

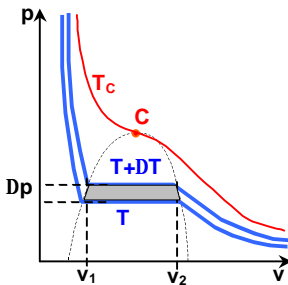
## Algunas consecuencias del Segundo Principio

### Calor sensible y calor latente – Cambios de estado – Ecuación de Clapeyron

Se llama **calor sensible** al que aumenta la temperatura de los cuerpos. En el ejemplo del calorímetro de mezclas, el calor perdido por la pieza de hierro, igual al calor ganado por el agua, es **calor sensible**.

En general los **cambios de estado** (fusión, evaporación, y sus inversos, solidificación y condensación) involucran pasaje de calor sin cambio de temperatura. Por ejemplo, para fundir una masa cualquiera de hielo hay que entregar una cierta cantidad de calor proporcional a ésta, pero el sistema hielo/agua en fusión a la presión normal permanece a  $0^{\circ}\text{C}$  hasta que todo el hielo se ha fundido, es decir mientras dura el pasaje de sólido a líquido. El calor necesario para la fusión del hielo y en general para cualquier cambio de estado de sustancias puras no produce aumento de la temperatura del sistema formado por las dos fases: se lo llama **calor latente**.

De acuerdo al primer principio de la termodinámica, el pasaje de calor sin cambio de temperatura equivale a un trabajo mecánico. Por lo tanto los cambios de estado de un sistema pueden asociarse a un trabajo mecánico equivalente al necesario para cambiar de fase.



En el diagrama  $p,v$  adjunto se representan dos isotermas a temperaturas próximas de una masa de gas unitaria en la zona de licuación, que como se recordará poseen una zona recta horizontal correspondiente al cambio de estado desde la fase líquida de densidad  $\delta_1$  y volumen específico  $v_1=1/\delta_1$ , a la fase vapor cuyo volumen específico es  $v_2$ .

El trabajo que desarrolla el gas en un ciclo infinitesimal cerrado medido por el área sombreada vale  $DL=Dp(v_2-v_1)$ . Como ese ciclo es reversible, ya que está formado por dos cambios de estado en equilibrio y dos evoluciones infinitesimales, se le puede asignar el rendimiento la máquina de Carnot, es decir  $DT/T=DL/L= Dp(v_2-v_1)/L$ , obteniéndose así “ecuación de **Clapeyron**”<sup>1</sup>, que relaciona el calor latente de cambio de estado con la temperatura, la varia-

<sup>1</sup> Benito P. Clapeyron (1799-1864), ingeniero francés, que además de construir locomotoras y obras ferroviarias, estudió cuestiones relativas al equilibrio de cuerpos.

ción de presión y los volúmenes específicos de ambas fases:

$$L = T (Dp/DT) (v_2 - v_1)$$

La fórmula anterior indica que el calor de transformación tiene el mismo signo que la variación de volumen que la acompaña. Si la transformación involucra una dilatación, como por ejemplo una evaporación, en la que el vapor tiene mayor volumen específico que el líquido, el calor latente tiene signo positivo (que de acuerdo a la convención es calor entrante). Para el fenómeno opuesto (condensación) el calor  $L$  tendrá signo negativo, lo que está de acuerdo con la liberación de calor que la acompaña. En el punto crítico  $C$ , donde  $v_1 = v_2$  (ambas fases son indistinguibles), el calor latente de cambio de estado es nulo.

La ecuación de Clapeyron puesta en la forma diferencial  $(dT/T) = (v_2 - v_1)/L \cdot dp$  e integrada, nos da  $\ln T = \int (v_2 - v_1)/L \cdot dp$ , que indica una variación logarítmica de la temperatura de cambio de estado con el calor latente, los volúmenes de ambas fases y la presión. Lejos del punto crítico (en la base de la campana punteada de la figura) es  $(v_2 - v_1)/L \approx \text{constante} = A$ , de donde  $\ln(T) \approx A \cdot p + K$

Otra forma de expresar la ecuación de Clapeyron es  $(dT/dp) = T \cdot (v_2 - v_1)/L$ , que indica que la variación de la temperatura a la que se produce el cambio de estado con la presión tiene el mismo signo que el del cociente entre diferencia de volúmenes específicos y del calor  $L$  propio de la transformación.<sup>2</sup>

Ejemplo: Los volúmenes específicos del agua líquida y del hielo son respectivamente 0,001000 y 0,001091 [m<sup>3</sup>/Kg] a 273°K. El calor de fusión del hielo es de **+332500 J/Kg**. Calcular la variación del punto de fusión del hielo con un aumento de presión:  
 $(dT/dp) = T \cdot (v_l - v_s)/L = 273^\circ\text{K} \cdot (-0,000091)/332500 = -7,5 \times 10^{-8} [^\circ\text{C}/(\text{N}/\text{m}^2)]$

El resultado negativo indica que un aumento de presión disminuye el punto de congelación del agua.



Norma, patinadora de "Holiday on Ice", apoya sus 48 Kg en un pié calzado con un patín de hielo, cuya cuchilla tiene 0,5 mm de ancho por 25 cm de largo.

La presión que soporta el hielo debajo de la cuchilla es:  
 $48 \text{ Kg} \times 9,8 \text{ N/Kg} / (0,25 \times 0,0005) \text{ m}^2 = 3763200 \text{ N/m}^2$ .

Bajo tal presión, el hielo se funde a una temperatura  $3763200 \times 7,5 \times 10^{-8} = -0,28 \text{ }^\circ\text{C}$  en vez de  $0^\circ\text{C}$ , temperatura a la que está la superficie de la pista.

Esto significa que debajo de la cuchilla hay una capa de agua líquida, que permite el deslizamiento de nuestra gentil amiga.

Al pasar el patín y liberar al agua subyacente de la presión, esta se solidifica nuevamente

<sup>2</sup> Este aserto justifica el principio empírico de Le Chatelier, que afirma que una evolución se favorece con una variación contraria en las condiciones que la producen. (ver más adelante Termodinámica Química)

## Termodinámica Química

### Las reacciones químicas

¿Por qué ocurre una reacción química?. Se admite que la combinación de dos o más sustancias para producir otra u otras, ocurre porque existe una afinidad o tendencia a reaccionar entre compuestos o elementos. Si no supiéramos nada de termodinámica, diríamos que esa tendencia (positiva o negativa) está relacionada respectivamente con una simpatía o encono entre elementos y sustancias, que los fuerza a unirse o separarse. Antes de que la termodinámica se inventara, los químicos hablaban de afinidad, tendencia y facilidad de reacción. Hicieron tablas tratando de jerarquizar y clasificar efectos, propiedades y reacciones, pero la cuantificación de resultados no era fácil con conceptos tan vagos.

Se puede afirmar que el hidrógeno y el oxígeno tienen más afinidad que el cloro y el azufre. Pero es imposible sin la termodinámica llegar a decir que la primera es cinco veces más afín que la segunda, por ejemplo.

Como ya sabemos, nada escapa al cumplimiento del primero y segundo principios de la termodinámica: los sistemas químicos tampoco son la excepción.

Cuando los químicos aprendieron termodinámica, y también cuando los termodinámicos se interesaron en la química, se pudieron cuantificar los efectos energéticos de las reacciones y hasta predecir reacciones en el papel antes que en el laboratorio. Hoy en día el equilibrio químico, la velocidad de reacción (cinética química), la marcha de las reacciones y los fenómenos electroquímicos, por citar algunas cuestiones, están completamente claros gracias a esta ciencia.

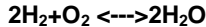
Principios experimentales como la Ley de Acción de las Masas (Guldberg y Waage -1867) y como el principio de Le Chatelier, se dedujeron matemáticamente de la teoría termodinámica aplicada a las reacciones químicas. Como dijimos antes, la termodinámica transformó a la química en ciencia exacta.

Vamos a ver qué sistema emplean los químicos termodinámicos de nuestros días para estudiar estas cuestiones, pero antes recordemos algunas leyes de la química:

### **La ecuación química. Velocidad de reacción y equilibrio. La ley de acción de las masas.**

Tomemos por ejemplo la reacción química entre hidrógeno y oxígeno gaseo-

so para formar agua:  
 escribimos la ecuación siguiente:



Las flechas que van y vienen significan que la reacción puede "ir y venir", esto es que a partir de hidrógeno y oxígeno gaseosos se puede formar agua, o bien que a partir de agua se pueden obtener cantidades equimoleculares de oxígeno e hidrógeno. Sabemos por experiencia que una vez producida la chispa en el eudiómetro, la combinación entre los gases es casi total. Sin embargo, un análisis fino de los productos de reacción revela que hay una pequeñísima cantidad de gases sin combinar. Hay otras reacciones en las que esa transformación parcial es mucho más notable.

Por ejemplo la reacción entre hidrógeno y yodo para formar ácido iodhídrico (o yoduro de hidrógeno)  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  es francamente incompleta a la temperatura ambiente: en el equilibrio final coexisten el hidrógeno, el yodo y el yoduro de hidrógeno en concentraciones dadas por la siguiente ley, llamada "ley de acción de las masas":

$$[\text{HI}]^2 / \{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]\} = k(T)$$

o también, extrayendo la raíz cuadrada a ambos miembros:

$$[\text{HI}] / \{[\text{H}_2]^{1/2} \cdot [\text{I}_2]^{1/2}\} = k(T)$$

Lo encerrado entre corchetes representa las concentraciones, o mejor las actividades, de los compuestos respectivos.

La constante  $k(T)$  es una función exclusiva de la temperatura del sistema. Entonces la ley de acción de las masas dice que al final de una reacción, o sea al llegar al equilibrio, la relación entre el producto de las concentraciones elevadas a la potencia del coeficiente estequiométrico de los productos de reacción y los productos reaccionantes iniciales depende solamente de la temperatura.

Los químicos noruegos **C. Guldberg** y **P. Waage** postularon en 1864 esta ley que relaciona las cantidades o concentraciones de reaccionantes y productos de reacción.

**La ley de acción de las masas** se deduce admitiendo que un sistema químico está en equilibrio cuando las velocidades de la reacción en un sentido y en el sentido contrario son iguales. Como las velocidades de reacción mencionadas son funciones de la temperatura, el equilibrio también lo será.

En el caso  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  la reacción **directa**  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  tiene una velocidad de reacción proporcional a la concentración de los dos elementos reaccionantes (reacción de segundo orden), o sea  $v_d = k_f(T) [\text{H}_2][\text{I}_2]$

La constante  $k_f(T)$  se llama "constante de velocidad de reacción de formación de ácido iodhídrico". Asimismo la reacción de descomposición inversa  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  tiene una velocidad de reacción proporcional al cuadrado de la concentración de producto, o sea  $v_i = k_r(T) [\text{HI}]^2$

Cuando  $v_d = v_i$  resulta que  $k_f[\text{H}_2][\text{I}_2] / k_r[\text{HI}]^2 = 1$ , de donde

$[HI]^2 / ([I_2][H_2]) = k_f(T) / k_{r1}(T)$  , que es otra constante dependiente solamente de la temperatura, como queríamos demostrar.

**El principio de Le Chatelier:** Era conocido entre los químicos de la era pre-termodinámica que se podía favorecer o contrariar una evolución en general, en particular una reacción química, según se actuara sobre el sistema desde afuera con una acción de sentido contrario o a favor de lo que ocurría en la reacción, respectivamente. Por ejemplo el curso de una reacción exotérmica (con desprendimiento de calor) se favorece enfriando el sistema. Una reacción entre gases que suponga aumento de número de moles, por ejemplo la disociación del vapor de agua en oxígeno e hidrógeno, se inhibe cuando se aumenta la presión, ya que esta disminuye el volumen del sistema. La cuestión se resumía afirmando, con Le Chatelier (1888) lo siguiente:

**“Si se somete un sistema en equilibrio a una acción cualquiera, evoluciona de manera de disminuir el resultado de esa acción, siempre que ello sea posible”**

El principio de Le Chatelier se entiende ahora como una consecuencia de la ecuación de Clapeyron, ya vista, la que a su vez es consecuencia del segundo principio de la termodinámica.

**El estudio termodinámico de la química** permite cuantificar los antiguos conceptos de afinidad y actividad, confirma las series químicas de combinaciones entre elementos, predice velocidades de reacción y permite entender el funcionamiento de los generadores electroquímicos (pilas y acumuladores).

A continuación veremos algo de todo eso:

**Energía Interna U:** En un sistema en el que sus elementos puedan reaccionar entre sí, la energía interna incluye a la energía química, además de la posible energía cinética o rotacional y vibratoria de esos elementos. Por ejemplo una mezcla de cloro e hidrógeno gaseosos a la temperatura  $T$  tiene una energía interna mucho mayor que la suma de las energías internas de los gases en botellones separados. Si ese plus de energía química se libera, resulta una masa de gas a una temperatura  $T' > T$ , resultado del calor de la reacción entre hidrógeno y cloro.

**Actividad:** Está relacionada con la concentración. La actividad de una sustancia en un sistema es la concentración de la misma que debería existir para que se cumplan exactamente la ley de acción de las masas. Decimos exactamente, porque la mencionada ley sólo se cumple en forma aproximada en la práctica. La actividad de un componente en sistemas gaseosos también se llama fugacidad y es prácticamente igual a lo que se conoce como “presión parcial” del gas considerado dentro de la mezcla. En realidad los corchetes de las fórmulas anteriores son actividades, más que concentraciones.

**Parámetro de crecimiento I:** es una variable que mide el grado de avance de una reacción química hacia el estado final. Tiene que ver con el concepto de afinidad química que veremos a continuación.

**Afinidad:** La reacción química reversible es un proceso ideal que consiste en una sucesión de estados de equilibrio, y por lo tanto tiene velocidad nula. O sea que el hecho de que una reacción química proceda en algún sentido significa que en mayor o menor grado es irreversible. Una reacción química espontánea tiene siempre un mayor o menor grado de irreversibilidad. Ese grado de irreversibilidad hace que el calor generado en la realidad sea menor que el que se produciría si la reacción fuera reversible. Que la afinidad sea nula significa que no hay tendencia a reaccionar.

De acuerdo al segundo principio en una reacción irreversible es  $dQ/T < dS$ , de donde  $T \cdot dS > dU + p \cdot dv$ . Podemos razonar que para que la igualdad se cumpla, haría falta una cantidad adicional de calor  $dQ'$  de manera que  $T \cdot dS = dU + p \cdot dv + dQ'$ . Esa cantidad de calor (que no se produce en reacciones irreversibles) multiplicado por el parámetro de avance es lo que mide la tendencia o afinidad de la reacción  $Z$  de tal manera que  $dQ = Z \cdot dl$ . y entonces el segundo principio para reacciones químicas se puede expresar:

$$T \cdot dS = dU + p \cdot dv + Z \cdot dl$$

**Energía libre:** es una variable termodinámica usada por Gibbs<sup>3</sup> que involucra al trabajo mecánico o eléctrico máximo que se puede obtener de una reacción química, a través de la aplicación del segundo principio. Se define como sigue:

$F$  (energía libre) =  $U - T \cdot S$  de donde  $dF = dU - T \cdot dS - S \cdot dT$ .

Como de acuerdo al segundo principio  $T \cdot dS > dU + p \cdot dv$ , a temperatura constante es  $S \cdot dT = 0$  y  $dU = c_v \cdot dT = 0$  de donde  $-dF = T \cdot dS = p \cdot dv + Z \cdot dl \geq 0$

Es decir que la disminución de energía libre de una evolución o reacción a temperatura constante mide la posibilidad de que esa reacción se lleve a cabo espontáneamente, y si el sistema lo permite estará en condiciones de producir trabajo. Si la variación de energía libre de una reacción es nula, quiere decir que se ha llegado al equilibrio.

### **Reacciones electrolíticas reversibles. Potencial de un electrodo. Pilas o generadores electroquímicos.**

Entre un electrodo de un metal en contacto con una solución que contenga iones del mismo metal existe una diferencia de potencial. Si no sabemos termodinámica, explicaremos el fenómeno como en el apunte de electricidad que preparé en 1995, diciendo el metal tiene una tendencia a disolverse en el líquido (presión de disolución), que se equilibra con la tendencia que tie-

---

<sup>3</sup>J.W.Gibbs (1839-1903), físico norteamericano a quién se le deben muy importantes avances en termodinámica química.

nen los iones a depositarse en el metal (presión osmótica). Si en el mismo baño (acidulado con un poco de ácido sulfúrico para hacerlo más conductor) sumergimos una barra de cinc, éste elemento tiene una presión de disolución muy superior a la del cobre, así que su equilibrio es a costa de más iones disueltos que el cobre. Conclusión: el metal que más se disuelve queda con carga más negativa con respecto a la solución, que podemos suponer se encuentra al potencial de tierra. Se forma así una pila de Volta, con un electrodo positivo (cobre) y otro negativo (cinc), entre los que hay aproximadamente 1 Volt de diferencia de potencial. Cuando se cierra el circuito exterior entre cobre y cinc, se establece una corriente de electrones por adentro y por afuera de la pila, que permite la reacción química dentro de ésta. Dicha reacción cesa cuando se abre el circuito, ya que los electrones no tienen por dónde circular.

**Ejemplo:** El metal de una barra de cobre en contacto con una solución de sulfato de cobre tiende a pasar a la solución a través de una reacción de reducción, ya que el cobre pierde electrones. La ecuación resulta, escrita para un mol de cobre:



La constante de equilibrio de la reacción es  $k_e = a_{\text{Cu}^{++}}/1$  porque la actividad del cobre elemental vale 1 mol/mol

NA es el número de Avogadro y  $q(-)=1,6 \times 10^{-19} \text{C}$  es la carga del electrón, por lo que  $2.q.NA=2 \times 96500 \text{C}$

Para cuantificar la diferencia de potencial necesitamos saber que el trabajo eléctrico (carga por diferencia de potencial) es igual a la energía libre de la reacción (que llamaremos F, siguiendo la notación norteamericana), y además que la expresión de dicha energía libre para una reacción de constante de equilibrio k es  $F = F_o + R.T.\log_e k_e$ , donde  $F_o$  es una constante de referencia que se llama energía tipo o energía standard de la reacción en cuestión. La justificación de esta fórmula se basa en una integración que da el trabajo realizado por un sistema que evoluciona según una reacción química de constante  $k_{\text{equil}}$ . El término  $\log_e$  es el logaritmo natural (cuya base es el número irracional  $e=2,718281828459\dots$ ).

R es la constante de los gases, que vale  $R=8,31 \text{ J}^\circ\text{K/mol}$ .

T es la temperatura absoluta del sistema.

Esta fórmula se debe al eminente Dr. Nernst (que fué profesor en Argentina y después premio Nobel).

Entonces es:  $F = 2.q.NA.V = F_o + R.T.\log_e (a_{\text{Cu}^{++}})$  y dividiendo por  $2.q.NA = 2 \times 96500 \text{C}$  resulta:

$$V_{\text{Cu}} = F_o / 193000 + RT / 193000 \log_e(a_{\text{Cu}^{++}})$$

En vez de usar logaritmos naturales, empleemos los decimales. Para eso hay que acordarse que un logaritmo de un número n en una base cualquiera b está relacionado con el logaritmo del mismo número n en otra base c a través de la relación:

$$n = b^{\log_b(n)} = c^{\log_c(n)} \text{ de donde, aplicando logaritmos en base b es: } \log_b(n) = \log_c(n) \cdot \log_b(c)$$

o sea :

$$\log_e(n) = \log_{10}(n) \cdot \log_e(10) = \log_{10}(n) \cdot 2,3026$$

Para hallar el logaritmo natural multiplicamos pues el logaritmo decimal por la constante  $\log_e(10) = 2,3026$

Tomando temperatura ambiente  $t=20^{\circ}\text{C}$ , o sea  $T=293^{\circ}\text{K}$  y aplicando el valor standard de energía libre (de tablas)

$$F_{\circ \text{Cu}} = 65620 \text{ J/mol}$$

nos queda:

$$V_{\text{Cu}} = 65620 / 193000 + 8,13 \text{ J}^{\circ}\text{K/mol} \times 293 \text{ }^{\circ}\text{K} / 193000 \text{ C} \times 2,3026 \times \log_{10}(a_{\text{Cu}^{++}}) = 0,34 + 0,028 \log_{10}(a_{\text{Cu}^{++}})$$

El valor  $F_{\circ \text{Cu}} / (2qNA) = 0,34 \text{ V}$ , se llama potencial de referencia de la reacción

Para el cinc en contacto con la misma solución se puede escribir algo similar:

$$V_{\text{Zn}} = V_{\circ \text{Zn}} + RT / (2qNA) \log_e(a_{\text{Zn}^{++}}) = -0,76 + 0,028 \log_{10}(a_{\text{Zn}^{++}})$$

Una pila de Volta a  $20^{\circ}\text{C}$  tiene una diferencia de potencial igual a  $V_{\text{Cu}} - V_{\text{Zn}}$ , o sea

$$V_{20^{\circ}\text{C}} = 0,34 - (-0,76) + 0,028 \log\{(a_{\text{Cu}^{++}}) / (a_{\text{Zn}^{++}})\}$$

De la fórmula de Nernst para el potencial de electrodo, se deduce que puede formarse una pila con dos electrodos del mismo material, solamente si están en contacto con baños de diferentes concentraciones (pila de concentración)

## Transmisión del calor

La transmisión de calor es un proceso típicamente **irreversible** que se opera siguiendo la dirección en la que la disminución de temperatura es máxima en el sistema considerado. Esta **variación máxima** de mayor a menor de una magnitud **escalar** según una dirección se llama **gradiente** de dicha función y es un **vector**, ya que para definirlo hacen falta intensidad y dirección, o bien sus tres componentes cartesianas.

Así, al igual que un fluido, el pasaje de calor a través de una superficie es proporcional al flujo del vector gradiente de temperatura dentro del sistema.

El **gradiente** se expresa matemáticamente como el resultado de aplicar a una función escalar cualquiera  $F$  una transformación para llegar a la siguiente expresión:

$(\nabla\Phi/\nabla x)i + (\nabla\Phi/\nabla y)j + (\nabla\Phi/\nabla z)k$  en la que  $i, j, k$  son los vectores unitarios o **versores** correspondientes a las tres direcciones en el espacio

El gradiente puede considerarse formalmente como el resultado de multiplicar la función escalar  $\Phi$  por un operador vectorial que se simboliza con la letra griega "nabla"

$$\tilde{N} = (\nabla/\nabla x) i + (\nabla/\nabla y) j + (\nabla/\nabla z) k$$

De tal manera **gradiente** ( $F$ ) =  $\tilde{N}F = (\nabla F/\nabla x) i + (\nabla F/\nabla y) j + (\nabla F/\nabla z) k$

El calor se propaga según tres maneras distintas, que pueden coexistir:

- **Conducción:** En el interior de los sólidos el pasaje de calor se verifica de molécula a molécula vecina, sin transporte de masa, siguiendo el gradiente de temperatura.
- **Convección:** En los fluidos es dominante la transmisión por convección, en la que la energía térmica es transportada por la propia materia en movimiento. Estas corrientes de partículas pueden producirse naturalmente por diferencia de densidad en presencia de campos gravitatorios o inerciales, o pueden producirse por impulsión forzada dentro de la masa fluida<sup>4</sup>.
- **Radiación:** se verá en los cursos de óptica y electromagnetismo que los cuerpos calientes emiten **radiación electromagnética** cuya potencia es proporcional a su temperatura absoluta elevada a la cuarta. Dicha radiación se transmite en el vacío o dentro de los cuerpos transparentes a esa radiación. Se refleja o es absorbida parcial o totalmente por la materia, en cuyo caso se transforma en **calor**.

<sup>4</sup> Los fluidos también conducen el calor, cuando el gradiente de temperatura se impone de manera contraria a la convección. Por ejemplo calentando un líquido en la superficie, se opera conducción hacia abajo.

## Conducción

En todos los puntos interiores de un sólido y para cualquier dirección, se verifica que el flujo de calor es proporcional a la variación de temperatura en dicha dirección. Llamando  $t$  a la variable tiempo,  $S$  al elemento de superficie normal al eje  $x$ , que es la dirección considerada, resulta la siguiente expresión:

$$(\partial Q / \partial t) = -k \cdot S \cdot (\partial T / \partial x) \quad \text{(Ley de Fourier)}^5$$

Las diferenciales son parciales (símbolo  $\partial$ ), ya que el calor  $Q$  y la temperatura  $T$  son funciones del espacio  $x$  y del tiempo  $t$

El coeficiente  $k$  se llama conductividad térmica. Depende del material y en sustancias sólidas no metálicas es poco variable con la temperatura. Sus unidades en el sistema MKS son  $[Wm/^{\circ}C]$

El signo negativo que afecta el segundo miembro da cuenta de que cuando el **gradiente** de temperatura es positivo (la temperatura disminuye con la distancia), el flujo es hacia afuera (negativo). Al contrario, cuando el gradiente de temperatura es negativo (la temperatura aumenta con la distancia) el flujo es hacia adentro (positivo)

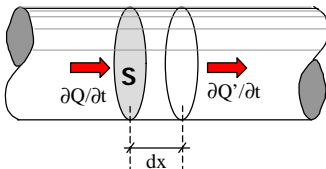
### Coeficientes de conductividad térmica de algunos materiales<sup>6</sup>

Sustancia	k (Wm/ $^{\circ}$ C)	Sustancia	k (Wm/ $^{\circ}$ C)
aluminio	300	hormigón	1
cobre	200	vidrio	1
hierro	50	madera	0,06

**Ejemplo:** Calcular el calor que pierde una habitación que da al exterior a través de una de sus paredes de hormigón de  $18 \text{ m}^2$  de superficie y  $15 \text{ cm}$  de espesor durante 1 hora, cuando la temperatura interior es de  $20^{\circ}C$  y la exterior es de  $0^{\circ}C$

$$dQ/dt/S = -1 \cdot (0-20)/0.15 = 133 \text{ W/m}^2$$

$Q = 133 \times 18 \times 3600 = 8618400 \text{ J}$  (equivalente al calor producido al quemar  $0.12 \text{ Kg}$  de gasoil)



### Transmisión del calor en una dimensión

Consideremos la propagación del calor en una varilla aislada recta infinita. La cantidad de calor neta  $\partial Q$  que entra en la sección  $S$

<sup>5</sup> Jean Baptiste Fourier (1768-1830), célebre científico francés patrocinado por Napoleón Bonaparte. Estudió entre otras cosas la transmisión del calor planteando la ecuación diferencial que se expone en este párrafo. Para su solución desarrolló un método para expresar una función periódica cualquiera en serie senos y cosenos (algoritmo de la serie de Fourier)

<sup>6</sup> La conductividad térmica y la eléctrica de los metales son propiedades estrechamente relacionadas con la estructura electrónica de sus cristales. Por ese motivo los buenos conductores del calor lo son también de la electricidad y reflejan la luz.

en la abscisa  $x$  menos la que sale  $\partial Q'$  en la abscisa  $x+dx$  en un intervalo de tiempo  $\Delta t$ , se emplea en elevar la temperatura en una cantidad diferencial  $\Delta T$  la porción de varilla considerada:

El material de la varilla de sección  $S$ , tiene un calor específico  $c$  y una densidad  $d$

$$\begin{aligned} (\Delta Q/\Delta t)_x - (\Delta Q'/\Delta t)_{x+dx} &= c \cdot S \cdot d \Delta x \cdot (\Delta T/\Delta t), \text{ lo que también se puede poner:} \\ (\Delta [Q-Q']/\Delta t)_x &= (\Delta^2 Q/\Delta t/\Delta x)_x = c \cdot S \cdot d \cdot (\Delta T/\Delta t) \end{aligned} \quad [1]$$

Por otra parte vimos que  $(\Delta Q/\Delta t) = -k \cdot S \cdot (\Delta T/\Delta x)$  (ley de Fourier), de donde, derivándola con respecto a la longitud es

$$(\Delta^2 Q/\Delta t/\Delta x) = -k \cdot S \cdot (\Delta^2 T/\Delta x^2) \quad [2]$$

de [1] Y [2] resulta:

$$(\Delta^2 T/\Delta x^2) = - (c \cdot d/k) \cdot (\Delta T/\Delta t) \quad [3]$$

Esta ecuación rige la evolución de la temperatura en el tiempo en los casos en los que puede reconocerse una dimensión preponderante, como en el caso de la varilla.

### **Conducción del calor en el espacio**

Se demuestra que para tres dimensiones (ejes x,y,z) la ecuación anterior se transforma en:

$$(\Delta^2 T/\Delta x^2) + (\Delta^2 T/\Delta y^2) + (\Delta^2 T/\Delta z^2) = (-c \cdot d/k) \cdot (\Delta T/\Delta t)$$

El primer miembro es una transformación escalar de la función temperatura que se llama Laplaciano de  $T$ , y universalmente se expresa como  $\nabla^2(T)$ , por corresponder formalmente a la aplicación del operador "nabla" sucesivamente dos veces sobre la función, en este caso la temperatura. El Laplaciano proporcional a la derivada primera con respecto al tiempo es característica de los fenómenos de difusión, como la propagación del calor o la distribución de un fluido en otro (difusión propiamente dicha). Los fenómenos de propagación de ondas, en cambio, se caracterizan por una ecuación en la que el Laplaciano es proporcional a la derivada segunda de la función con respecto al tiempo (ecuación de D'Alembert<sup>7</sup>). Si el fenómeno de difusión es estacionario (independiente del tiempo), vale la ecuación de Poisson  $\nabla^2(T)=0$ ). La solución a la ecuación de Poisson<sup>8</sup> es una función potencial, es decir que la temperatura depende solamente de la posición del punto elegido.

El coeficiente de proporcionalidad entre el Laplaciano y la primera derivada, que gobierna el proceso de transmisión vale  $(-c \cdot d/k)$ . El signo negativo da cuenta de que el flujo de calor negativo (saliente) la misma dirección que el gradiente de temperatura. Su inversa se llama coeficiente de difusión, y da cuenta de la velocidad de propaga-

<sup>7</sup> Juan D'Alembert, (1717-1783), matemático y físico francés, autor de importantes trabajos en mecánica. Planteó la ecuación de la cuerda vibrante, que lleva su nombre.

<sup>8</sup> Simón Dionisio Poisson, (1781-1840) matemático francés célebre por sus trabajos sobre cálculo integral y probabilidades

ción de la temperatura. Es proporcional a la conductividad del material e inversamente proporcional a su calor específico y densidad.

**Ejemplo:** Transmisión a través de una pared cilíndrica (régimen estacionario)

Como el flujo se conserva a través de la pared del tubo, de longitud  $L$ , para un radio  $r$  dentro de la pared es

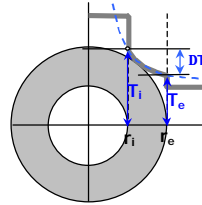
$dQ/dt = (2 \cdot \pi \cdot r \cdot L) \cdot k \cdot (dT/dr)$ , o sea que el gradiente de temperatura es inversamente proporcional al radio, o sea

$dT/dr = 1/(2 \cdot \pi \cdot r \cdot L \cdot k) \cdot (dQ/dt)$  y entonces la diferencia de temperatura entre el exterior y el interior es

$$DT = 1/(2\pi Lk) \cdot (dQ/dt) \ln(r_2/r_1)$$

En el interior de un tubo de cerámica opaca ( $k=1 \text{ Wm}^\circ\text{C}$ ) de  $L=1\text{m}$  de longitud y radio interior  $r_i=1\text{cm}$ , y radio exterior  $r_e=2\text{cm}$ , una resistencia eléctrica disipa  $dQ/dt=1000 \text{ W}$ . ¿Cuál será la diferencia de temperatura entre el interior y el exterior del tubo?

$$T_r - T_e = 1/2\pi \cdot 1 \cdot 1000 \cdot \ln(2) = 110,3^\circ\text{C}$$



## Convección

El calor se transmite por convección cuando existe un agente fluido portador, que se mueve por el empuje entre masas de temperatura y densidad diferentes (convección natural), o por impulso de agentes externos (convección forzada).

Es importante notar que para que haya **convección natural** debe existir un campo gravitatorio o de aceleraciones que actúe sobre el sistema fluido, cuya densidad debe variar con la temperatura.

La ley que regula el pasaje de calor desde la superficie de un sólido (de área  $S$ ) a temperatura superficial  $T_s$  a un fluido (en contacto con la pared) de temperatura media  $T_a$  o viceversa, es

$$dQ/dt = S \cdot a \cdot (T_s - T_a)$$

El factor  $a$  [ $\text{W/m}^2\text{C}^\circ$ ] se llama coeficiente de convección, y depende de:

- la naturaleza y condiciones de estado del fluido
- la geometría y rugosidad de la superficie
- crece con la diferencia de temperatura entre sólido y fluido
- crece con la velocidad relativa sólido-fluido

### **Coeficientes de convección de algunos sistemas**

Sistema	$a$ ( $\text{W/m}^2\text{C}^\circ$ )
• Superficie plana vertical de metal pulido y aire tranquilo a presión normal.....	8 a 10
• Superficie plana de metal pulido y aire a presión normal y velocidad=1 m/s.....	15 a 20
• Superficie plana de metal pulido y agua a velocidad=0,1 m/s.....	2000
• Superficie plana de metal pulido y agua a velocidad=1 m/s.....	5000
• Condensación de vapor de agua sobre superficie metálica.....	10000
• Vapor condensándose en agua.....	15000

**Ejemplo:** Una placa plana vertical de un espesor  $e=30\text{ mm}$  y un área  $S=1\text{ m}^2$  de acero inoxidable, de conductividad térmica  $k=50\text{ Wm}^\circ\text{C}$ , cuya superficie supondremos suficientemente pulida como para poder despreciar el calor radiado<sup>9</sup>, está a una temperatura superficial  $T_e = 300^\circ\text{C}$  en aire tranquilo a  $T_a=20^\circ\text{C}$  ( $a=8\text{ W/m}^2^\circ\text{C}$ ).

1) Hallar el flujo de calor que pasa al ambiente por convección (potencia disipada)

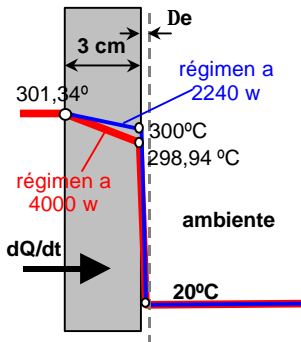
**Respuesta:**  $dQ/dt = S \cdot a \cdot (T_e - T_a) = 1 \times 8 \times 280 = 2240\text{ W}$

2) ¿A cuánto debe ascender el coeficiente de convección para llegar a una disipación de  $4000\text{ W}$ ?

**Respuesta:** Un mayor coeficiente  $a'$  (logrado por ejemplo con un ventilador que sople sobre la pared) produce un mayor flujo de calor  $dQ'/dt$ , pero al mismo tiempo reduce la temperatura de la pared  $T_e$  a un valor  $T'_e$  del lado en que se produce la convección, suponiendo que se mantiene la temperatura  $T_i$  de otro lado. Para calcular esa temperatura  $T_i$  del lado interno de la placa metálica, usamos la ley de Fourier:

$dQ/dt = k \cdot (T_i - 300) / 0,003 = 2240\text{ W}$ , de donde

$T_i = 2240 / 50 \times 0,003 + 300 = 301,34\text{ }^\circ\text{C}$  (es decir que la caída de temperatura a través de la pared es de apenas  $1,34^\circ\text{C}$ )



Con esta temperatura interior, que suponemos se mantiene, calculamos la nueva temperatura exterior para el nuevo régimen de  $4000\text{ W}$  aplicando la fórmula  $dQ'/dt = k \cdot (T_i - T'_e) / e$ ,

de donde  $4000 = 50 / 0,03 \times (301,34 - T'_e)$ , siendo:

$T'_e = 301,34 - 4000 / 50 \times 0,03 = 298,94^\circ\text{C}$

Con la nueva temperatura exterior de la pared, poco más de  $1^\circ\text{C}$  más baja que la anterior, calculamos el coeficiente necesario para disipar  $4000\text{ W}$ ,

$dQ'/dt = a \cdot S \cdot (T'_e - T_a) = 4000\text{ W}$  de donde

$a = 4000 / (1 / (298,94 - 20)) = 14,34\text{ W/m}^2^\circ\text{C}$

El salto de temperatura entre pared y ambiente se realiza en una capa de espesor pequeño  $De$ , que disminuye con la velocidad del fluido

### Pasaje de calor a través de una pared compuesta

Sea una pared plana **compuesta** por **capas** de materiales de ancho  $d_1, d_2, \dots, d_n$  y conductividades  $k_1, k_2, \dots, k_n$ , que separa medios fluidos cuyas temperaturas son  $T_i$  y  $T_e$ , y con los que está relacionada a través de coeficientes de convección interior y exterior  $a_i$  y  $a_e$

En estado estacionario el calor que pasa a través de una superficie de área  $S$  de pared es constante. Así resulta que:

$$dQ/dt/S = a_i(T_i - T_1) = k_1(T_1 - T_2)/d_1 = k_2(T_2 - T_3)/d_2 = \dots = k_n(T_n - T_{n+1})/d_n = a_e(T_{n+1} - T_e)$$

<sup>9</sup> Se verá en el curso de óptica (radiación térmica) que las superficies perfectamente reflectoras no absorben ni emiten radiación.

de donde, sumando las diferencias sucesivas de temperatura resulta:

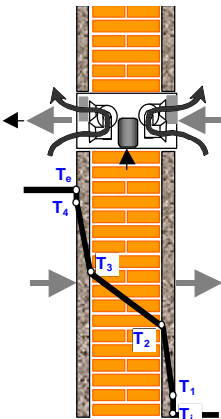
$$\begin{aligned}(T_1 - T_1) &= (dQ/dt/S)[1/\alpha_1] \\ (T_1 - T_2) &= (dQ/dt/S)[d_1/k_1] \\ (T_2 - T_3) &= (dQ/dt/S)[d_2/k_2]\end{aligned}$$

+

$$\begin{aligned}\dots\dots\dots \\ (T_n - T_{n+1}) &= (dQ/dt/S)[d_n/k_n] \\ (T_{n+1} - T_e) &= (dQ/dt/S)[1/\alpha_e]\end{aligned}$$

$$(T_i - T_e) = (dQ/dt/S) [1/\alpha_1 + d_1/k_1 + d_2/k_2 + d_3/k_3 + \dots + 1/\alpha_e]$$

Lo que figura **entre corchetes** funciona como la inversa de un coeficiente global de transmisión, que se da en llamar **coeficiente de transmisión total** de la pared compuesta tal que  $U = 1/[1/\alpha_1 + d_1/k_1 + d_2/k_2 + d_3/k_3 + \dots + 1/\alpha_e]$



Ejemplo: Determinar el flujo de calor que pasa a través del muro de una cámara frigorífica compuesto por 30 cm de mampostería con 2 cm de corcho a ambos lados, cuando la temperatura interior es de 5°C y la exterior es de 35°C

Datos:

- coeficiente de convección interior  $\alpha_1 = 8 \text{ W/m}^2/\text{°C}$
- conductividad del corcho  $k_1 = k_3 = 0,05 \text{ W/m}/\text{°C}$
- conductividad de la mampostería  $k_2 = 1 \text{ W/m}/\text{°C}$
- coeficiente de convección exterior  $\alpha_e = 15 \text{ W/m}^2/\text{°C}$

El coeficiente de transmisión total **U** vale

$$\begin{aligned}U &= 1/[1/\alpha_1 + d_1/k_1 + d_2/k_2 + 1/\alpha_e] = \\ &= 1/[1/8 + (0,02/0,05) + (0,3/1) + (0,02/0,05) + (1/15)] = \\ &= 0,774 \text{ W/m}^2/\text{°C}\end{aligned}$$

Para una diferencia de temperatura de  $(35^\circ - 5^\circ) = 30^\circ\text{C}$  resulta

$$dQ/dt/S = U \cdot (T_i - T_e) = 0,774 \times 30 = 23,22 \text{ W/m}^2$$

Con este flujo, las temperaturas a través de la pared son:

$$\begin{aligned}dQ/dt/S &= \alpha_e \cdot (T_e - T_4) = 15 \times (35 - T_4) = 23,22 \text{ W/m}^2 \text{ de donde } T_4 = 33,45 \text{ °C} \\ dQ/dt/S &= k_3/d_3 \cdot (T_4 - T_3) = 0,05/0,02 \times (33,45 - T_3) = 23,22 \text{ W/m}^2 \therefore T_3 = 24,16 \text{ °C} \\ dQ/dt/S &= k_2/d_2 \cdot (T_3 - T_2) = 1/0,3 \times (24,16 - T_2) = 23,22 \text{ W/m}^2 \therefore T_2 = 17,19 \text{ °C} \\ dQ/dt/S &= k_1/d_1 \cdot (T_4 - T_3) = 0,05/0,02 \times (17,19 - T_3) = 23,22 \text{ W/m}^2 \therefore T_1 = 7,9 \text{ °C} \\ dQ/dt/S &= \alpha_1 \cdot (T_1 - T_i) = 8 \times (7,9 - T_i) = 23,22 \text{ W/m}^2 \text{ de donde } T_i = 5 \text{ °C}\end{aligned}$$

Si no existiera la **aislación de corcho**, **U** pasa a valer 2,14 (compruébese) y consecuentemente el flujo térmico aumenta a **64.3 W/m<sup>2</sup>**, o sea casi **tres veces más**.

**Otra:** ¿Qué potencia consumirá un refrigerador de Carnot para mantener dicha diferencia de temperatura en una cámara que mida 6m de largo x 4m de ancho x 3m de altura?

El rendimiento de un refrigerador de Carnot que funcione entre 5 y 35 °C es:

$h = 1 - T_2/T_1 = 1 - (5 + 273)/(35 + 273) = 0,097$ . Este valor coincide con  $1 + DQ_2/DQ_1$ , siendo  $DQ_2$  la cantidad de calor que se extrae por ciclo de la fuente fría (el interior de la cámara frigorífica) y  $DQ_1$  la cantidad de calor (negativa) que el refrigerador entrega a la

fuente caliente (el medio exterior) en el mismo ciclo. El trabajo mecánico que debe entregarse al refrigerador en un ciclo de Carnot (o en un ciclo reversible equivalente) vale  $DQ_1 + DQ_2$  (con sus signos)

Resulta así:  $DQ_2/DQ_1 = 0,097-1 = -0,9026$ , pero las cantidades de calor por ciclo  $DQ$  son proporcionales a las potencias por unidad de área  $dQ/dt/S$ , así que  $dQ_1/dt = dQ_2/dt/(-0,9026) = 24 \text{ W/m}^2/(-0,9026) = -26,58 \text{ W/m}^2$   
 $dQ_1/dt + dQ_2/dt = 24 - 26,58 = -2,58 \text{ W/m}^2$  (el signo negativo significa que es trabajo que entra al sistema, entregado por una fuente exterior)

La cámara frigorífica de 6m de largo x 4m de ancho x 3m de altura presenta una superficie de paredes de  $20 \times 3 = 60 \text{ m}^2$ . Considerando que por el techo ( $24 \text{ m}^2$ ) penetra el mismo flujo específico que por las paredes y despreciando el calor que entra por el piso, se necesita una potencia frigorífica teórica (mínima) de:  
 $(60 + 24) \text{ m}^2 \times 2,58 \text{ W/m}^2 = 216 \text{ W}$  para “bombear” hacia el exterior  $(60 + 24) \times 26,58 = 2233 \text{ W}$  manteniendo una diferencia de temperatura de  $30^\circ\text{C}$

En la práctica, debido a que los ciclos que cumplen las máquinas frigoríficas reales tienen pérdidas e irreversibilidades, se requieren casi el doble de potencia para cumplir el cometido de un refrigerador de Carnot.

Este ejemplo muestra cómo se puede calefaccionar un ambiente como el de la cámara bombeando calor desde el exterior. Invirtiendo los valores exteriores por los interiores, se ve que un ambiente bien aislado puede mantenerse por encima de los  $30^\circ\text{C}$  con una temperatura invernal exterior de  $5^\circ\text{C}$  mediante un consumo de energía de apenas  $216 \times 2 = 432 \text{ W}$ , contra los  $2233 \text{ W}$  que harían falta disipar interiormente (con una estufa eléctrica, por ejemplo).

### Proceso de enfriamiento o calentamiento

Cuando un cuerpo recibe calor y no hay cambio de estado del sistema, una parte del mismo se emplea para aumentar la temperatura del mismo (calor sensible), y el resto es disipado por el cuerpo al medio<sup>10</sup>. Esto se traduce en la ecuación:

$$q = dQ/dt = c.M .dT/dt + U.S.(T-T_a)$$

flujo de calor = calor sensible + calor disipado

donde  $T_a$  es la temperatura ambiente,  $c$  el calor específico de la sustancia,  $M$  la masa del cuerpo y  $U$  es el coeficiente de transmisión total inherente al camino que tiene que atravesar el flujo de calor.

Llamando  $T - T_a = q$  a la sobreelevación de temperatura del cuerpo con res-

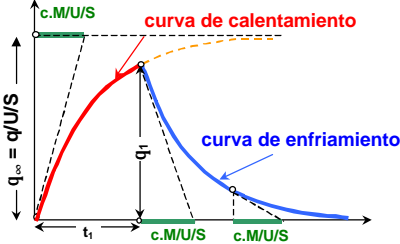
<sup>10</sup> Si hubiese cambio de estado (por ejemplo fusión), se mantendría la temperatura constante hasta que se hubiera completado el proceso, a través de la ecuación  $dQ/dt = L . dM/dt$  ( $L$ =calor de fusión,  $M$ =masa de la fase sólida). Luego sigue el aumento de temperatura del líquido según lo dicho en el texto.

pecto al ambiente y considerando que  $dT = d(T-T_a) = dq$ , resulta que el fenómeno en el que una fuente de energía entrega una cantidad de calor por unidad de tiempo  $q = dQ/dt$  está gobernado por la ecuación diferencial:

$$q = c.M .dq/dt + U.S.q , \text{ o también}$$

$$q + [c.M/U/S].dq/dt = q/U/S , \text{ que se satisface para}$$

$$q = q/U/S (1 - e^{-(U/S/c.M)t})$$



Esta función exponencial creciente parte del origen y es asintótica a  $q/U/S$  para  $t \rightarrow \infty$ , que es el valor de la sobre elevación de temperatura a tiempo infinito (en estado estacionario)  $q_{\infty} = q/U/S$ , valor éste que teóricamente no se alcanza nunca pero al que nos acercamos cada vez más mientras dure el proceso de calentamiento ( $q \neq 0$ ).

El proceso de enfriamiento se produce a partir de un cierto instante  $t = t_1$ , cuando cesa el flujo de calor, es decir para  $q = 0$ , con lo que la ecuación diferencial del fenómeno pasa a ser

$$q + [c.M/U/S].dq/dt = 0 , \text{ y cuya solución es } q = q_1 . e^{-(c.M/U/S)t} , \text{ que representada es una exponencial decreciente.}$$

El exponente  $U.S/c.M$  tiene dimensiones de **(tiempo)<sup>-1</sup>** y su inversa se llama **constante de tiempo** del fenómeno exponencial. Como ya se ha visto en esta obra, en la descripción de fenómenos regidos por leyes exponenciales la constante de tiempo está representada por la subtangente a la curva en cualquier punto de la misma y mide la tendencia a la variación hacia el estado de equilibrio. Al cabo de un lapso igual a cuatro veces el valor de la constante de tiempo se llega prácticamente a la temperatura de régimen o de estado estacionario con un error despreciable, tanto en el proceso de calentamiento como en el de enfriamiento. Valores altos de la constante de tiempo proceden de cuerpos de gran masa y calor específico elevado (numerador de la expresión), y en procesos que entrañan una pequeña pérdida de calor al ambiente (denominador dado por el producto del coeficiente de transmisión y la superficie de intercambio).

**Ejemplo:** En un recipiente que contiene agua a la temperatura ambiente se echa una pieza de hierro caliente que proviene de un horno, a temperatura desconocida. Después de un determinado tiempo se toma la temperatura del agua del recipiente, suponiendo que todo el sistema ya se ha homogeneizado en temperatura. En base a estos datos se desea conocer la temperatura inicial de la pieza de hierro, en el momento en que se echó al agua.

Datos:

Temperatura ambiente = 15°C

Masa de agua = 1 Kg

Masa de la pieza de hierro = 1 Kg

Coefficiente de convección agua/hierro

calor esp. del agua ,  $c_a = 4167 \text{ J/Kg}^\circ\text{C}$

calor esp. del hierro ,  $c_{Fe} = 471 \text{ J/Kg}^\circ\text{C}$

$a_1 = 100 \text{ W/m}^2^\circ\text{C}$

Coeficiente de convección hierro/aire ambiente	$\alpha_e = 10 \text{ W/m}^2/\text{°C}$
Densidad del hierro	$d_{Fe} = 7900 \text{ Kg/m}^3$
coeficiente de conductividad térmica del hierro	$k_{Fe} = 50 \text{ W/m/°C}$

El recipiente es un cilindro de chapa de hierro de  $e=1 \text{ mm}$  de espesor, de 12 cm de diámetro, por 12 cm de altura, con tapa del mismo material. Está apoyado sobre una placa de corcho que puede considerarse perfectamente aislante del calor.

Al cabo de cinco minutos, el agua del recipiente está a 40°C

¿Cuál era la temperatura de la pieza de hierro en el momento en que se echó al agua?

#### Solución:

Se supone que el sistema se ha ido enfriando según una ley exponencial a partir del instante  $t=0$  en que se echó al agua la pieza. De esa temperatura inicial del sistema homogéneo (que no es el caso real), deduciremos la que hace falta para que la pieza, el agua y el recipiente la adquieran en un proceso de mezcla que supondremos instantáneo, en el instante  $t=0$

La constante de tiempo del sistema pieza-agua-recipiente vale  $k = S(c_i M_i)/U/S$  para  $S(c_i M_i)$ , capacidad térmica del conjunto, que es la suma de las masas multiplicadas respectivamente por los calores específicos de cada componente del sistema.

El coeficiente de transmisión total agua/hierro/aire ambiente vale  $U = (1/\alpha_e + e/k + 1/\alpha_e)^{-1} = 1 / (0,01 + 0,001/50 + 0,1) = 9,089 \text{ W/m}^2/\text{°C}$

La superficie de disipación es la lateral más la de la tapa del recipiente cilíndrico (supondremos, para simplificar, que el agua está también en contacto con la tapa)

$$S = p \cdot d \cdot h + p \cdot d^2/4 = 3,14 \times 0,12 \times 0,12 + 3,14 \times 0,12^2/4 = 0,0565 \text{ m}^2$$

La masa del recipiente es el producto del volumen por su densidad. El volumen resulta de multiplicar la superficie total por el espesor, así que la masa del recipiente viene dada por  $[(0,0565 + p \cdot d^2/4) \times 0,001] \text{ m}^3 \times 7900 \text{ Kg/m}^3 = 0,536 \text{ Kg}$

$$S(c_i M_i) = (0,536 + 1) \times 471 + 4167 \times 1 = 4890,31 \text{ J/°C}$$

La constante de tiempo del sistema vale:

$$k = S(c_i M_i)/U/S = 4890,31 / 9,089 / 0,0565 = 9522,96 \text{ segundos} = 2,64 \text{ horas}$$

En el proceso de enfriamiento rige un decaimiento exponencial de temperatura dado por la solución de la ecuación diferencial para  $q=0$  o sea  $q(t) = q(0) e^{-t/k}$ . Para  $t=5 \text{ min} = 300 \text{ s}$  es  $q=40-15=25\text{°C}$ , con lo que la temperatura que un sistema equivalente al real pero de temperatura homogénea hubiera poseído en el instante inicial ( $t=0$ ) es  $q(0) = q(t) e^{t/k} = 25 \times e^{(300/9522,96)} = 25,8\text{°C}$ , que corresponde a una temperatura inicial de  $15+25,8=40,8\text{°C}$

Ahora bien, para que 1 Kg de agua más el recipiente (0,54 Kg de hierro) ambos a 15°C, lleguen a una temperatura de 40,8°C, debe entregársele una energía en forma de calor igual a  $Q = \Sigma c_i M_i (40,8-15) = 4890,31 \times (40,8-15) = 126171 \text{ J}$

Esta es la energía térmica que cedió la pieza de hierro al enfriarse desde su temperatura inicial  $T_i$  hasta la final  $T_f = 40,8 \text{ °C}$ , y de tal manera resulta que  $Q = C_{Fe} (T_i - T_f) = 126171 \text{ J}$ , de donde  $T_i = 126171/471 + 40,8 = 308,67 \text{ °C}$

Discútase el error que se comete al suponer una transferencia instantánea del calor Q en el instante  $t=0$  en vez del proceso real, en el que la pieza y el agua se acercan una misma temperatura durante un lapso finito.

### ***El tercer principio de la Termodinámica:***

La entropía de un sistema es una función potencial, es decir que toma un valor para cada estado del sistema. La variación de entropía (aumento en el caso de evoluciones irreversibles) depende solamente del estado inicial y final de la transformación, se realice ésta por cualquier camino. Como para otras funciones potenciales físicas (nivel, energía potencial, energía interna, etc.) tiene sentido fijar un valor de referencia donde relacionar el valor absoluto de cualquier otro estado.

Si un sistema cerrado, como podemos considerar a nuestro universo, tiende naturalmente al aumento de entropía propia debido a las evoluciones irreversibles que se realizan permanentemente en su interior, es de imaginar que en algún momento tuvo entropía nula. Este concepto de entropía cero corresponde a un sistema absolutamente ordenado, previo a cualquier transformación: corresponde evidentemente al instante de la creación. ¡Otra vez la Termodinámica hablándonos de la obra de Dios!

El estado de referencia de entropía nula en el origen del universo es una noción de enorme valor filosófico, pero ayuda poco en los problemas actuales, dado lo poco que conocemos el estado del mundo en esos momentos iniciales.

Pero la relación entre entropía y desorden o caos llevó a otro físico, también polaco él, a imaginar un estado de orden de laboratorio: ¿cómo lograr por ejemplo detener el caos molecular en un botellón de gas?. Walter Germán Nernst (1864-1941) imaginó que el frío podría llevar el gas al orden. Estudiando las propiedades de la materia a bajas temperaturas, próximas al cero absoluto ( 273 grados centígrados bajo cero) llegó a la conclusión que su entropía tendía a un valor límite nulo. Postuló Nernst que la entropía de un sistema en el cero absoluto es nula.

Este aserto se conoce como “Tercer principio de la termodinámica”.

El Dr. Nernst fue premio Nobel de física en 1920. Años antes había sido traído a la Argentina por el Dr. Joaquín V. González y el Dr. Agustín Álvarez, para dar clases de Física en la Universidad de La Plata. Gracias a sabios como Bose, Nernst y Ganz, y a patriotas como Álvarez y González, nuestra nación formó en La Plata un pléyade de físicos eminentes: Teófilo y Héctor Isnardi, Ramón Loyarte, Hilario Magliano, José Collo y Enrique Gaviola, por citar algunos. Un ejemplo para nosotros es la visión que tuvieron estos argentinos ejemplares, en épocas en que no se hablaba tanto de educación como se buscaba educar de verdad.

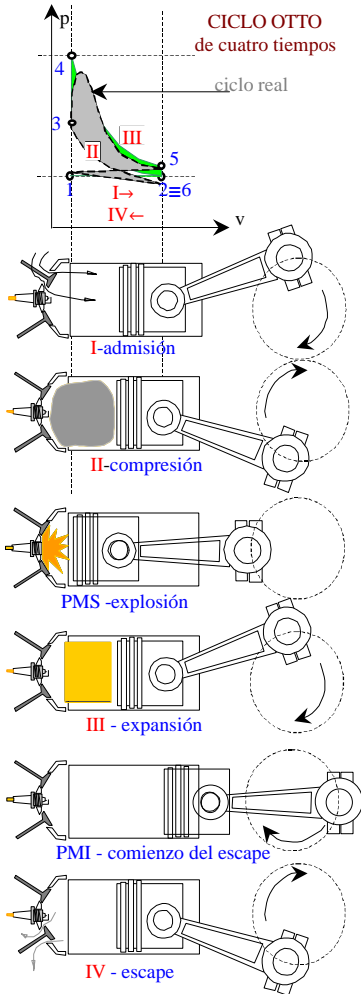
#### **Cuestionario:**

- 1) ¿Cómo se puede definir al calor?
- 2) ¿Que dice el primer principio de la termodinámica?
- 3) ¿Qué es la energía interna?
- 4) Describa procesos de evolución de un sistema que impliquen variación de energía interna.

- 5) Describa una evolución natural posible y otra que no se haya observado en un sistema.
- 6) ¿Se puede transformar íntegramente trabajo en calor?
- 7) ¿Se puede transformar íntegramente calor en trabajo?
- 8) Enuncie el segundo principio de la termodinámica
- 9) Proponga una evolución donde no se cumpla el segundo principio y diga si es posible
- 10) ¿Se puede demostrar un principio científico, en particular el de Carnot?
- 11) ¿Qué impedimentos lógicos existen para que no se cumpla en algún caso el segundo principio?
- 12) De por lo menos dos definiciones de entropía.
- 13) ¿Qué se entiende por evolución reversible?
- 14) ¿Por qué la irreversibilidad es natural en el universo?
- 15) Enuncie y explique el tercer principio de la termodinámica.
- 16) Discuta sobre la jerarquía que la Termodinámica tiene entre otras ciencias.
- 17) ¿Qué es una función potencial?

## Ciclos de máquinas térmicas reales

Los motores térmicos y las máquinas frigoríficas que se usan en la práctica tienen ciclos que distan bastante de las condiciones de reversibilidad que plantea Carnot. Sin embargo, se tiende en lo posible a acercarse a evoluciones con el menor grado de irreversibilidad posible. También, y para acercarse a rendimientos elevados (recuérdese que  $\eta = 1 - T_2/T_1$ ), se trata de emplear fuentes calientes de temperaturas  $T_1$  tan altas como lo resistan los materiales de los órganos del motor y equipos anexos. La temperatura  $T_2$  de la fuente fría es siempre la del ambiente o la del agua del río o lago cercano.



### Motores de combustión interna

Se llaman **de combustión interna**, porque la fuente de calor es una reacción de combustión que se genera adentro del propio motor, a diferencia de las turbinas de vapor o algún tipo de turbina de gas, donde el fluido caliente proviene de un equipo aparte (caldera o cámara de combustión).

Los motores de combustión interna alternativos constan de cilindro (uno o varios), biela y manivela (o cigüeñal), como las máquinas de vapor. También poseen sendas válvulas de admisión y escape.

### Motores a explosión

El ciclo de cuatro tiempos que cumple el motor a explosión, como el de los automóviles que funcionan con combustibles livianos (nafta, alcohol, gas) fué desarrollado por el ingeniero alemán Nicolás A. Otto, (1832-1891), en el afán de reemplazar a la máquina de vapor por un ingenio más liviano y menos

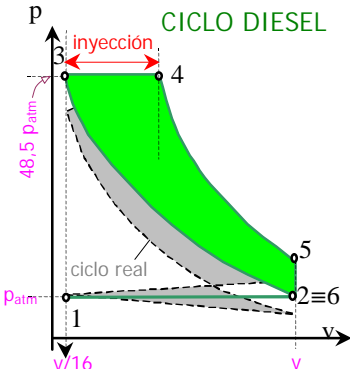
voluminoso, sin necesidad de caldera. En el primer tiempo se cumple la admisión de una mezcla de aire y combustible (gas o nafta vaporizada), producida en proporción adecuada a la potencia que se quiera desarrollar en un dispositivo de mezcla (carbu-

rador o cámara de inyección). El cilindro aspira dicha mezcla a través de la válvula de admisión. Cuando el cilindro llega a su punto muerto inferior (2), se cierra la válvula de admisión. Comienza el segundo tiempo, durante el cual el pistón comprime la mezcla en una evolución prácticamente adiabática aunque no reversible. Cuando llega al punto muerto superior (3) salta una chispa que la inflama. La presión en el reducido espacio en el que ha sido comprimida la mezcla (cámara de combustión), se eleva (4) bruscamente por efecto de la temperatura de la combustión (más de 1000°C). La enorme presión (hasta 40 atm) hace descender el pistón en el tercer tiempo (el único activo de los cuatro), en una evolución también adiabática. Cuando el pistón llega al punto muerto inferior se abre la válvula de escape (5), y la presión cae bruscamente (6). La inercia de las masas rotantes de la máquina impulsan el pistón desde el punto muerto inferior hacia la parte superior, expulsando así los gases de combustión durante el cuarto ciclo.

En la figura se observa el ciclo ideal (línea llena, con relleno verde) y el ciclo real (línea punteada con sobra gris claro). La diferencia más notable entre ambos consiste en el área negativa del ciclo real, producida entre la admisión y el escape, que al no ser reversibles corren respectivamente por debajo y por encima de la presión atmosférica. Se tiende a disminuir este defecto con el diseño adecuado de válvulas y conductos que reduzcan los rozamientos al pasaje de los fluidos.

### Motores Diesel

A fines del siglo XIX, otro ingeniero alemán, Rudolf Diesel (1858-1913) culminó una serie de trabajos para reducir la inherente irreversibilidad de la explosión en el ciclo Otto, transformándola en una combustión gradual. Presentó así el motor que lleva su nombre, que en el primer tiempo aspira aire en lugar de mezcla explosiva. Luego lo comprime en el segundo tiempo a un volumen mucho menor que en el motor a explosión.



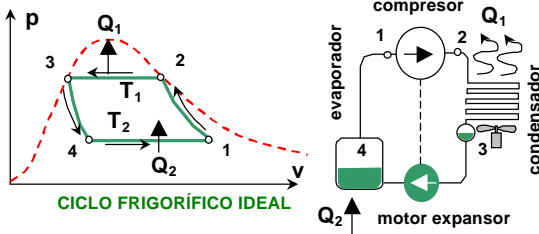
Esta fuerte compresión (superior a 16:1 en vez de los 8:1 del motor a explosión), calienta el aire hasta una temperatura superior a los 500°C<sup>11</sup>, y permite la inflamación del combustible, que se comienza a inyectar en el PMS después de dicha compresión. La inyección e inflamación gradual del combustible pulverizado que proviene de una bomba dosificadora se produce durante parte del tercer tiempo (3,4), en el que el pistón hace su carrera hacia el PMI. El cuarto ciclo (escape) es igual que en el ciclo Otto. El mayor rendimiento del ciclo Diesel estriba en un alto grado de compresión, que produciría la inflamación espontánea de la mezcla si se tratara de llevar a cabo en un

<sup>11</sup> Para una adiabática vimos que  $T_2 = T_1 (V_2/V_1)^{(1-cp/cv)} = T_1 \cdot (1/16)^{-0.4} = 3,03 \cdot T_1$ . Si el motor aspira aire a  $T_1 = 288 \text{ K}$  (15°C) resulta que al cabo de la compresión llega a  $T_2 = 3,03 \times 273 = 873 \text{ K} = 600^\circ\text{C}$ , suficiente para encender el gasoil pulverizado.

motor a explosión<sup>12</sup>. Los motores Diesel funcionan con combustibles más pesados (y más baratos) que la nafta (gasoil, fuel-oil y hasta petróleo crudo)<sup>13</sup>. A igualdad de potencia, son más pesados y caros que los de explosión, en razón de la mayor robustez de sus órganos, que deben soportar mayores esfuerzos y temperaturas. Sin embargo, su mayor costo de inversión se equilibra con el menor costo operativo mucho antes de terminar la vida útil de la máquina.

### Motores de dos tiempos

En ellos, la admisión y el escape se realizan en el mismo momento bombeando exteriormente la mezcla o aire fresco (en los motores a explosión o Diesel respectivamente), que desaloja a los gases quemados mientras el pistón está en el PMI. Luego se comprime, explota y quema, y se expande, como en el ciclo de cuatro tiempos. Su rendimiento es menor porque la expulsión de gases quemados por la corriente entrante se lleva a cabo generalmente con cierta contaminación entre ambas. Sin embargo, el ciclo de dos tiempos permite que el propio pistón abra y cierre los orificios (lumberas) por donde entran o salen los gases. Esta disposición sin válvulas unida al hecho de tener un ciclo activo por vuelta (en vez de uno cada dos vueltas en los motores de cuatro tiempos) los hace preferibles cuando la simplicidad y la mayor potencia específica son primordiales.



### Máquinas frigoríficas

Una máquina térmica reversible cualquiera está en condiciones de bombear calor desde la fuente fría a la fuente caliente, como vimos para el refrigerador de Carnot. En la práctica los ciclos frigoríficos

usan gases fácilmente licuables (amoníaco  $\text{NH}_3$ ), freón ( $\text{Cl}_2\text{F}_2\text{C}$ ) aprovechando la evaporación y la licuación (cambios de estado) como las evoluciones isotérmicas reversibles de un ciclo de Carnot en las que se intercambia calor con las fuentes, completándolo con una expansión y otra compresión adiabáticas. Además de la reversibilidad, una evaporación/condensación sobre una pared metálica presenta muy buen coeficiente de transmisión, facilitando así el intercambio calórico. En el ciclo de la figura el compresor succiona del recipiente evaporador cuya fase líquida se evapora, robando el calor  $Q_2$  en la evolución 4-1 de la fuente fría a la temperatura  $T_2$  y lo comprime hasta el punto (2) de condensación del fluido a la temperatura de la fuente caliente  $T_1$ . Allí un ventilador externo ayuda a la transmisión al exterior del calor de condensación  $Q_1$ , evolucionando hasta (3). De 3 a 4 el fluido se expande adiabáticamente en un motor que ayuda al compresor. La ex-

<sup>12</sup> La autoignición antes que salte la chispa a veces se observa en motores de explosión que tienen depósitos de carbón incandescente en el interior del cilindro.

<sup>13</sup> El primer motor presentado por Diesel en 1883 funcionaba con carbón pulverizado.

pansión en un motor resulta mecánicamente complicada, así que en la práctica se expande sin recuperar trabajo en un estrangulamiento (válvula o capilar). Esta evolución 3-4 en un refrigerador real es irreversible y no puede representarse en el diagrama con una sucesión de puntos de equilibrio.

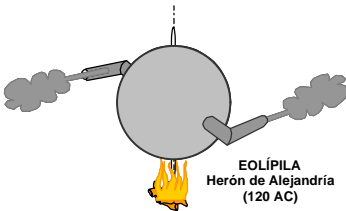
### **Turbinas**

Son máquinas que transforman la energía de un fluido en trabajo mecánico, a través de la acción del mismo sobre una rueda de paletas (turbina propiamente dicha). Desde el punto de vista termodinámico, igual que las máquinas de émbolo, transforman trabajo de circulación (cuyo concepto ya vimos) en energía mecánica

Las hay de diferentes tipos:

- Turbinas hidráulicas
- Turbinas de vapor
- Turbinas de gas
- Turbinas de chorro (Jet)

Las turbinas hidráulicas trabajan con un fluido incompresible, el agua, de la que extraen su energía mecánica. Las hemos estudiado ya en el capítulo de Fluidodinámica.



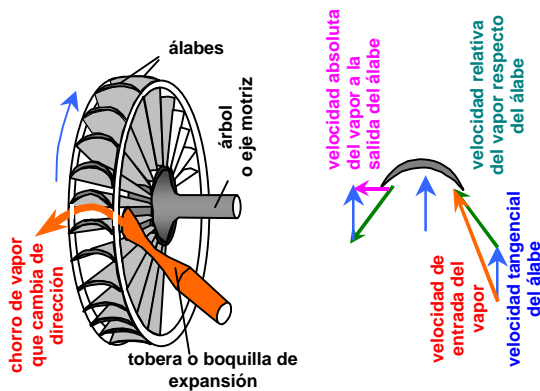
### **Turbinas de vapor**

En el año 120 AC, **Herón de Alejandría** inventó la **eolípila**, aparato precursor de las turbinas de vapor actuales. Consiste en un recipiente esférico que puede girar sobre un diámetro vertical. Por unos

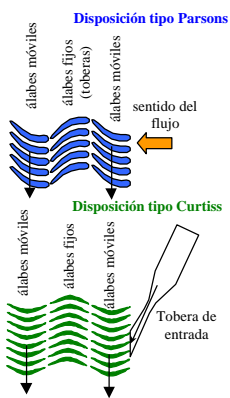
tubos acodados dispuestos sobre el ecuador sale el vapor producido por ebullición del agua interior. La reacción del vapor saliente genera la rápida rotación del conjunto.

Se demuestra que para que se transfiera la mayor parte de la energía cinética de un fluido a los elementos móviles (ruedas de paletas o álabes), éstos deben poseer una velocidad del orden de **la mitad** de la de salida del fluido. La gran velocidad del vapor de salida por orificios o boquillas de los recipientes que lo contienen a presión unida al requerimiento señalado, obliga a construir turbinas de gran número de revoluciones para aprovechar debidamente su energía. Para adecuarlas a la mayoría de las aplicaciones motrices de velocidad mucho menor (ruedas de vehículos, hélices de barcos, etc.) se requiere reducir la velocidad de giro. Esto se logra con sistemas de ruedas y correas, o de trenes de engranajes, que entrañan una pérdida de potencia además del costo y volumen adicional a la máquina propiamente dicha. Uno de los pocos casos en que se aprovecha la alta velocidad de las turbinas para mover directamente las máquinas conducidas es en el caso de algunas herramientas (muelas, fresas y piedras) y en los alternadores de inductor de polos lisos, que requieren girar a 3000 revoluciones por minuto en el caso de corriente alterna de 50 Hz, como se verá en el curso de electricidad.

Hasta hace algunas décadas, coexistían aún las máquinas de vapor de émbolo y las turbinas como máquinas motrices. Aunque conceptualmente la turbina es una máquina mucho más sencilla que la de Watt, hubieron de superarse varios problemas de construcción y materiales antes de que desplazaran completamente a éstas. A la simplicidad mecánica mencionada, la turbina agrega la posibilidad de funcionar con temperaturas mucho más elevadas<sup>14</sup>, lo que la hace termodinámicamente preferible por su mayor rendimiento. La única desventaja insuperable de la turbina es que no admite funcionar al revés, como puede la máquina de émbolo. Para dar marcha atrás a un barco o una locomotora se debe invertir el giro de la hélice o de las ruedas: un simple toque a una palanca que desfase el ciclo de la caja de válvulas cumple este cometido en las máquinas de émbolo. Turbinas y motores de combustión de cuatro tiempos necesitan para esto importantes cajas de engranajes inversoras, con embragues y acoplamientos accesorios.



En el esquema adjunto se muestra el principio de funcionamiento de la turbina de vapor como la que construyó en 1880 el ingeniero sueco **C. De Laval**. En la tobera, que es un tubo de sección variable calculado para que el vapor se expanda sin pérdida de energía, el vapor transforma el salto entálpico (energía



térmica) en energía de velocidad, a través de una expansión adiabática. La velocidad de salida de la tobera se compone con la del álabe para dar una velocidad relativa menor (resta vectorial), de manera que un observador móvil a bordo del álabe vería sólo un cambio de dirección en el chorro (vectores en verde).

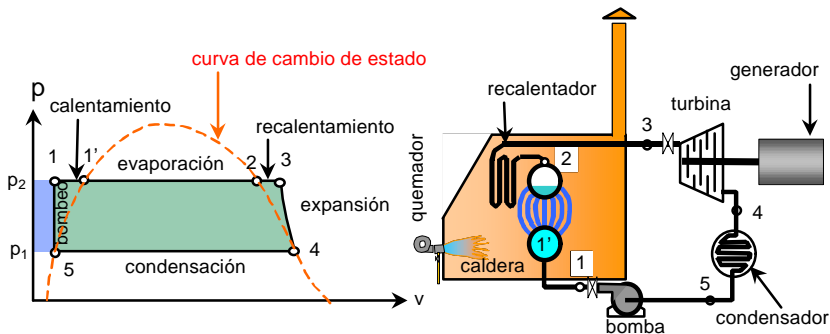
La turbina De Laval descrita es del tipo “de acción” y posee una sola rueda en la que se aprovecha toda la energía cinética del vapor lograda en una única expansión. Como ya se explicó esto impone una elevada velocidad de giro (por ejemplo 5000 rpm). Para lograr una velocidad menor se puede dividir en varias etapas la acción, la expansión o ambas co-

<sup>14</sup> La limitación de temperatura en máquinas de émbolo lo plantea la descomposición del aceite que obligadamente debe lubricar las paredes del cilindro.

sas, haciendo que el vapor incida sucesivamente sobre ruedas montadas sobre el mismo eje, separadas por elementos fijos que imponen el cambio de la característica que se desea parcializar.

En las turbinas llamadas “de reacción”, desarrolladas por primera vez en Inglaterra por **C. Parsons** (1884), las sucesivas ruedas montadas en el mismo eje poseen álabes inclinados (dispuestos en hélice) que imponen una desviación menor al vapor, lo que previene una excesiva velocidad periférica. El vapor de salida de una rueda cae sobre un sistema de toberas fijas en las que se opera un cambio de dirección y una expansión parcial. Las toberas intermedias lo envían sobre la siguiente rueda de álabes montada sobre el mismo árbol común. Al ir perdiendo presión el vapor al paso por las sucesivas etapas, crece su volumen específico, lo que requiere una sección de paso cada vez más amplia (ruedas de mayor diámetro o mayor superficie transversal). Las turbinas Parsons sufren un empuje axial sobre su rotor debido a la diferencia de presión entre etapas que debe ser compensado. En las turbinas desarrolladas por el pionero de la aviación norteamericano **G. Curtiss** (1878-1930) se parcializa sólo el cambio de dirección entre ruedas con coronas de álabes fijos orientados en sentido contrario al de los de las ruedas.

### Ciclo de Rankine de las Máquinas de Vapor



Sea cual fuera el tipo de máquina de vapor empleado, ella transforma el trabajo de circulación del fluido en trabajo mecánico que se aprovecha en el eje. La diferencia entre turbina y máquina de émbolo radica en que el vapor se expande en el cilindro de ésta realizando trabajo, y en cambio esta misma expansión en la tobera de una turbina se transforma en energía cinética del vapor, que luego genera trabajo al cambiar la dirección del chorro en los álabes móviles de la rueda. El ciclo que cumple el fluido en una instalación de máquina de vapor (turbina o máquina de émbolo) que se indica en la figura y diagrama adjuntos, fué estudiado por primera vez en 1859 por el ingeniero y físico escocés **W. Rankine**, por lo que se lo conoce como **Ciclo de Rankine**.

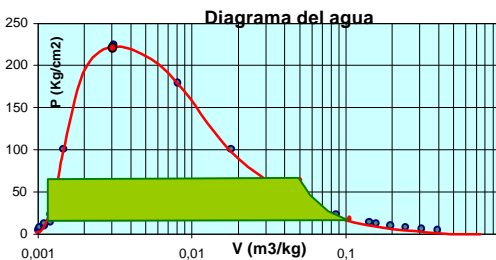
El agua a temperatura ambiente que proviene de un tanque condensador está en equilibrio con su vapor, a presión  $p_1$  menor que la atmosférica (5). De

allí la succiona la bomba de alimentación, que la inyecta a la presión  $p_2$  adentro de la caldera (1). Ésta es un recipiente cerrado, construido para soportar presión y temperatura, donde el agua recibe calor de una fuente apropiada (por ejemplo un quemador de gas). Allí se calienta hasta ebullición (1') y luego se vaporiza (2). El vapor saturado pasa por unos tubos en contacto con el fuego (recalentador) y sale a mayor temperatura sin variar la presión (3). Entra en la máquina (representada por una turbina en el dibujo, pero que bien puede ser una máquina de émbolo) y dentro de ella ejecuta la evolución 3-4, que se discutirá luego con detalle. El vapor de escape de la máquina vuelve a estar saturado ya que dentro de ella se ha expandido adiabáticamente y por lo tanto enfriado. Entra en un intercambiador de calor refrigerado por agua de río (condensador), donde abandona su calor latente de evaporación y se condensa (5)<sup>15</sup>

En la evolución adiabática 3-4 dentro de la máquina, el trabajo que realiza el vapor viene dado por la diferencia de entalpías entre estados inicial y final, o sea que  $L=(I_4-I_3) = \int_3^4 v.dp$ . A este trabajo de circulación debe restársele el necesario para bombear el agua desde el condensador hasta la caldera (área rayada en azul =  $v_5.(p_1-p_5)$ ).

El área rayada en verde es el trabajo neto que genera el sistema hacia el exterior (por ejemplo el generador eléctrico), y vale

$$\int_3^4 v.dp - v_5.(p_1-p_5)$$



### Ejemplo

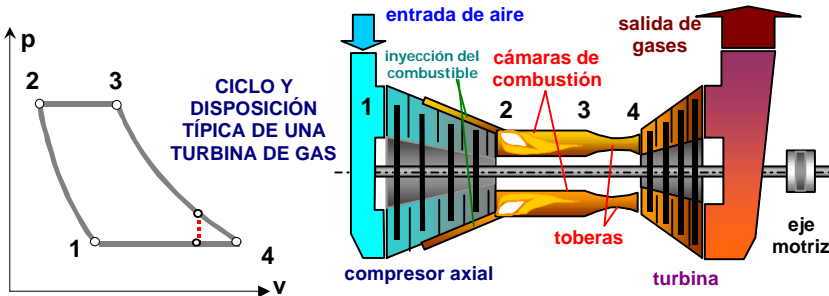
En el diagrama adjunto está representado un ciclo que evoluciona con vapor de agua a 60 Kg/cm² recalentado a 350 °C, que según tablas<sup>16</sup> tiene un volumen específico de 0,048 m³/Kg y una entalpía de  $I=728,5$  Kcal/Kg, y se expande adiabáticamente hasta la presión de 23 Kg/cm² sobre la curva

de saturación ( $T=216$  °C ,  $v= 0,1$  m³/Kg ,  $I=669$  Kcal/Kg). La diferencia de entalpías debe corresponder al área sombreada más el pequeño rectángulo correspondiente al bombeo. Esta superficie puede evaluarse aproximadamente como la de un trapecoide:  $S=(0,1+0,048)/2 \text{ m}^3/\text{Kg} \times (60-23) \times 10^4 \times 9,8 \text{ N/m}^2 = 268324 \text{ J/Kg} = \mathbf{64,4 \text{ Kcal/Kg}}$   
 La diferencia de entalpías según tablas resulta  $728,5-669 = \mathbf{59,5 \text{ Kcal/Kg}}$  , lo que comparada con el dato anterior da una diferencia menor que el 10%

<sup>15</sup> Si bien en teoría el agua recircula sin pérdidas, existen éstas en la práctica. Escapes de vapor y purgas de caldera obligan a reponer agua exterior en el punto (5)

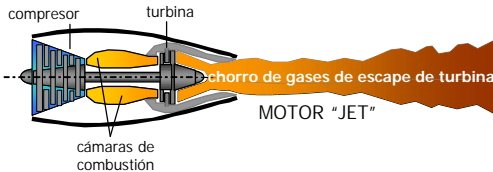
<sup>16</sup> Tablas de propiedades del vapor de agua pueden encontrarse en manuales técnicos, como el Hütte, y en diagramas de Mollier (entálpico-entrópico)

## Turbinas de gas



Básicamente similares a las de vapor, las turbinas de gas transforman la energía térmica de los gases de combustión en energía cinética en una tobera a través de una expansión térmicamente equivalente a las que realizarían en el cilindro de un motor de combustión interna<sup>17</sup>. El chorro incide en los álabes de una rueda, transformando su energía cinética en trabajo mecánico en el eje. Parte del trabajo se emplea en la compresión de los gases, en un compresor rotativo acoplado al eje, que forma parte del conjunto. La turbina es en general del tipo Parsons, es decir multietapa axial. El compresor básicamente funciona como un ventilador de alta presión, y como éste puede ser axial o centrífugo.

### Turbinas de retropropulsión, a chorro o "jet"



Las turbinas a gas como la descripta transforman casi toda la energía de la combustión en trabajo en el eje, el cual se aprovecha para mover máquinas conducidas tales como generadores eléctricos, vehículos, etc.

Para el caso de aeronaves, se utiliza desde fines de la segunda guerra mundial una disposición en la que se trata de aprovechar la mayor parte de la reacción del flujo de gas directamente para la propulsión del avión. Estos motores de chorro constan también de un compresor, cámara de combustión y turbina, la que solamente transforma en trabajo mecánico la energía de los gases necesaria para mover el compresor. El resto sale por el escape de la turbina debidamente orientado para producir un empuje de reacción axial que obra sobre el sistema motor. Este empuje aprovecha al desplazamiento del avión en la medida que éste se

<sup>17</sup> La expansión es más completa que en el ciclo Diesel, en el que el escape se verifica a presión mayor que la exterior (línea punteada en el diagrama).

mueva a una velocidad no muy inferior a la de los gases de salida, que suele ser bastante elevada. Si la aeronave estuviera diseñada para marcha más lenta, un motor a pistón que moviera una hélice sería más apropiado. Para aeronaves de velocidad intermedia se usa el sistema a turbohélice, en el que el eje de la turbina mueve una hélice además del compresor, utilizando el resto de la energía en la propulsión a chorro.

**Empuje en un motor a reacción**

Sea  $m_e$  la masa de aire por segundo que entra en la turbina a velocidad relativa  $V_e$  y  $m_s$  la masa de gases de salida a la velocidad relativa  $V_s$ . El empuje que recibe el motor es  $m_s V_s - m_e V_e$ . La diferencia entre  $m_s$  y  $m_e$  es igual a la cantidad de combustible  $m_c = m_s - m_e$ , de tal manera resulta  $D(mV) = (m_e + m_c)V_s - m_e V_e$ .  $V_e = m_e(V_s - V_e) + m_c V_s$

**Ejemplo:**

Un motor a reacción genera gases a **400°C** que salen por la sección trasera **S = 1 m<sup>2</sup>**, a  $V_s = 500$  Km/h. ¿Qué empuje desarrollará cuando está detenido?

**Respuesta:** Si está detenido es  $V_e = 0$ . Despreciando el flujo de combustible inyectado, el empuje vale  $m_e(V_s - V_e) = m_s V_s$ . Suponiendo que el gas de salida sea ideal (perfecto), su densidad vale  $d = p/R/T$ . Como se derrama en la atmósfera, será  $p = 101300$  N/m<sup>2</sup>. Su densidad vale pues:  $d = 101300 \text{ N/m}^2 / 8,3[\text{J}^\circ\text{K/mol}] / 673^\circ\text{K} \times 0,029 \text{ Kg/mol} = 0,52 \text{ Kg/m}^3$

Entonces la masa de gas que sale por segundo resulta:

$$m_s = S \cdot V_s \cdot d_s = 1 \text{ m}^2 \times 139 \text{ m/s} \times 0,52 \text{ Kg/m}^3 = 72,28 \text{ Kg/s}$$

El empuje que produce se obtiene multiplicando esa masa por la velocidad de salida:  $72,28 \text{ Kg/s} \times 139 \text{ m/s} = 10046 \text{ N}$

**Otra:** ¿Qué ocurre cuándo el motor se desplaza a cierta velocidad?

Cuando el motor se desplaza a velocidad  $V = V_e$  recibe una cantidad de gas  $m_e = S_e \cdot V_e \cdot d_e$ , para  $d_e = p_e/R/T_e \cdot M$ . Si la boca de entrada del motor está de cara a la corriente debe considerarse en el cálculo de la densidad de entrada el término dinámico  $d_e \cdot V_e^2/2$ , que debe sumarse a la presión estática  $p_s$  (igual a la atmosférica).

Así entonces es  $p'_e = p_s + d_e \cdot V_e^2/2$ , lo que arroja una nueva densidad  $d'_e = p'_e/R/T_e \cdot M$

Considerando otra vez despreciable la inyección de combustible frente a la masa de gas circulante, es  $m_s = S_s \cdot V_s \cdot d_s = m_e = S_e \cdot V_e \cdot d'_e$

En tal caso es  $V_s = V_e \cdot S_e/S_s \cdot d'_e/d_s$

Supongamos que el avión se desplaza a  $V = V_e = 1/2 V_s = 69,44$  m/s, y que  $T_e = 273^\circ\text{K}$ . Además, la sección de entrada al compresor del motor es mayor que la de salida. Adoptemos el valor  $S_s = 1,5 \text{ m}^2$

$$\text{Resulta } p'_e = p_s + d_e \cdot V_e^2/2 = 101300 \text{ N/m}^2 + 1,296 \text{ Kg/m}^3 \times 69,44^2 \text{ m}^2/\text{s}^2 = 104425 \text{ N/m}^2$$

$$d'_e = p'_e/R/T_e \cdot M = 104425/8,3/273 \times 0,029 = 1,336 \text{ Kg/m}^3$$

$$V_s = V_e \cdot S_e/S_s \cdot d'_e/d_s = 69,44 \text{ m/s} \times 1,5 \times 1,336/0,52 = 267,6 \text{ m/s}$$

En estas condiciones de marcha, el motor reacción produce un empuje de

$$F = m (V_s - V_e) = S_s \cdot V_s \cdot d_s \cdot (V_s - V_e) = 1,5 \text{ m}^2 \times 267,6 \text{ m/s} \times 0,52 \text{ Kg/m}^3 (267 - 69,44) \text{ m/s} = 41654 \text{ N}$$



## FÍSICA GENERAL

### ÍNDICE TEMÁTICO DE LA QUINTA PARTE

### CALOR – MÁQUINAS TÉRMICAS

Algunas consecuencias del Segundo Principio .....	201
Calor sensible y calor latente – Cambios de estado	
Ecuación de Clapeyron .....	201
Termodinámica Química .....	203
Las reacciones químicas.....	203
La ecuación química. Velocidad de reacción y equilibrio.	
La ley de acción de las masas.....	203
Transmisión del calor.....	209
Conducción.....	210
Transmisión del calor en una dimensión.....	210
Conducción del calor en el espacio .....	211
Convección.....	212
Coeficientes de convección de algunos sistemas.....	212
Pasaje de calor a través de una pared compuesta.....	213
Proceso de enfriamiento o calentamiento .....	215
El tercer principio de la Termodinámica: .....	219
Ciclos de máquinas térmicas reales .....	221
Motores de combustión interna .....	221
Motores a explosión.....	221
Motores Diesel.....	222
Máquinas frigoríficas .....	223
Turbinas .....	224
Turbinas de vapor.....	224
Ciclo de Rankine de las Máquinas de Vapor .....	226
Turbinas de gas.....	228
Turbinas de retropropulsión, a chorro o “jet” .....	228
Empuje en un motor a reacción .....	229

## ÍNDICE ALFABÉTICO DE LA QUINTA PARTE

- ácido iodhídrico, 204  
 Actividad química y concentración, 205  
 admisión (motor), 220  
 afinidad, 203  
 Afinidad, 206  
 agua (evolución de la temperatura), 216  
 agua (formación de), 204  
 Agustín Álvarez, 218  
 álabes (turbina), 223  
 alternadores (turbinas), 223  
 amoníaco (frigorífico), 222  
 apuntes de electricidad de 1995, 206  
 azufre, 203  
 bomba de alimentación (caldera), 226  
 bombeo de calor (máquina frigorífica), 222  
 Bose, 218  
 cajas de engranajes, 224  
 caldera, 226  
 calefacción por bombeo de calor, 215  
 calor de cambio de estado, 202  
 calor de la reacción, 205  
 calor latente, 201  
 calor sensible, 201  
 calorímetro de mezclas, 201  
 cámara de combustión (motor), 221  
 cámara frigorífica (pasaje de calor), 214  
 cambios de estado, 201  
 carburador (motor), 221  
 cero absoluto, 218  
 ciclo de Carnot (efecto frigorífico), 222  
 ciclo de cuatro tiempos, 220  
 ciclo de Rankine (máquinas de vapor), 225  
 cilindro (motor), 221  
 cinc, 207  
 cinética química, 203  
 Clapeyron, Benito P., 201  
 cloro, 203  
 cloro e hidrógeno (mezcla), 205  
 cobre, 207  
 cobre (potencial), 207  
 coeficiente de transmisión total, 214  
 coeficientes de conductividad térmica (tabla), 210  
 coeficientes de convección (tabla), 212  
 Collo, 218  
 compresor rotativo (turbina de gas), 227  
 concentraciones y actividades, 204  
 condensador (ciclo de Rankine), 226  
 condensador (refrigerador), 222  
 conducción, 209  
 conducción del calor, 210  
 Conducción del calor en tres dimensiones, 211  
 constante de los gases, 207  
 constante de tiempo, 216  
 constante de tiempo (evolución de temperatura), 216  
 constante  $k(T)$ , 204  
**convección**, 209, 212  
 convección forzada, 212  
 convección natural, 212  
 cuantificación de conceptos vagos, 203  
 cuantificación de efectos de las reacciones, 203  
 Curtiss, G., 225  
 curva de calentamiento, 216  
 curva de enfriamiento, 216  
 D'Alembert, Juan, 211  
 De Laval, C., 224  
 diagrama del agua (ejemplo), 226  
 diagrama p,v (cambio de estado), 201  
 Diesel, Rudolf, 221  
 ecuación de **Clapeyron**, 201  
 ecuación de D'Alembert, 211  
 ecuación de Poisson, 211  
 ecuación química, 203  
 electrodo de metal, 206  
 electrodos positivo y negativo, 207  
 encono entre elementos y sustancias, 203  
 energía cinética, 205  
 energía interna, 205  
 Energía libre, 206  
 energía química, 205  
 energía rotacional, 205  
 energía vibratoria, 205  
 entropía cero, 218  
 eolípila (de Herón), 223  
 equilibrio químico, 203  
 evaporador, 222  
 fenómenos electroquímicos, 203  
 físicos eminentes (pléyade), 218  
 flujo de calor, 210  
 flujo del vector gradiente de temperatura, 209  
 Fourier, J. P., 210

- freón (frigorífico), 222  
 fugacidad. Véase presión parcial  
 función potencial, 218  
 funcionamiento en reversa (máquina de émbolo), 224  
 Ganz, 218  
 Gaviola, 218  
 generadores electroquímicos, 205  
 González. Véase Joaquín V. González  
 gradiente de temperatura, 210  
 gradiente de un escalor, 209  
 Guldberg y Waage, 204. Véase Ley de acción de las masas  
 habitación (pérdida de calor), 210  
 Herón, de Alejandría, 223  
 hidrógeno, 203  
 hidrógeno y yodo, 204  
 hielo (fusión), 202  
 iones disueltos, 207  
 Isnardi, 218  
 jet. Véase motor a chorro  
 Joaquín V. González, 218  
 laplaciano (operador), 211  
 Le Chatelier, 205  
 Le Chatelier (principio de), 203  
 ley de acción de las masas, 204  
 Ley de Acción de las Masas, 203  
 ley de acción de las masas (explicación), 204  
 ley de acción de las masas y actividad, 205  
 ley de Fourier, 210  
 licuación (cambio de estado), 201  
 logaritmo natural, 207  
 Loyarte, 218  
 Magliano, 218  
 máquina de vapor, 220  
 máquinas de vapor de émbolo versus turbinas, 224  
 máquinas frigoríficas, 222  
 máquinas térmicas reales, 220  
 Mollier (diagrama del vapor de agua), 226  
 motor a chorro, 227  
 motor a reacción (ejemplo), 228  
 motor a reacción (empuje), 228  
 motor de combustión interna versus turbina de gas, 227  
 motores a explosión, 220  
 motores de combustión interna, 220  
 motores de dos tiempos, 222  
 motores Diesel, 221  
 nabra (operador), 209  
 Nernst, 218  
 Nernst (fórmula de), 207  
 Norma, (patinadora de “Holiday on Ice”), 202  
 número irracional e, 207  
 obra de Dios, 218  
 origen del universo, 218  
 Otto, N. A., 220  
 oxígeno, 203  
 parámetro de crecimiento  $\lambda$ , 206  
 pared cilíndrica (transmisión del calor), 212  
 pared compuesta (pasaje de calor), 213  
 Parsons, C., 225  
 patín de hielo, 202  
 pila de Volta, 208  
 Pilas o generadores electroquímicos, 206  
 pilas y acumuladores, 205  
 placa plana (convección), 213  
 Poisson, S. D., 211  
 potencial de electrodo, 208  
 potencial de referencia, 208  
 Potencial de un electrodo, 206  
 premio Nobel. Véase Nernst  
 presión de disolución. Véase pilas y generadores electroquímicos  
 presión osmótica. Véase pilas y generadores electroquímicos  
 presión parcial, 205  
 primer principio de la termodinámica, 201  
 principio de Le Chatelier, 205  
 principios de la termodinámica, 203  
 proceso de enfriamiento o calentamiento, 215  
 propagación del calor, 209  
 química pre-termodinámica, 205  
 química termodinámica, 205  
 radiación, 209  
 Rankine, W, 225  
 reacción (turbina de avión), 227  
 Reacciones electrolíticas reversibles, 206  
 reacciones químicas, 203  
 recalentador (caldera), 226  
 refrigerador de Carnot (ejemplo), 214  
 salida del vapor por orificios, 223  
 segundo principio de la termodinámica,

205

simpatía, 203  
sistema cerrado, 218  
sistemas químicos, 203  
subtangente (relación con la constante de tiempo), 216  
sulfato de cobre (potencial), 207  
tablas jerárquicas de efectos, 203  
temperatura absoluta, 207  
tercer principio de la Termodinámica, 218  
termodinámica química, 203  
tobera (turbina), 224  
trabajo de circulación (ciclo de Rankine)), 226  
trabajo de circulación (turbinas), 223  
trabajo mecánico asociado al cambio de estado, 201  
transmisión de calor, 209  
transmisión del calor en una dimensión,

210

turbina tipo Laval, 224  
turbina de acción, 224  
turbina de reacción, 225  
turbinas, 223  
turbinas de gas, 227  
turbinas de retropropulsión, 227  
turbinas de vapor, 223  
turbinas hidráulicas, 223  
turbinas Parsons, 225  
turbohélice (avión), 228  
Universidad de La Plata, 218  
universo (sistema cerrado), 218  
válvula de admisión (motor), 221  
vapor recalentado (ejemplo), 226  
varilla (propagación del calor), 210  
velocidad de reacción, 203  
Velocidad de reacción y equilibrio, 203  
versores, 209  
Volta (pila de), 207