

PROPIEDADES TÉRMICAS



Esta fotografía muestra un cubo a muy alta temperatura de un material aislante de fibras de sílice, el cual, solamente segundos después de haber sido retirado de un horno caliente, puede ser manipulado por sus bordes con las manos desnudas. Inicialmente, la transferencia de calor desde la superficie es relativamente rápida; sin embargo, la conductividad térmica de este material es tan pequeña que la conducción de calor desde el interior [temperatura máxima de aproximadamente 1250 °C] es extremadamente baja.

Este material fue desarrollado especialmente para las baldosas que cubren los transbordadores espaciales a los cuales protege y aísla durante la reentrada en la atmósfera. Otros hechos atractivos de este *aislante superficial reutilizable de alta temperatura (HRSI)* incluye una baja densidad y un bajo coeficiente de dilatación térmica. (Fotografía cortesía de Lockheed Missiles & Space Company, Inc.)

20.1 INTRODUCCIÓN

Por "propiedad térmica" se entiende la respuesta de un material al ser calentado. A medida que un sólido absorbe energía en forma de calor, su temperatura y sus dimensiones aumentan. La energía puede transportarse a las regiones más frías de la muestra si existe un gradiente de temperatura y, finalmente, la muestra puede fundirse. La capacidad calorífica, la dilatación térmica y la conductividad térmica son propiedades muy importantes en la utilización práctica de los sólidos.

20.2 CAPACIDAD CALORÍFICA

Cuando se calienta un material sólido, éste experimenta un aumento de temperatura, indicando con ello que absorbe energía. La **capacidad calorífica** es una propiedad que indica la capacidad de un material de absorber calor de su entorno; representa la cantidad de energía necesaria para aumentar la temperatura en una unidad. En términos matemáticos, la capacidad calorífica C puede expresarse como:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (20.1)$$

donde dQ es la energía necesaria para producir un cambio dT en la temperatura. Normalmente, la capacidad calorífica se expresa por mol de material (por ejemplo, J/mol-K, cal/mol-K). A veces se utiliza el **calor específico** (a menudo representado por c); éste representa la capacidad calorífica por unidad de masa y tiene varias unidades (J/kg-K, cal/g-K).

Existen dos métodos para medir esta propiedad, según cuáles sean las condiciones del medio en que se realiza la transferencia de calor. Uno es medir la capacidad calorífica mientras se mantiene la muestra a volumen constante, en este caso se representa por C_v ; el otro es bajo presión constante y se representa por C_p . La magnitud de C_p es siempre mayor que C_v ; sin embargo, esta diferencia es muy pequeña para la mayoría de los materiales sólidos a temperatura ambiente e inferiores.

20.2.1 Capacidad calorífica vibracional

En la mayoría de los sólidos el modo principal con que se absorbe la energía térmica es mediante el aumento en la energía vibracional de los átomos. Los átomos en los sólidos están vibrando constantemente a frecuencias muy altas y con amplitudes relativamente pequeñas. Las vibraciones no son independientes unas de otras, sino que las vibraciones de átomos adyacentes están acopladas en virtud del enlace químico. Estas vibraciones están coordinadas de tal manera que se producen ondas viajeras, un fenómeno representado en la Figura 20.1. Se puede imaginar que estas ondas son como ondas elásticas o simplemente como ondas de sonido que se propagan a través del cristal a la velocidad del sonido. La energía térmica vibracional de un material consiste en una serie de estas ondas elásticas, que tienen un intervalo de distribuciones y frecuencias. Solamente ciertos valores de energía están permitidos (se dice que la energía está cuantizada) y un cuanto de energía vibracional se denomina **fonón**. (Un fonón es análogo al cuanto de

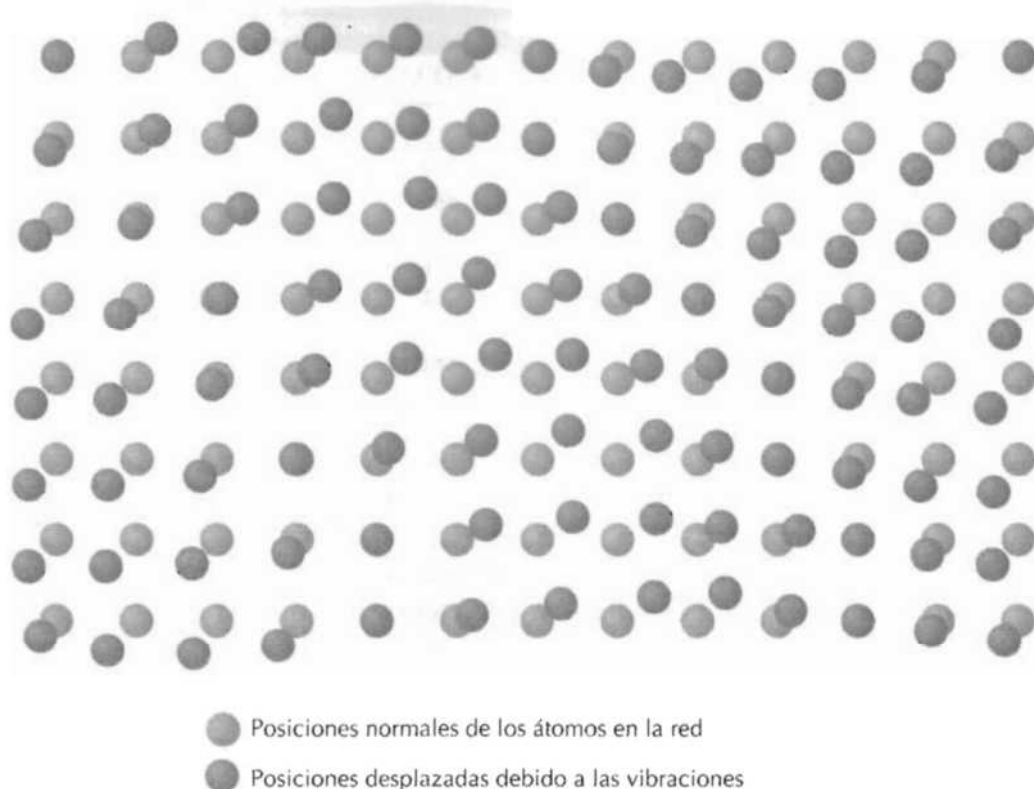


Figura 20.1 Representación esquemática de la generación de ondas de la red en un cristal por medio de vibraciones atómicas. (Adaptado de "The Thermal Properties of Materials" de J. Ziman, Copyright © 1967 de Scientific American, Inc. Todos los derechos reservados.)

radiación electromagnética, el **fotón**). Ocasionalmente, las propias ondas vibracionales también se denominan fonones.

La dispersión térmica de electrones libres durante la conducción electrónica (Sección 19.7) se deben a estas ondas vibracionales, y estas ondas elásticas también participan en el transporte de energía durante la conducción térmica (véase la Sección 20.4).

20.2.2 Dependencia de la capacidad calorífica respecto de la temperatura

La variación con la temperatura de la contribución vibracional al calor específico a volumen constante para muchos sólidos cristalinos simples se muestra en la Figura 20.2. La C_v es cero a 0 K, pero aumenta rápidamente con la temperatura. A bajas temperaturas la relación entre C_p y la temperatura absoluta T es:

$$C_v = AT^3 \quad (20.2)$$

donde A es una constante independiente de la temperatura. Por encima de la denominada *temperatura de Debye* θ_D , C_v se estabiliza haciéndose prácticamente independiente de la temperatura y alcanza un valor igual a aproximadamente $3R$, siendo R la constante de los gases. Por consiguiente, aún cuando la energía total del material aumenta con la temperatura, la cantidad

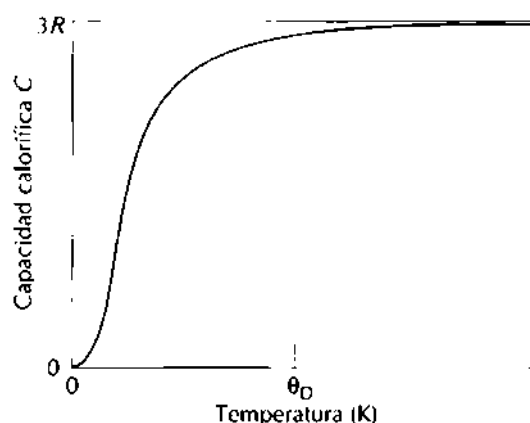


Figura 20.2 Dependencia de la capacidad calorífica a volumen constante respecto de la temperatura; θ_D es la temperatura de Debye.

necesaria para aumentar la temperatura en un grado permanece constante. Para muchos materiales sólidos θ_D es inferior a la temperatura ambiente, siendo 25 J/mol-K (6 cal/mol-K) una aproximación razonable para C_v a temperatura ambiente. En la Tabla 20.1 se dan los calores específicos experimentales para diversos materiales.

20.2.3 Otras contribuciones a la capacidad calorífica

También existen otros mecanismos de absorción de energía que pueden contribuir a la capacidad calorífica de un sólido. En muchos casos, sin embargo, esta contribución es mínima comparada con la contribución vibracional. Existe una contribución electrónica puesto que los electrones absorben energía aumentando su energía cinética. Sin embargo, esto sólo es posible en el caso de electrones libres, es decir: aquellos que han sido excitados desde los estados ocupados a los estados vacíos por encima del nivel de Fermi (Sección 19.6). En los metales, solamente los electrones en estados muy cercanos a la energía de Fermi pueden sufrir estas transiciones, y esto representa únicamente una fracción muy pequeña del número total. Una fracción aún menor de electrones experimentan excitaciones en los materiales aisladores o semiconductores. Por tanto, esta contribución electrónica es generalmente insignificante, excepto a temperaturas cercanas a 0 K.

Además, en algunos materiales ocurren otros procesos de absorción de energía a temperaturas específicas, por ejemplo, la alineación de los espines en un material ferromagnético a medida que es calentado hasta su temperatura de Curie.

20.3 DILATACIÓN TÉRMICA

La mayoría de los materiales sólidos se expanden cuando son calentados y se contraen cuando son enfriados. El cambio de longitud con la temperatura para un material sólido puede expresarse de la manera siguiente:

$$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \alpha_l (T_f - T_0) \quad (20.3a)$$

Tabla 20.1 Propiedades térmicas de varios materiales.

| Material | c_p (J/kg-K) ^a | α_l [(°C) ⁻¹ × 10 ⁻⁶] ^b | k (W/m-K) ^c | L [Ω-W/(K) ² × 10 ⁻⁸] |
|----------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------|
| Metales | | | | |
| Aluminio | 900 | 23,6 | 247 | 2,24 |
| Cobre | 386 | 16,5 | 398 | 2,27 |
| Oro | 130 | 13,8 | 315 | 2,52 |
| Hierro | 448 | 11,8 | 80,4 | 2,66 |
| Níquel | 443 | 13,3 | 89,9 | 2,10 |
| Plata | 235 | 19,0 | 428 | 2,32 |
| Tungsteno | 142 | 4,5 | 178 | 3,21 |
| Acero 1025 | 486 | 12,5 | 51,9 | — |
| Acero inoxidable 316 | 502 | 16,0 | 16,3 ^d | — |
| Latón (70Cu-30Zn) | 375 | 20,0 | 120 | — |
| Cerámicas | | | | |
| Alúmina (Al ₂ O ₃) | 775 | 8,8 | 30,1 | — |
| Óxido de berilio (BeO) | 1050 ^d | 9,0 ^d | 220 ^e | — |
| Magnesia (MgO) | 940 | 13,5 ^d | 37,7 ^e | — |
| Espinela (MgAl ₂ O ₄) | 790 | 7,6 ^d | 15,0 ^e | — |
| Sílice vítrea (SiO ₂) | 740 | 0,5 ^d | 2,0 ^e | — |
| Vidrio de sosa y cal | 840 | 9,0 ^d | 1,7 ^e | — |
| Polímeros | | | | |
| Polietileno | 2100 | 60–220 | 0,38 | — |
| Polipropileno | 1880 | 80–100 | 0,12 | — |
| Poliestireno | 1360 | 50–85 | 0,13 | — |
| Politetrafluoretileno (Teflon) | 1050 | 135–150 | 0,25 | — |
| Fenol-formaldehído (Baquelita) | 1650 | 68 | 0,15 | — |
| Nilón 66 | 1670 | 80–90 | 0,24 | — |
| Poliisopreno | — | 220 | 0,14 | — |

^a Para convertir a cal/g-K, multiplíquese por $2,39 \times 10^{-4}$

^b para convertir a (°F)⁻¹, multiplíquese por 0,56.

^c Para convertir a cal/s-cm-K, multiplíquese por $2,39 \times 10^{-4}$

^d Valor medido a 100 °C

^e Valor medio tomado sobre el intervalo de temperatura 0-1000 °C.

o bien,

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \Delta T \quad (20.3b)$$

donde l_0 y l_f representan, respectivamente, las longitudes iniciales y finales al cambiar la temperatura desde T_0 a T_f . El parámetro α_l se denomina **coeficiente lineal de dilatación térmica**; es una propiedad que indica el grado de dilatación de un material cuando es calentado y tiene unidades del recíproco de la temperatura [(°C)⁻¹]. Desde luego, el calentamiento o el enfriamiento afecta a todas las dimensiones del cuerpo lo cual produce un cambio de volumen. Los cambios de volumen con la temperatura pueden calcularse a partir de:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \Delta T \quad (20.4)$$

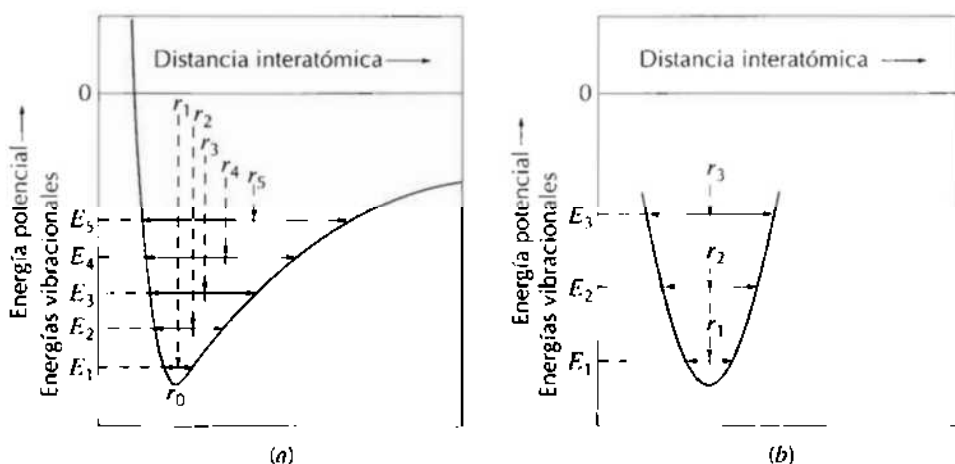
donde ΔV y V_0 son el cambio de volumen y el volumen inicial, respectivamente, y α_v simboliza el coeficiente de volumen de la dilatación térmica. En muchos materiales, el valor de α_v es anisotrópico; es decir, depende de la dirección cristalográfica a lo largo de la cual es medido. Para muchos materiales en que la dilatación térmica es isotrópica, α_v es aproximadamente igual a $3\alpha_l$.

Desde el punto de vista atómico, la dilatación térmica se refleja en un aumento en la distancia media de separación entre los átomos. Este fenómeno se entiende mejor consultando la curva de energía potencial frente a la separación interatómica para un material sólido, que fue introducida previamente (Figura 2.8b) y que reproduce en la Figura 20.3a. La curva tiene forma de un pozo de energía potencial, y la distancia interatómica de equilibrio a 0 K, r_0 , corresponde al mínimo del pozo. Calentando sucesivamente a temperaturas más altas (T_1 , T_2 , T_3 , etc.) aumenta la energía vibracional desde E_1 hasta E_2 y E_3 , y así sucesivamente. La amplitud media de la energía vibracional de un átomo corresponde a la anchura del pozo a cada temperatura y el espaciado interatómico se representa por la posición media, la cual aumenta con la temperatura desde r_0 a r_1 y r_2 , y así sucesivamente.

La dilatación térmica se debe realmente a la asimetría de la curva de este pozo de energía potencial, más que al aumento de las amplitudes de vibración con la temperatura. Si la curva de energía potencial fuera simétrica (Figura 20.3b), no existiría un cambio neto en la separación interatómica y, en consecuencia, no existiría dilatación térmica.

Para cada clase de materiales (metales, cerámicas y polímeros), cuanto mayor es la energía del enlace interatómico, más profundo y estrecho es el pozo de energía potencial. Por consiguiente, el aumento en la separación interatómica debido a un determinado aumento de temperatura será menor y tendrá un valor de α_l menor. La Tabla 20.1 indica los coeficientes lineales de dilatación térmica de varios materiales. Con respecto a la dependencia de

Figura 20.3 (a) Gráfico de la energía potencial frente a la distancia interatómica, mostrando el aumento en la separación interatómica al aumentar la temperatura. Al calentar, la separación interatómica aumenta desde r_0 a r_1 y de aquí a r_2 y así sucesivamente. (b) Para una curva simétrica energía potencial-separación interatómica, no hay aumento en la separación interatómica al aumentar la temperatura (es decir, $r_1 = r_2 = r_3$). (Adaptado de R. M. Rose, L. A. Shepard y J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol 4, Electronic Properties. Copyright © 1966 de John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons Inc.)



la temperatura, la magnitud del coeficiente de dilatación aumenta al aumentar la temperatura, y este aumento es especialmente notable alrededor de 0 K. Los valores dados en la Tabla 20.1 se refieren a temperatura ambiente a menos que se indique lo contrario.

20.3.1 Metales

Tal como se establece en la Tabla 20.1, los coeficientes lineales de dilatación térmica de los metales más comunes están entre 5×10^{-6} y $25 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$. En algunas aplicaciones es necesario un alto grado de estabilidad dimensional con respecto a las fluctuaciones de temperatura. Esto ha dado lugar al desarrollo de una familia de aleaciones hierro-níquel y hierro-cobalto que tienen valores de α del orden de $1 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$. Una de estas aleaciones ha sido desarrollada de manera que tuviera el mismo coeficiente de dilatación que el vidrio Pyrex; de esta manera se evitan las tensiones térmicas y la rotura en la unión cuando está unida con Pyrex y es sometida a variaciones de temperatura.

20.3.2 Cerámicas

En muchos materiales cerámicos los enlaces son relativamente fuertes, como se refleja en los coeficientes de dilatación relativamente bajos; los valores se encuentran típicamente en el intervalo entre $0,5 \times 10^{-6}$ y $15 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$. En el caso de cerámicas no cristalinas y también aquellas con estructura cristalina cúbica, α es isotrópico. En caso contrario, es anisotrópico; e incluso algunas cerámicas pueden contraerse en una determinada dirección al ser calentadas mientras ocurre lo contrario en otras direcciones. En los vidrios inorgánicos el coeficiente de dilatación depende de la composición. La sílice vítrea (vidrio de SiO_2 de alta pureza) tiene un coeficiente de dilatación pequeño, $0,5 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$. Esto se explica debido a una densidad de empaquetamiento pequeña de manera que el cambio en la distancia interatómica produce un pequeño cambio dimensional macroscópico. Añadiendo impurezas a la sílice vítrea se aumenta el coeficiente de dilatación.

Los materiales cerámicos sometidos a cambios de temperatura deben tener coeficientes de dilatación térmica relativamente bajos y, además, deben ser isotrópicos. En caso contrario, estos materiales frágiles pueden experimentar fractura como consecuencia de los cambios dimensionales no uniformes, lo cual se denomina **choque térmico**, tal como se trata más adelante en este capítulo.

20.3.3 Polímeros

Algunos materiales polímeros experimentan dilataciones térmicas muy elevadas al ser calentados tal como es de esperar por los altos coeficientes de dilatación que van desde aproximadamente 50×10^{-6} hasta $300 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$. Los valores más altos de α se encuentran en los polímeros lineales y ramificados debido a que los enlaces intermoleculares son débiles y el entrecruzado es mínimo. Al aumentar el entrecruzamiento, la magnitud del coeficiente de dilatación disminuye; los coeficientes menores se encuentran en los polímeros termoestables tales como la baquelita, en donde el enlace es casi completamente covalente.

20.4 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

La conducción térmica es el fenómeno por el cual el calor es transportado desde las regiones de alta temperatura a las regiones de baja temperatura de una sustancia. La propiedad que caracteriza la capacidad de un material para transferir calor es la **conductividad térmica**. Se define mejor por medio de la expresión

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad (20.5)$$

donde q representa el *flujo de calor*, o sea, calor que atraviesa la unidad de área (perpendicular a la dirección del flujo de calor) por unidad de tiempo. k es la conductividad térmica y dT/dx es el *gradiente de temperatura* a través del medio conductor.

Las unidades de q y k son W/m^2 y W/m-K , respectivamente. La ecuación 20.5 es válida sólo en el caso del flujo de calor estacionario, o sea, para situaciones en las cuales el flujo de calor no cambia con el tiempo. Además, el signo menos en la expresión indica que la dirección del flujo de calor es desde caliente a frío, o sea, en sentido contrario al gradiente de temperatura.

La ecuación 20.5 es formalmente similar a la primera ley de Fick para el caso de la difusión atómica. Para estas expresiones, k es análoga al coeficiente de difusión D , y el gradiente de temperatura desempeña el papel del gradiente de concentración, dC/dx .

20.4.1 Mecanismos de conducción de calor

El calor en los materiales sólidos es transportado por vibraciones de la red (fonones) y por electrones libres. Cada uno de estos mecanismos está asociado a una conductividad térmica, y la conductividad total es la suma de estas dos contribuciones, o sea,

$$k = k_l + k_e \quad (20.6)$$

donde k_l y k_e representan las conductividades térmicas vibracionales y electrónicas, respectivamente; normalmente predomina uno u otro mecanismo. La energía térmica asociada con los fonones o vibraciones de la red es transportada en la dirección de su movimiento. La contribución k_l resulta de un movimiento neto de fonones desde las regiones de temperaturas altas a las regiones de temperaturas bajas de un cuerpo en el cual existe un gradiente de temperatura.

Los electrones libres o de conducción participan en la conducción térmica electrónica. Los electrones libres en una región caliente de la probeta ganan energía cinética. Entonces migran a las regiones más frías en donde parte de esta energía cinética es transferida a los propios átomos (como energía vibracional) como consecuencia de las colisiones con fonones u otras imperfecciones en el cristal. La contribución relativa de k_e a la conductividad térmica total aumenta con el aumento en la concentración de electrones libres, puesto que más electrones están disponibles para participar en este proceso de transferencia.

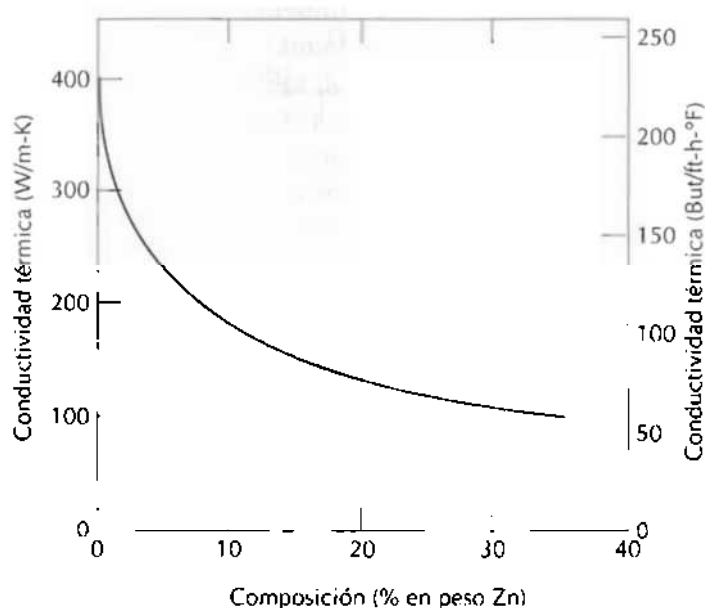


Figura 20.4 Conductividad térmica frente a la composición para aleaciones de cobre-zinc. (Adaptado de *Metals Handbook: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals*, Vol. 2, 9ª edición, H. Baker editor general, American Society for Metals, 1979, p. 315.)

20.4.2 Metales

En metales de alta pureza, el mecanismo de transporte de calor por electrones es mucho más eficiente que la contribución de los fonones debido a que los electrones no son tan fácilmente dispersados como los fonones y tienen velocidades más altas. Además, los metales son muy buenos conductores del calor debido a que existe un número muy elevado de electrones libres que participan en la conducción térmica. En la tabla 20.1 se dan las conductividades térmicas de varios de los metales más comunes; los valores generalmente están comprendidos entre 20 y 400 W/m·K.

Puesto que los electrones libres son responsables de la conducción eléctrica y térmica en los metales puros, los tratamientos teóricos sugieren que las dos conductividades deben estar relacionadas mediante la *ley de Wiedemann-Franz*:

$$L = \frac{k}{\sigma T} \quad (20.7)$$

donde σ es la conductividad eléctrica, T es la temperatura absoluta y L es una constante. El valor teórico de L , $2,44 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{W}/(\text{K})^2$, debe ser independiente de la temperatura y el mismo para todos los metales si el calor es transportado completamente por electrones libres. En la Tabla 20.1 se incluyen los valores experimentales de L para estos varios metales; nótese que el acuerdo entre éstos y el valor teórico es muy razonable (dentro de un factor 2).

Aleando los metales con impurezas se produce una reducción en la conductividad térmica, por la misma razón que disminuye también la conductividad eléctrica (Sección 19.8); así, los átomos de impurezas, especialmente si están en disolución sólida, actúan como centros de dispersión, disminuyendo la eficiencia del movimiento de los electrones. Una gráfica de la conductividad térmica frente a la composición para aleaciones cobre-zinc (Figura 20.4) muestra este efecto. También el acero inoxidable, el cual está fuertemente aleado, presenta una relativa resistencia al transporte de calor.

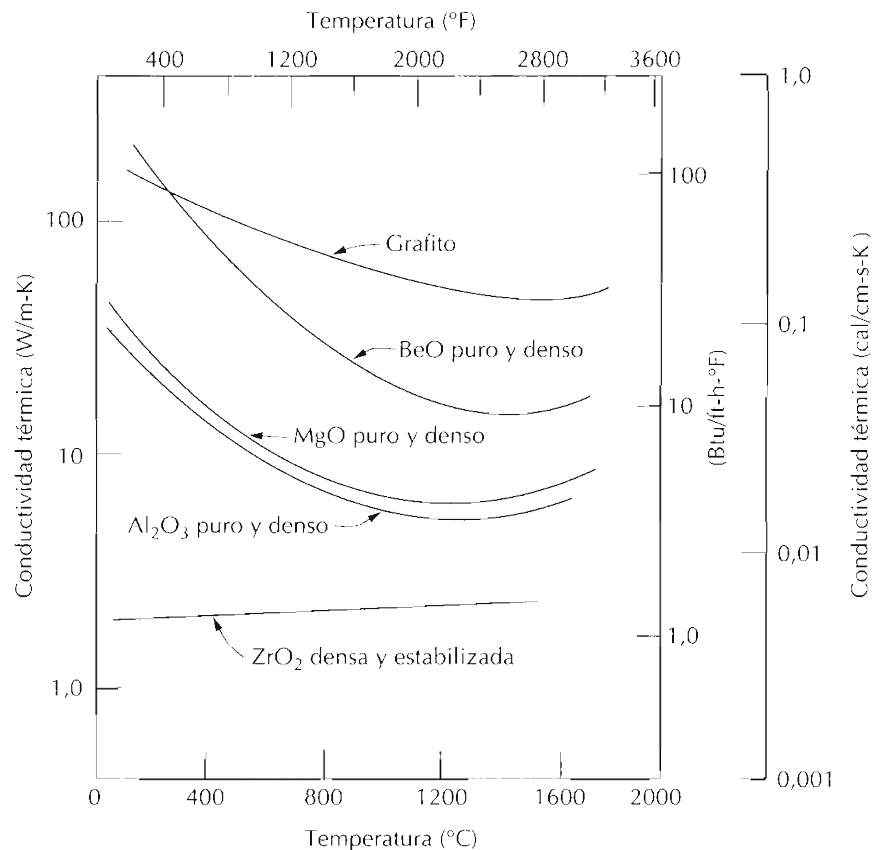


Figura 20.5 Dependencia de la conductividad térmica respecto de la temperatura para varios materiales cerámicos. (W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition. Copyright © 1976 de John Wiley & Sons, New York. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)

20.4.3 Cerámicas

Los materiales no metálicos son aislantes térmicos por cuanto no contienen electrones libres. Por consiguiente, los fonones son responsables primarios de la conducción térmica; k_e es mucho menor que k_l . De nuevo, los fonones no son tan efectivos como los electrones libres en el transporte de energía calorífica como resultado de la dispersión muy eficiente por imperfecciones de la red.

En la Tabla 20.1 se dan los valores de la conductividad térmica de varios materiales cerámicos; las conductividades térmicas a temperatura ambiente van desde 2 hasta 50 W/m·K. El vidrio y otras cerámicas amorfas tienen conductividades menores que las de las cerámicas cristalinas, puesto que la dispersión de fonones es mucho más efectiva cuando la estructura atómica es altamente desordenada e irregular.

La dispersión de las vibraciones de la red se hace más pronunciada al aumentar la temperatura, por lo menos a temperaturas relativamente bajas (Figura 20.5). Tal como se indica en la Figura 20.5, la conductividad empieza a aumentar a temperaturas más altas, lo cual se debe a la transferencia de calor por radiación; cantidades significativas de radiación infrarroja pueden ser transportadas a través de un material cerámico transparente. La eficiencia de este proceso aumenta con la temperatura.

La porosidad de los materiales cerámicos puede tener una drástica influencia sobre la conductividad térmica; el aumento en la fracción de volu-

men de poros conduce generalmente a una reducción de la conductividad térmica. De hecho, muchas cerámicas que se utilizan como aislantes térmicos son porosas. La transferencia de calor a través de los poros es normalmente lenta e ineficiente. Los poros internos normalmente contienen aire, el cual tiene una conductividad térmica extremadamente baja, aproximadamente $0,02 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Además, la convección gaseosa dentro de los poros es también comparativamente ineficiente.

20.4.4 Polímeros

Tal como se indicó en la Tabla 20.1, las conductividades térmicas de la mayoría de los polímeros son del orden de $0,3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. En estos materiales la transferencia de calor se realiza por la vibración, traslación y rotación de moléculas. La magnitud de las conductividades térmicas depende del grado de cristalinidad; un polímero con un alto grado de cristalinidad y una estructura ordenada tendrá una conductividad mayor que el material amorfo equivalente. Esto se debe a la vibración coordinada más efectiva de las cadenas de moléculas en el estado cristalino.

Los polímeros son a menudo utilizados como aislantes térmicos debido a que sus conductividades térmicas son bajas. De la misma manera que las cerámicas, sus propiedades aislantes pueden ser mejoradas mediante la introducción de pequeños poros, los cuales ordinariamente se introducen mediante espumación durante la polimerización (Sección 16.16). La espuma de poliestireno (poliestireno expandido) se utiliza comúnmente para fabricar vasos y recipientes aislantes.

20.5 TENSIONES TÉRMICAS

Las **tensiones térmicas** son esfuerzos inducidos en un cuerpo como resultado de cambios en la temperatura. El conocimiento de los orígenes y naturaleza de las tensiones térmicas es importante debido a que estas tensiones conducen a la fractura, o bien a una deformación plástica no deseable.

20.5.1 Tensiones resultantes de la dilatación y contracción constreñidas

Consideremos primero un sólido homogéneo e isótropo en forma de barra que es calentado o bien enfriado uniformemente; o sea, no se imponen gradientes de temperatura. En el caso de dilatación o contracción libres, la barra estará libre de tensiones. Sin embargo, si el movimiento axial de la barra está restringido por extremos rígidos, se formarán tensiones térmicas. La magnitud de la tensión σ resultante debido a un cambio de temperatura desde T_0 a T_f es

$$\sigma = E\alpha_l(T_0 - T_f) = E\alpha_l\Delta T \quad (20.8)$$

donde E es el módulo de elasticidad y α_l es el coeficiente lineal de dilatación térmica. Al calentar ($T_f > T_0$), la tensión es de compresión ($\sigma < 0$), puesto que la dilatación ha estado constreñida. Desde luego, si la barra es enfriada ($T_f < T_0$), se producirá una tracción ($\sigma > 0$). También la tensión de la ecuación 20.8 es la misma que la que se requeriría para comprimir elásticamente (o alargar) la barra de nuevo a su longitud original después que se ha dilatado (o contraído) con un cambio de temperatura de $T_0 - T_f$.

Una barra de latón tiene que utilizarse en una aplicación que requiere que sus extremos se mantengan rígidos. Si la barra está libre de tensiones a temperatura ambiente (20°C), ¿cuál es la máxima temperatura a la cual la barra puede ser calentada sin exceder una tensión de compresión de 172 MPa? Suponga que el módulo de elasticidad es de 105 MPa para el latón.

SOLUCIÓN

Usamos la ecuación 20.8 para resolver este problema, donde la tensión de 172 MPa se toma como negativa. También la temperatura inicial T_0 es 20°C y la magnitud del coeficiente lineal de dilatación térmica de la Tabla 20.1 es $20 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$. Por consiguiente, despejando la temperatura final T_f se obtiene

$$\begin{aligned} T_f &= T_0 - \frac{\sigma}{E\alpha_l} \\ &= 20^\circ\text{C} - \frac{-172 \text{ MPa}}{(105 \text{ MPa}) \times [20 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}]} \\ &= 20^\circ\text{C} + 86^\circ\text{C} = 106^\circ\text{C} (223^\circ\text{F}) \end{aligned}$$

20.5.2 Tensiones resultantes de gradientes de temperatura

Cuando un cuerpo es calentado o enfriado, la distribución de temperatura dependerá de su tamaño y forma, de la conductividad térmica del material y de la velocidad del cambio de temperatura. Como resultado de los gradientes de temperatura en el interior del cuerpo, debidos frecuentemente a calentamientos o enfriamientos en los que la temperatura externa cambia más rápidamente que la interna, se producen tensiones térmicas; los cambios dimensionales diferenciales restringen la dilatación o contracción libres de elementos de volumen adyacentes dentro de la pieza. Por ejemplo, al calentar, el exterior de una pieza está más caliente y, por tanto, se dilatará más que las regiones del interior. Por consiguiente, se inducen esfuerzos superficiales de compresión, los cuales son equilibrados por esfuerzos de tracción internos. El sentido de los esfuerzos interior-exterior se invierte durante el enfriamiento rápido, de manera que la superficie es sometida a tracción.

20.5.3 Choque térmico de materiales frágiles

En los metales y polímeros dúctiles, las tensiones térmicas pueden aliviarse mediante deformación plástica. Sin embargo, la falta de ductilidad de muchas cerámicas aumenta la posibilidad de fractura frágil debido a estas tensiones. El enfriamiento rápido de un cuerpo frágil es más probable que inflija mayor choque térmico que en el caso de calentamiento, puesto que las tensiones superficiales inducidas son de tracción. La formación y propagación de grietas a partir de defectos superficiales son más probables cuando se impone una tracción (Sección 13.6).

La capacidad de un material de resistir este tipo de rotura se denomina resistencia al choque térmico. Para una pieza cerámica que es enfriada rápidamente, la *resistencia al choque térmico* depende no sólo de la magnitud del cambio de temperatura, sino también de las propiedades térmicas y mecáni-

cas del material. La resistencia al choque térmico es mayor para cerámicas que tienen altas resistencias a la fractura σ_f y altas conductividades térmicas, así como módulos de elasticidad relativamente bajos y bajos coeficientes de dilatación térmica. La resistencia de muchos materiales a este tipo de roturas puede expresarse mediante un parámetro de resistencia al choque térmico, TSR :

$$TSR \equiv \frac{\sigma_f k}{E \alpha_l} \quad (20.9)$$

El choque térmico puede prevenirse alterando las condiciones externas de manera que las velocidades de enfriamiento o calentamiento sean reducidas para que los gradientes de temperatura a lo largo del cuerpo sean mínimos. La modificación de las características térmicas y/o mecánicas que aparecen en la Ecuación 20.9 puede también aumentar la resistencia al choque térmico de un material. De estos parámetros, el coeficiente de dilatación térmica es probablemente el que puede ser cambiado y controlado más fácilmente. Por ejemplo, los vidrios de sosa y cal, los cuales tienen un α_l aproximadamente igual a $9 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$, son particularmente susceptibles al choque térmico, tal como puede atestiguar cualquier persona que los haya utilizado en un horno. Reduciendo los contenidos de CaO y Na_2O y añadiendo al mismo tiempo B_2O_3 en cantidades suficientes para formar vidrios de borosilicato (o sea, Pyrex) el coeficiente de dilatación se reduce a alrededor de $3 \times 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$; este material es muy adecuado para los ciclos de calentamiento y enfriamiento de los hornos de cocina. La introducción de poros grandes o bien una segunda fase dúctil puede aumentar las características de resistencia al choque térmico; ambos sirven para impedir la propagación de fisuras inducidas térmicamente.

A menudo es necesario eliminar las tensiones térmicas en los materiales cerámicos como una manera de aumentar su resistencia a la tracción y sus características ópticas. Esto puede realizarse mediante un tratamiento térmico de recocido, tal como fue discutido para los vidrios en la Sección 14.4.

RESUMEN

En este capítulo se trató la absorción de calor, la dilatación térmica y la conducción térmica, tres importantes fenómenos térmicos. La capacidad calorífica representa la cantidad de calor necesaria para producir un aumento unitario de temperatura a un mol de una sustancia; cuando se basa en la unidad de masa, se denomina calor específico. La mayor parte de la energía asimilada por muchos materiales sólidos está asociada con el aumento de la energía vibracional de los átomos; las contribuciones a la capacidad calorífica total por otros mecanismos de absorción de energía (por ejemplo, aumento en la energía cinética de los electrones libres) son normalmente insignificantes.

Para muchos materiales sólidos y a temperaturas en los alrededores de 0 K, la capacidad calorífica medida a volumen constante varía como el cubo de la temperatura absoluta; por encima de la temperatura de Debye, C_v es

independiente de la temperatura, alcanzando un valor aproximadamente igual a $3R$.

Los materiales sólidos se dilatan cuando son calentados y se contraen cuando son enfriados. El cambio relativo de longitud es proporcional a la temperatura, siendo la constante de proporcionalidad el coeficiente de dilatación. La dilatación térmica se refleja en un aumento en la separación interatómica, lo cual es una consecuencia de la naturaleza asimétrica de la curva de energía potencial en función de la separación interatómica. Cuanto mayor es la energía de enlace, menor es el coeficiente de dilatación térmica.

El transporte de energía térmica desde regiones de alta temperatura a regiones de baja temperatura se denomina conducción térmica. En el caso de transporte de calor en condiciones estacionarias, el flujo es proporcional al gradiente de temperatura a lo largo de la dirección del flujo; la constante de proporcionalidad es la conductividad térmica.

En los materiales sólidos, el calor es transportado por los electrones libres y las ondas de vibración de la red, o sea los fonones. Las altas conductividades térmicas de los metales relativamente puros se deben al gran número de electrones libres, y también a la eficiencia con que estos electrones transportan la energía térmica. Por el contrario, las cerámicas y los polímeros son malos conductores debido a que las concentraciones de electrones libres son bajas y predomina la conducción por fonones.

Las tensiones térmicas, las cuales se introducen en un cuerpo como consecuencia de cambios en la temperatura, pueden conducir a la fractura o bien a la deformación plástica no deseable. Las dos fuentes más importantes de tensiones térmicas son la dilatación térmica constreñida (o bien, la contracción), y los gradientes de temperatura establecidos durante el calentamiento y el enfriamiento.

El choque térmico es la fractura de un cuerpo que resulta de las tensiones térmicas inducidas por cambios rápidos en la temperatura. Debido a que los materiales cerámicos son frágiles, éstos son especialmente susceptibles a este tipo de fractura. La resistencia al choque térmico de muchos materiales es proporcional a la resistencia a la fractura y a la conductividad térmica e inversamente proporcional tanto al módulo de elasticidad como al coeficiente de dilatación térmica.

TÉRMINOS Y CONCEPTOS IMPORTANTES

| | | |
|------------------------------------------|-----------------------|-----------------|
| Calor específico | Conductividad térmica | Fonón |
| Capacidad calorífica | Choque térmico | Tensión térmica |
| Coeficiente lineal de dilatación térmica | | |

BIBLIOGRAFÍA

- KINGERY, W. D., *Property Measurements at High Temperatures*, John Wiley & Sons, New York, 1959.
- KINGERY, W. D., H. K. BOWEN y D. R. UHLMANN, *Introduction to Ceramics*, 2nd edition, John Wiley & Sons, New York, 1976. Capítulos 12 y 16.

PROBLEMAS Y CUESTIONES

- 20.1 Calcule la energía necesaria para aumentar la temperatura de 2 kg de los siguientes materiales desde 20 a 100°C: aluminio, acero, vidrio de sosa y cal y polietileno.
- 20.2 ¿Cuál será el aumento de temperatura que se producirá en una masa de latón de 10 lb a 25°C si se suministra 65 Btu de calor?
- 20.3 (a) Determine las capacidades caloríficas a presión constante (temperatura ambiente) para los siguientes materiales: cobre, hierro, oro y níquel. (b) Compare los valores obtenidos. ¿Cómo puede explicar estos resultados?
- 20.4 En el caso del cobre la capacidad calorífica a volumen constante C_v a 20 K es 0,38 J/mol-K y la temperatura de Debye es 340 K. Estime el calor específico (a) a 40 K y (b) a 400 K.
- 20.5 La constante A en la ecuación 20.2 es $12\pi^4 R/5\theta_D^3$, donde R es la constante de los gases y θ_D es la temperatura de Debye (K). Calcule θ_D para el cobre, considerando que el calor específico es 4,60 J/kg-K a 15 K.
- 20.6 (a) Explique brevemente por qué, a temperaturas cercanas a 0 K, C_v aumenta al aumentar la temperatura. (b) Explique por qué C_v se hace independiente de la temperatura a temperaturas muy alejadas de 0 K.
- 20.7 Una tira bimetalica se construye con tiras de dos metales distintos que se unen a lo largo de sus longitudes. Explique por qué tal dispositivo puede utilizarse en un termostato para regular la temperatura.
- 20.8 (a) Explique por qué una tapadera circular de latón de un bote de vidrio que contiene mermelada se afloja cuando se calienta. (b) Suponga que la tapadera se fabrica de tungsteno en lugar de latón. ¿Cuál será el efecto de calentar el bote y la mermelada? ¿Por qué?
- 20.9 Un hilo de aluminio de 15 m de largo es enfriado desde 40 a -9°C. ¿Cuál será el cambio de longitud?
- 20.10 Una barra de metal de 0,4 m de largo se alarga 0,48 mm al ser calentada desde 20 a 100°C. Determine el valor del coeficiente de dilatación térmica de este material.
- 20.11 Raíles de tren fabricados con acero 1025 son instalados en la época del año en que la temperatura medio es de 4°C. Si en la unión de los raíles, cuya longitud estándar es de 11,9 m, se le deja un espacio de 5,4 mm, ¿cuál es la temperatura más alta que puede ser tolerada sin introducir tensiones térmicas?
- 20.12 Explique brevemente la dilatación térmica utilizando la curva de energía en función de la separación interatómica.
- 20.13 La diferencia entre calores específicos a presión y volumen constantes viene dada por la expresión

$$c_p - c_v = \frac{\alpha^2 v_0 T}{\beta} \quad (20.10)$$

donde α es el coeficiente de dilatación térmica de volumen, v_0 es el volumen específico (por unidad de masa, o sea, el recíproco de la densidad), β es la compresibilidad y T es la temperatura absoluta. Calcule los valores de c_v a temperatura ambiente (293 K) para el aluminio y el hierro utilizando la Tabla

- 20.1 suponiendo que $\alpha_i = 3\alpha_f$ y teniendo en cuenta que los valores de β para el Al y el Fe son $1,77 \times 10^{-11}$ y $2,65 \times 10^{-12} \text{ (Pa)}^{-1}$, respectivamente.
- 20.14 ¿Hasta qué temperatura tienen que ser calentados una barra de tungsteno de 15,025 mm de diámetro y una placa de acero 1025 con un agujero circular de 15,000 mm para que la barra se ajuste perfectamente en el hueco? Suponga que la temperatura inicial es 25°C.
- 20.15 Explique por qué en un día frío la manilla de la puerta de un coche se siente más fría al tacto que el volante de plástico, aún cuando ambos estén a la misma temperatura.
- 20.16 (a) Calcule el flujo de calor a través de una placa de acero de 7,5 mm de espesor si las temperaturas en las dos caras son 150 y 50°C; suponga flujo de calor en régimen estacionario; (b) ¿Cuánto calor se pierde por hora si el área de la placa es de 0,5 m²? (c) ¿Cuánto vale la pérdida de calor por hora si se utiliza vidrio sodocálcico en lugar de acero? (d) Calcule la pérdida de calor por hora si se utiliza acero y el espesor se aumenta a 15 mm.
- 20.17 (a) ¿Puede aplicarse la ecuación 20.7 a los materiales cerámicos y polímeros? ¿Por qué? (b) Estime el valor de la constante de Wiedemann-Franz, L [en $\Omega \cdot \text{W}/(\text{K})^2$] a temperatura ambiente (293 K) para los siguientes materiales no metálicos: alúmina, vidrio sodocálcico, polietileno, fenol-formaldehído. Consulte las Tablas 19.3 y 20.1.
- 20.18 (a) La conductividad térmica de un monocristal es ligeramente superior a la del policristal del mismo material. ¿Por qué? (b) La conductividad térmica de un acero al carbono es superior a la de un acero inoxidable. Explique la razón.
- 20.19 Explique brevemente por qué los materiales cristalinos tienen conductividades térmicas mayores que los materiales no cristalinos.
- 22.20 Explique brevemente por qué los metales son en general mejores conductores que los materiales cerámicos.
- 22.21 (a) Explique brevemente por qué la porosidad disminuye la conductividad térmica de los materiales cerámicos y polímeros, haciéndolos así más aislantes térmicos. (b) Describa y explique brevemente cómo influye el grado de cristalinidad en la conductividad térmica de los materiales polímeros.
- 20.22 En algunos materiales cerámicos, ¿por qué la conductividad térmica primero disminuye y después aumenta al aumentar la temperatura?
- 20.23 Para cada uno de los siguientes pares de materiales, indique cuál tiene mayor conductividad térmica y justifique su respuesta en cada caso.
 (a) Plata pura; plata esterlina (92,5% Ag y 7,5% Cu, en peso)
 (b) Sílice vítrea; sílice policristalina.
 (c) Polietileno lineal ($M_n = 450\,000 \text{ g/mol}$); polietileno ligeramente ramificado ($M_n = 650\,000 \text{ g/mol}$).
 (d) Polipropileno atáctico ($M_w = 10^6 \text{ g/mol}$); polipropileno isotáctico ($M_w = 5 \times 10^5 \text{ g/mol}$)
- 20.24 Un material poroso puede ser imaginado como un material compuesto en el cual una de las fases son los poros. Estime una cota inferior y otra superior para la conductividad térmica de un óxido de aluminio con una fracción de poros de 0,25, los cuales están llenos de aire.
- 20.25 El flujo de calor no estacionario puede describirse mediante la siguiente ecuación diferencial en derivadas parciales:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

donde D_T es la difusividad térmica; esta expresión es la equivalente térmica a la segunda ley de Fick de la difusión (Ecuación 5.4b). La difusividad térmica se define según

$$D_T = \frac{k}{\rho c_p}$$

En esta expresión k , ρ y c_p representan la conductividad térmica, la densidad másica y el calor específico a presión constante, respectivamente.

- (a) ¿Cuáles son las unidades SI de D_T ?
 (b) Determine los valores de D_T para el cobre, latón, magnesia, sílice vítrea, poliestireno y polipropileno utilizando la Tabla 20.1. Los valores de las densidades están dados en el Apéndice C.
- 20.26** A partir de la Ecuación 20.3, demuestre que la Ecuación 20.8 es válida.
- 20.27** (a) Explique brevemente por qué las tensiones térmicas pueden introducirse en una estructura debido al calentamiento o enfriamiento rápidos. (b) En el caso de enfriamiento, ¿qué tipo de tensiones se originan en la superficie? (c) En el caso del calentamiento, ¿qué tipo de tensiones se originan en la superficie? (d) En el caso de un material cerámico, ¿cuándo es más probable que se origine choque térmico, al calentar o al enfriar? ¿Por qué?
- 20.28** (a) Una barra latón de 0,35 de longitud se calienta desde 15 hasta 85°C mientras sus extremos se mantienen en posiciones rígidas, determine el tipo y magnitud de las tensiones que se originan. Suponga que a 15°C la barra está libre de tensiones. (b) ¿Cuál será la magnitud de la tensión si se utiliza una barra de 1 m de longitud? (c) Si la barra de la parte (a) es enfriada desde 15°C a -15°C, ¿qué tipo y magnitud de tensiones resultarán?
- 20.29** Un hilo de acero es estirado con una tensión de 69 MPa a 20°C. Si la longitud se mantiene constante, ¿a qué temperatura debe calentarse el hilo para que la tensión se reduzca hasta 17,2 MPa?
- 20.30** Los extremos de una barra cilíndrica de 6,4 mm de diámetro y 254 mm de longitud se colocan entre soportes rígidos. La barra está libre de tensiones a temperatura ambiente (20°C); al enfriar a -60°C, se puede permitir una tensión térmica máxima de 138 MPa. ¿De qué material debe fabricarse la barra: aluminio, cobre, latón, acero 1025 o tungsteno? ¿Por qué?
- 20.31** Si una barra cilíndrica de latón de 150,00 mm de longitud y 10,000 mm de diámetro se calienta desde 20 hasta 160°C mientras sus extremos se mantienen en posiciones rígidas, determine su cambio de diámetro. Puede necesitar consultar la Tabla 6.1.
- 20.32** Los dos extremos de una barra cilíndrica de níquel de 120 mm de longitud y 12 mm de diámetro se mantienen rígidas. Si la barra está inicialmente a 70°C, ¿hasta qué temperatura debe ser enfriada para que se produzca una reducción en diámetro de 0,023 mm?
- 20.33** (a) ¿Cuáles son las unidades del parámetro de resistencia al choque térmico (TSR)? (b) Clasifique los siguientes materiales cerámicos de acuerdo con su resistencia al choque térmico: óxido de magnesio, espinela, sílice vítrea y vidrio de sodio y calcio. Para sus cálculos tome la resistencia a la fractura igual al módulo de rotura.
- 20.34** La Ecuación 20.9, para la resistencia al choque térmico de un material, es válida para bajas velocidades de transferencia de calor. Cuando la velocidad es alta, entonces, al enfriar una pieza, el máximo cambio de temperatura sin que se produzca choque térmico, ΔT_f , es aproximadamente

$$\Delta T_f \approx \frac{\sigma_f}{E \alpha_f}$$

donde σ_f es la resistencia a la fractura. Usando los datos de las Tablas 13.4 y 20.1 determine ΔT_f para la alúmina, el óxido de berilio, el vidrio sodocálcico y la sílice vítrea.

- 20.35** ¿Qué medidas pueden tomarse para reducir la posibilidad de choque térmico en una pieza cerámica?