

# Motores de Combustión Interna

Universidad Carlos III de Madrid

## Capítulo 2: Termoquímica

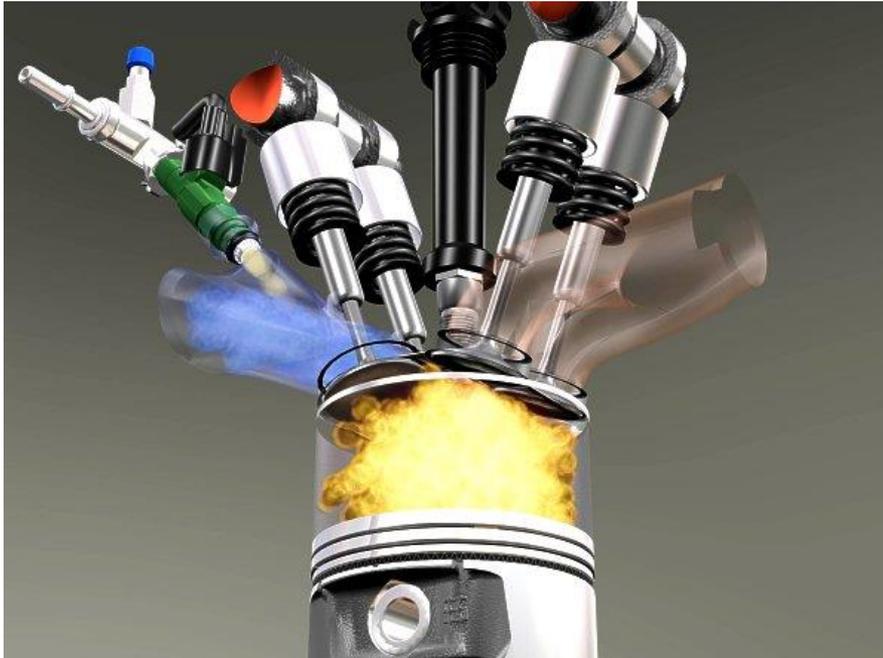


Fig. 2.1.- MEP con inyección en colector. Gentileza de General Motors-Opel. El color de la llama no es real.

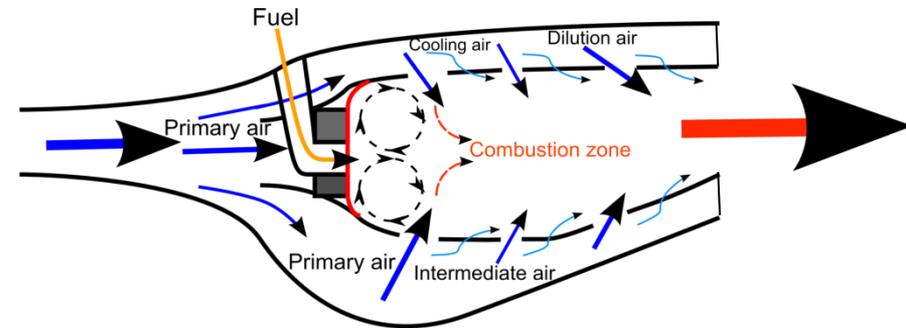


Fig. 2.2.- Cámara de combustión continua de una turbina de gas. La combustión es próxima a la estequiométrica en las proximidades del inyector, diluyéndose progresivamente corriente abajo con el aire secundario y de dilución para limitar la temperatura y lograr completar la combustión, resultando globalmente pobre a la salida. Este aire periférico refrigera las paredes. La pared exterior soporta la presión y la interior soporta la temperatura. [Fuente:](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Combustor_diagram_airflow.png) "Combustor diagram airflow" by SidewinderX - Own work. Licensed under CC BY-SA 3.0 via Wikimedia Commons  
[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Combustor\\_diagram\\_airflow.png#mediaviewer/File:Combustor\\_diagram\\_airflow.png](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Combustor_diagram_airflow.png#mediaviewer/File:Combustor_diagram_airflow.png)

La información contenida en este trabajo sirve de propósito exclusivo para la enseñanza y la de procedencia externa ha sido obtenida de las mejores fuentes que se han podido encontrar, generalmente de reconocido prestigio. No obstante los autores no garantizan la exactitud, actualización, disponibilidad o perfección de su contenido ni se responsabilizan del mismo. Por ello, no será/n responsable/s de cualquier error, omisión o daño causado por el uso de la información contenida, no tratando con este documento prestar ninguna clase de servicio profesional o técnico; antes bien, se ofrece como simple guía general de apoyo a la docencia. Cualquier indicación de error u omisión será bienvenida. El contenido del documento pudiera estar sujeto a derechos de autor o de propiedad industrial o intelectual, por lo que su reproducción total o parcial queda prohibida.

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## Índice:

### [Nomenclatura](#)

1. [Introducción y objetivos](#)
2. [Cálculo del estado de equilibrio químico](#)
3. [Resultados](#)
4. [Simplificaciones](#)
5. [Poder calorífico de la cilindrada](#)
6. [Rendimiento de combustión](#)
7. [Lecciones aprendidas](#)
8. [Actividades propuestas](#)
9. [Cuestionario de autoevaluación](#)
10. [Anexos](#)
  - I. Energía de formación
  - II. Poder calorífico y calorímetros
  - III. Datos de combustibles típicos
  - IV. Propiedades de las sustancias



# Nomenclatura ([Volver](#))

- Trabajo  $> 0$  hacia fuera del volumen de control VoC o de la masa de control MaC.
- Las variables se indican con latina cursiva y con minúsculas las intensivas, excepto la masa.
- Las unidades representativas se indican entre corchetes y sin cursiva [ ].
- $\langle \ \rangle$  significa dependencia funcional.
- $\hat{=}$  significa definición.
- $\bar{\quad}$  valor medio entre reactantes y productos
- $\hat{\quad}$  por mol

$a$  moles de oxígeno estequiométricos por mol de combustible, moles de argón en los productos

$b_{fl}$  exergía de flujo específica

$c_p$  calor específico a presión constante

$c_v$  calor específico a volumen constante

$E$  energía

$E$  energía específica

$F$  relación másica combustible-aire, fuerza

$F_e$  relación másica combustible-aire estequiométrica

$F_R$  relación relativa combustible-aire

$f_c$  función cinemática

GI gas ideal

GICP gas ideal caloríficamente perfecto

$g$  función de Gibbs específica

$H$  entalpía

$h$  entalpía específica

$I$  número de especies producto

$L$  poder calorífico

$L_v$  entalpía de evaporación

$m$  masa [kg]

$N$  moles por mol de combustible

$N'$  moles

$p$  presión [bar]

$PM$  masa molecular [ $\text{kg mol}^{-1}$ ]

$R$  constante universal de los gases [ $\text{m}^2/\text{s}^2 \text{K}$ ]

$R_g$  Constante del gas ideal

$s$  entropía específica

$T$  temperatura absoluta [K]

$t$  temperatura, p. e. en  $^{\circ}\text{C}$

$t$  tiempo [s]

$U$  energía interna

$u$  energía interna específica

$V$  volumen

$W$  velocidad [m/s]

$W$  potencia de trabajo

$x$  fracción molar

## Griegas

$\eta_c$  rendimiento de combustión [-]

$\gamma$  relación de calores específicos [-]

$\rho$  densidad [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]

$\varpi$  cociente de poder calorífico del  $\text{H}_2$  c. r. al  $\text{CO}$ , molar

# Nomenclatura ([Volver](#))

## Subíndices

*0* de referencia  
*a* aire  
*ad* adiabática  
*am* ambiente  
*atm* atmosférica  
*c* moles de carbono atómico en el combustible, cesión,  
inyección con válvulas cerradas  
*comb* combustible  
*cp* caloríficamente perfecto, cinética y potencial, combustión  
perfecta  
*e* estequiométrico  
*es* escape  
*f* de formación  
*h* moles de hidrógeno (atómico) en el combustible  
*i* índice para las especies producto, inferior  
*m* motor, de mezcla estequiométrica en condiciones  
estándar  
*ni* moles de nitrógeno atómico en el combustible  
*o* moles de oxígeno atómico en el combustible  
*p* productos  
*qu* química  
*r* reactantes  
*ric* rica  
*s* suministro, superior  
*T* térmica  
*t* de remanso o total  
*v<sub>C</sub>* a volumen constante  
*w* agua

## Acrónimos

CP caloríficamente perfecto  
GICP gas ideal caloríficamente perfecto  
HC hidrocarburos inquemados  
LICP líquido ideal caloríficamente perfecto  
MACI motor alternativo de combustión interna  
MEC motor de encendido por compresión  
MEP motor de encendido provocado  
TG turbina de gas  
VoC volumen de control

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 1. Introducción y objetivos

### Introducción

La combustión en las diferentes máquinas y motores térmicos ocurre de formas diversas. Suele proceder en superficies delgadas, llamadas llamas, en estado gaseoso que separan reactantes de productos. Tienen un espesor en torno a 1 mm y en ellas se realiza la mayor parte de la reacción química, y por ello, la liberación de calor. Quedan tan solo reacciones de posllama lentas.

La llama puede ser:

- **Deflagrante** (presión a ambos lados igual y velocidad de propagación de unos cm/s a m/s), o **detonante** (salto de presión importante y velocidad de propagación de km/s típico de los explosivos).
- **Laminar**, si su superficie es tersa; o **turbulenta**, con superficie plegada, e incluso rota y hasta distribuida, a causa de un campo de velocidades de los reactantes turbulento.
- **De difusión**, separa una zona con oxidante de la otra sin él y viceversa, sin combustible y con él, p. e. la llama de una vela. Tienen color amarillo brillante, por el hollín formado al descomponerse el hidrocarburo sin oxígeno, que al atravesar la llama radia. Localmente  $F_R = 1$ .
- **De premezcla**, cuando el oxidante y el reductor (reactantes) están mezclados corriente arriba de la llama. Su color suele ser azulado. Procede tanto con mezcla rica, como con pobre.
- Para que la llama ocurra es necesario un punto de **ignición**, que haga salir a los reactantes de su equilibrio meta-estable. Por debajo de una cierta temperatura desaparecen las llamas, se apagan, fenómeno denominado extinción. P. e. ocurre cerca de las paredes frías.
- Las llamas normales originan una reacción **adiabática**, pues el calor transportado corriente arriba por conducción se incorpora a la llama, dejando los productos a una temperatura homogénea.
- Despreciando las reacciones de posllama, el **equilibrio químico** de los productos es una buena hipótesis de partida.

# Capítulo 4: Termoquímica ([Volver](#))

## 1. Introducción y objetivos

### Introducción

La combustión, por originar temperaturas muy elevadas, puede hacerse proceder en varias etapas de reacción, en beneficio del sistema quemador, p. e. logrando que el quemador sea estable y no se produzca la extinción, el soplado de la llama, o el retroceso de la llama.

Suele ser habitual una primera etapa en la que sobra combustible, con lo que se logra su oxidación parcial, seguida de una segunda etapa en la que se añade aire para completar las reacciones. Se denomina aire secundario. Se logra limitar la temperatura de los gases resultantes si a continuación se añade aire de dilución, que ya no reacciona, [Fig. 2.2](#). Resulta así una combustión globalmente pobre (exceso de aire).

Tal es el caso del motor [Diésel](#). Se inyecta combustible en el seno de aire caliente, por lo que se mezcla con él, se vaporiza y pasado un tiempo (ms) entra en auto-ignición, ardiendo de golpe la premezcla formada, generando una explosión. Ésta inflama el combustible que sigue entrando, estableciéndose una llama de difusión alrededor de las gotículas del spray. El combustible de la gota se descompone térmicamente originando una partícula de carbón al final de su vida. Ésta, si alcanza aire lo suficientemente caliente, arde, pero ello solo es posible si éste está disponible y a tiempo. Para mitigarlo se impulsa el aire en la cámara de combustión con turbulencia y movimiento macroscópico. El resultado es que el motor Diésel tiende a producir humo negro.

Las altas temperaturas alcanzadas en la combustión benefician la obtención de potencia mecánica, pero acarrearán dos inconvenientes, a) la posibilidad de deteriorar las paredes del continente y b) la formación de compuestos tóxicos, como los óxidos de nitrógeno  $\text{NO}_x$ . Por ello, se puede recurrir, no solo a un dosado global pobre, sino también a añadir gases inertes a la combustión; denominada esta técnica, recirculación de gases de escape [EGR](#). Dado que ello baja la temperatura de la llama, tiende a aumentar la producción de combustible inquemado o parcialmente quemado, [HC](#).

# Capítulo 4: Termoquímica ([Volver](#))

## 1. Introducción y objetivos (cont.)

### Introducción

- En los motores de [combustión](#) interna no se aporta calor del exterior, como en los de [combustión externa](#). Tampoco en quemadores y hogares. Antes bien, de libera internamente. Tratan de ser adiabáticos para evitar pérdidas, en lo que lo permita la resistencia de los materiales y sustancias.
- Ello implica cambios en la modelización de los procesos y ciclos cuando hay [combustión interna](#), con respecto a la Termodinámica básica; en la cual se aporta calor a alta temperatura y se retorna al punto de comienzo en el gas de trabajo, evacuando calor al ambiente.
- No es posible retornar al punto de comienzo por el cambio de composición.
- El gas de escape de los motores está caliente.
- La temperatura alcanzada tras la [combustión](#) depende de la mezcla aire-combustible, y gases residuales del ciclo anterior para los motores alternativos, o [EGR](#).
- La termoquímica une la termodinámica con el equilibrio de las reacciones para conseguir modelizar los MCIA ([Motor de Combustión Interna Alternativo](#)), las TG ([Turbinas de Gas](#)) y las [cámaras de combustión](#). Como primer paso despreciamos el efecto de los gases residuales (humos recirculados) y la pérdida de calor.
- La [combustión](#) es muy compleja. Un primer paso ayuda a comprender la [combustión](#).
- El equilibrio no se alcanza en la realidad. Es necesario recurrir a la cinética química para poder obtener mayor precisión. Ésta se monta sobre el resultado de la termoquímica.

# Capítulo 4: Termoquímica ([Volver](#))

## 1. Introducción y objetivos

### Objetivos

- Determinar la composición de los gases de la combustión.
- Desarrollar el cálculo en [equilibrio químico](#), por ser la opción más simple. Implica **combustión completa**; esto es, de todo el combustible.
- Por el intenso mezclado de los gases en los MCIA y en las TG, se puede simplificar, a los efectos de cálculos energéticos y térmicos, que la masa está perfectamente mezclada al final de la combustión.
- Dada la ligadura del equilibrio con la temperatura y la presión, junto con los intensos calores de reacción, es necesario incorporar al cálculo la ecuación de la energía.
- Objetivo final: Poder anticipar efectos sobre los motores, p. e.
  - Poder calorífico de la [cilindrada](#).
  - Rendimiento de combustión.
  - Propiedades de los gases [carburados](#) y quemados.
  - Obtener simplificaciones y herramientas de diagnóstico de los quemadores y motores.

## 1. Introducción y objetivos

### Metodología

- Reacción global de la combustión por mol de combustible, dosado y estequiometría.
- Introducir las ecuaciones de cálculo del equilibrio.
- Adaptarlas a dos casos simples, combustión adiabática a  $p = cte.$  y a  $V = cte.$
- No se resolverán las ecuaciones de la combustión en equilibrio .

### Resultados

- Analizar la combustión a  $p = cte.$  Efecto de la entalpía de formación del reactante y del dosado en la temperatura adiabática de la llama  $T_{ad}.$
- Analizar la composición de la combustión a  $p$  y  $T$  especificados para los productos y efecto del dosado. La disociación.
- Temperatura adiabática de la llama para diferentes combustibles, efecto del dosado, dosado de temperatura máxima.
- Concepto de poder calorífico de un combustible como calor contenido en los productos, para simplificar las mediciones con los combustibles y los cálculos.

### Simplificaciones

- Combustión perfecta,  $T_{ad}$  con un calor específico medio y poder calorífico.
- Poder calorífico de una mezcla carburada: poder calorífico de la cilindrada
- Rendimiento de combustión para tener en cuenta condiciones de desequilibrio.

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 2. Cálculo del estado de equilibrio químico

Composición y un par de variables termodinámicas), p. e.  $p$  y  $T$ .

**1er paso:** Reacción global con aire ( $a$ ) en proporciones  $\neq$  [estequiométricas](#), sin gases residuales ni cenizas y asumiendo que la masa se conserva. La reacción global es resultado de miles de reacciones intermedias en serie y en paralelo, permitiendo un [dosado](#) arbitrario:

$$\left. \begin{array}{l}
 N'_{comb} C_c H_h O_o N_{ni} + N'_a \left[ O_2 + \frac{78}{21} N_2 + \frac{1}{21} Ar \right] \rightarrow \sum_{i=1}^{i=l} N_i C_{c_i} H_{h_i} O_{o_i} N_{ni} Ar_{a_i} \\
 F_R = \frac{F}{F_e} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Dosado} \\ \text{estequiométrico (e)} \end{array} \right. \rightarrow F_R = \frac{\frac{m_{comb}}{m_a}}{\frac{m_{comb}}{m_a}} = \frac{m_{a,e}}{m_a} = \frac{N'_{a,e}}{N'_a} \Rightarrow N'_a = \frac{N'_{a,e}}{F_R} \\
 \text{Asumiendo proporción variable de aire}
 \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l}
 \text{Por definición: } \frac{N'_a}{(N'_{comb})_e} \doteq a ; N_i \doteq \frac{N'_i}{N'_{comb}} \\
 C_c H_h O_o N_n + \frac{a}{F_R} \left[ O_2 + \frac{78}{21} N_2 + \frac{1}{21} Ar \right] \rightarrow \sum_{i=1}^{i=l} N_i C_{c_i} H_{h_i} O_{o_i} N_{ni} Ar_{a_i}
 \end{array} \right. \quad (2.1)$$

- $a$  = Moles de Oxígeno/mol de combustible, para combustión estequiométrica completa y perfecta; se determinará más adelante; resultado en la [Ec. \(2.20\)](#).
- Dosado estequiométrico en aire, interviene el peso molecular  $PM$ :

$$\left. \begin{array}{l}
 F_e = \left( \frac{m_{comb}}{m_a} \right)_e = \frac{PM_{comb}}{PM_a} \left( \frac{\text{moles de combustible}}{\text{moles de aire}} \right)_e \\
 \left( \frac{\text{moles de combustible}}{\text{moles de aire}} \right)_e = \frac{1}{a \left( 1 + \frac{78}{21} + \frac{1}{21} \right)} = \frac{21}{100a}
 \end{array} \right\} \rightarrow F_e = \frac{21 PM_{comb}}{100a \times PM_a} \quad (2.2) ; \quad N_r = 1 + \frac{a}{F_R} \left( \frac{100}{21} \right) \quad (2.3)$$

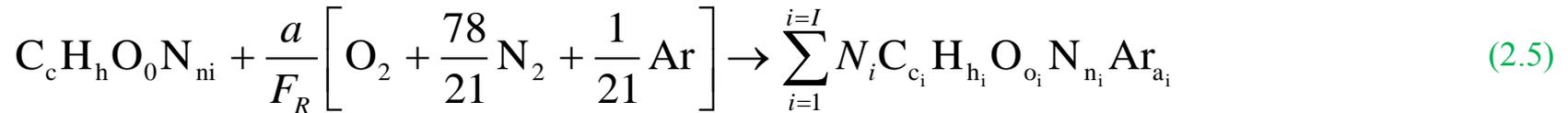
Reactantes: moles totales/mol de combustible:

$$PM_a = \frac{m_a}{N_a} = \sum_{\substack{i \\ x_i}} \frac{N_i}{N_a} PM_i = 0,21 PM_{O_2} + 0,78 PM_{N_2} + 0,01 PM_{Ar} ; \quad PM_{combustible} = c PM_c + h PM_H + o PM_o + n PM_N \quad (2.4)$$

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 2. Cálculo del estado de equilibrio químico (continuación)

**2º paso.** Reacción global: *reactantes* → *productos*; *identificar los productos*. Son muchos,  $I \gg 1$ :



C (gas), C (grafito), CO, **CO<sub>2</sub>**, CH<sub>4</sub>, H, *H<sub>2</sub>*, OH, **H<sub>2</sub>O** (gas), H<sub>2</sub>O (líquido), **O<sub>2</sub>**, O, O<sub>3</sub>, **N<sub>2</sub>**, N, NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO<sup>+</sup>, e<sup>-</sup>, **Ar**. Si el combustible tuviera azufre, SO<sub>2</sub>.

Conclusiones tras estudios:

- Estas especies se sabe, por experiencia, que son las que aparecen en los productos. En **negrita** las **mayoritarias** (con concentraciones altas) al quemar con mezcla pobre. En *cursiva* mayoritarias con mezcla rica.
- En equilibrio, el combustible original no aparece como una especie mínimamente presente en los productos. Con algo de concentración aparecen restos de él, como CH<sub>4</sub> y otros hidrocarburos (HCs), y CO y H<sub>2</sub>.

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 2. Cálculo del estado de equilibrio químico (cont.)

3<sup>er</sup> paso, ecuaciones. (*a título informativo*),  $m_r = m_p$  (2.6)

I. **Ecuaciones:** <sub>r</sub> es reactantes, <sub>p</sub> es productos. <sub>0</sub> es un estado de referencia.

► 1 de balance de energía; varias posibilidades, p. e. sin trabajo:

(a) Combustión adiabática a  $V = \text{cte.}$

$$u_r \langle T_r, p_r, \text{composición}_r \rangle = u_p \langle T_p, p_p, \text{composición}_p \rangle \quad (2.7)$$

(b) Combustión adiabática en flujo estacionario, p. e. a  $p = \text{cte.}$

$$h_{t,r} \langle T_r, p_r, \text{composición}_r \rangle = h_{t,p} \langle T_p, p_p, \text{composición}_p \rangle ; h_t = h + \frac{1}{2} W^2 \quad (2.8)$$

Agregación de la energía: energía de formación (<sub>f</sub>) y térmica (<sub>T</sub>) para cada especie  $i$ , siendo:

$$u = \sum_{1;I} u_i; h = \sum_{1;I} h_i \quad (2.9)$$

$$\text{a) } u_i \langle T, p \rangle = \underbrace{u_{f,i} \langle T_0, p_0 \rangle}_{u_{f,i,0}} + u_{T,i} \langle T, p \rangle + \text{cte.}_{u,i} = u_{f,i,0} + u_{T,i} \langle T, p \rangle \quad (2.10)$$

p.e. cte.=0  
para  $T = T_0$   
y referencia  
molecular

Véase [Anexo I](#)

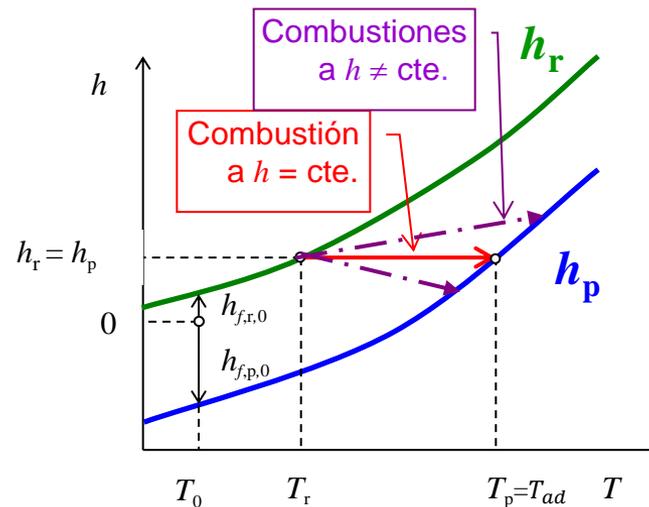
$$\text{b) } \text{Con } \text{cte.}_{h,i} = 0 @ T_0, p_0 : h_i \langle T, p \rangle = h_{f,i,0} + h_{T,i} \langle T, p \rangle \quad (2.11)$$

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 2. Cálculo del estado de equilibrio químico (cont.)

3<sup>er</sup> paso, ecuaciones. (*a título informativo*)

I. **Ecuaciones:**  $r$  es reactantes,  $p$  es productos.  $0$  es un estado de referencia.



Pero la curva para productos depende de la composición y ésta depende de  $T$  y  $p \rightarrow$  cálculo iterativo.

**Fig. 2.3.-** Esquema para combustiones a  $p = cte$ . Si se agrega trabajo o calor,  $h$  aumenta y si se extraen,  $h$  disminuye. Puede observarse que  $T_p > T_r$  a causa de ser  $h_{f,p,0} < h_{f,r,0}$ .  $c_p$  crece con la temperatura al activarse más modos de vibración de las moléculas e incluso romperse enlaces y desprenderse electrones.

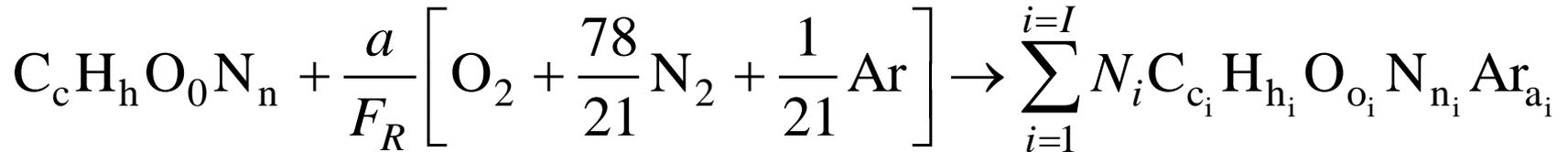
## Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

### 2. Cálculo del estado de equilibrio químico (cont.)

3<sup>er</sup> paso, ecuaciones. (*a título informativo*)

#### I. Ecuaciones (cont.):

► *5 de conservación de los átomos (elementos químicos):*



$$(i = 1) \text{ Carbono} \quad c = \sum N_i c_i \quad (2.12)$$

$$(i = 2) \text{ Hidrógeno} \quad h = \sum N_i h_i \quad (2.13)$$

$$(i = 3) \text{ Oxígeno} \quad o + \frac{2}{F_R} a = \sum N_i o_i \quad (2.14)$$

$$(i = 4) \text{ Nitrógeno} \quad n + \frac{2}{F_R} \frac{78}{21} a = \sum N_i n_i \quad (2.15)$$

$$(i = 5) \text{ Argón} \quad \frac{1}{F_R} \frac{1}{21} a = N_{Ar} \quad (2.16)$$

## Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

### 2. Cálculo del estado de equilibrio químico (cont.)

3<sup>er</sup> paso, ecuaciones. (*a título informativo*)

#### I. Ecuaciones (cont.):

▶ 1 de ecuación de estado (gas ideal):

$$p_p V_p = RT_p \sum_{i;I} N_i \quad (2.17)$$

▶ 1 de condición entre estado de reactantes y productos: se especifica una variable de estado termodinámica, p. e.  $V, p, S, T$ , o una relación entre ellas

#### II.- Incógnitas:

- 3 variables termodinámicas  $p_p, T_p, V_p$
- $I$  fracciones molares:  $N_i$

III.- Grados de libertad:  $I+3-5-3 = I-5$

IV.- *Ecuaciones extra: de equilibrio químico para anular los g. d. l.*

$$\text{A } p = \text{cte.} \rightarrow \left( dg_p \right)_{p,T,m} = 0, \text{ mínimo ; } g = h - Ts \quad (2.18)$$

Ecuaciones no lineales resultado de la minimización → sistema de ecuaciones .

4<sup>o</sup> paso, resolución iterativa proporcionando un valor inicial aproximado

## 3. Resultados

### I. Temperatura adiabática de la llama a $p = \text{cte.}$ , $T_{ad}$ .

Se da el hecho de que la entalpía de formación de los combustibles p. u. de masa es muy parecida entre distintos hidrocarburos y pequeña en comparación con el poder calorífico, [Tabla A.I.1](#) indicando que la estructura química es poco relevante.

Imaginamos un combustible hipotético para un estudio paramétrico. Se muestran dos valores extremos de la relación hidrógeno a carbono (metano y carbón) para 5 dosados relativos. La figura indica:

- El escaso efecto de  $h_{f,comb}$  en  $T_{ad}$  para combustibles habituales.
- $T_{ad}$  crece con  $F_R$  hasta  $F_R \approx 1,1$ .
- Con  $V = \text{cte.}$  el resultado es parecido.
- En una combustión en un motor es parecido también.

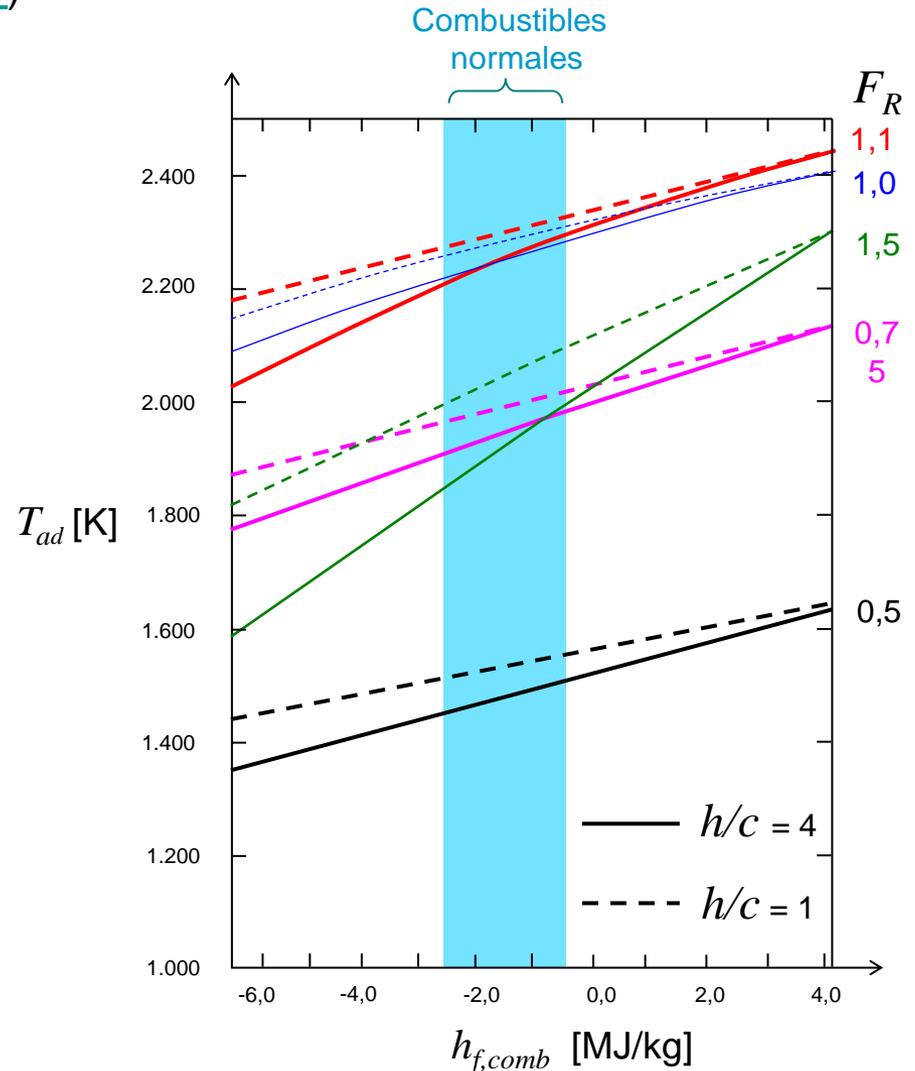


Fig. 2.4.- Efecto de entalpía de formación del combustible y dosado relativo en  $T_{ad}$ . Reactantes a 298 K y 1 atm. Adaptado de I. Glasman, Combustion.

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 3. Resultados (cont.) como el detalle de la estructura química del combustible no importa apenas, elegimos uno representativo.

### II. Composición a temperatura, presión, composición del combustible y dosado, **especificados.** Disociación apreciable

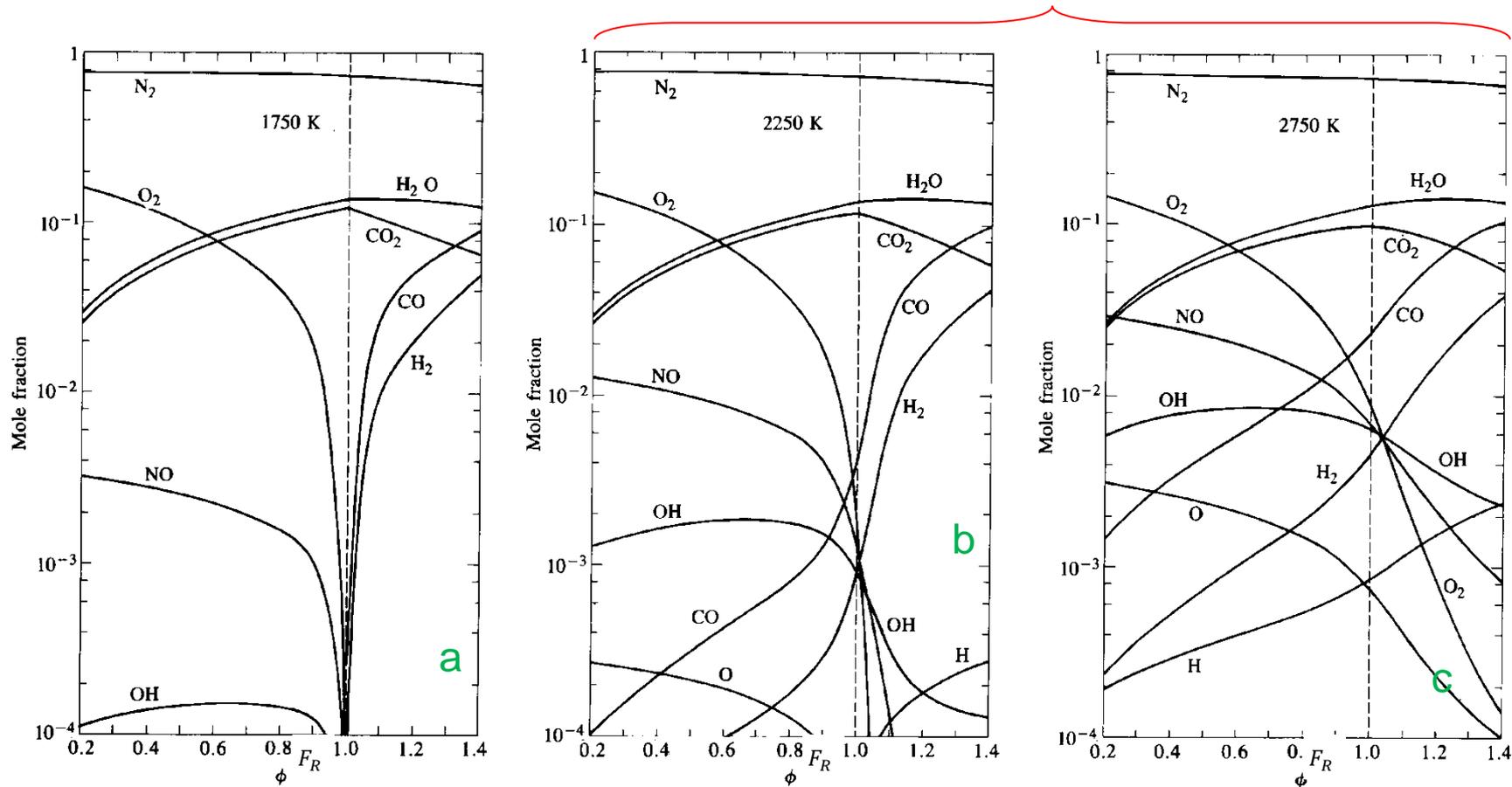


Fig. 2.5.- Fracciones molares como función del dosado relativo y a 30 atmósferas, representativo de las condiciones en la cámara de combustión de un motor alternativo y octeno. (a) 1.750 K, (b) 2.250 K, (c) 2.750 K. Fuente: J. B. Heywood.

## Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

### 3. Resultados (cont.)

#### II. Composición de equilibrio a temperatura, presión, composición del combustible y dosado, **especificados.** (cont.)

Comentarios a la [Fig. 2.5](#):

- No aparece el combustible entre los productos en equilibrio.
- Las mezclas ricas originan gases tóxicos (CO) y peligrosos (H<sub>2</sub>), incluso en equilibrio.
- La composición de los productos se vuelve prácticamente invariable al bajar la temperatura por debajo de unos 1.500 °C, para presiones habituales, salvo algunas especies minoritarias como el NO, con repercusión energética inapreciable a efectos prácticos.
- Se dice entonces que la composición se ha congelado, o que se tiene una *composición congelada*.

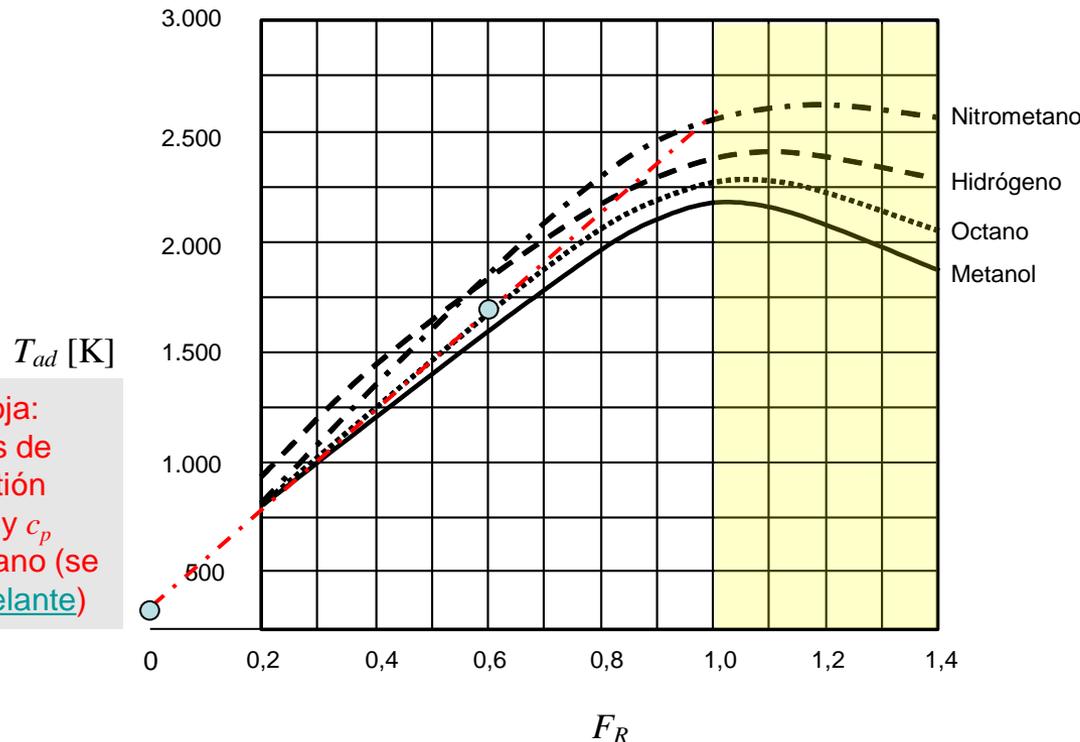
La disociación es un fenómeno reversible de rotura de moléculas, a causa de las colisiones, más violentas a temperaturas altas; por ello es en un grado creciente con la temperatura. Especialmente se rompen las triatómicas, en moléculas menores y en radicales, absorbiendo energía de rotura de los enlaces. Si la temperatura es muy alta se arrancan electrones.

p. e.  $\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{O}$ . Así, es posible la coexistencia a alta temperatura de especies reductoras, como el CO, H<sub>2</sub> y H con oxidantes, como el O<sub>2</sub>, O.

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 3. Resultados (cont.) Efecto de combustibles muy dispares.

III. Temperatura adiabática de la llama a  $p = \text{cte.}$ , en un flujo estacionario, como función del dosado relativo  $F_R$ . Para varios combustible reales.



Línea roja:  
Hipótesis de combustión perfecta y  $c_p$  medios, octano (se ve [más adelante](#))

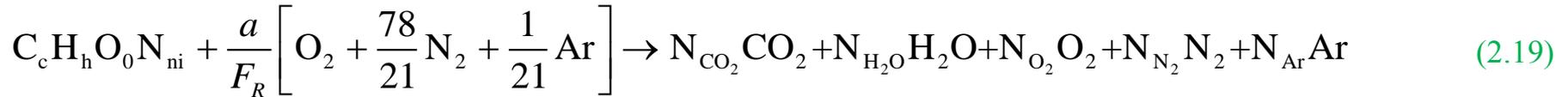
- Máxima temperatura con mezcla ligeramente rica.
- Diferencias pequeñas por la disociación y [Lim](#).
- El nitrometano da más temperatura, pues al incorporar mucho oxígeno, necesita menos aire y por ello hay menos nitrógeno del aire en la mezcla.
- La diferencia con la línea roja se debe a: aumento de  $c_p$  con la temperatura y con la mayor presencia de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , y a la [disociación](#).

Fig. 2.6.- Temperatura adiabática de la combustión en aire a  $p = 1 \text{ atm.}$  para varios combustibles en estado gaseoso, como función del dosado y para reactantes a  $T_r = 298 \text{ K.}$

## 4. Simplificaciones ([Volver](#))

Si consideramos únicas especies mayoritarias:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar} \rightarrow I = 5$ , luego la composición está exclusivamente determinada con la conservación de los átomos.

I. Caso particular: **Combustión perfecta** ( $_{cp}$ ) y completa (arde todo el combustible), solo posible con  $F_R \leq 1$ .



$$c = N_{\text{CO}_2} \rightarrow N_{\text{CO}_2} = c \quad (1)$$

$$h = 2N_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow N_{\text{H}_2\text{O}} = h/2 \quad (2)$$

$$o + \frac{2a}{F_R} = 2N_{\text{CO}_2} + N_{\text{H}_2\text{O}} + 2N_{\text{O}_2} \quad (3)$$

$$F_R = 1 : o + 2a = 2N_{\text{CO}_2} + N_{\text{H}_2\text{O}} + 2N_{\text{O}_2} \Big|_{F_R=1} \quad (3\text{bis})$$

$$N_{\text{N}_2} = \frac{a}{F_R} \frac{78}{21} + \frac{ni}{2} \quad (4) ; \quad N_{\text{Ar}} = \frac{a}{F_R} \frac{1}{21} \quad (5)$$

$$\left. \begin{array}{l} (1) \\ (2) \\ (3) \\ (3\text{bis}) \\ (4) ; (5) \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} N_{\text{O}_2} = \left( \frac{1}{F_R} - 1 \right) a + \frac{ni}{2} \\ a = c + \frac{h}{4} - \frac{o}{2} + \frac{ni}{2} \end{array} \right. \quad (2.20) \text{ c. q. d.}$$

Moles de productos/mol de combustible.

$$\rightarrow N_{p,cp} = \frac{h}{4} + \frac{o}{2} + a \frac{1}{F_R} \frac{100}{21} + \frac{ni}{2} \quad (2.21)$$

En el límite, esta combustión perfecta, con  $F_R=1$ :

- Es virtual, al necesitarse exceso de aire para que pueda ser perfecta.
- Predice nulo  $\text{O}_2$ , no muy alejado de la realidad para temperaturas bajas de productos, véase [Fig. 2.5a](#).

## 4. Simplificaciones. (cont.) Demostración ex cursus. Véase [Anexo II](#). ([Volver](#))

### II. Concepto de poder calorífico $L$ , a presión y a volumen constante ( $VC$ ).

a. Balance de masa, conviene añadirlo:  $m_a + m_{comb} = m_{H_2O} + m_{CO_2} + m_{N_2} + m_{O_2}$  (2.22)

b. El balance de energía, despreciando variaciones de energía cinética y potencial  $e_{cp}$ , considerando que el Ar es  $N_2$  y agua vapor, es:

$$\left\{ \begin{array}{l} V = cte. \Rightarrow \text{Ec. (2.10)} \\ p = cte. \Rightarrow \text{Ec. (2.11)} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} m_{comb} (u_{f,comb} + u_{T,comb}) + m_a \left( \overset{=0}{u_{f,a} + u_{T,a}} \right) = m_{CO_2} (u_{f,CO_2} + u_{T,CO_2}) + m_{H_2O} (u_{f,H_2O} + u_{T,H_2O}) + m_{N_2} \left( \overset{=0}{u_{f,N_2} + u_{T,N_2}} \right) + m_{O_2} \left( \overset{=0}{u_{f,O_2} + u_{T,O_2}} \right) \\ m_{comb} (h_{f,comb} + h_{T,comb}) + m_a \left( \overset{=0}{h_{f,a} + h_{T,a}} \right) = m_{CO_2} (h_{f,CO_2} + h_{T,CO_2}) + m_{H_2O} (h_{f,H_2O} + h_{T,H_2O}) + m_{N_2} \left( \overset{=0}{h_{f,N_2} + h_{T,N_2}} \right) + m_{O_2} \left( \overset{=0}{h_{f,O_2} + h_{T,O_2}} \right) \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{CO_2} u_{T,CO_2} + m_{H_2O} u_{T,H_2O} + m_{N_2} u_{T,N_2} + m_{O_2} u_{T,O_2} - (m_{comb} u_{T,comb} + m_a u_{T,a}) = m_{comb} u_{f,comb} - m_{CO_2} u_{f,CO_2} - m_{H_2O} u_{f,H_2O} \\ m_{CO_2} h_{T,CO_2} + m_{H_2O} h_{T,H_2O} + m_{N_2} h_{T,N_2} + m_{O_2} h_{T,O_2} - (m_{comb} h_{T,comb} + m_a h_{T,a}) = m_{comb} h_{f,comb} - m_{CO_2} h_{f,CO_2} - m_{H_2O} h_{f,H_2O} \end{array} \right\} \Rightarrow \quad (2.23)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} (m_a + m_{comb}) \left[ \frac{m_{CO_2}}{m_a + m_{comb}} u_{T,CO_2} + \frac{m_{H_2O}}{m_a + m_{comb}} u_{T,H_2O} + \frac{m_{N_2}}{m_a + m_{comb}} u_{T,N_2} + \frac{m_{O_2}}{m_a + m_{comb}} u_{T,O_2} - \left( \frac{m_{comb}}{m_a + m_{comb}} u_{T,comb} + \frac{m_a}{m_a + m_{comb}} u_{T,a} \right) \right] = \underbrace{m_{comb} u_{f,comb} - m_{CO_2} u_{f,CO_2} - m_{H_2O} u_{f,H_2O}}_{\text{Por definición } \dot{=} m_{comb} L_{i,VC}} \\ (m_a + m_{comb}) \left[ \frac{m_{CO_2}}{m_a + m_{comb}} h_{T,CO_2} + \frac{m_{H_2O}}{m_a + m_{comb}} h_{T,H_2O} + \frac{m_{N_2}}{m_a + m_{comb}} h_{T,N_2} + \frac{m_{O_2}}{m_a + m_{comb}} h_{T,O_2} - \left( \frac{m_{comb}}{m_a + m_{comb}} h_{T,comb} + \frac{m_a}{m_a + m_{comb}} h_{T,a} \right) \right] = \underbrace{m_{comb} h_{f,comb} - m_{CO_2} h_{f,CO_2} - m_{H_2O} h_{f,H_2O}}_{\text{Por definición } \dot{=} m_{comb} L_i} \end{array} \right\} \Rightarrow \quad (2.24)$$

$y_{CO_2} = x_{CO_2} \frac{PM_p}{PM_{CO_2}}$

Lo que se reduce a:  $(m_a + m_{comb}) \Delta \left\{ \begin{array}{l} u_T \\ h_T \end{array} \right\}_{ad,cp} = m_{comb} L_{i,\{VC\}} \Rightarrow \Delta \left\{ \begin{array}{l} u_T \\ h_T \end{array} \right\}_{ad,cp} = \frac{F}{1+F} L_{i,\{VC\}} \quad (2.25)$

## Capítulo 4: Termoquímica ([Volver](#))

### 4. Simplificaciones. (cont.) *Demostración ex cursus*. Véase [Anexo II](#).

#### II. Concepto de poder calorífico $L$ .

- La [Ec. \(2.25\)](#) muestra que el incremento de energía (entalpía) térmica de los productos es igual a una cantidad que depende de la estructura química de reactantes y productos ([energía o entalpía de formación](#)), [Ecs. \(2.23 y 24\)](#). Ésta se maximiza para combustión perfecta:  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , por ser los productos de menor energía (entalpía) de formación. Por lo tanto es una propiedad del combustible.
- El poder calorífico es fácilmente medible con un [calorímetro](#), incluso sin conocer la composición del combustible.

## 4. Simplificaciones (cont.) ([Volver](#))

III. Incremento de temperatura para  $F_R < 1$  a volumen y a presión ctes.:

- **Simplificación mayor:** Asumiendo un calor específico medio  $\bar{c}_p$  para los productos entre la temperatura de reactantes y la de productos resulta de la [Ec. \(2.25\)](#):

$$\left. \begin{aligned} (\Delta u_T)_{ad,cp} &= \bar{c}_{v,p} (T_p - T_r)_{ad,cp} = \bar{c}_{v,p} \Delta T_{ad,cp,VC} \\ (\Delta h_T)_{ad,cp} &= \bar{c}_{p,p} (T_p - T_r)_{ad,cp} = \bar{c}_{p,p} \Delta T_{ad,cp} \end{aligned} \right\} \Rightarrow T_{ad,cp,\{VC\}} = T_r + \frac{F}{1 + F} \frac{L_{i,\{VC\}}}{\bar{c}_{\{v\},p} \ll 1} \quad (2.26)$$

- ✓ Queda claro que  $\bar{c}$  es de los productos, pues podemos imaginar un circuito, que puesto en serie con el del calorímetro, calentara los productos desde  $T_r$  hasta  $T_{ad}$ . El balance de energía resultante sería el mismo que la [Ec. \(2.26\)](#).
- ✓ El resultado explica la linealidad de la [Fig. 2.6](#), en la zona pobre. La real no es perfectamente lineal porque  $c_p$  aumenta con la temperatura y también con la mayor presencia de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  al aumentar  $F_R$ .
- ✓ En la zona rica no se puede liberar todo el  $L_i$  por falta de oxígeno  $\Rightarrow$  la temperatura de la combustión adiabática cae.
- ✓ Un precalentamiento (aumento de  $T_r$ , p. e. por la compresión previa en un MCIA) se traduciría en igual calentamiento de los productos, si tuvieran igual  $c$ ; pero éste es un poco mayor por las especies triatómicas y además aumenta con la temperatura. Este menor calentamiento de los productos es aún más patente por efecto de la disociación, pues absorbe energía. Luego, para  $T_r > 1.500 \text{ K}$ , el precalentamiento empieza a tener menor efecto aún.

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 5. Poder calorífico de la cilindrada $L_{im}$ . *Ex cursus*

Poder calorífico de un volumen de mezcla estequiométrica de aire y combustible en condiciones estándar de  $p$  y  $T$ . Útil para MCIA.

- De la [reacción global](#) (primer miembro) y llamando con  $\hat{\quad}$  a las variables por mol, tomamos  $N_r = 1$  mol de mezcla gaseosa de aire + combustible vaporizado  $\equiv 22,4$  litros en c. n. de  $p$  y  $T$ , o bien dividiendo por  $V = RT/p$ :

$$\hat{L}_{im} = \underbrace{\hat{L}_i}_{\text{Del comb.}} x_{comb} = \frac{\overbrace{\hat{L}_i}^{L_i} PM_{comb}}{1 + \underbrace{\frac{a}{F_R} \frac{100}{21}}_{N_r}} \quad (2.27)$$

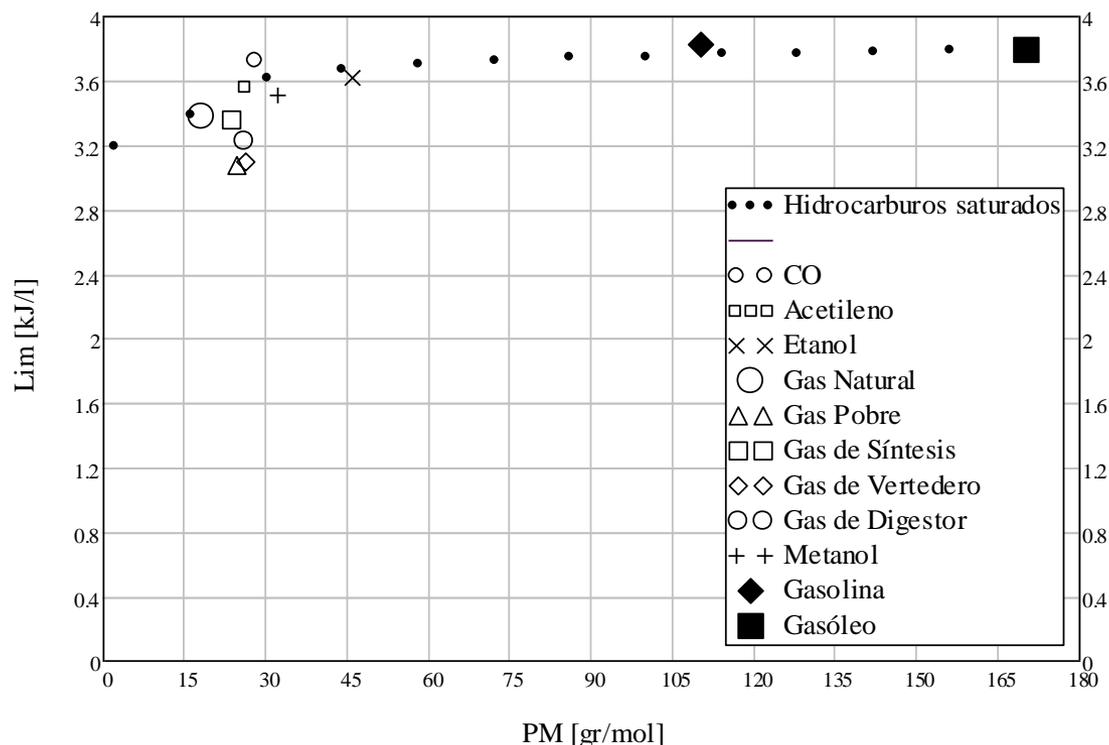
$N_r =$  Moles de mezcla reactante por mol de combustible  $= 1/x_{comb}$ , Ec. (2.3)

- Resulta ser muy parecida para una gama muy amplia de combustibles hidrocarburos e incluso para el  $H_2$  y los alcoholes, [Fig. 2.7](#) → Para un mismo rendimiento del ciclo, significa igual potencia para la cilindrada.
- Si el combustible puede estar líquido, o es sólido, p. e. C, se detraerá el mol del combustible en el denominador. Esto equivale a que no ocupa volumen alguno. Es representativo de inyección al cilindro cuando la válvula de admisión ya se ha cerrado. Será  $L_{im,c}$ .
- En la realidad la evaporación supone un enfriamiento.

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 5. Poder calorífico de la cilindrada $L_{im}$ . *Ex cursus*

**Actividad propuesta:** Obtener  $L_{im}$  y  $L_{im,c}$  para combustibles habituales con  $F_R = 1$ . Puede usarse la [Tabla A.I.1](#) y los datos de la [Tabla A.III.1](#). Resultado:



**Fig. 2.7.-** Poder calorífico de una mezcla estequiométrica de aire y distintos combustibles en estado gaseoso a 1 atm y 0 °C, como función del peso molecular del combustible.

# 6. Rendimiento de combustión. *Demostración ex cursus* ([Volver](#))

Cociente entre la energía térmica liberada en la práctica y la teóricamente posible, que es el poder calorífico del combustible  $L_i$  (diferencia de entalpías de formación). P. e. combustión a  $p = cte.$ , válida para el proceso entre la entrada y la salida de gases a un motor o quemador. HC representa hidrocarburos inquemados, generalmente representados por hexano. C representa el hollín (humo negro). Basta considerar el calor,  $L_i$ , que liberarían los humos, caso de arder completamente los productos de combustión incompleta e imperfecta: CO, H<sub>2</sub>, HC, C y además el NO<sub>x</sub>.

$$\eta_c = \frac{H_{f,p} - H_{f,r}}{\left(H_{f,p} - H_{f,r}\right)_{\max}}$$

$$H_{f,p} - H_{f,r} = \underbrace{\left(H_{f,p} - H_{f,r}\right)_{\max}}_{\widehat{L}_i} - \sum_{\substack{\neq \text{ especies} \\ \text{mas estables}}} N_i \widehat{L}_{i,i}$$

- Haremos los cálculos por mol pues los medidores de contaminantes en escape miden fracción volumétrica  $x$ .
- 1 mol de combustible.
- $x_{H_2}$  no se mide; es aprox.  $\propto x_{CO}$ , ver Fig. 2.5.

$$\rightarrow \eta_c = 1 - \frac{\sum_{\substack{\neq \text{ especies} \\ \text{mas estables}}} N_i \widehat{L}_{i,i}}{\widehat{L}_i} \cong 1 - \frac{\overset{\approx \varpi N_{CO}}{N_{CO} \widehat{L}_{i,CO}} + N_{H_2} \widehat{L}_{i,H_2} + N_{HC} \widehat{L}_{i,HC} + N_C \widehat{L}_{i,C} + \overbrace{N_{NO_x} \widehat{L}_{i,NO_x}}^{\text{Despreciable}}}{\widehat{L}_i} \rightarrow$$

$$\rightarrow \eta_c = 1 - N_p \frac{x_{CO} L_{i,CO} PM_{CO} (1 + \varpi) + x_{HC} L_{i,HC} PM_{HC} + x_C L_{i,C} PM_C}{L_i PM_{comb}} \tag{2.28}$$



## 6. Rendimiento de combustión. *Demostración ex cursus* ([Volver](#))

**Ejercicio.-** En un motor Diésel alimentado con gasóleo A, el resultado de una análisis de gases de escape en caliente (para evitar la condensación de HCs y del agua) indica  $x_{CO} = 1.000$  ppmv;  $x_{HC} = 800$  ppmv, equivalente a heptano y de la medición de opacidad de los humos se deduce un  $x_C = 2.500$  ppmv. De acuerdo a

la [Fig. 2.5](#), asuma  $\varpi = 0,25 \frac{121,6 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}}{10,1 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}} \frac{2 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{28 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0,22$  e ignore el efecto de los  $\text{NO}_x$ .

$$F_R = 0,8.$$

**Solución.-** Dada la baja fracción molar de los contaminantes, la aproximación de combustión completa es aceptable. De la [Ec. \(2.20 y 21\)](#) y de la [Tabla A.II.1](#) se tiene:

$$N_p \approx N_{p,cp} = \frac{h}{4} + \left( c + \frac{h}{4} \right) \frac{1}{F_R} \frac{100}{21} = \frac{18,7}{4} + \left( 10,8 + \frac{18,7}{4} \right) \frac{1}{0,8} \frac{100}{21} = 96,8 \frac{\text{mol}}{\text{mol}_{\text{comb}}}$$

$$\eta_c = 1 - N_p \frac{x_{CO} L_{i,CO} PM_{CO} (1 + \varpi) + x_{HC} L_{i,HC} + x_C L_{i,C} PM_C}{L_i PM_{comb}}$$

$$\eta_c = 1 - 96,8 \frac{\text{mol}}{\text{mol}_{\text{comb}}} \frac{10^{-3} \times 10,1 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} 28 \frac{\text{g}}{\text{mol}} (1,22) + 0,8 \times 10^{-3} \times 44,9 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} 100 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 2,5 \times 10^{-3} \times 32,8 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} 12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{45,5 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} (10,8 \times 2 + 18,7 \times 12) \frac{\text{g}}{\text{mol}_{\text{comb}}}} = 0,96$$

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 6. Rendimiento de combustión.

### Resultados del análisis de gases de escape

#### M CIA:

Rango de rendimientos de combustión, en la [Ec. \(2.28\)](#). Obtenido del [análisis de gases de escape](#) para MEP de combustión homogénea y C. Se muestra como función del dosado relativo.

- Los valores inferiores son a motor frío, fallando o con irregularidades, combustión incompleta.
- Nótese la bajada del rendimiento de combustión en los motores de gasolina para :
  - $F_R < \sim 0,8$  por fallos de combustión por mezcla excesivamente pobre.
  - $F_R > 1,0$  por falta de  $O_2$ , aunque sea combustión completa.

#### Turbinas de gas (TG):

- $\eta_c$  es prácticamente la unidad, desde  $F_R \approx 0$  hasta  $F_R \approx 0,5$ . Los postquemadores mantienen  $\eta_c$  hasta  $F_R \approx 0,9$ .

#### Quemadores industriales y domésticos:

Se obliga a un análisis periódico por seguridad.

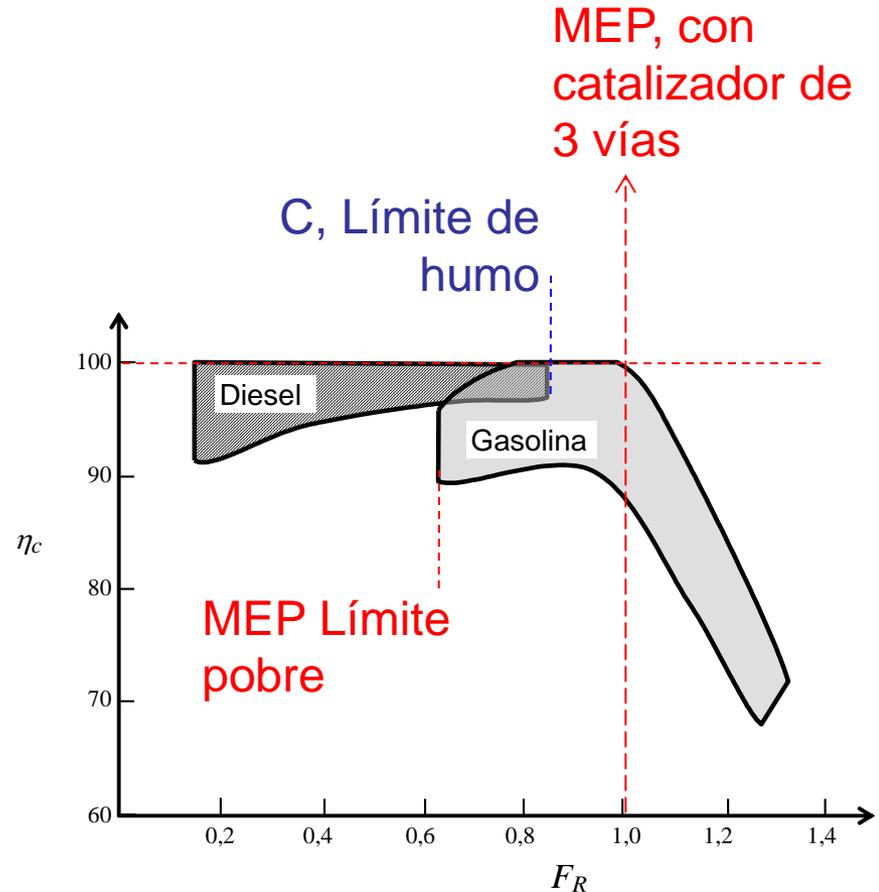


Fig. 2.8.- Rendimientos de combustión típicos en M CIA. Adaptada de J. B. Heywood

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 7. Lecciones aprendidas

- Determinar la composición de equilibrio de los gases tras una combustión exige la resolución de un sistema de ecuaciones no lineal, necesitando las propiedades de las especies químicas que pueden estar presentes, como función de  $p$  y  $T$ .
- La composición real detallada se aparta del equilibrio por: falta de tiempo (cinética química). Además por falta de homogeneidad (mezclado imperfecto), procesos que detienen las reacciones, como enfriamiento con las paredes, formación de fases condensadas (hollín y gotas) o fracaso de la llama (fallos de combustión), denominados fenómenos de combustión incompleta.
- La combustión perfecta ( $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ ) solo es posible con mezcla pobre.
- No obstante, energéticamente el cálculo con equilibrio es bastante aproximado en una combustión no patológica. Resulta menos útil para el cálculo de contaminantes.
- El resultado es bastante similar para distintos hidrocarburos, dependiendo sobre todo del dosado y en menor medida de  $h/c$ . El menor calor específico de las especies producto hace que la máxima temperatura se alcance con mezcla ligeramente rica.
- La temperatura adiabática de la llama aumenta al aumentar el dosado, hasta que se consume todo el oxígeno con dosado estequiométrico. Un enriquecimiento ulterior significará una bajada de temperatura por no poder arder completamente el combustible, formándose  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ , ...

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 7. Lecciones aprendidas (cont. I)

- La disociación impide que se alcancen temperaturas más elevadas y empieza a aparecer por encima de  $1.500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ., es decir para mezclas no muy pobres. Esta temperatura en media no se alcanza en los combustores de las TG ni de los quemadores, por la resistencia de los materiales de las paredes.
- La disociación hace que un precalentamiento de la mezcla para dosados cercanos al estequiométrico haga subir poco la temperatura de los productos.
- La disociación desaparece al expansionarse los gases en el motor, salvo que el equilibrio no se alcance por falta de tiempo.
- El resultado apenas cambia si el combustible se encuentra líquido, pues la entalpía de vaporización  $L_v \ll L_i$ , véase [Ec. \(A.II.5\)](#).
- La diferencia entre  $L_i$  y  $L_{i,VC}$  es exigua para los productos petrolíferos habituales, GPL (butano y propano), gasolina, queroseno y gasóleo, véase la [Ec. \(A.II.4\)](#).
- Observando la [Tabla A.III.1](#) se puede deducir que los alcoholes tienen un poder calorífico del orden de la mitad que los hidrocarburos. Esto es a consecuencia de su contenido de oxígeno, que no libera calor y pesa.

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 7. Lecciones aprendidas (cont. II)

- La mayor parte de los combustibles dan un poder calorífico de la cilindrada  $L_{im}$  similar, no cabiendo pues la posibilidad de combustibles muy tendentes a dar más potencia, [Fig. 2.7](#). Si en lugar de considerar el combustible en estado gaseoso se considera en estado líquido, aparecen dos ganancias, 1) el volumen de cilindrada que deja de ocupar el combustible y 2) la reducción de temperatura de la mezcla que la vaporización adiabática engendra.
- Analizando la composición de los gases de escape es posible aproximar el rendimiento de la combustión (en las condiciones del escape), el cual tiene en cuenta el combustible que no ha ardido o lo ha hecho parcialmente, por el motivo que sea, [Fig. 2.8](#). Su uso es adecuado para quemadores. No representa bien lo que ha ocurrido dentro de los MCIA, pues la capa límite fría en contacto con las paredes del cilindro puede arder en la pipa de escape, ya fuera del motor, donde la pared está más caliente. Por ello resulta  $\eta_c$  superior a la de dentro del motor.
- En calderas es habitual un periódico [análisis de humos](#), composición y temperatura, por eficiencia; además, determinar posible peligro por gases tóxicos.

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 7. Lecciones aprendidas (cont. III)

- El rendimiento de combustión de una mezcla pobre puede ser muy próximo a 1; si es rica no puede acercarse a 1. Por combustión imperfecta (para un hidrocarburo hay más productos que  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$ ) e incluso incompleta (hay HCs procedentes del combustible), [Fig. 2.8](#).
- El rendimiento de combustión tiene en cuenta el combustible que no ha ardido completamente, por la razón que sea. No tiene en cuenta el calor que se haya evacuado o perdido.
- Como existe la disociación, cuando se alcanzan temperatura de productos mayores que unos 1.500 K la disociación se nota en que el calor específico de los productos, con la composición de equilibrio, aumenta por la formación de radicales libres, OH, O, H,  $e^-$  ....

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 8. Actividades propuestas

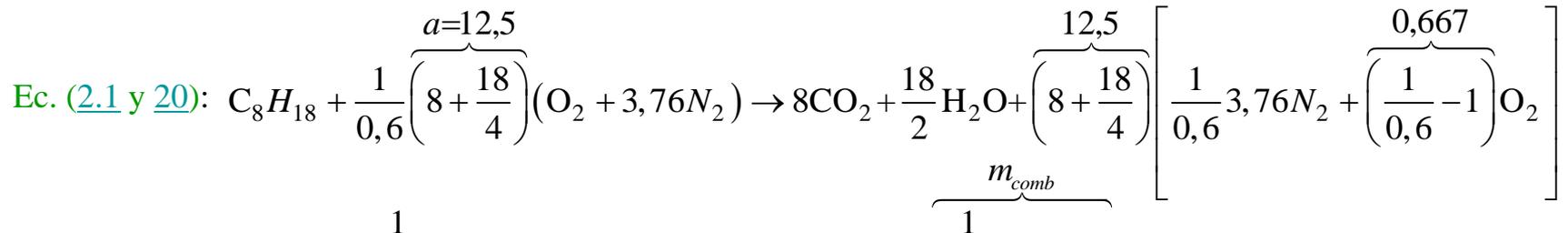
### Para casa:

- Existe un Avance al Encendido [AE](#) o a la inyección [AI](#) para tener en cuenta que la combustión, tanto en MEP como en MEC toma un tiempo. El ángulo de cigüeñal que ocupa la combustión suele repartirse por igual entre antes y después del [PMS](#). Exprese cuál cree que es la hipótesis más adecuada para modelar de forma simplificada la combustión en un MCIA,  $p = \text{cte.}$  o  $V = \text{cte.}$  u otra. Opine sobre el trabajo que los gases realizan sobre el émbolo durante la combustión.
- Compruebe un punto de composición y de temperatura adiabática de la llama de las figuras de los apuntes con el cálculo realizado con [STANJAN](#) (necesita emulador MS-DOS) u otro programa similar, disponible en Internet, p. e. [CHEMKIN](#). Otra posibilidad de la [NASA](#).
- Repita para un alcohol la actividad que a continuación se muestra resuelta y de ello deduzca lo diferente que es el dosado estequiométrico de los alcoholes, en comparación con los hidrocarburos, por incorporar oxígeno en su molécula. Descubra si hay diferencias en  $T_{ad}$ . Sobre la base de sus poderes caloríficos, razone sobre cual ha de ser el precio de estos combustibles para poder ser competitivos con los productos petrolíferos. Razone sobre los cambios que un MMT ha de incorporar para poder usar alcoholes, o sus mezclas con hidrocarburos.

## 8. Actividades propuestas (cont.)

**Para clase:** Haciendo uso de la [Ec. \(2.26\)](#) y tomando valores representativos de los calores específicos, determine la recta que da la temperatura adiabática de la llama para el octano como función del dosado relativo. Compare con los resultados de la [Fig. 2.6](#). **Solución:**

- De la [Tabla A.III.1](#):  $L_i = 44,79$  MJ/kg
- La [Ec. \(2.26\)](#) es válida para cuando no hay disociación, luego elegimos en la [Fig. 2.6](#) un dosado cuya temperatura sea no muy superior a 1.500 °C, que puede ser la correspondiente a  $F_R = 0,6$ ; que es 1.700 K para el octano.



$$\text{Ec. (2.2): } F_e = \frac{N_{comb} PM_{comb}}{a \left( PM_{O_2} + \frac{78}{21} PM_{N_2} + \frac{1}{21} PM_{Ar} \right)} = \frac{N_{comb} PM_{comb}}{\underbrace{\frac{a}{0,21} (0,21 PM_{O_2} + 0,78 PM_{N_2} + 0,01 PM_{Ar})}_{PM_a}} = \frac{8 \times 12 + 18 \times 1}{\frac{12,5}{0,21} 28,975} = 0,0661$$

$(m_a)_e$

## Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

### 8. Actividades propuestas (cont.)

$$N_r = 1 + \frac{a}{F_R} \left( \frac{100}{21} \right) = 1 + \frac{12,5}{0,6} \left( \frac{100}{21} \right) = 100 \text{ moles}$$

$$F = F_R F_e = 0,6 \times 0,0661 = 0,0397 \quad N_p = 8 + 9 + 12,5 \left[ 3,76 \left( \frac{1}{0,6} \right) + \left( \frac{1}{0,6} - 1 \right) \right] = 103,7 \text{ moles}$$

$$PM_p = \sum_i x_i PM_i = \frac{1}{103,7} \left\{ 8(12 + 32) + 9(2 + 16) + 12,5 \left[ 3,76 \left( \frac{1}{0,6} \right) 28 + \left( \frac{1}{0,6} - 1 \right) 32 \right] \right\} = 28,68 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Apenas cambia con respecto al  $PM$  del aire, que es 28,975 g/mol, por la gran proporción de  $N_2$ .

Tomando una media aritmética para  $c_{p,p}$  entre 300 K y 1.600 K, en la [Figura A.II.4](#):

$$\widehat{c}_{p,p} = \sum_i x_i \widehat{c}_{pi} = x_{CO_2} \widehat{c}_{pCO_2} + x_{H_2O} \widehat{c}_{pH_2O} + x_{N_2} \widehat{c}_{pN_2} + x_{O_2} \widehat{c}_{pO_2} =$$

$$= \frac{1}{103,7} \left( 8 \times \overset{\text{Fig. A.II.4}}{6,5} + 9 \times \overset{\text{Fig. A.II.4}}{4,9} + 12,5 \left[ 3,76 \left( \frac{1}{0,6} \right) \overset{\text{Fig. A.II.4}}{4,2} + \left( \frac{1}{0,6} - 1 \right) \overset{\text{Fig. A.II.4}}{3,8} \right] \right) \overset{8,3143 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}}{R} = 36,6 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$$

$$\bar{c}_{p,p} = \frac{\widehat{c}_{p,p}}{PM_p} = \frac{36,6}{28,68} = 1,28 \frac{\text{J}}{\text{g K}}$$

Ligeramente > el del aire a causa de los [triatómicos](#)

$$T_{ad,cp} = T_r + \frac{F}{1 + F} \frac{L_i}{\bar{c}_{p,p}} = 298 \text{ K} + \frac{0,0397}{1,0397} \frac{44,79 \text{ kJ/g}}{1,28 \text{ J/gK}} = 1.634 \text{ K} \quad \text{Error inapreciable}$$

Luego, la recta es muy próxima a la curva de la [Figura 4](#) y por arriba.

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 9. Cuestionario de autoevaluación:

1. ¿Por qué resulta complejo el cálculo de la composición y temperatura de los gases producto de una combustión?
2. ¿Aparece el tiempo en algún lugar de las ecuaciones de la termoquímica?
3. Defina lo que es temperatura adiabática de la llama.
4. ¿Es relevante la composición en detalle del combustible para el cálculo de la temperatura adiabática de la llama? ¿Cuáles son los 2 parámetros de la composición de un hidrocarburo combustible más relevantes?
5. ¿Cuál es la temperatura a partir de la cual es necesario tener en cuenta la disociación?
6. ¿La disociación es reversible?
7. ¿Con que dosado relativo aparece la máxima temperatura adiabática de la llama?
8. ¿Podría sustituir un cálculo de composición de equilibrio completo por una versión más simple para mezcla pobre? ¿Y para mezcla rica? ¿Con que cálculo?



## Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

### 9. Cuestionario de autoevaluación (cont. I):

10. A una temperatura de 2.000 K ¿es posible encontrar CO en los productos en equilibrio químico?, ¿cuándo?
11. ¿Y a una temperatura típica de gas de escape de un motor?, tome 800 °C para un MEP, 400 °C para un C y para una TG.
12. ¿Por qué entonces pueden medirse concentraciones de CO apreciables en el escape de un motor real actuando con mezcla pobre?
13. ¿Es posible la combustión perfecta con mezcla rica?
14. ¿Cuáles son las especies mayoritarias a considerar para una combustión perfecta?
15. ¿Tiene la entalpía de formación del combustible importancia en  $T_{ad}$ ?
16. Explique la razón de que a pesar de una combustión completa, el rendimiento de combustión alcanzable para mezcla rica sea netamente  $< 1$ .
17. ¿Qué especies son indicadoras de una combustión de bajo rendimiento?

## Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

### 9. Cuestionario de autoevaluación (cont. II):

17. ¿Los moles de un elemento químico se conservan en una reacción?
18. La masa se conserva entre los reactantes y los productos, ¿y los moles totales?
19. Si los moles totales aumentan, ¿qué efecto cabe esperar en la presión en el cilindro en comparación con que dicho aumento no existe? “[ceteris paribus](#)”
20. ¿Por qué se emplea oxígeno puro cuando se desea obtener altas temperaturas?
21. ¿Por qué se emplea acetileno como combustible cuando se desea obtener altas temperaturas?
22. ¿Por qué se emplea mezcla ligeramente pobre en el corte de metales con el soplete oxi-acetilénico?
23. Explique la indicación que ofrece el parámetro poder calorífico de la cilindrada  $L_{im}$  acerca de la potencia máxima obtenible en un MCIA.
24. ¿Es este parámetro igual de indicativo para MEP y MEC?, en caso positivo ¿en qué manera?



# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 9. Cuestionario de autoevaluación. Respuestas:

1. Porque las ecuaciones de equilibrio son numerosas y no lineales.
2. El tiempo no aparece por tratarse del equilibrio.
3.  $T_{ad}$ : Temperatura alcanzada por los productos de una combustión completa del combustible en equilibrio, partiendo de los reactantes y sin pérdida de calor.
4. La composición de productos con combustión completa del combustible no depende mucho de la estructura de la molécula del combustible. Para un hidrocarburo, depende fundamentalmente de  $c/h$  y de  $h_{f,0,comb}$ .
5. La disociación ha de tenerse en cuenta progresivamente por encima de unos 1.500 K.
6. La disociación es reversible, pero la recombinación puede resultar lenta en comparación con el tiempo que dura la expansión en los MCI. Por ello es posible encontrar especies disociadas en el escape, p. e. simultáneamente CO y O<sub>2</sub>.
7. La  $T_{ad,max}$  se presenta con dosado ligeramente rico.
8. Con mezcla pobre se puede reducir el cálculo a 5 especies de combustión perfecta, reduciéndose el cálculo a un balance de moles y de masa. Para mezcla rica hay que añadir la presencia de CO y H<sub>2</sub> como especies mayoritarias, con lo que ya es necesario añadir ecuaciones de equilibrio.

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 9. Cuestionario de autoevaluación. Respuestas (cont. I):

10. Es posible encontrar CO con mezcla rica; pero a esa temperatura, incluso con mezcla pobre.
11. Con mezcla pobre no debería aparecer CO en los gases de escape, pues esas temperaturas moderadas indican que no debería haber disociación.
12. Por la lentitud de recombinación del CO disociado, en CO<sub>2</sub> con el oxígeno presente, aparece CO en los gases de escape, incluso con combustión completa. Por otro lado, en todo motor hay una fracción del combustible que no arde, por diversos motivos, entre ellos por apagado de la llama cerca de las paredes. Por ello, aparece CO como producto intermedio de la llama y HC.
13. La combustión perfecta con mezcla rica no es posible al no haber oxígeno suficiente para oxidar completamente el combustible.
14. Las especies mayoritarias con combustión perfecta son N<sub>2</sub> mayoritariamente, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y Ar, si se considera.
15. La entalpía de formación de los combustibles más habituales apenas si influye en  $T_{ad}$ .
16. El rendimiento de combustión  $\eta_c$  no puede llegar a valer el 100% porque falta oxígeno para oxidar completamente el combustible.
17. Si aparece CO en el escape, es indicativo de combustión incompleta. Asimismo si aparece H<sub>2</sub>, pero es difícilmente medible. También, si aparecen hidrocarburos inquemados, es que el combustible no ha ardido completamente y por ello baja el rendimiento de combustión.

# Capítulo 2: Termoquímica ([Volver](#))

## 9. Cuestionario de autoevaluación. Respuestas (cont. II):

17. Los moles de un elemento químico pueden desaparecer en una reacción, o aparecer de nuevas especies.
18. Los moles totales no tiene porqué conservarse en una reacción química.
19. Si los moles aumentan, por aplicación de la ecuación de los gases ideales, ha de aumentar el producto  $PV/T$ .
20. El aire contiene casi un 80% de  $N_2$  en volumen, el cual no reacciona apenas. Por lo tanto, actúa de molécula zángana, capaz de absorber energía térmica. Por ello reduce la temperatura alcanzable en una combustión en comparación con el uso de oxígeno puro.
21. El acetileno tiene una entalpía de formación alta y una alta proporción de carbono, lo cual favorece el que la temperatura de sus productos de combustión sea más alta que con otros combustibles.
22. Con el soplete oxi-acetilénico se emplea mezcla pobre para favorecer que el metal fundido arda y con ello desaparezca, facilitando el corte.
23. El poder calorífico de la cilindrada  $L_{im}$  indica el calor que se liberará al arder completamente una mezcla estequiométrica en c. n. de  $p$  y  $T$  de un cierto combustible con aire. Por lo tanto, indica la potencia alcanzable con un MACI.
24.  $L_{im}$  es indicativo para MEP pues pueden actuar con mezcla estequiométrica. En MEC no es tan indicativa, pues su máximo dosado está limitado por la aparición de  $NO_x$  y humo negro (hollín) en el escape, no siendo posible llegar a dosado estequiométrico.

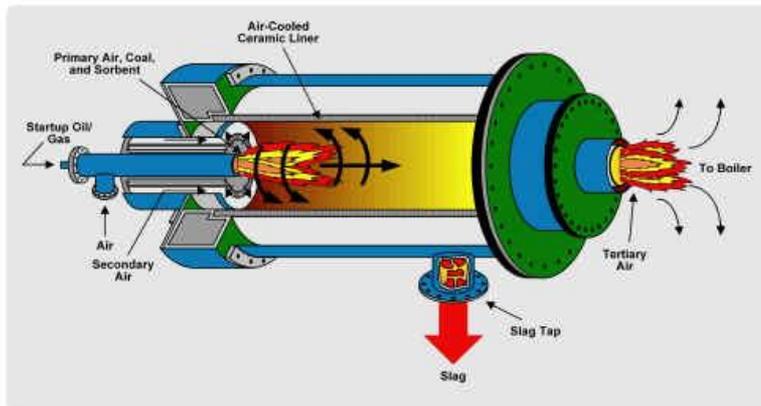
## 10. ANEXOS

I. Energía de formación

II. Poder calorífico y calorímetros

III. Datos de combustibles típicos

IV. Propiedades de las sustancias



**Fig. A.1.** - Quemador industrial de polvo de carbón, con adición de mineral absorbente de la contaminación. Dispone de entrada para aceite o gas destinados al arranque. Refrigeración por aire. Su salida conecta con la caldera. Fuente: "Cyclone combustor". Licensed under Public Domain via Wikimedia Commons -

[http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cyclone\\_combustor.jpg#mediaviewer/File:Cyclone\\_combustor.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cyclone_combustor.jpg#mediaviewer/File:Cyclone_combustor.jpg). Accedido Enero 2015.

# Anexo I: Energía de formación ([Volver](#))

**Energía de formación de una especie química:** A añadir para devolver los productos a la temperatura de los reactantes, siendo éstos una referencia, molecular:  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $C_{\text{grafito}}$ , S. Puede ser a  $p = \text{cte.}$  o a  $V = \text{cte.}$  A una temperatura y presión estándar ( $_0$  ó  $^0$ ).

- Así, el agua (gas) tiene una entalpía de formación muy negativa. Libera calor al arder el  $H_2$  en  $O_2$ , véase [Tabla A.I.1](#).
- Los combustibles orgánicos tienen una entalpía de formación mucho menor. Por ello pueden ser considerados almacenes de carbono y de hidrógeno, para formar  $CO_2$  y  $H_2$ , de entalpía de formación muy baja, véase [Tabla A.I.1](#).

**Energía de reacción:** A añadir para que los productos recuperen la temperatura de los reactantes. Es igual a la diferencia de la energía de formación de los productos y de los reactantes.

**Poder calorífico:** Es pues la entalpía (a  $p = \text{cte.}$ ) o la energía (a  $V = \text{cte.}$ ) de reacción del combustible (gas o líquido) en aire (u oxígeno) cambiada de signo y expresada por unidad de masa, [Ec. A.II.3](#).

# Anexo I.- Energía de formación (cont.) ([Volver](#))

- Esquema del empleo de combustibles con combustión. Unas sustancias quedan inalteradas y otras reaccionan, bajando su energía de formación. La diferencia se libera espontáneamente (por lo tanto irreversiblemente) en forma de energía térmica  $U_T$  o puede aprovecharse en forma de trabajo, p. e. en las [pilas de combustible](#).

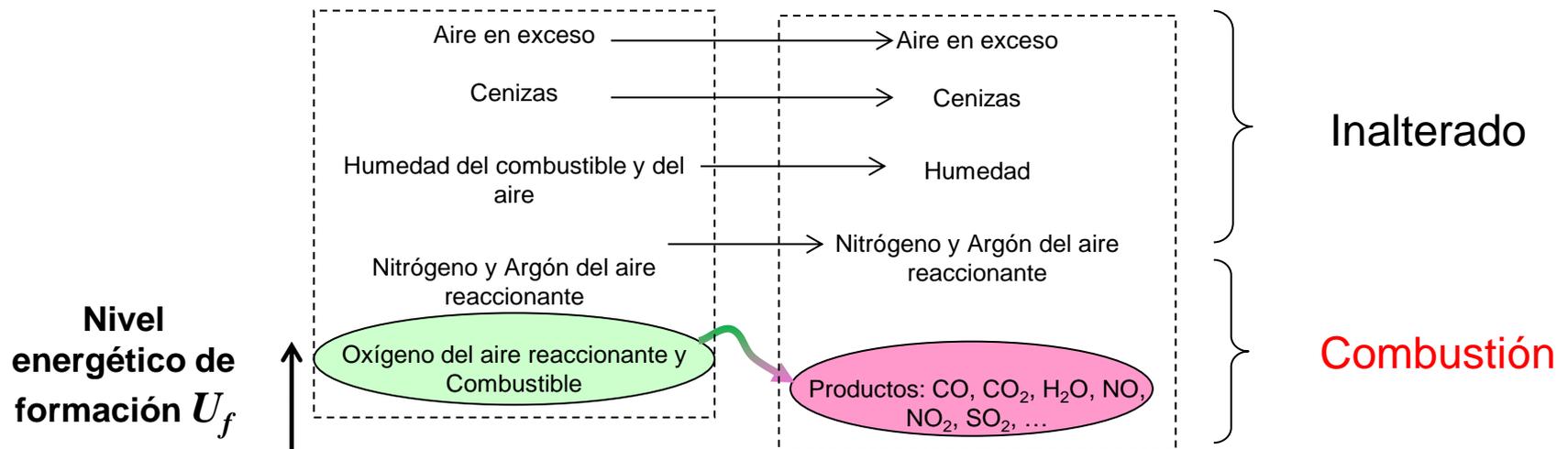


Fig. A.I.1.- Esquema del cambio de energías de formación con la combustión.

# Anexo I.- Energía de formación (cont.) ([Volver](#))

Tabla A.I.1.- Entalpía de formación estándar<sup>0</sup> de sustancias de interés.

Compuesto químico	Fase	Fórmula	$\Delta \hat{h}_f^0 = \hat{h}_{f,p}^0 - \sum \hat{h}_{f,r}^0$ [MJ/kmol]	PM [kg/kmol]	$\Delta h_f^0$ [MJ/kg]	$L_{im}$ [MJ/mol]	$L_{im,c}$ [MJ/mol]
<a href="#">Acetileno</a>	g	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	+227,4				
<a href="#">Amoníaco</a>	g	NH <sub>3</sub>	-46,1				
<a href="#">Benceno</a>	l	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	+49,1				
<a href="#">Butano</a>	l	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-124,7				
<a href="#">Carbón</a>	s	C (grafito)	0		0	-	
<a href="#">Carbono monóxido</a>	g	CO	-110,5				
<a href="#">Carbono dióxido</a>	g	CO <sub>2</sub>	-393,5			-	-
<a href="#">Gasolina</a>	g	<a href="#">Ver Tabla A.III.1</a>	-208,5				
<a href="#">Heptano</a>	g	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-187,8				
<a href="#">Etano</a>	g	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-84,7				
<a href="#">Etanol</a>	l	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-277,6				
<a href="#">Etileno</a>	g	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	+52,4				
<a href="#">Hidrógeno</a>	g	H <sub>2</sub>	0		0		
<a href="#">Metano</a>	g	CH <sub>4</sub>	-74,9				
<a href="#">Metanol</a>	l	CH <sub>3</sub> OH	-238,6				
<a href="#">Nitrógeno</a>	g	N <sub>2</sub>	0		0	-	-
<a href="#">Nitrógeno dióxido</a>	g	NO <sub>2</sub>	+33,2			-	-
<a href="#">Nitrógeno monóxido</a>	g	NO	+91,3			-	-
<a href="#">Octano</a>	g	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-250,0				
<a href="#">Oxígeno</a>	g	O <sub>2</sub>	0		0	-	-
<a href="#">Propano</a>	g	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-103,9				
<a href="#">Queroseno</a>	g	<a href="#">Ver Tabla A.III.1</a>	-24,2				
<a href="#">Azufre</a>	s	S	0		0		
<a href="#">Azufre dióxido</a>	g	SO <sub>2</sub>	-296,8			-	-
<a href="#">Agua vapor</a>	g	H <sub>2</sub> O	-241,8			-	-

# Anexo II.- Poder calorífico y calorímetros [\(Volver\)](#)

Se define el poder calorífico como el calor a evacuar máximo al arder un combustible, para retornar los productos a la temperatura de los reactantes. Luego los productos han de ser de la mínima energía de formación y tal que de la combinación de ellos y del ambiente, no se pueda extraer trabajo útil.

## Calorímetros:

1. A volumen constante.

2. A presión constante (más fácil de implementar):

Es un combustor refrigerado. La entrada y salida comunican con la atmósfera.

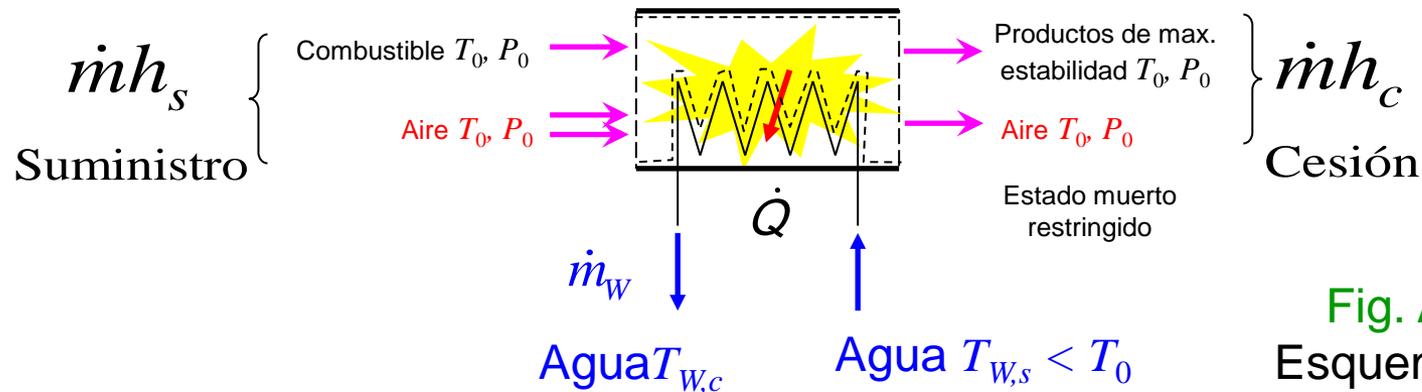


Fig. A.II.1.-  
Esquema de un  
calorímetro.

- ¿Qué se obtiene con el calorímetro?

# Anexo II.- Poder calorífico y calorímetros. *Demostración a título informativo (Volver)*

1.- Balance másico, volumen de control VoC - - - :  $\dot{m}_s = \dot{m}_c = \dot{m}$        $\dot{m}_a + \dot{m}_{comb} = \dot{m}$

2.- Balance energético corriente gaseosa:

$$\frac{dE_{vc}}{dt} = \sum_s \dot{m}_s \left( \overbrace{h + \frac{W^2}{2} + gz}^{h_t} \right) - \sum_c \dot{m}_c \left( \overbrace{h + \frac{W^2}{2} + gz}^{h_t} \right) + \underbrace{\dot{Q} - \dot{W}}_{\substack{\text{Flujos de energía} \\ \text{a través de las paredes impermeables} \\ \text{(suministro - cesión)}}$$

Variación del contenido de energía del volumen de control

Flujo de energía en los suministros:  $\dot{H}_s$       Flujo de energía en las cesiones:  $\dot{H}_c$

Flujo neto de energía (térmica, de formación y mecánica) debido al flujo de masa a través de las paredes permeables (suministro-cesión)

Flujo de calor recibido del exterior      Potencia del trabajo hacia el exterior

$$0 = \dot{m}h_s - \dot{m}h_c + \dot{Q} \quad \text{(A.II.2)}$$

$$\left. \begin{array}{l} h = h_f + h_T \\ \text{Completa} \end{array} \right\} \rightarrow 0 = \dot{m} \left[ (h_f + h_T)_s - (h_f + h_T)_c \right] + \dot{Q}$$

$$\left. \begin{array}{l} h_{T,s} = h_{T,c} \text{ por estar a la misma } T \text{ y } p ; \dot{Q} < 0 \Rightarrow h_{f,s} > h_{f,c} \end{array} \right\} \rightarrow \dot{m} \left( h_{f,s} - h_{f,c} \right)_e = -\dot{Q} > 0$$

Calor evacuado

¡Solo reacciona en proporción estequiométrica  $e$ !, [Fig. A.I.1](#)

3.- Bal. energ. corriente de agua, el calor cedido, LICP:  $-\dot{Q} = \dot{m}_W c_W (T_{W,c} - T_{W,s}) > 0$       (A.II.2bis)

## Anexo II.- Poder calorífico y calorímetros. *Demostración a título informativo*

- El poder calorífico se mide por unidad de masa de combustible, al ser el aire gratuito:

$$\begin{aligned}
 \text{Ec. (A.II.2 y 2bis)} &\Rightarrow \left[ \overbrace{\dot{m}_a + \dot{m}_{comb}}^{\dot{m}} \right]_e (h_{f,s} - h_{f,c})_e = -\dot{Q} = L \dot{m}_{comb} \quad \left. \begin{array}{l} >0 \\ \end{array} \right\} \\
 \left( \frac{\dot{m}_{comb}}{\dot{m}_a} \right)_e &= F_e \\
 h_{f,s} &= \left( \frac{m_a h_{f,a} + m_{comb} h_{f,comb}}{m_a + m_{comb}} \right)_e ; \quad h_{f,c} = \left( \frac{\sum_{\text{productos}} m_i h_{f,i}}{\sum_{\text{productos}} m_i} \right) \\
 h_{f,a} &= 0
 \end{aligned}
 \left. \vphantom{\begin{aligned} \text{Ec. (A.II.2 y 2bis)} \\ \left( \frac{\dot{m}_{comb}}{\dot{m}_a} \right)_e \\ h_{f,s} \\ h_{f,a} \end{aligned}} \right\} \rightarrow L = \underbrace{h_{f,comb}}_{\substack{\approx 1 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \\ \text{Tabla A.I.1}}} - \underbrace{\frac{\sum_{\text{productos}} m_i h_{f,i}}{m_{comb}}}_{\substack{\approx -10 \text{ a } -100 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \\ \text{Tabla A.I.1}}} \quad (\text{A.II.3})$$

### Determinación:

- a) experimentalmente de forma directa, pues en resumen:

$$L \dot{m}_{comb} = \dot{m}_W c_W (T_{W,c} - T_{W,s}) \quad \rightarrow \text{Medir caudales y salto de temperatura}$$

- b) Por calores de formación tabulados, si se encuentran, p. e. [Tabla A.I.1](#).

# Anexo II.- Poder calorífico y calorímetros [\(Volver\)](#)

## Contribución de la entalpía de formación del combustible

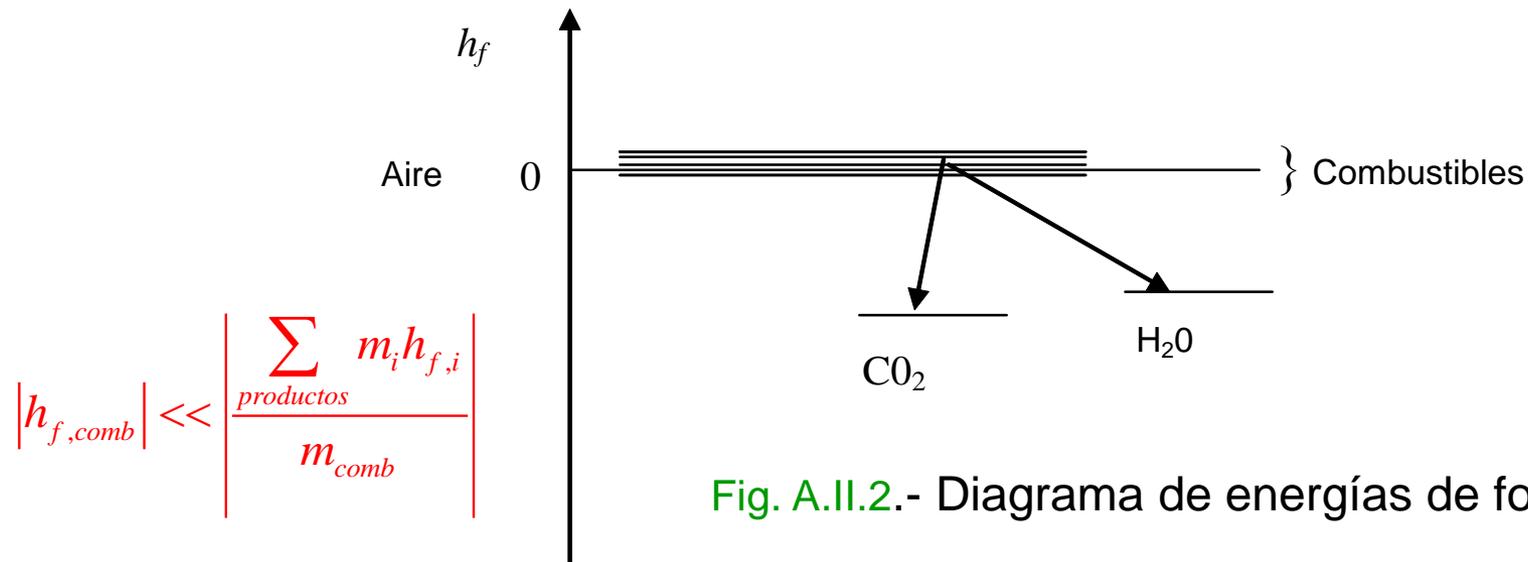


Fig. A.II.2.- Diagrama de energías de formación.

La escasa contribución de la entalpía de formación de los combustibles convencionales (enlaces débiles) hace que se pueda emplear el **análisis elemental** para estimar el poder calorífico.  $C_c H_n O_o N_n$ . Basta conocer  $c$ ,  $h$ ,  $o$  y  $n$ .

**Trabajo en casa propuesto:** Determine la expresión del poder calorífico de un combustible genérico  $C_c H_n O_o N_n$  basado en las entalpías de formación.

# Anexo II.- Poder calorífico y calorímetros [\(Volver\)](#)

Relación que existe con el poder calorífico a volumen constante.

- Basta ir a la definición de entalpía.
- Asumimos que reactantes y productos son gases ideales. Si el combustible o el agua son líquidos, no cuentan pues su  $v$  es despreciable frente a los gases.

$$\left. \begin{aligned} h &= u + pv \\ pv &= R_g T \end{aligned} \right\} \rightarrow h = u + R_g T$$

$$\left. \begin{aligned} L &= \frac{m}{m_{comb}} \Big|_e (h_{f,r} - h_{f,p}) \\ L_{VC} &= \frac{m}{m_{comb}} \Big|_e (u_{f,r} - u_{f,p}) \end{aligned} \right\} \rightarrow L - L_{VC} = (R_{g,r} - R_{g,p}) \frac{T(1+F_e)}{F_e} = \frac{RT(1+F_e)}{F_e} \left( \frac{1}{PM_{r,e}} - \frac{1}{PM_{p,e}} \right)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{m}{m_{comb}} \Big|_e &= \frac{m_a + m_{comb}}{m_{comb}} \Big|_e = \frac{1+F_e}{F_e} \end{aligned} \right\}$$

(A.II.4)

- Válido, tanto para inferior, como para superior.
- La diferencia proviene de la variación de moles entre reactantes y productos, pues la masa se conserva.
- Para hidrocarburos usuales, la diferencia es pequeña, pues la diferencia en  $PM$  es pequeña, al contener el aire casi un 80% de  $N_2$  y ser  $RT_0$  moderado. Por ello suele ignorarse la diferencia. Véase que  $\frac{RT_0 F_e}{PM_{aire}} = 1,3 \frac{MJ}{kg}$  frente a 40-50  $\frac{MJ}{kg}$  de  $L_i$ .

# Anexo II.- Poder calorífico y calorímetros ([Volver](#))

Equivalencia con una adición o mejor, liberación de calor:

- Consideremos ahora otro circuito de agua, ahora caliente, situado aguas abajo del contemplado hasta ahora y que añadiera exactamente el mismo calor que ha extraído el actual, calentando los productos de la combustión.
- Obtendríamos, los productos de una combustión perfecta a una temperatura debida exclusivamente a la liberación de calor del combustible.
- De ahí parte la consideración de asimilar la combustión a una liberación interna de calor, o un aporte externo de calor. **Aunque los gases calentados por ella son los productos, no los reactantes.**
- **Por esto último, el cambio de composición es importante.**
- La liberación neta de calor es la debida al combustible dosificado, afectando con el rendimiento de combustión y teniendo en cuenta las pérdidas de calor al exterior, p. e. al circuito de refrigeración en un MCIA. En una TG, las pérdidas de calor son inapreciables al no existir refrigeración; es un motor prácticamente adiabático.
- Si además se intercambia trabajo, es necesario tenerlo en cuenta.

# Anexo II.- Poder calorífico y calorímetros ([Volver](#))

## Poder superior e inferior. *Demostración ex cursus*

- En los motores el escape suele estar a temperaturas superiores a 100 °C, por lo que el agua formada durante la combustión está evaporada.
- Si se aprovecha el calor del gas de escape, el agua puede condensar y liberar su calor latente.
- Para tenerlo en cuenta se define el poder calorífico superior  $L_s$ .
- Asumamos que tras el calorímetro agregamos calor a  $p = \text{cte.}$  hasta evaporar todo el agua. Balance energético de todo el conjunto:

$$L_s m_{comb} = L_i m_{comb} + L_{v,H_2O} m_{H_2O} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} L_s = L_i + \frac{m_{H_2O}}{m_{comb}} L_{v,H_2O} \\ C_c H_h O_o S_s N_s \end{array} \right\} \rightarrow L_s = L_i + \frac{h}{2} \frac{PM_{H_2O}}{PM_{comb}} L_{v,H_2O}$$

$$L_{v,H_2O} = 2,257 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$$

(A.II.5)

Se podría considerar el efecto adicional de la humedad del combustible

# Anexo II.- Poder calorífico y calorímetros ([Volver](#))

Relación con la disponibilidad o exergía química. *Demostración ex cursus*

El trabajo útil máximo lo da la diferencia de la exergía de flujo con el estado muerto  $0$ .

$$\left. \begin{aligned} \tau_{u,\max} &= b_{fl,s} - b_{fl,c} \\ b_{fl} &= h - T_0 s \\ T_s &= T_c = T_0 \\ p_s &= p_c = p_0 \end{aligned} \right\}$$

Aplicando a un motor reversible con entrada a  $P_0$  y  $T_0$  y salida el estado muerto, la expresión del trabajo útil máximo resulta:

$$\Rightarrow \tau_{u,\max} = \left[ (h - Ts)_s - (h - Ts)_c \right]_{\substack{p=p_0 \\ T=T_0}} = (g_s - g_c)_{\substack{p=p_0 \\ T=T_0}} = -\Delta g_0 \quad ; \quad g = h - Ts$$

El incremento de entropía de las reacciones químicas isoterma, aunque sean reversibles, se encargan de modificar este máximo. Además, reordenando la expresión y p. u. de masa de combustible:

$$\tau_{u,\max} = \underbrace{(h_s - h_c)_{\substack{p=p_0 \\ T=T_0}}}_{\text{Véase Ec. (A.II.2)}} - T_0 (s_s - s_c)_{\substack{p=p_0 \\ T=T_0}} = L - T_0 (s_s - s_c)_{\substack{p=p_0 \\ T=T_0}} \approx L \quad \text{(A.II.6)}$$

## Comentarios: *Importante*

- El trabajo útil de un combustible difiere del poder calorífico en el término de aumento de entropía, que solo puede ser producido por el cambio de composición de reactivos a productos, independientemente del camino, al ser una variable de estado.
- En los hidrocarburos comúnmente usados como combustible, este término es mucho menor que el poder calorífico, **por lo que se suele usar éste último como referencia para comparar el trabajo útil obtenido de un motor con el máximo.**
- Esta aproximación se ve apoyada por la facilidad de medir el poder calorífico y por una práctica establecida desde hace tiempo.

# Anexo II.- Poder calorífico y calorímetros ([Volver](#))

## El motor de combustión

- **Hecho, curioso:** el calor desprendido en la combustión  $\cong$  lo transformable en [trabajo útil](#) del combustible (antes de la combustión) y denominada [exergía](#) o [disponibilidad](#). Es imposible convertir la totalidad del calor en trabajo útil  $\rightarrow$  inconveniente principal de los motores térmicos al usar combustibles: al convertir su energía interna en energía térmica durante la combustión se pierde la posibilidad de aprovecharla íntegramente para producir trabajo, hay [anergía](#). Esta pérdida es tanto menor cuan mayor es la temperatura a la que se manifiesta esta conversión.

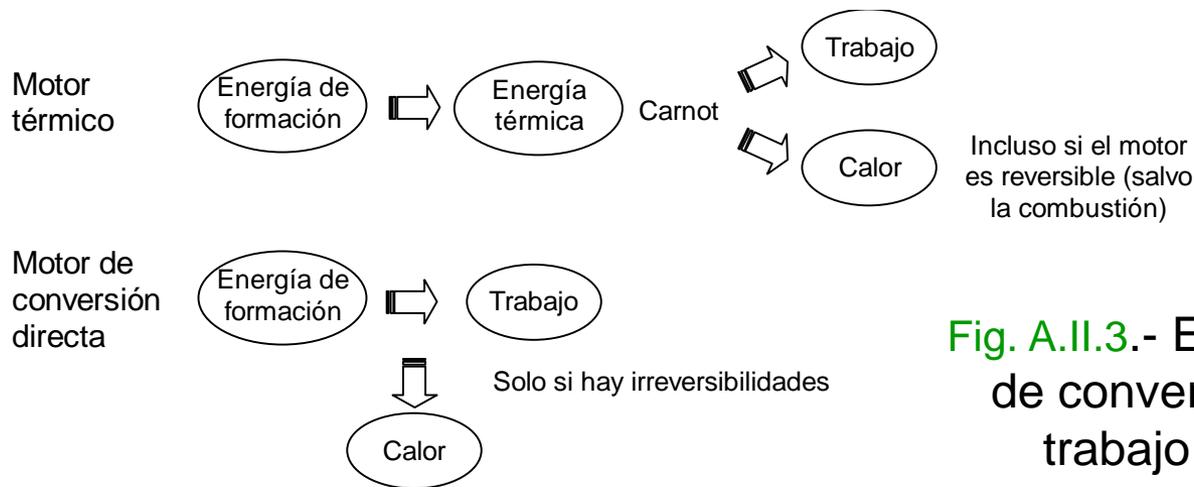


Fig. A.II.3.- Esquema de conversión a trabajo útil.

- En el calorímetro se ha degenerado el calor desprendido casi completamente, por reducir la temperatura del agua a valores muy próximos a la del ambiente. Pero el calor medido equivale numéricamente al trabajo útil (salvo el término de incremento de entropía), [Ec. \(A.II./\)](#).

## Ejercicio A.II.1.- Estequiometría de la combustión perfecta ([Volver](#))

**Enunciado:** Calcúlese el dosado estequiométrico del octano (representativo de las gasolinas).

**Solución:** Octano:  $c = 8$ ,  $h = 8 \times 2 + 2 = 18$ , fórmula:  $C_8H_{18}$

Ec. (A.IV.1):  $PM = 8 \times 12,0115 + 18 \times 1,00797 = 114,235 \text{ g/mol}$

Ec. (2.20):  $a = c + h/4 = 8 + 18/4 = 12,5$

Ec. (2.2):  $F_e = 114,235 / (12,5 \times 137,92) = 0,066262 = \mathbf{1/15,092}$

- Hacen falta unos 15 gramos de aire por gramo de combustible para la combustión completa, tanto del aire como del combustible.
- Si se repite con el nonano, representativo de los gasóleos ligeros, o para el octeno o el heptano, representativos de las gasolinas, sale un dosado parecido. Esto corrobora que para las distintas gasolinas y gasóleos no es necesario ajustar el equipo de dosificación de combustible del motor, salvo casos especiales.

# Anexo III.- Datos de combustibles típicos ([Volver](#))

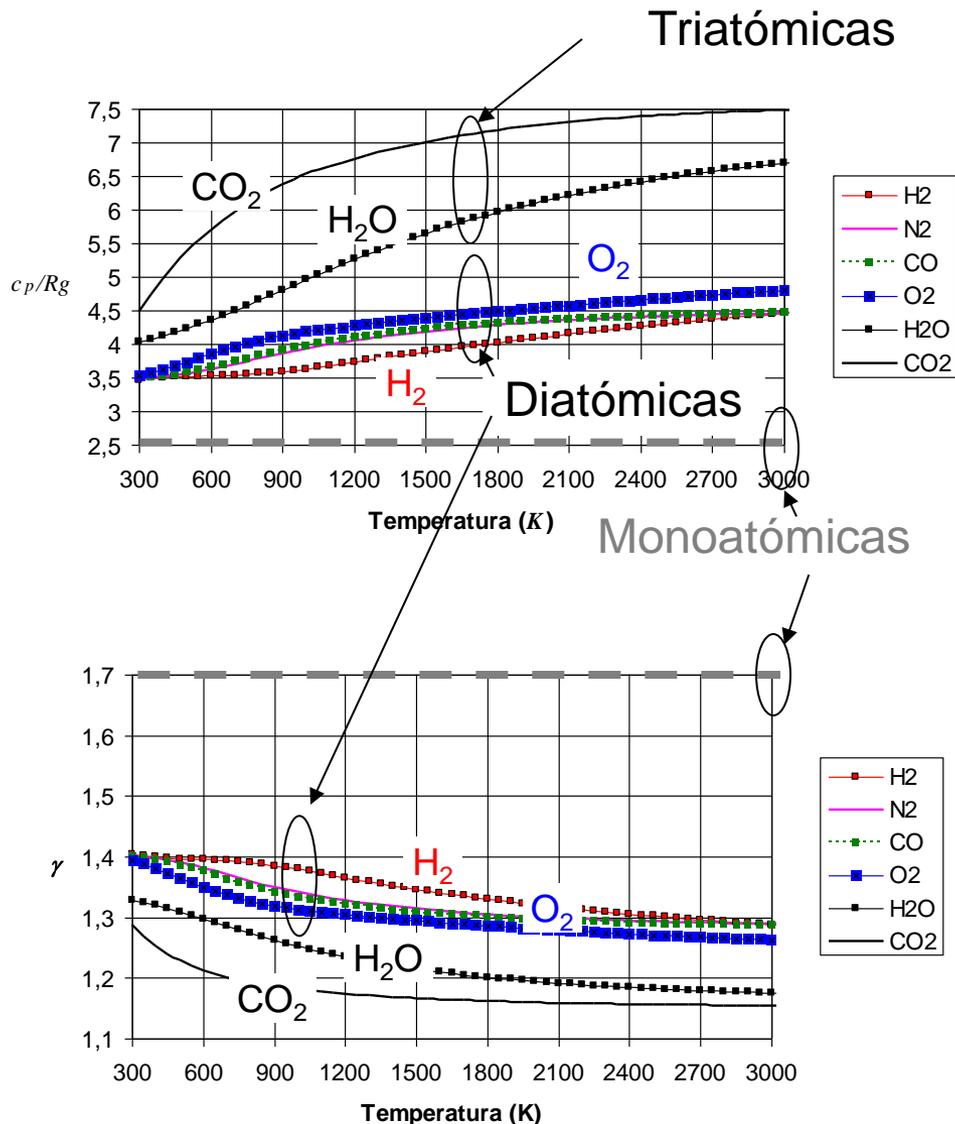
**Tabla A.III.1.-** Datos de combustibles típicos,  $L_i$  en MJ/kg.

<b>Combustible</b> (g):gas, (l): líquido (s) sólido. Composición % en peso, bh: base húmeda, bs: base seca, $\rho$ en kg/m <sup>3</sup> a 15 °C.	<b>Peso mol. PM</b> [g/mol]	<b>Poder cal. inf. (p = cte.)</b> $L_i$ o PCI	<b>Poder cal. sup. (p = cte.)</b> $L_s$ o PCS	<b>Dis. De func. de Gibbs -<math>\Delta g_0</math></b>	<b>Exergía quím. de flujo <math>b_{flq}</math></b>
Hidrógeno H <sub>2</sub> (g)	2,01594	121,6	141,8	117,7	120,9
Carbono C (s)	12,0115	32,8	32,8	32,9	34,2
<b>Parafínicos</b>					
Metano CH <sub>4</sub> (g)	16,043	50,0	55,5	51,0	51,8
Etano C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	30,069	47,5	51,9	48,8	49,7
Propano C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	44,096	46,4	50,4	47,8	48,7
n-butano C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	58,123	45,7	49,6	47,3	48,2
n-heptano C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> (g) $\rho = 0,688$ en estado líquido	100,203	44,9	48,5	46,5	47,6
n-octano C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (g) $\rho = 0,707$ en estado líquido	114,230	44,8	48,3	46,5	47,4
n- decano C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> (g) $\rho = 0,734$ en estado líquido	142,284	44,6	48,0		
n dodecano C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> (g) $\rho = 0,753$ en estado líquido	170,337	44,7	47,8		
<b>Olefínicos</b>					
Etileno C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	28,054	47,2	50,3	47,5	48,5
1-Penteno C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> (g)	70,134	45,0	48,2	46,2	47,2
<b>Nafténicos</b>					
Cicloexano C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (l)	84,165	43,5	46,7	45,4	46,4
<b>Aromáticos</b>					
Benceno C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g) $\rho = 0,884$ en estado líquido	78,117	40,6	42,3	41,1	42,3
<b>Alcoholes</b>					
Metílico CH <sub>3</sub> OH (g) $\rho = 0,796$ en estado líquido	32,043	20,0	22,8		
Etílico C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (l) $\rho = 0,794$	46,070	26,9	29,8		
<b>Oxigenados</b>					
Monóxido de carbono CO (g)	28,011	10,1	10,1		

# Anexo III.- Datos de combustibles típicos ([Volver](#))

Combustible (g):gas, (l): líquido (s) sólido. Composición % en peso, bh: base húmeda, bs: base seca, $\rho$ en kg/m <sup>3</sup> a 15 °C.	Peso mol. <i>PM</i> [g/mol]	Poder cal. inf. ( <i>p = cte.</i> ) <i>L<sub>i</sub> o PCI</i>	Poder cal. sup. ( <i>p = cte.</i> ) <i>L<sub>s</sub> o PCS</i>	Dism. De func. de Gibbs - $\Delta g_0$	Exergía quím. de flujo <i>b<sub>flu</sub></i>
<b>Mezclas (sólidas)</b>					
Carbón bituminoso (media) 85%(C) 5%(H <sub>2</sub> ) 5%(O <sub>2</sub> ) 5% Materia inerte (s). Humedad 6% bh. Materia volátil 30%, carbón fijo 65% y cenizas 5% bs.		28 aprox.	30 aprox.		
Carbón pardo (media). Humedad 60% bh. Materia volátil 50%, carbón fijo 46% y cenizas 4% bs.			25÷27 aprox.		
Madera "seca" (media). 52%(C) 6%(H <sub>2</sub> ) 40,65%(O) 0,3%(N) 0,05%(S) 1% Materia inerte (s). Humedad 20% a 60% bh. Materia volátil 79%, carbón fijo 20% y cenizas 1% bs.		15÷19	19÷21 aprox.		
Biomasa herbácea "seca" (media) 46%(C) 5%(H) 39,8%(O) 2%(N) 0,2%(S) 7% Materia inerte (s). Humedad 40% a 60% bh. Materia volátil 83%, carbón fijo 16%, cenizas 1%.		14÷16	16÷18 aprox.		
<b>Mezclas (líquidas)</b>					
Gasóleo (automoción) C <sub>10,8</sub> H <sub>18,7</sub> . 87,4%(C) 12,6%(H) $\rho \approx 0,84$	148,3	42,8 aprox.	45,5 aprox.		
Gasóleo pesado C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> . $\rho \approx 0,96$	198				
Gasolina (automoción) C <sub>8,26</sub> H <sub>15,5</sub> . 86,3% (C) 13,7% (H) $\rho \approx 0,76$	114,8	44,0 aprox.	47,3 aprox.		
Queroseno $\rho = 0,77 \dots 0,83$	154	43,1			
JP-4 $\rho = 0,758$ JET A-1 $\rho = 0,751$ (media)		43,3			
<b>Mezclas (gaseosas)</b>					
Gas de pirólisis seco (media) 45%(CO) 34%(CH <sub>4</sub> ) 6%(H) 15%(CO <sub>2</sub> ) sin alquitranes.			32,0		
Gas de madera seco (media) 19%(CO) 19%(CH <sub>4</sub> ) 2%(H) 9%(CO <sub>2</sub> ) 50%(N) 1%(O) (g) sin alquitranes.			5-15		
Biogás seco (media) 60%(CH <sub>4</sub> ) 39% CO <sub>2</sub> 0,9% N 0,1% O (g)	35,62	30,1	33,32		
Gas de vertedero (media) 50%(CH <sub>4</sub> ) 45% CO <sub>2</sub> 5% otros					
Gas natural seco (media) CH <sub>3,8</sub> N <sub>0,1</sub> (g); CH <sub>4</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> +N <sub>2</sub>		45 aprox.	50 aprox.		

# Anexo IV.- Propiedades de las sustancias ([Volver](#))



Las constituyentes principales de los gases en el motor.

Como:

$$\left. \begin{aligned} c_p - c_v &= R_g \\ \gamma &= \frac{c_p}{c_v} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} \gamma &= \frac{c_p}{c_p - R_g} = \frac{\hat{c}_p}{\hat{c}_p - R} \end{aligned} \right.$$

... un aumento de  $c_p$  significa una disminución de  $\gamma$  pues  $R_g$  es relativamente constante.

- $\hat{c}_p$  aumenta con la temperatura
- $\hat{c}_p$  es mayor al aumentar el número de átomos de la molécula  $\Rightarrow \hat{c}_{p,CO_2} > \hat{c}_{p,N_2}$ .

Fig. A.IV.1

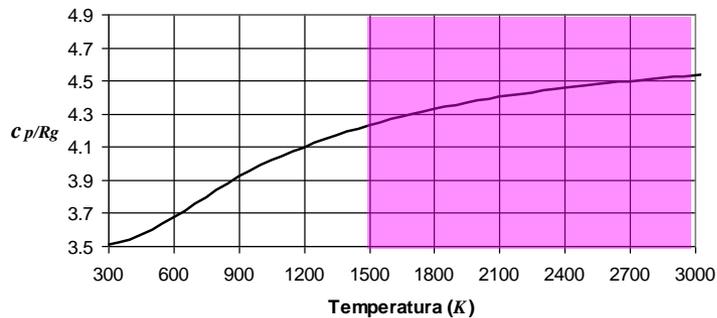
# Anexo IV.- Propiedades de las sustancias (cont.) [\(Volver\)](#)

Aire: 78% N<sub>2</sub>, 21% O<sub>2</sub> y 1% Ar, congelada su composición

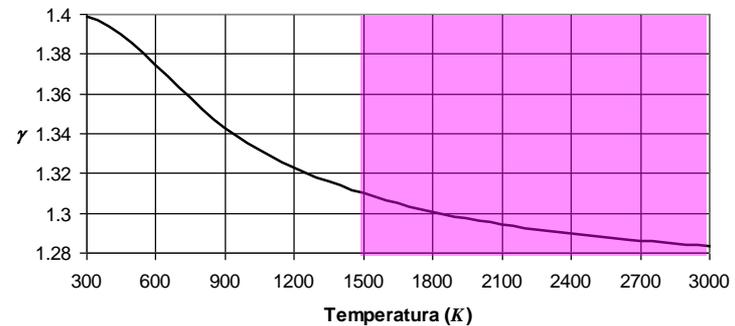
$$\left. \begin{aligned}
 PM_a &= 0,78PM_{N_2} + 0,21PM_{O_2} + 0,01PM_{Ar} \\
 PM_{N_2} &= 28,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}}; \quad PM_{O_2} = 32,00 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\
 PM_{Ar} &= 39,95 \frac{\text{g}}{\text{mol}}
 \end{aligned} \right\} \Rightarrow PM_a = 28,975 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \left\{ \Rightarrow R_{g,a} = 0,2870 \frac{\text{J}}{\text{gK}} = 287 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2\text{K}} \right. \quad (\text{A.IV.1})$$

Ec. (2.17)

*c<sub>p</sub>* aire congelado



*γ* aire congelado



**Fig. A.IV.2.-** Calor específico a presión constante del aire con su composición a baja temperatura.

- Por encima de 1.500 K el aire dejaría de estar “congelado” en su composición. Empieza a disociarse formando N, O, NO, ... progresivamente al aumentar la temperatura, efecto aquí no tenido en cuenta. A presiones elevadas la disociación disminuye.