

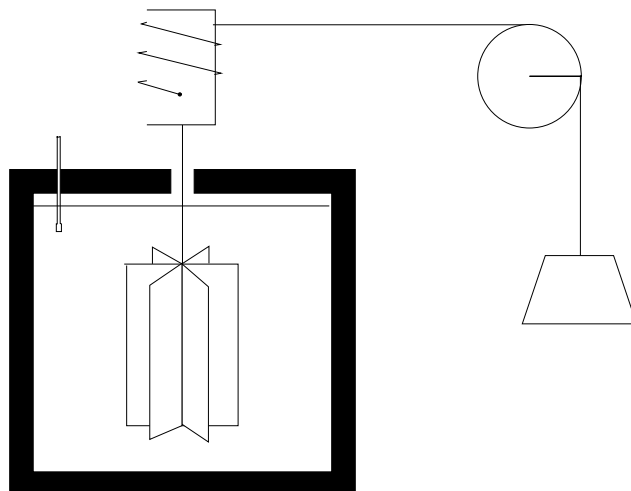
# III. Primer principio de la termodinámica.

## Introducción a la transferencia de calor.

### III.1 Primer principio<sup>(1)</sup>

El primer principio de la termodinámica se estableció como una extensión del principio de conservación de la energía, a raíz de los experimentos de Joule.

#### III.1.1 Experiencia de Joule



*Figura III.1.: Experiencia de Joule*

Hacia 1840, la mayor parte de los científicos seguía sosteniendo la teoría del calórico. James Joule, sin embargo, influido por los pioneros de la teoría cinética, pensaba que lo que hace que un cuerpo esté más caliente no es la mayor concentración de calórico, sino la mayor energía cinética de sus moléculas. Esto, como había señalado Rumford, permitía una explicación natural del calentamiento por fricción: el trabajo realizado por la fuerza de rozamiento se invierte en aumentar la energía cinética de las moléculas. Joule razonó que si esto fuera así, calor y trabajo deberían ser la misma cosa; en particular, el trabajo necesario para calentar un cuerpo por fricción debería ser proporcional al calor necesario para producir ese mismo calentamiento.

En una larga serie de experimentos, Joule midió cuidadosamente el trabajo necesario para producir un cierto calentamiento. En el más célebre de ellos (Fig. III.1), agitaba agua encerrada por

---

<sup>(1)</sup> En todo este capítulo nos referiremos a sistemas cerrados.

paredes adiabáticas con unas paletas, hechas girar mediante un peso que caía entre dos alturas,  $h_1$  y  $h_2$ . El trabajo suministrado al sistema se calculaba por la altura que caía el peso:  $W_{12}^{ad}=mg(h_1-h_2)$ . Cuando se esperaba a que cesara la agitación del agua, se observaba que este se había calentado, pasando de  $T_1$  a  $T_2$ . El mismo calentamiento podía obtenerse suministrando al agua un calor  $Q_{12}=(T_2-T_1)\cdot C$ , siendo  $C$  la capacidad calorífica del agua (calorías/grado).

Joule observó que siempre había una relación constante entre  $W_{12}$  y  $Q_{12}$ :

$$W_{12}(\text{Julios})=J\cdot Q_{12}(\text{calorías}) \quad (\text{III.1})$$

Llamó a la constante  $J$  *equivalente mecánico del calor*, y encontró que valía 4.184 Julios/caloría. Encontró también que podía elevar la temperatura por otros métodos consistentes en suministrar trabajo (distintos modos de trabajo mecánico, y trabajo eléctrico), pero la proporcionalidad era siempre la misma<sup>(2)</sup>.

Para Joule, esto dejaba claro que el calor, al igual que el trabajo, es simplemente una forma de transferir energía. Por tanto, la energía de un sistema podrá variar debido a una realización de trabajo ( $W$ ) o a un intercambio de calor ( $Q$ ):

$$\Delta U=Q+W \quad (\text{III.2})$$

Siendo  $U$  la energía del sistema. Esta ecuación es una generalización de la conservación de la energía mecánica ( $\Delta EM=W_{ext}$ ) para incluir el calor, y se conoce como *enunciado de Helmholtz (1847) del primer principio de la termodinámica*.

### III.1.2 Enunciado de Born del primer principio de la termodinámica

El enunciado que hemos dado tiene interés histórico, pero tiene el importante inconveniente para nosotros de que *no hemos definido calor*, ni tampoco hemos definido rigurosamente la energía  $U$ . Por eso, preferiremos, como conceptualmente más correcto, el *enunciado de Born (1921)*:

- Dados dos estados de equilibrio cualesquiera, 1 y 2, de un sistema cerrado, siempre es posible comunicarlos mediante un proceso adiabático<sup>(3)</sup>.
- El trabajo realizado sobre el sistema en el proceso adiabático que comunica ambos estados sólo depende de los estados inicial y final.

Vamos a ver que este enunciado permite definir energía interna ( $U$ ) y calor ( $Q$ ) y llegar a la ecuación (III.2) pero habiendo definido todos sus términos.

#### Energía Interna

En virtud de b), podemos *definir* una función de estado  $U$ , que llamaremos *energía interna*, tal que

$$U_2 - U_1 = W_{12}^{ad} \quad (\text{III.3})$$

En el caso hipotético de que 2 no fuera accesible desde 1 por un proceso adiabático, el apartado a) garantiza que 1 sería accesible desde 2. Se comprueba experimentalmente que  $U$  es una magnitud extensiva.

El nombre de energía interna se justifica por analogía con la energía mecánica:  $E_2 - E_1 = W_{12}$ .

---

<sup>(2)</sup> Naturalmente, Joule no formuló su descubrimiento en la forma de la ecuación 1 (¡entre otras cosas, no trabajaba en Julios!). Lo que dijo fue que "the work done by the weight of a pound through 772 feet in Manchester will, if spent in producing heat by friction of water, raise the temperature of one pound of water by one degree Fahrenheit" *The great physicist from Galileo to Einstein*, G. Gamow, Ed. Dover, New York 1988, cap IV. (Hay edición española: Biografía de la Física, Ed. Alianza, Libro de Bolsillo).

<sup>(3)</sup> Este proceso adiabático no tiene por qué ser reversible; ver, por ejemplo, Sears 3-6.

Análogamente a la energía potencial mecánica, la ecuación (III.3) define U salvo una constante aditiva, que se puede fijar asignando un valor a un estado de referencia.

La expresión de U en función de las variables de estado es una *ecuación energética de estado*: por ejemplo,  $U=U(V,T)$  ó  $U=U(T,P)$  ó  $U=U(V,P)$  en un sistema hidrostático. De estas ecuaciones, la más útil suele ser la que expresa U en función de las coordenadas de trabajo y la temperatura (en el sistema hidrostático,  $U=U(V,T)$ ). La diferencial dU es una diferencial exacta y su expresión concreta dependerá de las coordenadas termodinámicas que hayamos escogido como variables de estado:

$$U=U(V,T) \Rightarrow dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad \text{(III.4)}$$

$$U=U(V,P) \Rightarrow dU = \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_V dP + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_P dV \quad \text{(III.5)}$$

etcétera. Los subíndices de las derivadas parciales indican la variable que permanece constante.

### Calor

Cuando las paredes no son adiabáticas, el trabajo depende de la trayectoria, y puesto que U debe seguir siendo función de estado, hay que admitir que en este caso hay otra forma de comunicar energía al sistema distinta de aportarle trabajo.

Definiremos *calor* de un proceso entre los estados 1 y 2 como

$$Q_{12} = (U_2 - U_1) - W_{12} \quad \text{(III.6)}$$

(el calor es positivo cuando aumenta la energía interna del sistema, igual que el trabajo). Podemos medir  $(U_2 - U_1)$  utilizando la ecuación (III.3), y  $W_{12}$  por métodos mecánicos, de modo que (III.6) permite realmente obtener Q. El primer principio puede expresarse entonces:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_{12} + W_{12} \quad \text{(III.7)}$$

que es igual que (III.2), pero ahora tenemos definidos correctamente todos los términos. En un proceso infinitesimal,

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{(III.8)}$$

(las diferenciales de trabajo y calor no son exactas).

►Ejemplo III.1.: Como ya vimos en un sistema expansivo,  $\delta W = -PdV$ , y por tanto,  $dU = \delta Q - PdV$

Trabajo y calor son dos maneras de transferir energía a un sistema. En un proceso adiabático,  $Q=0$  (interacción mecánica pura); en un proceso en el que no se realiza trabajo,  $W=0$  (interacción térmica pura; son los contactos térmicos a los que nos referíamos en el capítulo anterior). El calor es la energía que se transfiere en el proceso de alcanzar el equilibrio térmico. Como éste viene caracterizado (cap II) por la igualación de temperaturas, podemos decir que el calor es un flujo de energía como consecuencia de una diferencia de temperaturas<sup>(4)</sup>.

### Otro enunciado del primer principio

Una formulación clásica del primer principio es que "es imposible construir un móvil perpetuo de

---

<sup>(4)</sup> A menudo se describen los procesos en los que hay fricción diciendo que "se transforma trabajo en calor" (el propio Joule explicaba así su experimento). Esto no es correcto: el flujo de energía entre las paletas y el agua no se debe a una diferencia de temperatura, y por tanto no se debe llamar calor. Se trata de un *trabajo disipativo*.

primera especie". Un móvil perpetuo de primera especie es un sistema que ejecuta un proceso cíclico, sin otro efecto externo que la ejecución de cierta cantidad de trabajo. Tal aparato está prohibido por el primer principio, pues al ser cíclico el proceso,  $\Delta U_{\text{ciclo}}=0$ , mientras que por ser el único efecto externo la ejecución de trabajo,  $W_{\text{ciclo}}=\Delta U$ . Por tanto, el trabajo en el ciclo tiene que ser cero. En un ciclo puede realizarse trabajo sobre el exterior ( $W_{\text{ciclo}}<0$ ) pero para ello el sistema tiene que recibir calor ( $Q_{\text{ciclo}}$  en (III.7) tiene que ser positivo).

## III.2 Capacidades caloríficas

Si un sistema experimenta una transformación (definida por unas condiciones  $x$ ) en la que su temperatura varía  $dT$  y el calor es  $\delta Q$ , la *capacidad calorífica* para ese sistema y proceso es

$$C_x = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_x \quad \text{(III.9)}$$

Las condiciones  $x$  suelen venir dadas en forma de ligaduras y deben ser suficientes para especificar el proceso.

La capacidad calorífica es extensiva. Tiene utilidad la magnitud específica asociada (capacidad calorífica específica) a la que se suele llamar *calor específico*. A la capacidad calorífica por mol de una sustancia se la llama *calor molar*.

### III.2.1 Capacidades caloríficas en un sistema hidrostático

Como sólo hay dos variables de estado independientes, fijar una como constante define un camino en el espacio termodinámico. Las dos capacidades caloríficas más importantes son:

$$\text{A volumen constante: } C_v = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_v \quad \text{(III.10)}$$

$$\text{A presión constante: } C_p = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad \text{(III.11)}$$

Interesa expresar  $C_v$  y  $C_p$  en función de las variables termodinámicas. Si en

$$\delta Q = dU + PdV \quad \text{(III.12)}$$

sustituimos  $dU$  por la expresión (4), tenemos

$$\delta Q = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT \quad \text{(III.13)}$$

Si en la expresión anterior hacemos  $V=\text{cte}$ , tenemos:

$$C_v \equiv \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad \text{(III.14)}$$

En un proceso isócoro reversible, el calor absorbido se obtiene integrando  $\delta Q=C_v \cdot dT$ , que, en virtud de (III.14), es igual a  $dU$ . Por tanto, en tal proceso el calor absorbido es igual a la variación de  $U$ . Esta conclusión era inmediata a partir de (III.12), y era de esperar, puesto que en tal proceso

no se puede realizar trabajo. Análogamente, expresando en (III.12)  $dU$  en función de las variables (T,P), llegamos a una fórmula para  $C_p$ , aunque no tan sencilla:

$$C_p \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (\text{III.15})$$

Más que esta expresión, nos va a interesar una relación entre  $C_p$  y  $C_v$ , que se obtiene dividiendo (III.13) por  $dT$ , a presión constante:

$$C_p - C_v = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] V \alpha \quad (\text{III.16})$$

siendo  $\alpha$  el coeficiente de dilatación isobárica definido en el capítulo II. La ecuación anterior es la *primera ecuación de las capacidades caloríficas*, y junto con (III.15) nos da las dos derivadas de la ecuación energética de estado  $U=U(V,T)$ . Expresando en (III.12)  $dU$  en función de (P,T) y de (P,V), podemos obtener las correspondientes derivadas de  $U(P,T)$  y  $U(P,V)$ , respectivamente. Con estas últimas variables, si igualamos  $\delta Q=0$  (proceso adiabático), desarrollamos, y sustituimos las derivadas de la ecuación energética de estado, se llega a

$$\frac{k_T}{k_{ad}} = \frac{C_p}{C_v} \quad (\text{III.17})$$

que es la *segunda ecuación de las capacidades caloríficas* ( $k_T$  y  $k_{ad}$  fueron definidas en el capítulo anterior).

### Entalpía

Hemos visto que  $C_v$  tiene una expresión muy sencilla en términos de  $U$  en un sistema expansivo. En química son muy corrientes los procesos a presión constante, y resulta útil definir una magnitud tal que guarde con  $C_p$  la misma relación sencilla que  $C_v$  guarda con  $U$ . Es decir, queremos definir  $H$  tal que

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (\text{III.18})$$

igualando esta expresión a (III.15), se llega a que

$$H = U + PV \quad (\text{III.19})$$

$H$  recibe el nombre de *entalpía*. Es una función de estado por ser una combinación de funciones de estado. Suele expresarse como función de  $P$  y  $V$ . Diferenciando en (III.19),

$$dH = dU + PdV + VdP = \delta Q + VdP \quad (\text{III.20})$$

En un proceso isobaro reversible, el calor absorbido es igual a la variación de entalpía.

La entalpía es uno de los *potenciales termodinámicos*, que se introducirán más adelante.

## III.3 Fuentes de trabajo y calor

Un sistema es una *fente de calor*<sup>(5)</sup> si en cualquier interacción térmica su temperatura permanece constante. La capacidad calorífica de una fuente de calor es infinita (positiva si absorbe calor,

---

<sup>(5)</sup> A menudo se usa la expresión "foco térmico" o "foco de calor" como sinónimo, pero puede ser ambigua y es preferible evitarla.

negativa si lo cede).

►Ejemplo III.2.: Podemos considerar, de modo aproximado, como fuente de calor a cualquier cuerpo con masa mucho mayor que la de otro con el que está en contacto térmico. En efecto, cuando hay un intercambio de calor entre ambos, la variación de  $T$  para cada cuerpo es inversamente proporcional a su capacidad calorífica. Como esta es una magnitud extensiva,  $\Delta T$  será mucho menor para el cuerpo grande que para el pequeño. Así, si tiramos un hierro al rojo al mar, podemos estar seguros de que el  $\Delta T$  del mar será despreciable: se comporta con buena aproximación como una fuente de calor respecto al hierro.

Como el equilibrio térmico requiere igualdad de temperaturas, para que un cuerpo esté en equilibrio térmico con una fuente de calor, tiene que estar a la temperatura de la fuente. Una fuente de calor "obliga" por tanto a los cuerpos en contacto térmico con ella a adoptar su temperatura (por esa razón también se la llama *termostato*). Dado que su temperatura no cambia, supondremos que en cualquier interacción térmica la fuente de calor se mantiene en equilibrio.

Podemos concebir un sistema análogo a la fuente de calor, pero para el trabajo: diremos que un sistema es una *fuentes de trabajo* con respecto a la coordenada de trabajo  $X_i$  si en una interacción con respecto a esa coordenada, la variable conjugada  $Y_i$  permanece constante.

►Ejemplo III.3.: Si un sistema expansivo realiza trabajo aumentando su volumen, disminuye su presión, y cuando esta se iguala a la exterior, ya no tiene capacidad de realizar trabajo de expansión. Pero si el sistema es muy grande, esta pérdida de presión puede ser despreciable. El sistema es entonces una fuente de trabajo respecto al volumen. Es el caso de la atmósfera: por mucho que la comprimamos o expandamos su presión permanece constante.

Cualquier cuerpo que interaccione mecánicamente con una fuente de trabajo respecto al volumen, estará, en equilibrio, a la presión de la fuente. Así, un gas separado de la atmósfera por un émbolo móvil sin masa estará en equilibrio a la presión atmosférica<sup>(6)</sup>.

## III.4 Introducción a la transferencia de calor

El calor es un modo de transferir energía a un sistema, por lo que la expresión "transferencia de calor" es redundante, pero está consagrada por el uso. Vamos a hablar de las distintas maneras en que la energía puede transferirse en forma de calor. Este tema es muy amplio y forma por sí sólo una disciplina, que no es parte de la termodinámica del equilibrio (ya que si hay flujo de calor no hay equilibrio térmico).

Hay tres modos de transferencia de calor: conducción, convección y radiación. Los tres presuponen un gradiente de temperaturas; el calor se transfiere de la región de temperatura alta a la de temperatura baja.

Ocurre *conducción* de calor cuando éste se transfiere en un medio debido al movimiento o interacciones entre las partículas que lo forman, sin que haya movimiento macroscópico de masa.

La *convección* es lo mismo, pero en el caso de que sí haya movimiento macroscópico de masa. Casi siempre se estudia el caso de la transferencia de calor entre una superficie y un fluido en movimiento.

La *radiación* es la transferencia de calor entre dos superficies debida a la emisión de ondas electromagnéticas; a diferencia de los otros dos modos, este no requiere la presencia de un medio material.

---

<sup>(6)</sup> Si el émbolo tiene masa, hay que añadir la presión debida al peso del émbolo.

### III.4.1 Conducción

Sabemos por teoría cinética de gases (y es igualmente válido para sólidos y líquidos) que la temperatura en un punto es una medida del promedio de energías cinéticas de las partículas que constituyen el medio. El mecanismo que subyace a la conducción es la uniformización de la energía cinética promedio de las partículas (y por lo tanto, de  $T$ ) debido a su movimiento aleatorio e interacciones.

La ley fundamental de la conducción del calor fue formulada por *Fourier* (1822)<sup>(7)</sup>: el calor  $\delta Q$  transmitido a través de una placa de espesor  $dx$  y área  $A$ , que separa dos medios con una diferencia de temperaturas  $dT$ , durante un intervalo  $dt$ , viene dado por:

$$\frac{\delta Q}{dt} = -kA \frac{dT}{dx} \quad (\text{III.21})$$

siendo  $k$  la *conductividad térmica* ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ). El signo  $-$  se toma para que  $\delta Q$  tenga signo opuesto al incremento de  $T$  (ya que el calor fluye en sentido de las temperaturas decrecientes). Una manera más general de escribir esta ley es definiendo un vector *flujo de calor* cuyas componentes son

$$J_{Q_i} = \frac{1}{A_i} \frac{\delta Q_i}{dt} \quad (\text{III.22})$$

( $i=x,y,z$ );  $A_i$  representa un área perpendicular a la dirección  $i$ , a través de la cual se transfiere un calor  $\delta Q_i$ . Las unidades de  $J_Q$  son  $\text{W}/\text{m}^2$ . Con esta definición, la ley de Fourier toma la expresión:

$$\mathbf{J}_Q = -k\nabla T \quad (\text{III.23})$$

La conductividad térmica tiene variaciones muy grandes con la temperatura y de unas sustancias a otras, desde unos  $10^{-2} \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$  en gases hasta casi  $10^3$  en metales (a  $T$  ambiente). La dependencia con la temperatura de  $k$  varía mucho de unos materiales a otros. En los gases,  $k$  aumenta con  $T$ ; en los metales es casi constante a  $T$  ambiente, pero crece a bajas temperaturas. En estos últimos, además, es sumamente sensible a la presencia de impurezas. En casi todas las sustancias aumenta al licuar y al solidificar.

### III.4.2 Convección

Cuando el medio en el que se transfiere el calor es un fluido, el propio medio puede moverse, y su movimiento contribuirá a la transferencia de calor. Se habla entonces de *convección*. Se distingue *convección natural*, cuando el fluido se mueve debido a la diferencia de densidades entre fluido frío y caliente; y *convección forzada*, cuando algún medio "externo" (ventilador, bomba, viento...) ayuda al movimiento.

En la convección coexisten en realidad dos mecanismos: transferencia de energía por movimiento molecular aleatorio (esto es, conducción) y por movimiento molecular colectivo, perceptible macroscópicamente (*advección*). Para el caso de convección entre una superficie sólida y un fluido, que es el más importante, la conducción domina en la capa de fluido en contacto con la superficie (*capa límite*). En esta capa, la velocidad y temperatura del fluido pasan de  $v=0$ ,  $T=T_s$  (en contacto con la superficie) a  $v=v_\infty$ ,  $T=T_\infty$ . La advección predomina en el resto del fluido, en el

---

<sup>(7)</sup> Dentro del marco de la teoría del calórico, a la que debemos también el poco afortunado nombre de "transferencia de calor".

que la temperatura es aproximadamente  $T_{\infty}$ .

En la convección son importantes las consideraciones de mecánica de fluidos, que pueden hacer difícil su estudio. Casi siempre, sin embargo, pueden resumirse cuantitativamente los resultados con la *ley de enfriado de Newton*:

$$\mathbf{J}_Q = h(T_s - T_{\infty}) \quad (\text{III.24})$$

donde  $\mathbf{J}_Q$  es el flujo de calor por convección,  $h$  es el *coeficiente de convección* ( $\text{W/K}\cdot\text{m}^2$ ) y  $T_s$ ,  $T_{\infty}$  son respectivamente las temperaturas del fluido en contacto con la pared y lejos de la misma (más allá de la capa límite). El coeficiente de convección depende de multitud de factores: forma y posición de la pared, tipo de fluido, régimen de flujo (laminar o turbulento), etc, por lo que es muy difícil de calcular y en general hay que determinarlo experimentalmente y con ayuda del análisis dimensional.

### III.4.3 Radiación

Toda la materia a  $T$  finita emite radiación electromagnética. Esta emisión se debe a transiciones entre niveles energéticos de átomos o moléculas. Cuando el átomo o molécula pasan de un estado con más energía a otro con menos, la diferencia se cede a una onda electromagnética. La onda puede ser absorbida posteriormente por otro cuerpo, que gana esa energía. La radiación constituye, por tanto, un modo de transferencia de energía; se considera como calor en lugar de trabajo porque se debe a una diferencia de temperaturas.

La frecuencia de las ondas es proporcional a la diferencia de energía entre los niveles de la transición; según sea el valor de esta frecuencia, se trata de radiación de microondas, infrarroja, visible, ultravioleta, etc. Las ondas se propagan en el vacío, por lo que a diferencia de los otros modos de transferencia de calor, la radiación no requiere medio material.

La potencia total radiada por un cuerpo por unidad de área es la *emitancia radiante*,  $\mathfrak{R}$  (tiene las mismas dimensiones que el flujo de calor  $\mathbf{J}_Q$ ); depende de las características del cuerpo y de su  $T$  absoluta<sup>(8)</sup>.

La absorción de radiación viene caracterizada por el *poder absorbente*  $\alpha$ , que es la fracción de la potencia total recibida por radiación que es absorbida ( $\alpha < 1$ ). Depende de la  $T$  (aunque mucho menos que  $\mathfrak{R}$ ), de la naturaleza de la superficie (por ejemplo, disminuye al pulirla) y de la longitud de onda (a esto se debe el color de los cuerpos). Llamaremos *irradiancia*,  $H$ , a la potencia radiante incidente sobre un cuerpo por unidad de área. Por tanto, la energía radiante absorbida por unidad de área y tiempo por un cuerpo es  $\alpha H$ .

Una sustancia con  $\alpha=1$  para toda  $\lambda$  es un *cuerpo negro*. Si  $\alpha=\text{cte}$  ( $\forall \lambda$ ), es un *cuerpo gris*. Una excelente aproximación a un cuerpo negro se construye con una cavidad que tiene un pequeño orificio. La radiación que incide en el orificio se absorbe parcialmente en cada reflexión en las paredes internas de la cavidad, de modo que la que emerge del orificio tras sufrir múltiples reflexiones es prácticamente despreciable. Para el agujero, entonces,  $\alpha \approx 1$ : se comporta como un cuerpo negro. Esto ocurre para cualquier tipo de paredes, con tal que  $\alpha$  sea distinto de cero.

Las paredes internas de la cavidad, por su parte, emitirán radiación, que se absorberá, reemitirá y reflejará constantemente, de modo que la cavidad estará "llena" de radiación electromagnética uniformemente repartida e isotropa, y cualquier superficie en su interior recibirá

---

<sup>(8)</sup> Es natural que, a diferencia de la conducción y convección, no dependa de la diferencia de temperaturas entre el cuerpo y el medio, ya que este no afecta a la radiación.

una irradiancia  $H_{cav}$ .

Supongamos la cavidad cerrada, en equilibrio térmico a temperatura  $T$ , y que hemos introducido un cuerpo negro a la misma temperatura (suficientemente pequeño para no perturbar la distribución de energía electromagnética en su interior). El cuerpo estará en equilibrio térmico, por lo que emitirá tanto como absorba:

$$\mathfrak{N}_{CN} = \alpha_{CN} \cdot H_{cav} = H_{cav} \quad (III.25)$$

(ya que  $\alpha_{CN}=1$ ): la irradiancia dentro de la cavidad es igual a la emitancia radiante de un cuerpo negro a la temperatura  $T$  de sus paredes<sup>(9)</sup>. Por eso, a la radiación dentro de una cavidad se la denomina *radiación de cuerpo negro*.

Si en vez de un cuerpo negro introducimos un cuerpo gris en la cavidad, a la misma temperatura de las paredes, estará en equilibrio térmico con ellas, por lo que no puede haber flujo neto de energía sobre él:

$$\mathfrak{N}_G = \alpha_G \cdot H_{cav} \quad (III.26)$$

y en virtud de (III.25),

$$\mathfrak{N}_G = \alpha \mathfrak{N}_{CN} \quad (III.27)$$

que es la *ley de Kirchhoff*: la emitancia radiante de un cuerpo es una fracción  $\alpha$  (siendo  $\alpha$  el poder absorbente) de la de un cuerpo negro a esa temperatura<sup>(10)</sup>. Los cuerpos negros son, por tanto, los mejores radiadores. El cociente entre la emitancia radiante de un cuerpo  $G$ ,  $\mathfrak{N}_G$ , y la de un cuerpo negro a la misma temperatura,  $\mathfrak{N}_N$ , es la *emisividad*,  $\varepsilon$ . La ley de Kirchhoff establece que

$$\varepsilon = \frac{\mathfrak{N}_G}{\mathfrak{N}_{CN}} = \alpha \quad (III.28)$$

La emitancia radiante de un cuerpo negro depende exclusivamente de la temperatura. La dependencia está dada por la *ley de Stefan-Boltzmann* (encontrada experimentalmente por Stefan y deducida posteriormente por Boltzmann):

$$\mathfrak{N}_{CN}(T) = \sigma T^4 \quad (III.29)$$

siendo  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann,  $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ .

Esta ley permite obtener fórmulas del tipo (III.21) o (III.24), relacionando el flujo neto de calor con la diferencia de temperaturas, pero en general su dependencia de la configuración geométrica es complicada.

►Ejemplo III.4.: Un caso sencillo es un cuerpo pequeño a temperatura  $T_c$  encerrado en una cavidad grande de paredes a temperatura  $T_p$ ; cuerpo y paredes se suponen grises con emisividad  $\varepsilon_p (= \alpha_p)$ ,  $\varepsilon_c (= \alpha_c)$ . La potencia absorbida por el cuerpo por  $\text{m}^2$  es

$$\alpha_c H_{cav} = \alpha_c \mathfrak{N}_{CN}(T_p) = \alpha_c \sigma T_p^4$$

(obsérvese que a pesar de ser las paredes grises,  $H_{cav}$  es la de un cuerpo negro). La potencia emitida por el cuerpo por  $\text{m}^2$  es

<sup>(9)</sup> Otra manera de llegar a esta conclusión es imaginando que abrimos un pequeño orificio en la cavidad. La radiación que escape por el agujero será la que incide sobre las paredes, es decir,  $H_{cav} = \mathfrak{N}_{agujero}$ . Pero ya vimos que el agujero es un cuerpo negro, luego  $H_{cav} = \mathfrak{N}_{CN}$ .

<sup>(10)</sup> Hemos llegado a esta conclusión para un cuerpo gris, pero en general  $\alpha$  es función de la longitud de onda, y la ley de Kirchhoff se cumple para cada longitud de onda.

$$\mathfrak{R}_C = \epsilon_C \mathfrak{R}_{CN}(T_C) = \alpha_C \sigma T_C^4$$

luego el flujo neto de calor en ese cuerpo es

$$J_Q = \alpha_C \sigma (T_P^4 - T_C^4)$$

La distribución de la energía radiada entre las diferentes frecuencias del espectro electromagnético está caracterizada por la función  $\mathfrak{R}(\nu, T)$  definida por:

$$\mathfrak{R}(\nu, T) d\nu = (\text{potencia/área}) \text{ emitida entre } \nu \text{ y } \nu + d\nu \quad (\text{III.30})$$

$\mathfrak{R}(\nu, T)$  es la función de distribución de la emitancia, y se la suele llamar *emitancia espectral*. Su expresión analítica es la *Distribución de Planck*:

$$\mathfrak{R}(\nu, T) d\nu = \frac{2\pi h\nu^3}{c^2} \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (\text{III.31})$$

Si representamos  $\mathfrak{R}(\nu, T)$  frente a  $\nu$  a una temperatura dada, el área bajo la gráfica será la emitancia radiante total a esa temperatura, y estará dada por la ley de Stefan-Boltzmann (como se puede comprobar integrando, aunque no es inmediato). Por otra parte, la gráfica de  $\mathfrak{R}(\nu, T)$  presenta un máximo que depende de la temperatura. La posición de este máximo, expresada en longitudes de onda, está dada por la *ley del desplazamiento de Wien*:

$$\lambda_{\max} = \frac{0,29 \cdot 10^{-2}}{T} (\text{m}) \quad (\text{III.32})$$

que indica que la longitud de onda a la que se da una emisión máxima se desplaza a longitudes de onda más cortas cuando la temperatura crece.

## Bibliografía

Sears, secciones 3-1 a 3-10; Aguilar.