en purgas y agua de alimentación
- Mejora el rendimiento
- Facilidad de intercambio de calor

Inconvenientes:

- Equipo más caro

3.2.3 Calentadores múltiples

Varios calentadores mejoran el rendimiento.

Elección del número: criterios económicos.

Uno abierto (desaireador), resto cerrados.

Cálculo de fracciones extraídas: balances energéticos en cadena, empezando por el regenerador de mayor presión.

Elección de presiones de sangrías: se suele dividir el calentamiento en tramos iguales de T.

4. CICLOS DE RANKINE INVERSOS

4.1 ELECCIÓN DEL FLUIDO

Temperatura evaporador: es variable de diseño (menor que temperatura de la cámara).

Temperatura condensador: algo mayor que la temperatura ambiente.

Se busca que las presiones de operación no sean demasiado bajas (volúmenes grandes) ni demasiado altas (paredes gruesas, seguridad): aprox. entre 1 y 10 bar.

4.2 MODIFICACIONES PARA MEJORAR EL RENDIMIENTO

4.2.1 Subenfriamiento del líquido

4.2.2 Compresión escalonada

4.2.3 Refrigeración en cascada

BIBLIOGRAFÍA

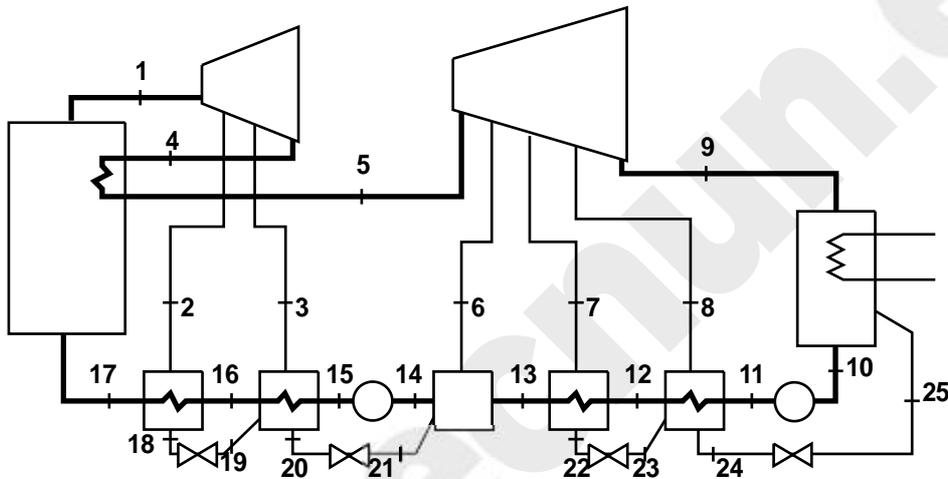
- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 431–478.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 201–211.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 487–535.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 688–721.

PROBLEMAS RESUELTOS

Ejemplo 11.1

(Examen 10/6/96) Se representa el diagrama de flujo de una central de vapor regenerativa con recalentamiento, y en la tabla adjunta se dan los valores de las propiedades termodinámicas de todos los estados. Se considera que no hay pérdidas de presión ni calor en ninguna tubería.

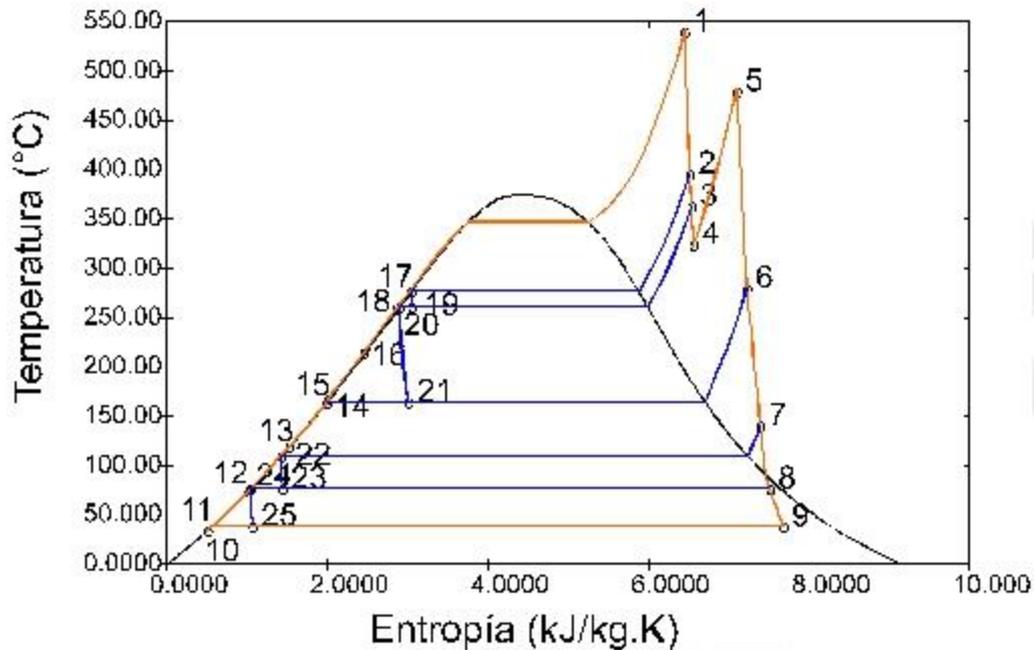
1. Representar un croquis realista del proceso en un diagrama T-s.
2. Calcular el caudal de las extracciones de turbina (m_2 , m_3 , m_6 , m_7 y m_8) por cada kg de vapor que pasa por caldera.
3. Determinar el rendimiento isoentrópico de la turbina de alta.



Estado	P kPa	T °C	v m ³ /kg	x -	h kJ/kg	s kJ/(kgK)
1	16000	540,0	0,02093		3410,30	6,4481
2	6200	396,3	0,04553		3166,61	6,5130
3	4825	363,6	0,05589		3110,69	6,5327
4	3500	324,5	0,07262		3043,22	6,5586
5	3500	480,0	0,09622		3405,60	7,0990
6	700	280,4	0,35778		3018,56	7,2265
7	145	141,0	1,30451		2754,56	7,3929
8	42	77,0	3,75071	0,978	2588,26	7,5109
9	7	39,0	19,07945	0,922	2384,66	7,6763
10	7	35,0	0,00101		146,57	0,5044
11	700	35,1	0,00101		147,53	0,5052
12	700	75,0	0,00103		314,45	1,0146
13	700	120,0	0,00106		504,10	1,5271
14	700	165,0	0,00111	0,000	697,06	1,9918
15	16000	168,1	0,00110		719,71	2,0047
16	16000	215,0	0,00117		925,58	2,4476
17	16000	260,0	0,00125		1133,90	2,8561
18	6200	277,7	0,00133	0,000	1224,68	3,0468
19	4825	261,7	0,00324	0,049	1224,68	3,0523
20	4825	261,7	0,00128	0,000	1143,28	2,9001
21	700	165,0	0,05980	0,216	1143,28	3,0103
22	145	110,3	0,00105	0,000	462,77	1,4223
23	42	77,0	0,23342	0,061	462,77	1,4405
24	42	77,0	0,00103	0,000	322,34	1,0395
25	7	39,0	1,36856	0,066	322,34	1,0684

Solución

1. Diagrama T-s:



2. Caudales de las extracciones de turbina: balances en los regeneradores.

Balance en el primer regenerador cerrado (purga m_2):

$$m_2 h_2 + h_{16} = m_2 h_{18} + h_{17}$$

$$m_2 = (h_{17} - h_{16}) / (h_2 - h_{18}) = \mathbf{0,1073.}$$

Balance en el segundo regenerador cerrado (purga m_3):

$$m_3 h_3 + m_2 h_{19} + h_{15} = (m_2 + m_3) h_{20} + h_{16}$$

$$m_3 = [(h_{16} - h_{15}) - m_2 (h_{19} - h_{20})] / (h_3 - h_{20}) = \mathbf{0,1002.}$$

Balance en el regenerador abierto (purga m_6):

$$m_6 h_6 + (m_2 + m_3) h_{21} + (1 - m_2 - m_3 - m_6) h_{13} = h_{14}$$

$$m_6 = [(h_{14} - h_{13}) - (m_2 + m_3)(h_{21} - h_{13})] / (h_6 - h_{13}) = \mathbf{0,0240.}$$

Balance en el tercer regenerador cerrado (purga m_7):

$$m_7 h_7 + (1 - m_2 - m_3 - m_6) h_{12} = m_7 h_{22} + (1 - m_2 - m_3 - m_6) h_{13}$$

$$m_7 = (1 - m_2 - m_3 - m_6) (h_{13} - h_{12}) / (h_7 - h_{22}) = \mathbf{0,0636.}$$

Balance en el cuarto regenerador cerrado (purga m_8):

$$m_8 h_8 + m_7 h_{23} + (1 - m_2 - m_3 - m_6) h_{11} = (m_7 + m_8) h_{24} + (1 - m_2 - m_3 - m_6) h_{12}$$

$$m_8 = [(1 - m_2 - m_3 - m_6)(h_{12} - h_{11}) - m_7 (h_{23} - h_{24})] / (h_8 - h_{24}) = \mathbf{0,0527.}$$

3. Rendimiento isoentrópico de la turbina de alta:

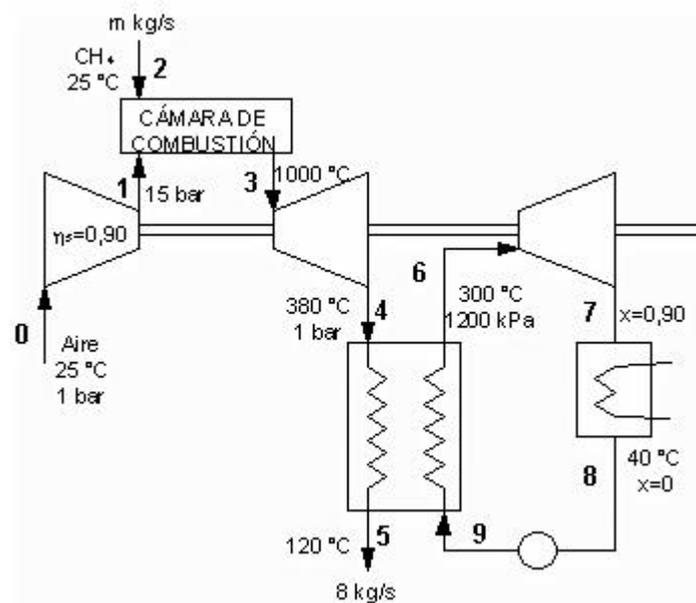
$s_{4s} = s_1 = 6,4481$ kJ/kg K, de donde (de las tablas del vapor) $h_{4s} = 2978,44$ kJ/kg.

$$n_s = (h_1 - h_4) / (h_1 - h_{4s}) = (3410,30 - 3043,22) / (3410,30 - 2978,44) = \mathbf{0,85.}$$

Ejemplo 11.2

(Examen Junio 98) Se presenta el diagrama de flujo de un ciclo combinado gas-vapor (ciclo Brayton/ciclo de Rankine) que quema metano. El ciclo opera de la siguiente manera: se comprime adiabáticamente aire del ambiente (0), desde $T_0 = 25\text{ °C}$ y $P_0 = 1\text{ bar}$ hasta 15 bar (1), con un rendimiento isoentrópico de 0,90. El aire comprimido se mezcla en la cámara de combustión con el combustible (2); la mezcla aire/combustible tiene un gran exceso de aire. La combustión puede suponerse adiabática e isobara. Los productos de combustión (3) salen de la cámara de combustión a 1000 °C con un caudal de 8 kg/s , y se expanden en una turbina adiabática hasta 1 bar y 380 °C (4). Para aprovechar su elevado poder calorífico residual, antes de verter los humos a la atmósfera, alimentan el generador de vapor de un ciclo de Rankine, saliendo a 120 °C (5).

El generador de vapor produce vapor a 1200 kPa y 300 °C (6), que se expande en una turbina adiabática hasta la presión del condensador con un título de 0,90 (7); del condensador sale como líquido saturado a 40 °C (8). Se puede despreciar el trabajo de la bomba.



Datos y suposiciones:

- No hay pérdidas de presión ni calor en ningún punto del sistema.
- La combustión del metano es total (se quema todo) y completa (se quema totalmente), debido al gran exceso de aire.
- Considerar el aire como gas ideal, con $c_p = 1,00\text{ kJ/kgK}$, $k = 1,4$.
- Suponer que los humos de combustión son también gas ideal, con $c_p = 1,05\text{ kJ/kgK}$ y $R = 0,35\text{ kJ/kgK}$.
- La potencia calorífica inferior del metano es $PCI = 50140\text{ kJ/kg}$.

Calcular:

1. Potencia disponible en los gases de escape –es decir, su exergía, en unidades de energía por unidad de tiempo– en las condiciones de entrada al generador de vapor.
2. Temperatura de entrada del aire en la cámara de combustión.
3. Relación másica aire/combustible empleada en la cámara de combustión.
4. Caudal másico de agua en el ciclo de Rankine.
5. Potencia neta obtenida en la instalación (kW).

6. Rendimiento térmico de la instalación en función de la PCI del combustible; y rendimiento exergético del ciclo de Rankine en función de la exergía de los gases de escape de la turbina de gas.
7. Temperatura de rocío de los humos a la salida del generador de vapor.

Solución

1.- Exergía del punto 4.

$$\begin{aligned} \dot{E}_4 &= \dot{m}_{gases} [(h_4 - h_0) - T_0 (s_4 - s_0)] = \dot{m}_{gases} \left[c_p (T_4 - T_0) - T_0 \left(c_p \ln \frac{T_4}{T_0} - R \ln \frac{P_4}{P_0} \right) \right] = \\ &= 8 \cdot \left[1,05 \cdot (380 - 25) - 298 \cdot \left(1,05 \cdot \ln \frac{653}{298} - 0,35 \cdot \ln \frac{1}{1} \right) \right] = \mathbf{1018,3 \text{ kW}} \end{aligned}$$

2.- Temperatura del punto 1s.

Teniendo en cuenta que el compresor es adiabático irreversible, primero se calcula la temperatura del punto 1s con la ecuación de línea de estado de un proceso adiabático de un gas ideal ($PV^k = cte$) o con la ecuación de que la variación de la entropía entre 0 y 1s es nula:

$$\Delta s_{01s} = 0 \Rightarrow c_p \ln \frac{T_{1s}}{T_0} - R \ln \frac{P_{1s}}{P_0} = 0 \Rightarrow 1 \cdot \ln \frac{T_{1s}}{298} = \frac{2}{7} \cdot \ln \frac{15}{1} \Rightarrow T_{1s} = \mathbf{646 \text{ K}}$$

A partir del rendimiento isoentrópico del compresor se puede obtener la temperatura del punto 1:

$$\eta_s = \frac{h_{1s} - h_0}{h_1 - h_0} = \frac{c_p (T_{1s} - T_0)}{c_p (T_1 - T_0)} = 0,9 \Rightarrow T_1 = \mathbf{684,7 \text{ K}}$$

3.- Relación másica aire/combustible.

Como se dice que la cámara de combustión es adiabática, el calor de la reacción será nulo y la temperatura de salida de los gases será la temperatura adiabática de llama:

$$\Delta \dot{H}_r = \Delta \dot{H}_r^0 + \sum_P \Delta \dot{H} - \sum_R \Delta \dot{H} = 0 \Rightarrow$$

$$0 = -\dot{m}_{comb} \cdot 50140 + 8 \cdot 1,05 \cdot (1000 - 25) - (8 - \dot{m}_{comb}) \cdot 1 \cdot (684,7 - 298) \Rightarrow$$

$$\dot{m}_{comb} = 0,1024 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \Rightarrow \dot{m}_{aire} = 8 - \dot{m}_{comb} = 7,8976 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

$$AC = \frac{7,8976}{0,1024} = 77,125 \frac{\text{kg aire}}{\text{kg } CH_4}$$

4.- Caudal de agua del ciclo de Rankine.

En el generador de vapor, el calor de los humos de escape del ciclo de Brayton es tomado por el agua del ciclo de vapor:

$$\dot{m}_{gases} (h_4 - h_5) = \dot{m}_{agua} (h_6 - h_9)$$

Como se dice que el trabajo de la bomba es despreciable el punto 9 tendrá las mismas propiedades que el 8. Mirando en la Tabla 21 del vapor de agua:

$$T_8 = 40 \text{ }^\circ\text{C}, x_8 = 0 \text{ } \Rightarrow h_8 = h_9 = 167,45 \text{ kJ/kg}$$

Las propiedades del punto 6 se obtienen de la Tabla 22:

$$P_6 = 1200 \text{ kPa}, T_6 = 300 \text{ °C} \text{ (E)} \quad h_6 = 3046,9 \text{ kJ/kg}; s_6 = 7,0342 \text{ kJ/kg K}$$

Sustituyendo en la expresión anterior:

$$8 \cdot 1,05 \cdot (380 - 120) = \dot{m}_{\text{agua}} \cdot (3046,9 - 167,45) \Rightarrow \dot{m}_{\text{agua}} = 0,76 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

5.- Potencia neta de toda la instalación.

La potencia neta se obtendrá sumando el trabajo obtenido en la turbina del ciclo de Rankine más el de la turbina del ciclo de Brayton y restando el del compresor de aire del ciclo de Brayton:

$$\dot{W}_n = \dot{W}_{67} + \dot{W}_{34} - \dot{W}_{01} = \dot{m}_{\text{agua}}(h_6 - h_7) + \dot{m}_{\text{gases}}(h_3 - h_4) - \dot{m}_{\text{aire}}(h_1 - h_0)$$

Las propiedades del punto 7 se obtienen de la Tabla 22:

$$P_7 = P_s (40 \text{ °C}) = 7,4 \text{ kPa}, x_7 = 0,9 \text{ (E)} \quad h_7 = 2333,71 \text{ kJ/kg}$$

$$\dot{W}_n = 0,76 \cdot (3046,9 - 2333,71) + 8 \cdot 1,05 \cdot (1000 - 380) - 7,8976 \cdot 1 \cdot (684,7 - 298) = 2696,26 \text{ kW}$$

6.- Rendimiento térmico de toda la instalación en función de la PCI del combustible.

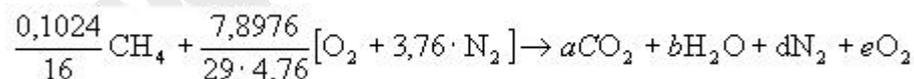
$$\eta_t = \frac{\dot{W}_n}{\dot{m}_{\text{comb}} \text{ PCI}} = \frac{2696,26}{0,1024 \cdot 50140} = 52,5 \%$$

Rendimiento exergético del ciclo de Rankine en función de la exergía de los gases de escape de la turbina de gas.

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{W}_{67}}{\dot{E}_4} = \frac{0,76 \cdot (3046,9 - 2333,71)}{1018,3} = 53,2 \%$$

7.- Temperatura de rocío de los humos a la salida del generador de vapor (punto 5).

La temperatura de rocío es la temperatura de saturación para la presión parcial del vapor de agua de la mezcla. Por lo tanto, primero hay que calcular cuál es esa presión parcial del agua en la mezcla de los gases de salida. Para ello se plantea la reacción real:



Ajustando los coeficientes estequiométricos para cada una de las sustancias se obtiene:

$$a = 6,4 \cdot 10^{-3}; b = 0,0128; d = 0,21512; e = 0,0444.$$

En función de la ley de Dalton se sabe que la presión parcial de un gas en una mezcla de gases ideales es igual al producto de la fracción molar (número de moles de esa sustancia entre número de moles totales) por la presión total de la mezcla:

$$p_v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n_{\text{total}}} P_{\text{total}} = \frac{0,0128}{0,0064 + 0,0128 + 0,21512 + 0,044} \cdot 100 = 4,6 \text{ kPa}$$

$$T_r(\text{punto 5}) = T_s (4,6 \text{ kPa}) \text{ (Tabla 21)} \text{ E } 31 \text{ °C}$$

Ejemplo 11.3

(Examen Sept 98) En una central de potencia de vapor de agua que opera según un ciclo de Rankine la turbina se alimenta con vapor sobrecalentado a 40 bar y 500 °C. La condensación se realiza a 1 bar y el calor retirado en la condensación se transfiere a un segundo ciclo de Rankine diseñado para operar a baja temperatura que emplea R-134a como fluido de trabajo. Este ciclo opera sin sobrecalentamiento (es decir, la entrada en la turbina es vapor saturado) y con una temperatura de saturación máxima de 80 °C; la condensación del R-134a se verifica a 20 °C.

La potencia generada en el ciclo de vapor de agua es de 10.000 kW; parte se consume en la propia fábrica y el resto se aporta a la red eléctrica nacional. La potencia generada en el ciclo de R-134a se aporta a la red.

Suponiendo que no hay pérdidas de calor, despreciando el trabajo de las bombas y suponiendo expansiones reversibles en las turbinas de ambos ciclos calcular:

- El caudal de agua que circula por el primer ciclo de Rankine.
- El caudal de R-134a que circula por el segundo ciclo de Rankine.
- La potencia generada en el ciclo del R-134a.
- El rendimiento térmico del ciclo del R-134a.
- El rendimiento exergético de toda la instalación en función de la exergía ganada por el agua en la caldera. $T_0=25$ °C.

Solución

- a) Caudal de agua.

$$m_{H_2O} = \frac{W}{h_1 - h_2}$$

Propiedades de los puntos:

$P_1=40$ bar= 4000 kPa; $T_1=500$ °C (R) (Tabla 22) (R) $h_1=3.445$ kJ/kg; $s_1=7,0909$ kJ/kgK

$P_2=1$ bar= 100 kPa; $s_2=s_1=7,0909$ kJ/kgK (R) (Tabla 22) (R) $x_2=0,956$; $h_2=2.576$ kJ/kg

$$m_{H_2O} = \frac{10.000 \text{ kW}}{3.445 - 2.576} = 11,51 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

- b) Caudal de R-134a.

$$Q_{condH_2O} = Q_{caldR-134a} \text{ (R) } m_{H_2O} (h_2 - h_3) = m_{R-134a} (h_A - h_C)$$

Propiedades de los puntos:

$P_3=1$ bar= 100 kPa; $x_3=0$ (L.S.) (R) (Tabla 22) (R) $h_3=417,51$ kJ/kg; $s_3=1,3027$ kJ/kgK

$T_A=80$ °C; $x_A=1$ (V.S.) (R) (Tabla 25) (R) $h_A=280,4$ kJ/kg; $s_A=0,888$ kJ/kgK

$T_C=20$ °C; $x_C=0$ (L.S.) (R) (Tabla 25) (R) $h_C=78,8$ kJ/kg; $s_C=0,299$ kJ/kgK

$$m_{R-134a} = 123,24 \frac{\text{kg}}{\text{s}}$$

- c) Potencia generada en el ciclo del R-134a.

$$\dot{W}_{R\ 134a} = \dot{m}_{R\ 134a} (h_A - h_B)$$

Propiedades de los puntos:

$$T_B = 20\text{ }^\circ\text{C}; s_B = s_A = 0,888\text{ kJ/kg}\cdot\text{K} \text{ (Tabla 25)} \quad x_B = 0,947; h_B = 251,6\text{ kJ/kg.}$$

$$W_{R\ 134a} = 3.546\text{ kW}$$

d) Rendimiento térmico del ciclo del R-134a.

$$\eta_{tR\ 134a} = \frac{W_{R\ 134a}}{Q_{caldR\ 134a}} = \frac{3.546}{123,24 \cdot (280,4 - 78,8)} = 14,27\%$$

e) Rendimiento exergético de toda la instalación.

$$\eta_{ex} = \frac{W_{H_2O} + W_{R\ 134a}}{\sum_{H_2O\ 3} \dot{m}_{H_2O} [(h_1 - h_3) - T_0 (s_1 - s_3)]} = 90,35\%$$

Ejemplo 11.4

Un sistema de refrigeración por compresión de vapor emplea Freón-12 con un caudal másico de 6 kg/min. El refrigerante entra en el compresor como vapor saturado a 1,5 bar, y sale a 7 bar. El rendimiento isoentrópico del compresor es del 70 %. El fluido abandona el condensador como líquido saturado. La temperatura de la cámara es de -10 °C, y la del ambiente 22 °C. No hay pérdidas de calor ni de presión en el circuito de refrigerante. Se pide:

- Representar el proceso en un diagrama termodinámico (T-s ó P-h).
- Máximo coeficiente de operación de un equipo frigorífico que opere entre estos dos focos.
- Coeficiente de operación real de este ciclo.
- Capacidad de refrigeración, en kW.
- Rendimiento exergético de la instalación.

Solución

Diagrama de flujo:

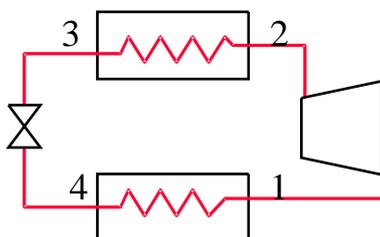


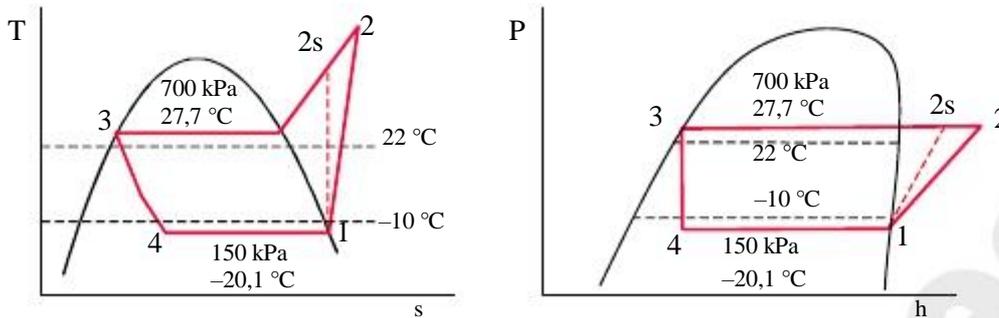
Tabla de propiedades termodinámicas (en negrita las dos propiedades que definen cada estado):

Estado	P (kPa)	T (°C)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg K)	x
1	150	-20,1	179,07	0,7103	1
2s	700		206,24	0,7103	-
2	700		217,88		-
3	700	27,7	62,24		0
4	150	-20,1	62,24		

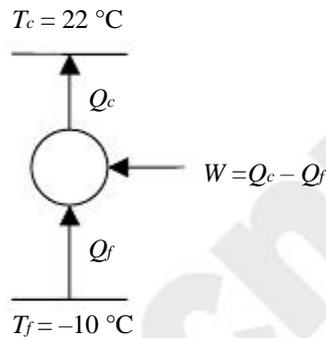
h_{2s} se deduce interpolando con s en la tabla de 700 kPa.

h_2 se deduce a partir del rendimiento del compresor: $h_2 = h_1 + (h_{2s} - h_1)/0,7$

a) Diagramas termodinámicos:



b) Máximo coeficiente de operación de un equipo frigorífico que opere entre estos dos focos.



EL COP de la máquina reversible será

$$\underline{\underline{COP_{\max} = \frac{Q_f}{W} = \frac{Q_f}{Q_c - Q_f} = \frac{T_f}{T_c - T_f} = \frac{263}{32} = 8,22}}$$

c) Coeficiente de operación real de este ciclo:

$$\underline{\underline{COP = \frac{Q_f}{W} = \frac{m(h_1 - h_4)}{m(h_2 - h_1)} = \frac{179,07 - 62,24}{217,88 - 179,07} = \frac{116,83}{38,81} = 3,01}}$$

d) Capacidad de refrigeración, en kW.

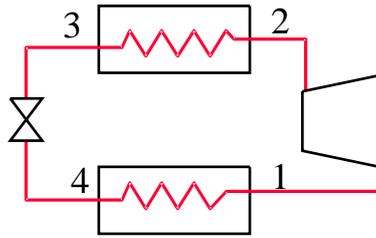
$$\underline{\underline{Q_f = m(h_1 - h_4) = (6/60)[\text{kg/s}] (116,83)[\text{kJ/kg}] = 11,68 \text{ kW}}}$$

e) Rendimiento exergético de la instalación.

$$\underline{\underline{\eta_{ex} = \frac{\sum_{\text{cámara}} Q_f \left(1 - \frac{T_0}{T_f}\right)}{|W|} = COP \left| \frac{T_0}{T_f} \right| = 3,01 \left| \frac{273}{323} \right| = 0,366 = 36,6 \%$$

Ejemplo 11.5

(Examen Febrero 2001) Un equipo frigorífico de compresión de vapor trabaja con refrigerante 134a. Del evaporador sale vapor (1) a 1 bar y -20°C , que se comprime adiabáticamente hasta 8 bar y 60°C (2). La temperatura del fluido a la salida del condensador (3) es de 26°C . Desprecíense las fugas de calor y las pérdidas de presión en las tuberías de conexión. El caudal volumétrico a la entrada del compresor es $2 \text{ m}^3/\text{min}$. La temperatura de la cámara es de -12°C , y la temperatura ambiente de 22°C .



- (a) Representar el proceso en un diagrama T-s.
- (b) Calcular el caudal de calor extraído del espacio refrigerado.
- (c) Calcular el rendimiento isoentrópico del compresor y su potencia.
- (d) Calcular el COP del ciclo, y el COP que tendría un ciclo reversible que trabajara entre los mismos focos.
- (e) Calcular la entropía generada (en kJ/kg K) en el compresor y en el dispositivo de estrangulamiento.

Solución

Tabla de valores:

Estado	P (kPa)	T (°C)	v (m ³ /kg)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)
1	100	-20	0,19840	239,1	0,9706
2	800	60	0,03404	296,2	1,0132
3	=P₂	26	0,00083	87,4	0,3270
4	=P₁	-26,35		=h₃	0,3561
2s	=P₂			282,4	=s₁

(en rojo, los datos del enunciado; en **negrita**, la pareja de propiedades que definen cada estado).

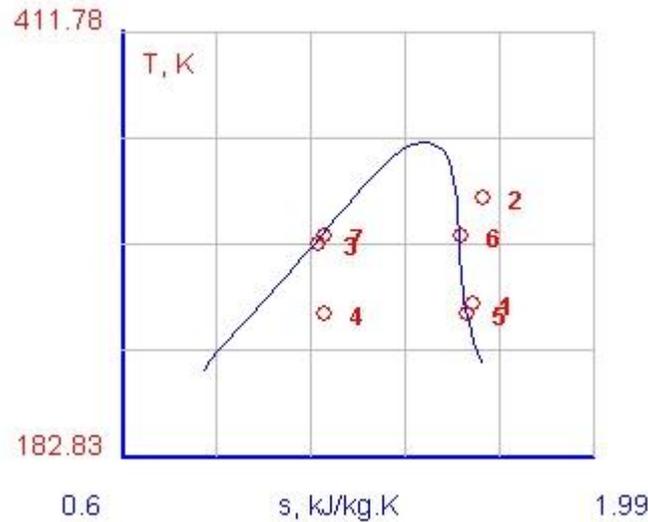
- 1: vapor sobrecalentado. Lectura directa, tabla de 100 kPa.
- 2: vapor sobrecalentado. Interpolar entre 500 y 1000 kPa.
- 3: líquido subenfriado. Aproximación de líquido subenfriado (líquido saturado a 26 °C).
- 4: vapor húmedo. $x_4=(h_4-h_f)/(h_g-h_f)=(87,4-17,1)/(234,1-17,1)=0,324$. De ahí, $s_4=x_4s_g+(1-x_4)s_f$.
- 2s: vapor sobrecalentado. Interpolar entre 500 y 1000 kPa para $s=0,9706$.

(a) Representar el proceso en un diagrama T-s.

El estado 5 es el vapor saturado a la presión del evaporador. La salida del evaporador (1) es vapor sobrecalentado.

El estado 6 es el vapor saturado a la presión del condensador.

El estado 7 es el líquido saturado a la presión del condensador. La salida del condensador (3) es líquido subenfriado.



(b) Calcular el caudal de calor extraído del espacio refrigerado.

$$Q_{41} = m (h_1 - h_4) = m (h_1 - h_3)$$

$$m = \dot{V}_1 / v_1 = 2 / 0,1984 = 10,08 \text{ kg/min} = 0,1680 \text{ kg/s}$$

$$4 \quad Q_{41} = 0,1680(239,1 - 87,4) = \underline{25,5 \text{ kW}}$$

(c) Calcular el rendimiento isoentrópico del compresor y su potencia.

$$\eta_s = (h_{2s} - h_1) / (h_2 - h_1) = (282,4 - 239,1) / (296,2 - 239,1) = 43,3 / 57,1 = 0,758 = \underline{75,8 \%}$$

$$W_{12} = m \cdot (h_2 - h_1) = 0,1680(57,1) = \underline{9,59 \text{ kW}}$$

(d) Calcular el COP del ciclo, y el COP que tendría un ciclo reversible que trabajara entre los mismos focos.

$$\text{COP} = Q_{41} / W_{12} = 25,5 / 9,59 = \underline{2,66}$$

$$\text{COP}_{\text{máx}} = (Q_f / W)_{\text{máx}} = (Q_f / (Q_c - Q_f))_{\text{máx}} = T_f / (T_c - T_f) = (-12 + 273) / (22 - (-12)) = 261 / 34 = \underline{7,68}$$

(e) Calcular la entropía generada (en kJ/kg K) en el compresor y en el dispositivo de estrangulamiento.

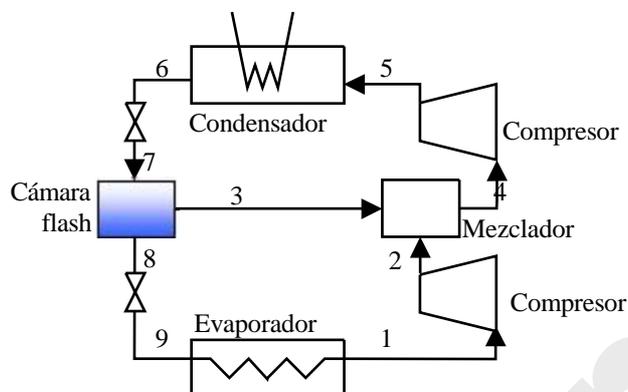
$$\dot{I}_{12} = s_2 - s_1 = 1,0132 - 0,9706 = \underline{0,0426 \text{ kJ/kgK}}$$

$$\dot{I}_{34} = s_4 - s_3 = 0,3561 - 0,3270 = \underline{0,0291 \text{ kJ/kgK}}$$

Ejemplo 11.6

(Examen Febrero 2002) Se presenta en la figura el diagrama de flujo de un ciclo frigorífico de vapor con compresión por etapas, que trabaja con R-12 entre 150 kPa y 1 MPa. El refrigerante sale del condensador (6) como líquido saturado y se estrangula (7) hasta una cámara flash que se encuentra a 400 kPa. La cámara flash sirve para separar dos corrientes, una de vapor satu-

rado (3) y la otra de líquido saturado (8). El vapor extraído de la cámara flash (3) se mezcla con el refrigerante que abandona el compresor de baja presión (2), y la mezcla (4) se comprime en el compresor de alta presión hasta la presión del condensador (5). El líquido extraído de la cámara flash (8) se estrangula hasta la presión del evaporador (9). El refrigerante abandona el evaporador (1) como vapor saturado. Los compresores tienen una eficiencia isoentrópica de 0,85.



La potencia frigorífica de la instalación (calor extraído en la cámara) es de 10 kW. La refrigeración del condensador se realiza con agua, que entra a 18 y sale a 35 °C.

- (a) Represente el proceso en un diagrama T-s.
- (b) Calcule el caudal volumétrico aspirado por los dos compresores.
- (c) Calcule el COP de la instalación.
- (d) Calcule el caudal másico de agua en el condensador.

Solución

Tabla de propiedades:

Est.	P (kPa)	T (°C)	v (m ³ /kg)	h (kJ/kg)	Observ.
1	<u>150</u>	-20,1	0,11008	179,07	<u>x=1</u>
2	<u>400</u>			199,06	$h_2 = h_1 + (h_{2s}-h_1)/0,85$
3	<u>400</u>	8,3		191,52	<u>x=1</u>
4	<u>400</u>		0,04535	197,39	
5	<u>1000</u>			217,49	$h_5 = h_4 + (h_{5s}-h_4)/0,85$
6	<u>1000</u>	41,7		76,21	<u>x=0</u>
7	<u>400</u>	8,3		76,21	
8	<u>400</u>	8,3		43,5	<u>x=0</u>
9	<u>150</u>	-20,1		43,5	
2s	<u>400</u>			196,06	<u>s = s₁</u>
5s	<u>1000</u>			214,47	<u>s = s₄</u>

Cálculo de caudales másicos:

Balance energético en evaporador:

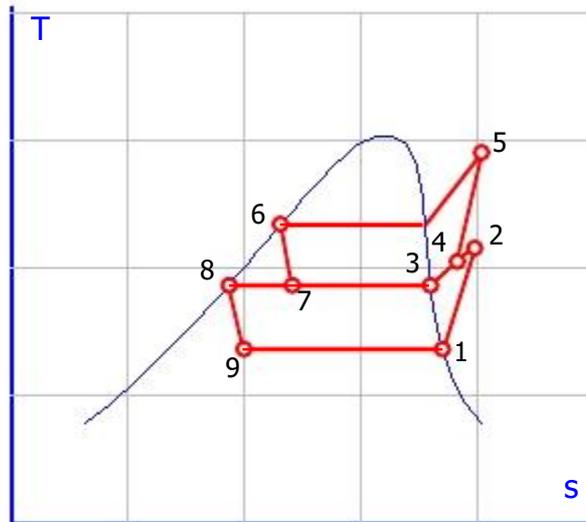
$$Q_{\text{evap}} = m_{c1}(h_1 - h_9) = 10 \text{ kW} \quad \textcircled{R} \quad m_{c1} = 10 / (179,07 - 43,5) = 0,0737 \text{ kg/s}$$

Balance energético en cámara flash:

$$m_{c2}h_7 = m_{c1}h_8 + (m_{c2} - m_{c1})h_3 \quad \textcircled{R} \quad m_{c2} = m_{c1}(h_3 - h_8) / (h_3 - h_7) = 0,0946 \text{ kg/s}$$

Cálculo del estado 4: balance en mezclador

$$m_{c1}h_2 + (m_{c2} - m_{c1})h_3 = m_{c2}h_4 \quad \textcircled{R} \quad h_4 = 197,39 \text{ kJ/kg}$$

(a) Diagrama T-s:(b) Caudal volumétrico en compresores:

$$V_{c1} = m_{c1}v_1 = 0,00811 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$V_{c2} = m_{c2}v_4 = 0,00429 \text{ m}^3/\text{s}$$

(c) COP

$$\text{COP} = Q_{\text{cámara}} / W_{\text{compresores}} = Q_{91} / (W_{c1} + W_{c2}) = 10 / (1,47 + 1,90) = 2,96$$

$$W_{c1} = m_{c1}(h_2 - h_1); \quad W_{c2} = m_{c2}(h_5 - h_4)$$

(d) Caudal de agua

Balance de energía en el condensador:

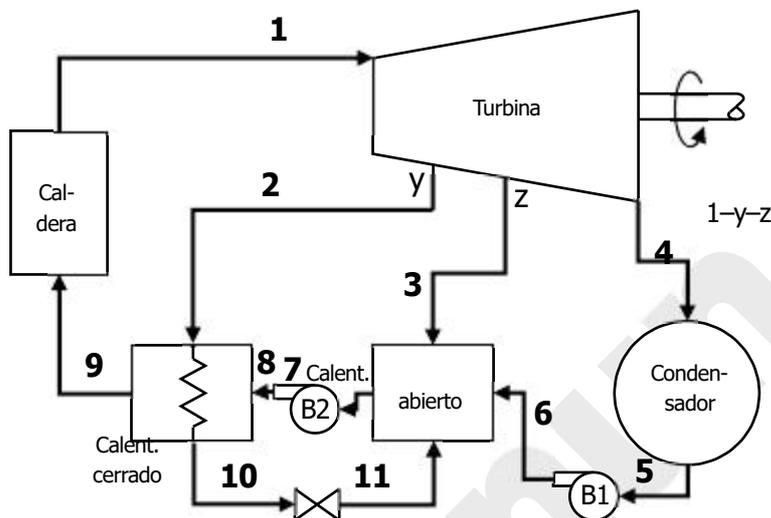
$$m_{c2}(h_5 - h_6) = m_a c_p \otimes T \quad \textcircled{R} \quad m_a = m_{c2}(h_5 - h_6) / (c_p \otimes T) = 0,0946(217,49 - 76,21) / (4,18(35 - 18)) = \mathbf{0,188 \text{ kg/s}}$$

Ejemplo 11.7

(Examen Febrero 2003) Se considera un ciclo de Rankine regenerativo con dos calentadores de agua de alimentación, uno abierto y el otro cerrado. El vapor entra en la turbina a 12,5 MPa y

550 °C, y sale hacia el condensador a 10 kPa. Se extrae vapor de la turbina a 0,8 MPa para el calentador cerrado, y a 0,3 MPa para el abierto. El agua de alimentación a caldera (9) se calienta en el calentador cerrado hasta la temperatura de condensación del vapor extraído (2). El vapor extraído abandona el calentador cerrado como líquido saturado, y a continuación se estrangula hacia el calentador abierto. La salida del condensador (5) y del calentador abierto (7) y cerrado (10) son líquidos saturados.

La eficiencia isoentrópica de turbina y bombas es del 85 %. La potencia neta del ciclo es de 250 MW.



- (a) Representar el diagrama T-s del ciclo.
- (b) Calcular las fracciones de vapor extraído de la turbina, y y z.
- (c) Calcular el caudal de vapor que debe circular por la caldera [kg/s].
- (d) Calcular el rendimiento del ciclo [%].

Datos: propiedades de algunos estados:

Estado	P [kPa]	T [°C]	h [kJ/kg]	s [kJ/kgK]	x [%]
1	12500	550	3474,3	6,6300	-
2	800		2862,3		-
3	300		2712,4		99,43
4	10		2305,8		88,34

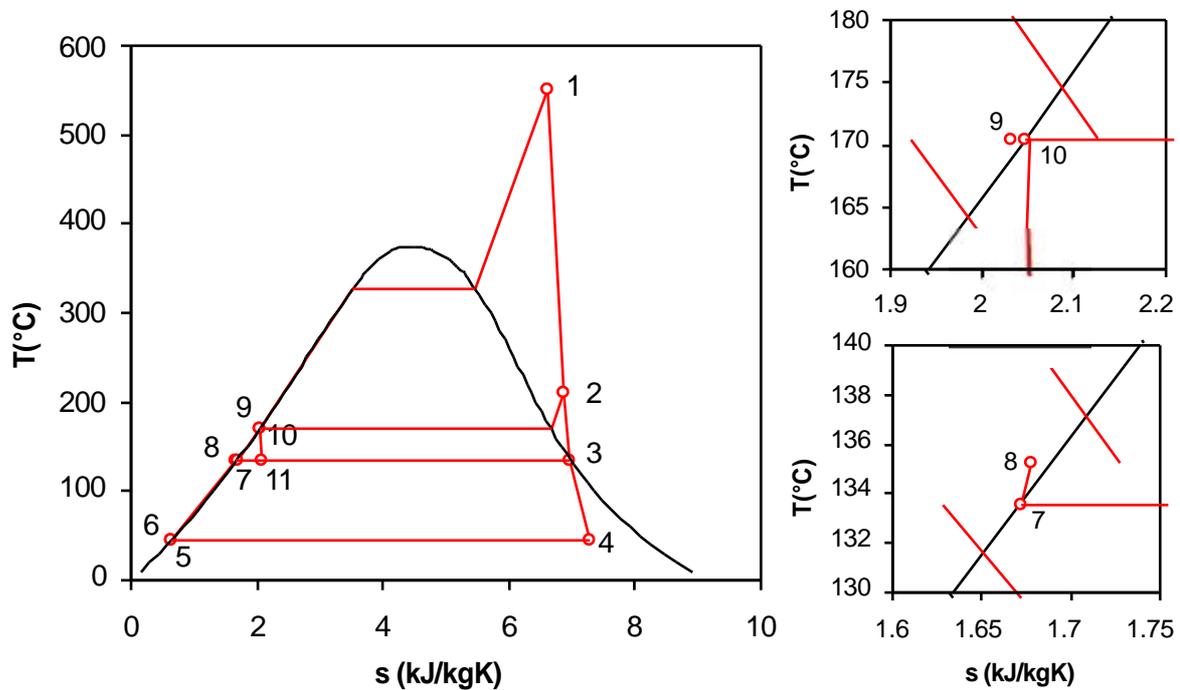
Solución

Cálculo de la entalpía de los estados:

- 5: l.s. a 10 kPa ⊗ $h_5 = 191,83 \text{ kJ/kg}$
 - 6: $w_{B1} = h_6 - h_5 = v_5(P_6 - P_5) / \eta_s = 0,00101(300 - 10) / 0,85 = 0,345$
 - ⊗ $h_6 = h_5 + w_{B1} = 192,17 \text{ kJ/kg}$
 - 7: l.s. a 300 kPa ⊗ $h_7 = 561,48 \text{ kJ/kg}$
 - 8: $w_{B2} = h_8 - h_7 = v_7(P_8 - P_7) / \eta_s = 0,00107(12500 - 300) / 0,85 = 15,36$
 - ⊗ $h_8 = h_7 + w_{B2} = 576,84 \text{ kJ/kg}$
 - 9: $T_9 = T_{10} = T_s(800 \text{ kPa}) = 170,4 \text{ °C}$; $P_9 = P_1 = 12500 \text{ kPa}$
- Interpolamos para 12500 kPa: $h(150 \text{ °C}) = 639,70$; $h(175 \text{ °C}) = 747,37$
- ⊗ $h_9 = (170,4 - 150) / (175 - 150) (747,37 - 639,70) + 639,70 = 727,56 \text{ kJ/kg}$

- 10: l.s. a 800 kPa \textcircled{R} $h_{10} = 720,87 \text{ kJ/kg}$
- 11: $h_{11} = h_{10}$

a) Diagrama T-s (con ampliación de la zona de líquidos):



b) Cálculo de y, z:

Balace de energía en calentador cerrado:

$$y(h_2 - h_{10}) = h_9 - h_8 \quad \textcircled{R} \quad y = (h_9 - h_8) / (h_2 - h_{10}) = (727,56 - 576,84) / (2863,3 - 720,87) =$$

$$= \mathbf{0,07038}$$

Balace de energía en calentador abierto:

$$zh_3 + (1 - y)h_6 + yh_{11} = h_7 \quad \textcircled{R} \quad z = [h_7 - (1 - y)h_6 - yh_{11}] / (h_3 - h_6) = 332,10 / 2520,2 =$$

$$= \mathbf{0,13177}$$

c) Caudal de vapor:

$$W_n = mw_n = 250 \text{ MW}$$

$$w_n = [h_1 - yh_2 - zh_3 - (1 - y)h_4] w_{B1} - (1 - y)w_{B2} = 1075,76 - 0,28 - 15,36 =$$

$$= 1060,12 \text{ kJ/kg}$$

$$\textcircled{R} \quad m = 250000 / 1060,12 = \mathbf{235,8 \text{ kg/s}}$$

d) Rendimiento:

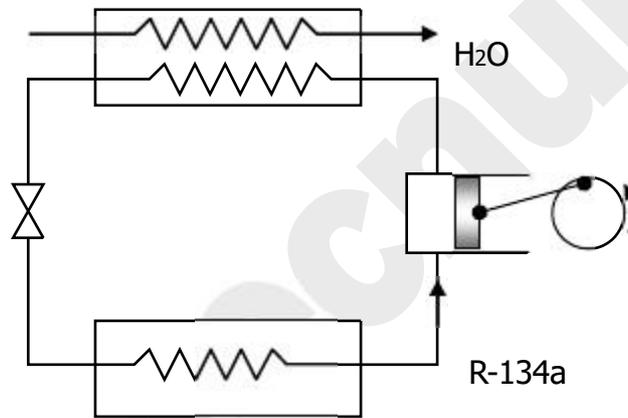
$$\eta = \frac{w_n}{q_c} = \frac{w_n}{h_1 - h_9} = \frac{1060,12}{3474,3 - 727,56} = \frac{1060,12}{2746,74} = 0,3860 = \mathbf{38,60 \%}$$

Ejemplo 11.8

(Examen Septiembre 2003) Un ciclo de refrigeración por compresión de vapor emplea R-134a como fluido de trabajo. Las presiones en el evaporador y condensador son constantes e iguales a 150 y 1000 kPa respectivamente. El fluido que sale del evaporador es vapor saturado, y el que sale del condensador es líquido saturado. El compresor tiene una eficiencia isoentrópica del 70 %. El condensador se refrigera con un caudal de agua, que entra a 20 °C y sale a 30 °C.

Se pretende extraer en la cámara frigorífica un caudal de 4,7 kW. Se pide:

- (a) Representar el proceso termodinámico del R-134a en un diagrama T-s.
- (b) Temperatura de salida del compresor.
- (c) COP del ciclo.
- (d) COP máximo que tendría un ciclo reversible que operara entre focos isotermos a las temperaturas de saturación del evaporador y condensador.
- (e) Caudal másico de agua en el condensador.
- (f) (Opcional) Eficiencia del condensador.



Solución

Tabla de propiedades (se recuadran las dos propiedades que determinan cada estado termodinámico):

Estado	P (kPa)	T (°C)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)	x	Obs.
1	150	-17,1	239,9	0,942	1,0	
2s	1000	47,4	279,5	0,942		
2	1000	63,3	296,4			$\eta_s = 0,7$
3	1000	39,4	106,9		0,0	
4	150	-17,1	106,9			

(a) Diagramas T-s y P-h:

2. Temperatura de salida del compresor:

$$\eta_s = \frac{w_s}{w} = \frac{h_{2s} - h_1}{h_2 - h_1}$$

$$\Rightarrow h_2 = h_1 + (h_{2s} - h_1)/\eta_s = 296,4 \text{ kJ/kg}$$

$$\Rightarrow T_2 = 63,3 \text{ }^\circ\text{C.}$$

3. COP del ciclo:

$$\text{COP} = \frac{\dot{Q}_{41}}{\dot{W}_{12}} = \frac{h_1 - h_4}{h_2 - h_1} = 2,35$$

4. COP máximo:

$$\text{COP}_{\text{máx}} = \left(\frac{Q_{\text{evap}}}{W_{\text{comp}}} \right)_{\text{máx}} = \left(\frac{Q_{\text{evap}}}{Q_{\text{cond}} - Q_{\text{evap}}} \right)_{\text{máx}} = \frac{T_{\text{evap}}}{T_{\text{cond}} - T_{\text{evap}}} = \frac{-17,1 + 273,15}{39,4 - (-17,1)} = 4,53$$

5. Caudal másico de agua en el condensador:

- Balance de energía en el condensador:

$$\dot{Q}_{23} = \dot{m}(h_2 - h_3) = \dot{m}_a c_P \Delta T_a$$

- Balance de energía en el evaporador:

$$\dot{Q}_{41} = \dot{m}(h_1 - h_4) \Rightarrow \dot{m} = \frac{4,7 \text{ [kW]}}{239,9 - 106,9 \text{ [kJ/kg]}} = 0,03534 \text{ kg/s}$$

$$\Rightarrow \dot{m}_a = \dot{m} \frac{h_2 - h_3}{c_P \Delta T_a} = 0,03534 \frac{296,4 - 106,9}{4,18 \cdot (30 - 20)} = 0,1602 \text{ kg/s}$$

6. Eficiencia del condensador:

$$\varepsilon = \frac{\dot{Q}_{\text{cond}}}{\dot{Q}_{\text{máx}}} = \frac{\Delta T}{\Delta T_{\text{máx}}} = \frac{T_s - T_e}{T_3 - T_c} = \frac{30 - 20}{39,4 - 20} = 51,6 \%$$

Ejemplo 11.9

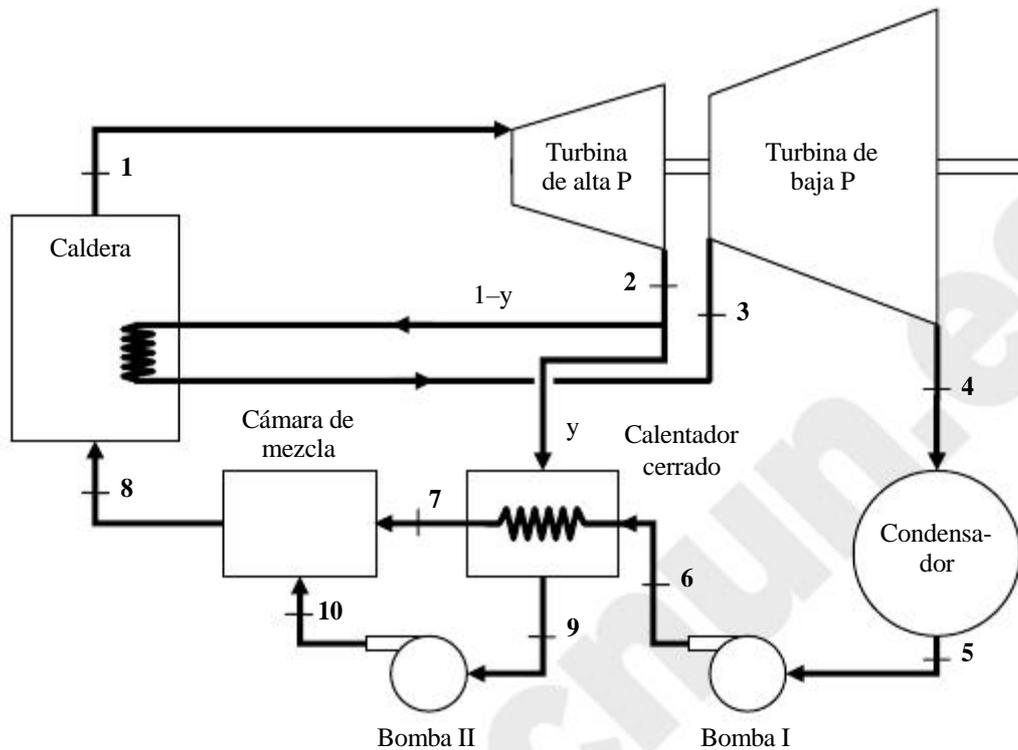
(Examen Febrero 2004) En la figura se representa un ciclo Rankine regenerativo con recalentamiento, con un calentador de agua de alimentación cerrado. La potencia neta del ciclo es de 80 MW. El vapor entra en la turbina de alta presión a 10 MPa y 550 °C, y sale a 0,8 MPa. Algo de vapor se extrae a esta presión para calentar el agua de alimentación en un calentador cerrado. El resto del vapor se recalienta isobáricamente hasta 500 °C y se expande en la turbina de baja presión hasta la presión del condensador de 10 kPa. El agua de alimentación sale del calentador (7) a una temperatura 10 °C menor que la temperatura de saturación del vapor extraído; éste sale del calentador como líquido saturado (9) y se bombea a la línea que transporta el agua de alimentación.

La eficiencia isoentrópica η_s de las turbinas es del 90 %, y de las bombas del 85 %. El condensador produce líquido saturado (5).

Se pide:

- Represente el proceso termodinámico en un diagrama T-s.
- Rendimiento máximo que tendría una máquina térmica cuyos focos fueran las temperaturas extremas del vapor en este ciclo.
- Fracción de vapor extraído (y).

- d. Rendimiento térmico del ciclo.
- e. Caudal de vapor que circula por la caldera.
- f. (Opcional, 5 puntos) Eficiencia del calentador cerrado.



Solución

Tabla de valores:

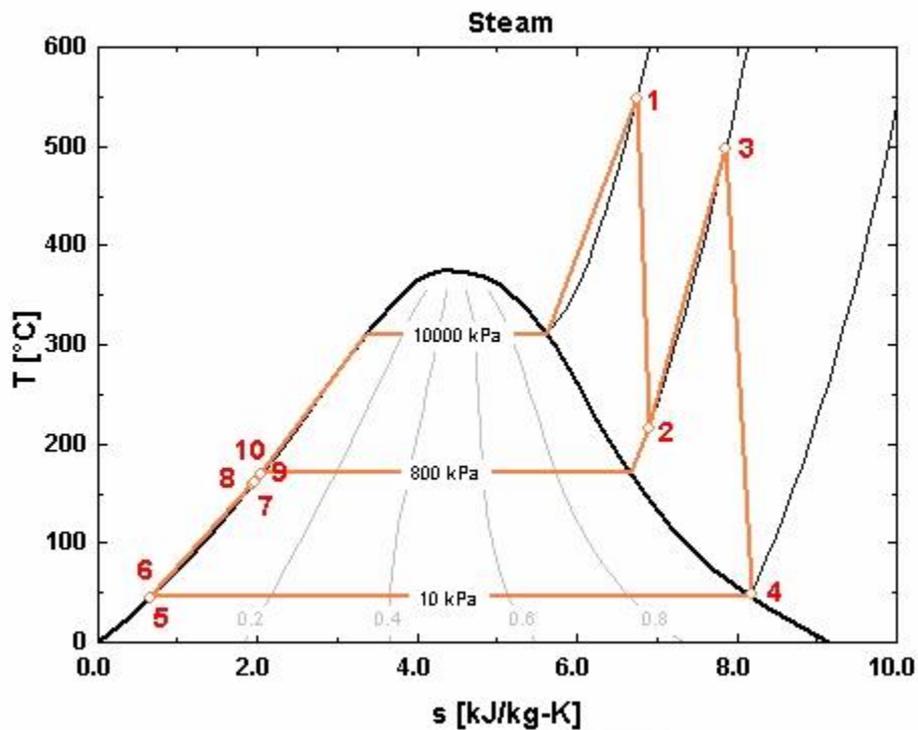
Estado	P (kPa)	T (°C)	h (kJ/kg)	s (kJ/kgK)	Observaciones
1	10000	550,0	3499,8	6,7562	
2s	800	188,7	2811,6	6,7562	
2	800		2880,4		$ _s=0,9$
3	800	500,0	3480,5	7,8678	
4s	10		2494,4	7,8678	$x=0,9622$
4	10		2593,0		$ _s=0,9$
5	10	45,8	191,8		$x=0$
6	10000		203,7		
7	10000	160,4	683,0		$T_7=T_9-10$
8	10000		692,1		
9	800	170,4	720,9		$x=0$
10	10000		733,0		

$$h_1 - h_{2s} = |_s (h_1 - h_{2s}) \Rightarrow h_2 = h_1 - |_s (h_1 - h_{2s}) \quad (h_1 -$$

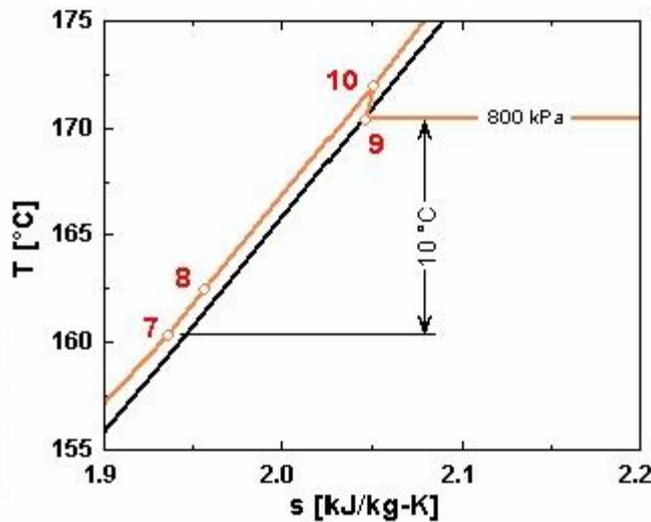
$$h_{2s} = v_5 \otimes P / |_s = 0,00101(10000 - 10) / 0,85 = 11,87 = h_6 - h_5.$$

$$w_{9-10} = v_9 \otimes P / |_s = 0,00112(10000 - 800) / 0,85 = 12,12 = h_{10} - h_9.$$

(a) Diagrama T-s



Ampliación de la zona de líquidos:



(b) Rendimiento máximo que tendría una máquina térmica cuyos focos fueran las temperaturas extremas del vapor en este ciclo

$$\eta_{\max} = \frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = \frac{T_c - T_f}{T_c} = \frac{T_1 - T_5}{T_1} = \frac{550 - 45,8}{550 + 273,15} = \frac{504,2}{823,15} = \underline{\underline{61,25\%}}$$

(c) Fracción de vapor extraído (y)

Balance de energía en el calentador cerrado:

$$q_{w_a} = 0 = (1 - y)(h_7 - h_6) + y(h_9 - h_2) \quad \textcircled{R} \quad y = \frac{h_7 - h_6}{(h_7 - h_6) + (h_2 - h_9)} = \underline{\underline{0,1816}}$$

(d) Rendimiento térmico del ciclo

$$\eta = \frac{w_n}{q_c} = \frac{(h_1 - h_2) + (1 - y)(h_3 - h_4) - (1 - y)w_{56} - yw_{9-10}}{(h_1 - h_8) + (1 - y)(h_3 - h_2)}$$

El valor de h_8 se puede determinar por balance energético en la mezcla:

$$q - w_a = 0 = h_8 [(1 - y)h_7 + yh_{10}] \quad \textcircled{R} \quad h_8 = 692,1 \text{ kJ/kg}$$

Por tanto, el rendimiento vale $\eta = 40,43 \%$

(e) Caudal de vapor que circula por la caldera

$$w_n = (h_1 - h_2) + (1 - y)(h_3 - h_4) - (1 - y)w_{56} - yw_{9-10} = 619,4 + 726,3 - 9,71 - 2,20 = 1333,8 \text{ kJ/kg}$$

$$\dot{W}_n = 80000 \text{ kW} = w_n m_1 \quad \textcircled{R} \quad \underline{\underline{m_1 = 59,98 \text{ kg/s}}}$$

Los caudales de calor son:

$$\dot{Q}_c = \dot{m}_1 [(h_1 - h_8) + (1 - y)(h_3 - h_2)] = 197862 \text{ kW}$$

$$\dot{Q}_f = \dot{m}_1 (1 - y)(h_4 - h_5) = 117862 \text{ kW}$$

También se podría calcular el rendimiento como: $\eta = \frac{W_n}{Q_c} = \frac{80000}{197862} = 40,43 \%$

O bien: $\eta = 1 - \frac{q_f}{q_c} = 1 - \frac{(1 - y)(h_4 - h_5)}{(h_1 - h_8) + (1 - y)(h_3 - h_2)}$

(f) Eficiencia del calentador cerrado

Calculamos la eficiencia en función del cambio de temperatura del fluido frío (el agua de alimentación a la caldera): supondremos que el fluido caliente no cambia su presión, y sale en cualquier caso (estado 9) como líquido saturado.

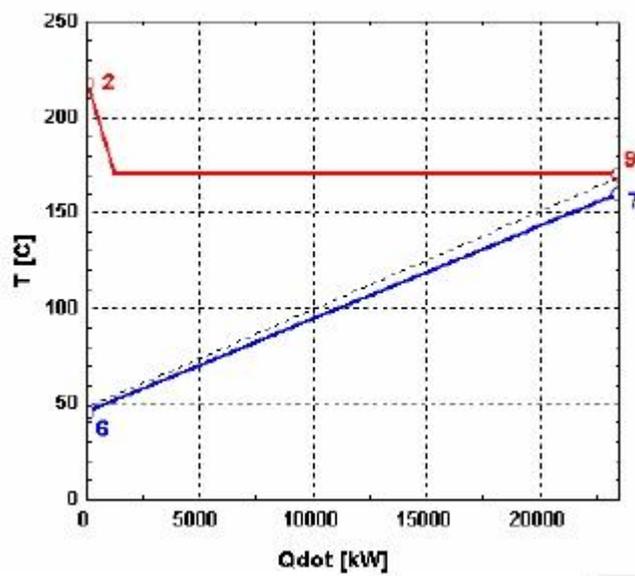
$$\sum = \frac{Q_i}{Q_{i,\max}} = \frac{\otimes h_{67}}{\otimes h_{\max}} = \frac{T_7 - T_6}{T_9 - T_6} = \frac{160,4 - 48,6}{170,4 - 48,6} = \frac{111,8}{121,8} = \underline{\underline{91,8 \%}}$$

La temperatura T_6 se puede estimar como

$$w_{56} = h_6 - h_5 = c_p (T_6 - T_5) \quad \textcircled{R}$$

$$T_6 = T_5 + \frac{h_6 - h_5}{c_p} = 45,8 + \frac{11,87}{4,18} = 48,6 \text{ }^\circ\text{C}$$

En el diagrama se representa el perfil de temperaturas frente al calor intercambiado en el calentador.



www.technum.es

Tema 12 - CICLOS CON GAS. OTROS CICLOS

1. CICLO BRAYTON

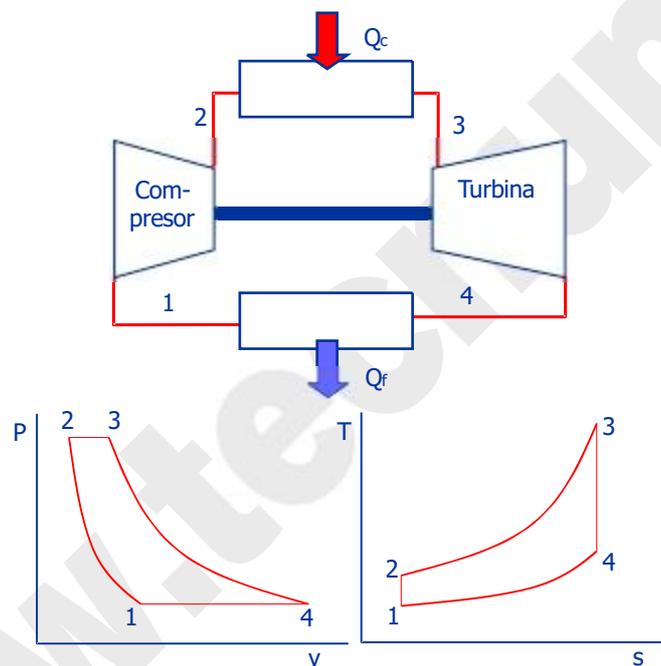


Figura 12.1 – Diagrama de flujo de una turbina de gas con ciclo Brayton. Representación del ciclo ideal en diagramas termodinámicos P-v y T-s.

Ciclo Brayton ideal con gas ideal:

$$\eta = \frac{w_n}{q_c} = \frac{(h_3 - h_4) - (h_2 - h_1)}{h_3 - h_2} = 1 - \frac{h_4 - h_1}{h_3 - h_2} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad [12.1]$$

En los procesos isoentrópicos:

$$\Delta s_{12} = c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} = \left(\frac{P_3}{P_4} \right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{T_3}{T_4}$$

[12.2]

Por tanto:

CAMPUS TECNOLÓGICO DE LA UNIVERSIDAD DE NAVARRA. NAFARROAKO UNIBERTSITATEKO CAMPUS TEKNOLOGIKOA
Paseo de Manuel Lardizábal 13. 20018 Donostia-San Sebastián. Tel.: 943 219 877 Fax: 943 311 442 www.tecnun.es
© Tomás Gómez-Acebo, tgacebo@tecnun.es, octubre 2006

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_3}{T_4} = 1 - \frac{1}{r^{(k-1)/k}} \quad [12.3]$$

$r = P_2/P_1 = P_3/P_4$: relación de compresión.

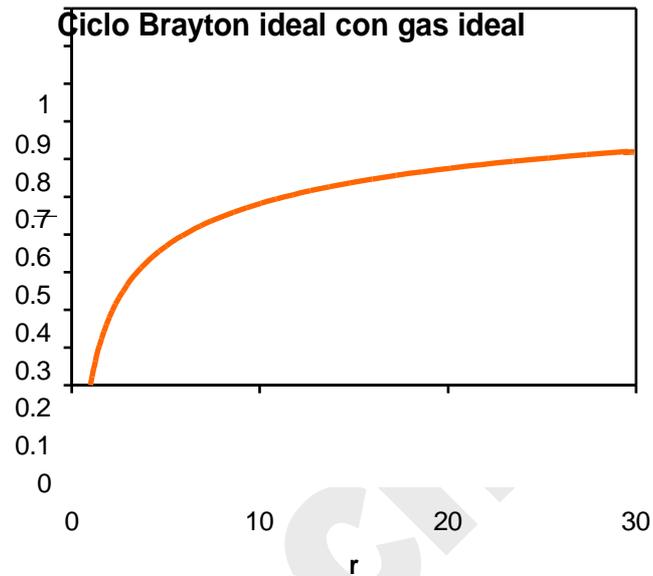


Figura 12.2 – Rendimiento de un ciclo Brayton ideal con gas ideal, en función de la relación de compresión.

2. CICLOS PARA MÁQUINAS DE COMBUSTIÓN INTERNA

2.1 CICLO OTTO

2.2 CICLO DIESEL

2.3 CICLO DUAL

3. TENDENCIAS ACTUALES EN LA PRODUCCIÓN DE POTENCIA

3.1 COGENERACIÓN POR TURBINA DE VAPOR

3.2 PLANTAS COMBINADAS DE GENERACIÓN DE POTENCIA

3.3 PILA DE COMBUSTIBLE

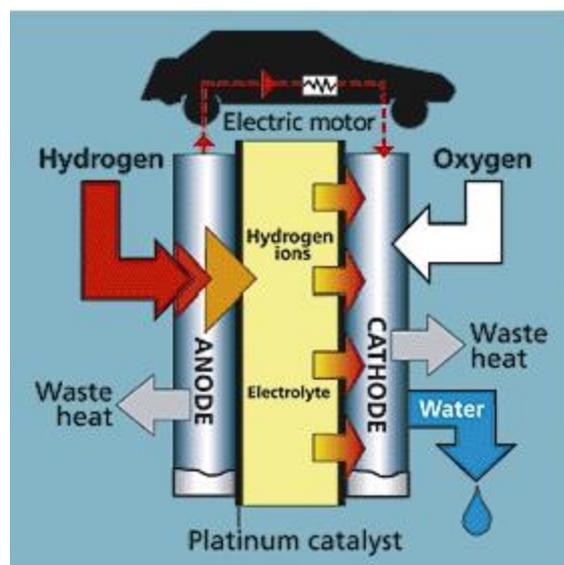


Figura 12.3 – Esquema de una pila de combustible para vehículos automotrices.

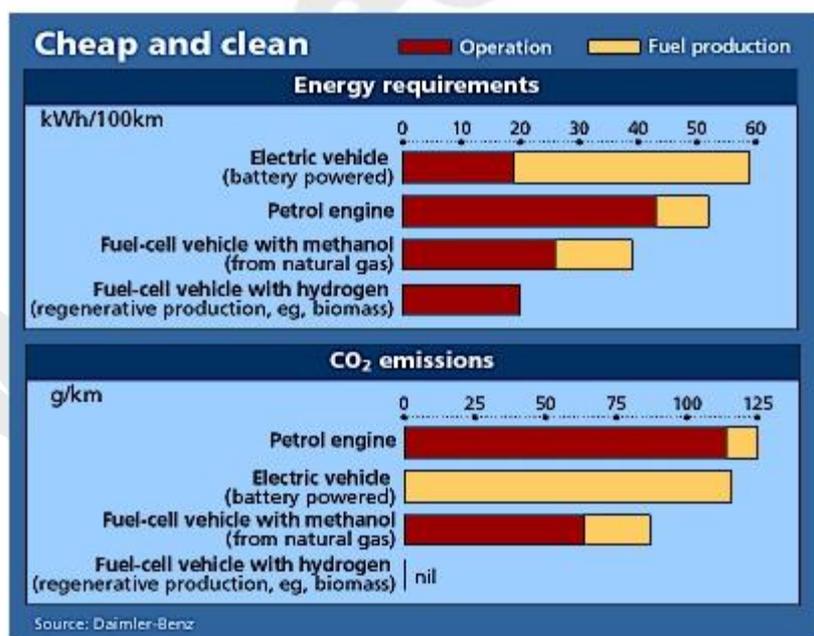


Figura 12.4 – Comparativa de consumo de energía y emisiones de CO₂ (en la operación y la producción del combustible) para varios motores en vehículos automotrices.

3.4 OTROS SISTEMAS DE CONVERSIÓN DE ENERGÍA

BIBLIOGRAFÍA

- M.J. MORAN y H.N. SHAPIRO, *Fundamentos de Termodinámica Técnica*, Barcelona, Reverté, 1993, pp. 577–606.
- A. SHAVIT & C. GUTFINGER, *Thermodynamics. From concepts to applications*, London, Prentice Hall, 1995, pp. 223–236.
- J. M. SEGURA, *Termodinámica Técnica*, Madrid, AC, 1980, pp. 536–569.
- K. WARK, *Termodinámica* (5ª ed.), Mexico, McGraw-Hill, 1991, pp. 733–758.

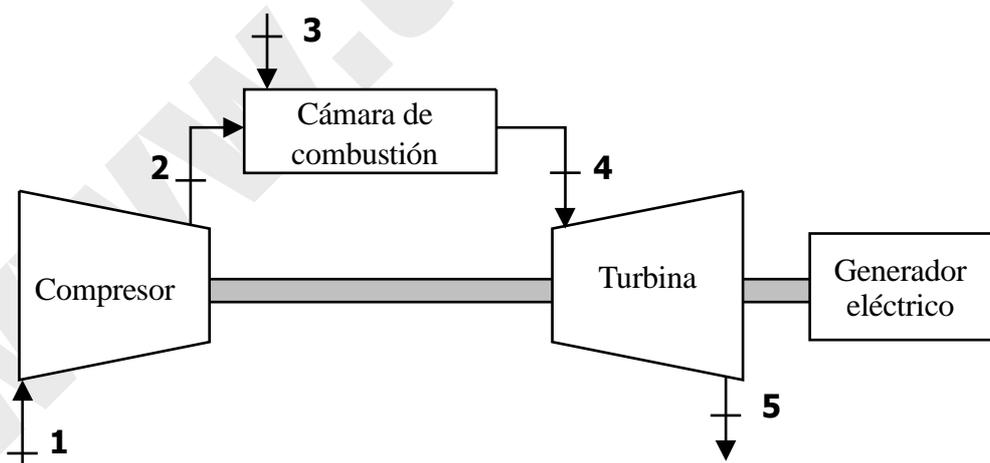
PROBLEMAS RESUELTOS

Ejemplo 12.1

(Examen Febrero 2001) Una turbina de gas de ciclo Brayton consta de un compresor adiabático, una cámara de combustión isobara y una turbina adiabática que produce el trabajo requerido en el compresor más una cantidad neta de trabajo.

Aire del ambiente (1) a 1 bar, 20°C, entra en el compresor y se comprime hasta 6 bar (2). El rendimiento isoentrópico del compresor es de 0,82. El aire comprimido entra en la cámara de combustión, donde se mezcla con gas natural (80 % CH₄, 20 % C₂H₆) que entra a 25 °C (3). Para no dañar el material de los álabes de la turbina, se regula la relación aire/combustible de modo que los gases de salida de la cámara de combustión (4) no superen los 1050 °C. Los gases se expanden en la turbina hasta la presión de 1 bar (5).

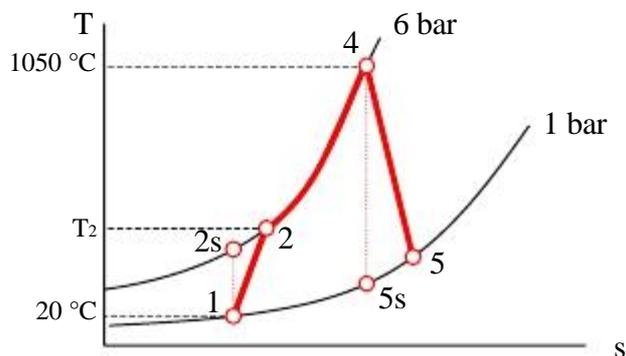
El aire puede suponerse gas perfecto biatómico. La combustión es completa, por el exceso de aire empleado, y adiabática. El calor específico de los gases de combustión, en función de la temperatura, vale c_p [kJ/kmol K] = $27,33 + 9,518 \cdot 10^{-3} T - 2,649 \cdot 10^{-6} T^2$, con T en K.



- (a) Representar el proceso experimentado por el aire en un diagrama T-s.
- (b) Calcular la temperatura de entrada del aire a la cámara de combustión [°C].
- (c) Calcular el trabajo consumido en el compresor [kJ/kg].
- (d) Calcular la relación aire/combustible en base molar [kmol aire/kmol gas natural].
- (e) Calcular la temperatura de rocío de los gases de combustión en las condiciones de salida de la cámara de combustión (4).

Solución

(a) Representar el proceso experimentado por el aire en un diagrama T-s.



(b) Calcular la temperatura de entrada del aire a la cámara de combustión [°C].

El proceso 1-2s es isentrópico, gas ideal:

$$dh = Tds + vdP \quad \textcircled{R} \quad ds = dh/T - vdP/T = c_p dT/T - R dP/P$$

Integrando entre 1 y 2s,

$$s_{2s} - s_1 = 0 = c_p \ln(T_{2s}/T_1) - R \ln(P_2/P_1) \quad \textcircled{R} \quad T_{2s} = T_1(P_2/P_1)^{R/c_p} = 293(6/1)^{2/7} = 488,9 \text{ K}$$

La temperatura final real se deduce del rendimiento isentrópico:

$$\eta_s = (h_{2s} - h_1)/(h_2 - h_1) = (T_{2s} - T_1)/(T_2 - T_1)$$

$$\textcircled{R} \quad T_2 = T_1 + (T_{2s} - T_1)/\eta_s = 293 + (488,9 - 293)/0,82 = 532 \text{ K} = \underline{\underline{259 \text{ °C}}}$$

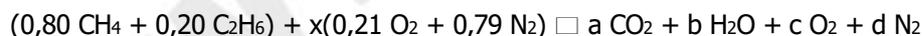
(c) Calcular el trabajo consumido en el compresor [kJ/kg].

$$(P1): q_{12} - w_{a12} = h_2 - h_1 \quad \textcircled{R} \quad (-w_a)_{12} = c_p(T_2 - T_1) = (7/2)(8,314/29)(259 - 20) = \underline{\underline{239,8 \text{ kJ/kg}}}$$

(d) Calcular la relación aire/combustible en base molar [kmol aire/kmol gas natural].

Tomamos como base de cálculo 1 kmol de gas natural (GN).

Reacción real:



x es precisamente la relación aire/combustible pedida.

Haciendo balance de cada especie atómica, se deducen los coeficientes estequiométricos:



Balance de energía en la cámara de combustión:

$$Q - W_a = \textcircled{R} H; \quad Q = 0 \quad \text{y} \quad W_a = 0, \text{ luego}$$

$$0 = \textcircled{R} H = \textcircled{R} H_{ro} + \textcircled{C} \textcircled{R} H_s - \textcircled{C} \textcircled{R} H_E$$

$$\textcircled{R} H_{ro} = 1,2 \textcircled{R} H_{ro}(\text{CO}_2) + 2,2 \textcircled{R} H_{ro}(\text{H}_2\text{O}, v) - 0,80 \textcircled{R} H_{ro}(\text{CH}_4) - 0,20 \textcircled{R} H_{ro}(\text{C}_2\text{H}_6) = -927412 \text{ kJ/kmol GN}$$

$$\textcircled{C} \textcircled{R} H_E = N_{\text{aire}} c_p \textcircled{R} T = x(7/2)8,314(259 - 25) = x \cdot 6809,2 \text{ kJ/kmol GN}$$

(sólo se tiene en cuenta el aire; el gas natural entra a 25 °C).

$$\textcircled{\otimes} H_s = \int_{298}^{T_s} N_{\text{sal}} C_p dT$$

$$N_{\text{sal}} = 1,2 + 2,2 + (0,21x - 2,3) + 0,79x = 1,1 + x \text{ [kmol/kmol GN]}$$

$$C_p = 27,33 + 9,518 \cdot 10^{-3} T - 2,649 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ [kJ/kmol K]}$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} \textcircled{\otimes} H_s &= (1,1+x)[27,33(1323-298) + 9,518 \cdot 10^{-3}/2 (1323^2-298^2) - 2,649 \cdot 10^{-6}/3 (1323^3-298^3)] = \\ &= (1,1+x)33899 \text{ [kJ/kmol]} \end{aligned}$$

Sustituyendo en el balance de energía:

$$0 = (-927412) + (1,1+x)33899 - x \cdot 6809,2 \quad \textcircled{\otimes} \quad x = AF = 32,86 \text{ [kmol aire/kmol GN]}$$

(e) Calcular la temperatura de rocío de los gases de combustión en las condiciones de salida de la cámara de combustión (4).

Presión de vapor de agua:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{H}_2\text{O}} P_T ; P_T = 6 \text{ bar} = 600 \text{ kPa}$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 2,2/(1,1+AF) = 2,2/33,96 = 6,48 \cdot 10^{-2}$$

$$\textcircled{\otimes} P_{\text{H}_2\text{O}} = (6,48 \cdot 10^{-2})(600) = 38,87 \text{ kPa}$$

De las tablas del vapor, $t_r = \mathbf{75 \text{ }^\circ\text{C}}$