

AEROTERMOQUIMICA

ALGUNOS PROBLEMAS FLUIDODINAMICOS EN LA QUIMICA

Por IGNACIO DA-RIVA
INTA

*Conferencia pronunciada en la Sesión Científica
del día 6 de abril de 1964, de la Real Sociedad
Española de Física y Química.*

El rápido progreso de la Aeronáutica al que hemos asistido en los últimos años, ha obligado al especialista en Aerodinámica, cuya formación hasta hace muy poco tiempo era la de un mecánico, a interesarse en los problemas de la Química.

Los motivos de tal transformación son fundamentalmente dos. Por una parte, el especialista en Aerodinámica externa enfrentado al problema de estudiar el movimiento del fluido en las proximidades de un obstáculo que se mueve a una velocidad de diez a veinte veces la del sonido, tropieza con la dificultad de que es inadmisibile suponer que el aire es un gas perfecto químicamente inerte. La razón es clara; la compresión en la proa del obstáculo y el rozamiento en la superficie, elevan la temperatura del aire de forma que las moléculas dejan de comportarse como partículas rígidas para terminar dissociándose e incluso ionizándose.

Por su parte, el especialista en propulsión, interesado en comunicar a la corriente de aire la energía necesaria en las mejores condiciones posibles, se encuentra con que, en la actualidad, el único procedimiento seguro es el de liberar energía química a pesar de que la energía liberada sea poco más de 10^{-9} de la teóricamente alcanzable mediante la transformación íntegra de masa en radiación.

Lo que parece ser más desastroso para el aerodinámico teórico de formación clásica, es el hecho de que al ser cada vez mayores las velocidades de la corriente flúida, puede ocurrir que las reacciones químicas sean lentas comparadas con la rapidez a que se suceden los cambios mecánicos, de forma que en la zona de interés la corriente esté lejos de las condiciones de equilibrio químico y la cinética de la reacción química ejerza un papel predominante.

Sin embargo, como veremos, el suplicio de tener que manejar grandes cantidades de ecuaciones correspondientes a reacciones químicas cuyas constantes características son difícilmente estimables, arrastra como contrapartida una serie de fructíferas consideraciones sumamente útiles, tanto para la investigación en el campo de la Cinética Química como para las realizaciones de la Química Industrial.

Ha surgido en el campo de las Ciencias Aeronáuticas una nueva disciplina que combina la Fluidodinámica y la Química, disciplina que T. von KÁRMÁN y G. MILLÁN bautizaron con el nombre de Aerotermoquímica.

Los temas que se discuten a continuación no han sido elegidos con el fin de aclarar los aspectos fluidodinámicos del problema, cosa que sólo puede interesar al especialista, sino que ponen de manifiesto

que ideas surgidas en un dominio científico: la Ciencia Aeronáutica, pueden ser de interés en otro: Química Industrial.

Varias de las ideas descritas han sido llevadas a la práctica en escala de laboratorio o industrial; otras, por el contrario, requieren la solución previa de ciertos problemas de tipo tecnológico.

Finalmente, para mostrar la absoluta imparcialidad del autor, se mostrará algún caso en el que el químico se ha adelantado al aerodinámico. La pricidad no es cuestión que merezca ser discutida, si es, en cambio, importante poner de manifiesto que del contacto entre dos científicos de diferente formación surgen siempre ideas beneficiosas para ambos, y que el cultivo de ningún dominio científico puede ser tildado de antemano de improductivo.

I. Calentamiento de la pared de una aeronave y calorimetría diferencial.

Sacamos nuestro primer ejemplo del comportamiento de la corriente alrededor de un obstáculo en movimiento hipersónico. La figura 1 esquematiza los aspectos de interés. El obstáculo, cuya proa es redonda con el fin de acomodar los esfuerzos térmicos en su interior, avanza, procedido de una

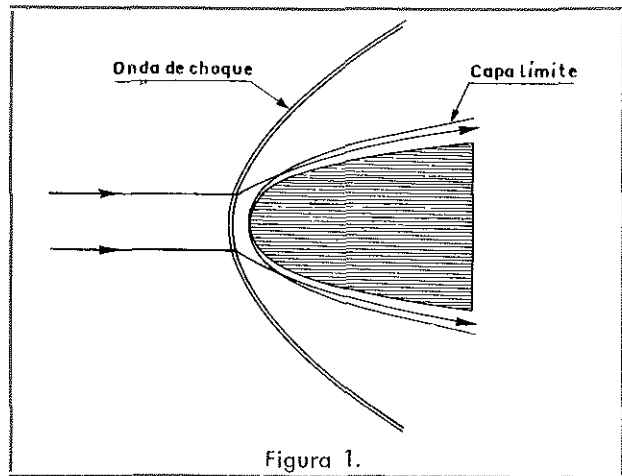


Figura 1.

delgada zona en la que la temperatura del gas se eleva bruscamente por efecto de la compresión (onda de choque), y rodeado de otra zona en la que la disipación de energía por viscosidad es muy importante (capa límite).

Una cierta partícula gaseosa es comprimida primeramente por la onda de choque cuya intensidad depende de la velocidad del obstáculo. La compresión eleva la temperatura. Por ejemplo, si el vehículo se mueve a una velocidad de 15 veces la del sonido, la temperatura detrás de la onda puede ser de 4.000° C. si delante era de 0° C. A tal temperatura,

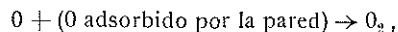
el oxígeno está prácticamente disociado independiente de la presión del aire (ref. 1). El nitrógeno requiere temperaturas mayores o presiones muy pequeñas para disociarse apreciablemente. Debido a la extremada delgadez de la onda de choque (varias veces el camino libre medio), el oxígeno atómico no alcanza la concentración de equilibrio correspondiente a las condiciones detrás de la onda hasta un cierto tiempo después de atravesarla, pero se puede suponer que, en general, la ha alcanzado cuando llega al borde exterior de la capa límite.

En el interior de la capa límite el comportamiento de los átomos de oxígeno está gobernado fundamentalmente por la pared, la cual puede estar o bien refrigerada desde dentro de la nave, o mantenida a temperatura constante, por ejemplo, mediante un sistema de fusión de la pared en el que existan fases sólidas y líquidas.

El aspecto que nos interesa del problema es el siguiente: es posible demostrar (ref. 2) que para temperaturas dadas en la pared y en el exterior de la capa límite y para cada velocidad de la corriente exterior, la cantidad de calor transmitida a la pared es función aproximadamente lineal de la diferencia de las concentraciones de átomos de oxígeno en el exterior y en la pared. El hecho de que esto sólo sea aproximadamente cierto, reside en que los coeficiente de transporte: viscosidad y conductividad térmica, y la densidad, dependen de la composición química del gas situada en las proximidades de la pared, pero esta dependencia es, en general, pequeña.

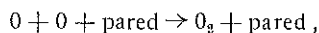
Se comprende que la eficacia de la pared en hacer desaparecer, mediante recombinación, los átomos de oxígeno que llegan a ella, es un factor fundamental a la hora de calcular el calor transmitido para una cierta temperatura en la pared, o la temperatura correspondiente a la pared adiabática.

La figura 2 muestra en un caso real la diferencia entre las concentraciones de átomos de oxígeno en el exterior y en los diferentes puntos de la pared de un obstáculo, dados en función de la temperatura de la pared, T_p , y la velocidad de la corriente en el exterior, u_e . δ es un parámetro que mide la eficacia de la pared como agente encargado de recombinar átomos de oxígeno a través de la reacción.



y puede oscilar entre 10^{-5} para vidrio "envenenado" y 1 para metales nobles y óxidos metálicos (referencia 3).

Conviene advertir que existe otro mecanismo de recombinación por triple colisión:



que a presiones normales es menos importante que el anterior.

ALTURA 45 Km

$M_\infty = 20$

$R_0 = 0.2 \text{ ms}$

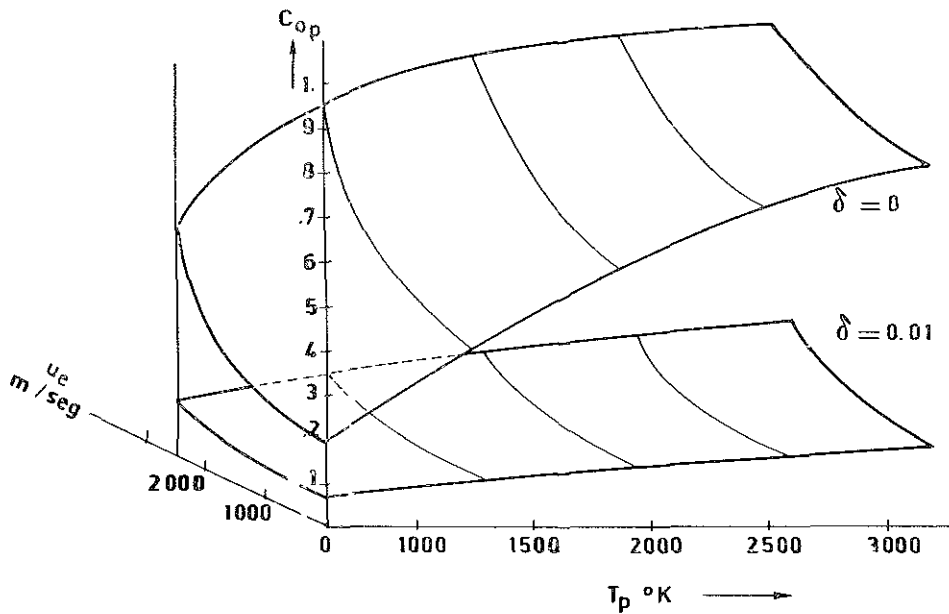


Figura 2.

En resumen, el transporte de calor del fluido a la pared para una temperatura dada de la pared o la temperatura que debe tener ésta para no recibir ni ceder calor al fluido (temperatura de la pared adiabática), aumentan con la actividad catalítica de la pared.

Es lógico que ocurra esto, ya que la recombinación es un proceso esencialmente exotérmico pero es interesante observar que su efecto es tanto más perjudicial cuanto más próximos a la pared están los átomos al recombinarse.

Tal observación, que es, desde luego, anterior al vuelo hipersónico, es utilizada en el método de la Calorimetría Diferencial para decidir si una reacción tiene lugar en el medio fluido o en las paredes que le rodean o para discernir qué parte tiene lugar en fase homogénea y qué parte en las paredes.

En su forma original, debida a A. A. KOVALSKI (ref. 4) el método consiste en lo siguiente: en un reactor (fig. 3) se introducen los dos extremos de un termopar diferencial, un extremo en el centro y otro en las proximidades de la pared, que se mantiene a una temperatura constante T_0 (la del

horno en que ha sido introducido el reactor). Los extremos del termopar están enfundados en finos capilares del mismo material que el vaso reactor.

Si la reacción tiene lugar en fase puramente ho-

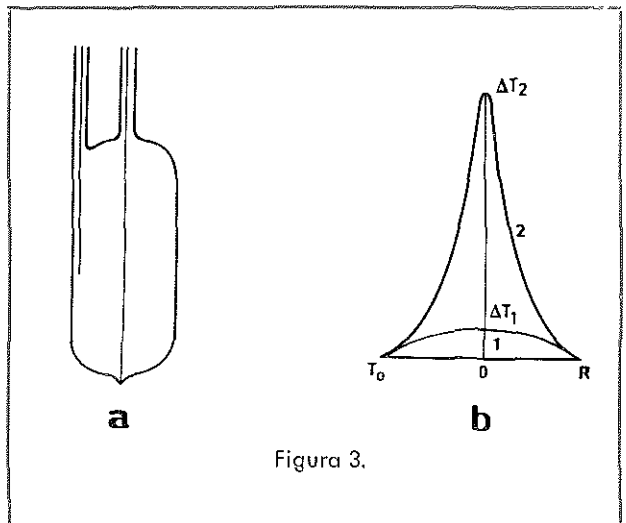


Figura 3.

mogénea, el aumento de temperatura registrado por el termopar vale (ref. 5), una vez alcanzado el estado estacionario:

$$\Delta T_1 = \frac{q_1}{4\pi\lambda},$$

en la que λ es la conductividad calorífica de la mezcla reactante y q el calor suministrado por la reacción por unidad de tiempo y unidad de longitud del reactor.

Por el contrario, si la reacción tiene lugar en las paredes, resulta para un reactor cilíndrico:

$$\Delta T_2 = \frac{q_2}{4\pi\lambda} \frac{2r}{R+r} \ln \frac{R}{r},$$

en la que r es el radio del capilar central y R el del reactor. q_2 tiene el mismo significado que q_1 salvo que el calor se desprende únicamente en las superficies, tanto del vaso como de los capilares.

Midiendo previamente la velocidad de reacción y el calor de reacción, es posible calcular ΔT_1 y ΔT_2 y la comparación de los cálculos con la medida indica si el proceso es esencialmente homogéneo.

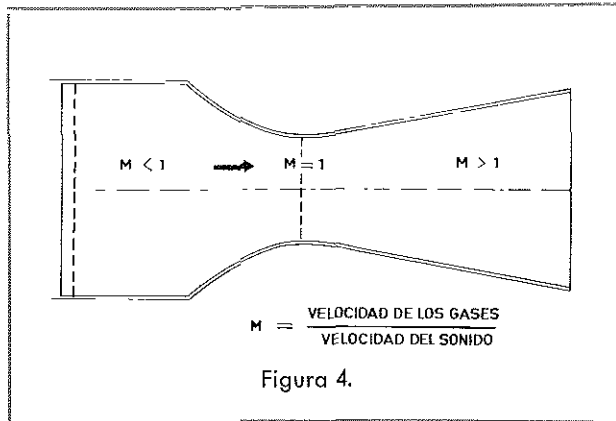
La naturaleza de los datos experimentales se ilustra en la figura 3, b, correspondiente al caso de que se haya depositado un catalizador únicamente en el capilar central, siendo $r = 0,5$ mm. y $R = 30$ milímetros. Para velocidades de reacción iguales se obtiene una relación entre ΔT_1 y ΔT_2 del orden de 8, perfectamente detectable:

$$\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} = 2 \ln \frac{R}{r} = 8,18.$$

El método admite muchas variantes, según se deposite el catalizador en las paredes del vaso o en el capilar central, se introduzca un inhibidor en la fase homogénea, etc. El lector interesado puede encontrar datos adicionales, así como algunos casos de interés, en el libro de SEMENOW (ref. 4).

II. Tobera propulsiva y congelación de reacciones.

El segundo tema, objeto de nuestro interés, lo vamos a sacar del campo de la propulsión. Un cohete químico consta, en esencial (fig. 4), de una cámara en la que por medio de una reacción química se produce una cierta cantidad de gas a una presión alta, y una tobera convergente-divergente encargada de conseguir que la cantidad prácticamente invariable de gases, producida mediante la reacción química, salga a la mayor velocidad posible.



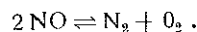
La configuración convergente-divergente (tobera de LAVAL) es la única conocida que permite acelerar isentrópicamente los gases desde prácticamente el reposo hasta velocidades varias veces la del sonido. El estrechamiento anterior a la garganta se encarga de acelerar la corriente en régimen subsónico (a menor área mayor velocidad), el ensanchamiento posterior realiza la aceleración en régimen supersónico (a mayor área menor densidad y, por tanto, mayor velocidad).

Es posible demostrar que el máximo empuje se obtiene cuando la expansión en la tobera es la apropiada para que la presión en la salida iguale a la exterior.

El químico industrial no está interesado en la configuración expuesta con el fin de obtener empuje, aunque una estimación del empuje le sea necesaria para evitar que la instalación una vez construída "salga volando". Su interés reside en el hecho de que, al avanzar los gases a velocidades supersónicas crecientes por la parte divergente de la tobera; su presión y temperatura disminuyen rapidísimamente.

La figura 5 representa, para partículas situadas en diferentes secciones de una tobera, el tiempo, t_1 , que deben emplear en su avance para experimentar una disminución de temperatura de 10° K y el correspondiente a una disminución de presión de 0,10 atmósferas, t_2 .

También está representada en esta figura, y en ello reside nuestro interés actual, el tiempo, t_3 , necesario para que a la presión y temperatura de cada sección desaparezca, por ejemplo, un 10^{-6} mol de óxido nítrico de acuerdo con la reacción:



Se observa que el tiempo químico crece muy rápidamente y es mucho más grande que el tiempo necesario para que aparezcan cambios mecánicos importantes (tiempo mecánico). La reacción ha quedado efectivamente congelada y, por tanto, es po-

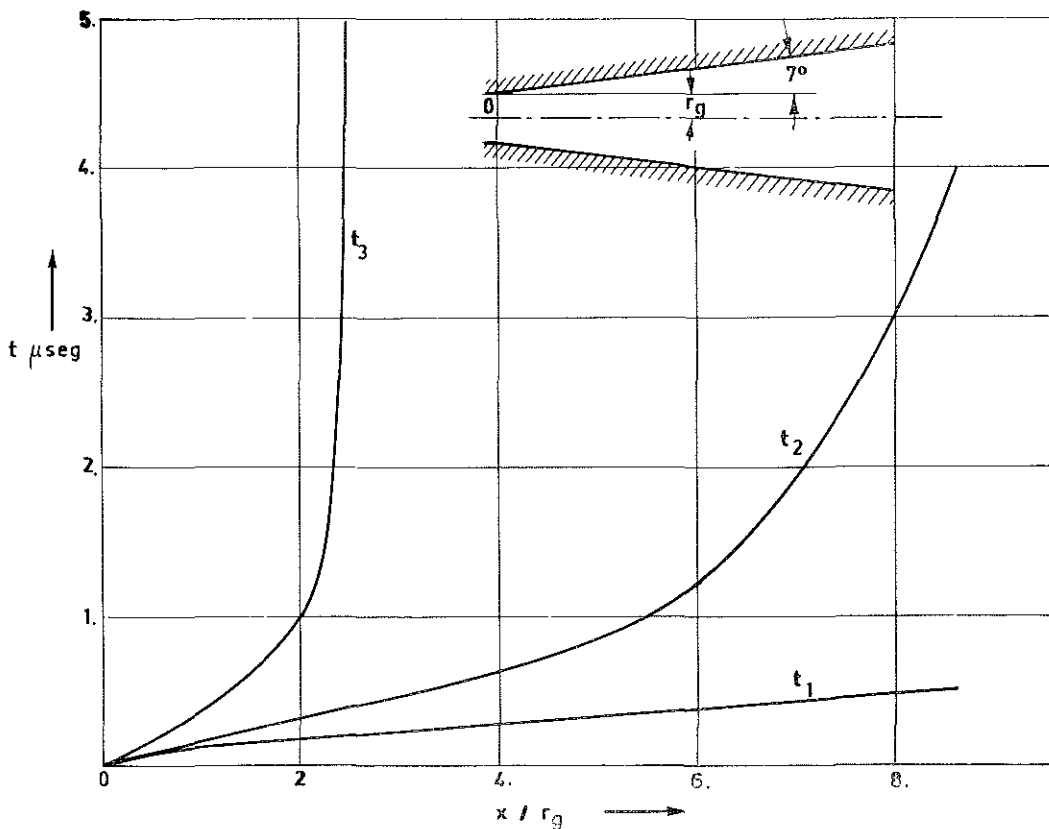


Figura 5.

sible obtener NO a temperatura ambiente, ya que el enfriamiento es tan repentino que no hay tiempo de que la reacción se encargue de que desaparezca.

Procedimientos de este tipo han sido puestos a punto para obtener, a temperaturas bajas, cantidades de ciertos compuestos químicos mayores que las correspondientes al equilibrio a tales temperaturas. Por ejemplo, se ha conseguido sintetizar (proceso Wisconsin) óxido nítrico utilizando "cohetes" de ácido nítrico y anilina (ref. 6).

El método parece ser aplicable en todos los casos en que la energía de activación de la reacción global sea suficientemente grande.

Vemos, por tanto, que el enfriamiento de una masa gaseosa puede ser gobernado mediante el uso de toberas convergentes-divergentes. Sin embargo, dado que la tobera convierte esencialmente energía térmica en energía de traslación, debemos buscar un medio de extraer esta energía cinética evitando que los gases se deceleren adiabáticamente y sin realizar

ningún trabajo, de forma que vuelvan a recuperar toda la energía térmica que tenían invirtiéndose el proceso. Se puede conseguir tal deceleración sin aumento de la temperatura obligando a los gases a producir un trabajo mediante una turbina.

El desarrollo de este método en escala industrial es cuestión de tiempo. La mayor dificultad parece residir precisamente en los problemas tecnológicos que encierra esta última etapa. Puede uno imaginarse las inmensas posibilidades que presenta el funcionamiento continuo de una pequeña tobera produciendo productos químicos.

Obsérvese que el artificio de congelar la reacción no es nuevo, lo utilizan los metalúrgicos desde hace siglos. Lo realmente nuevo es el método aerodinámico que combina dos hechos muy favorables: disminución de temperatura y disminución de presión.

Finalmente, conviene indicar que una tobera diseñada para obtener especies inestables a una cierta temperatura puede ser prácticamente inservible como

elemento propulsivo. En la figura 6, tomada de la referencia 1 se compara, en un caso típico, el empuje que se obtendría en los casos extremos de ser los fenómenos químicos infinitamente rápidos (equilibrio) o infinitamente lentos (congelación) en comparación con los fenómenos mecánicos. La razón de la ventaja del primer caso reside en que mien-

formulación teórica que permitía racionalizar los experimentos.

Hoy en día se admite que una onda de detonación está formada (fig. 7) por una onda de choque, de espesor infinitesimal, a través de la cual, presión, temperatura y densidad sufren un incremento brusco, seguido de una zona de reacción química de espesor pequeño pero no infinitesimal.

La velocidad de los gases, medida respecto a la onda, es mayor que la del sonido delante de la onda y más pequeña o igual que la del sonido detrás de la onda. En la práctica, por razones de estabilidad relacionadas con el hecho de que las perturba-

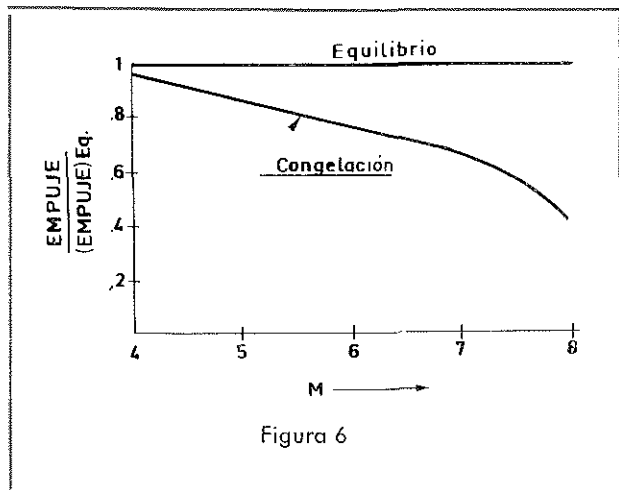


Figura 6

tras los gases circulan por la tobera tienen tiempo de reaccionar químicamente. Dado que en la cámara de combustión la temperatura es muy elevada, el porcentaje de moléculas disociadas es grande y, por tanto, gran parte de las reacciones que tienen lugar en la tobera son de recombinación. Liberan energía química que se convierte en mecánica y contribuye a la propulsión.

III. Onda de detonación y tamaño de los reactores industriales.

El ejemplo discutido anteriormente nos ha mostrado un procedimiento muy eficaz de "congelar" una reacción mediante la disminución simultánea de la presión y la temperatura. Se ocurre, a la inversa, acelerar una reacción mediante un aumento localizado de presión y temperatura. Tal activación se consigue mediante una onda de detonación.

La identificación del proceso de detonación como una onda y no como una explosión "espontánea", fué hecha por BERTHELOT y VIEILLE y simultáneamente confirmada por MALLARD y LE CHATELIER en 1881. Ambos equipos de investigadores, el primero de la Escuela de Farmacia y el segundo de la Oficina de Minas (Comisión de Grisú) de Francia, llegaron de forma simultánea a un esclarecimiento sorprendente del fenómeno y a una elegante

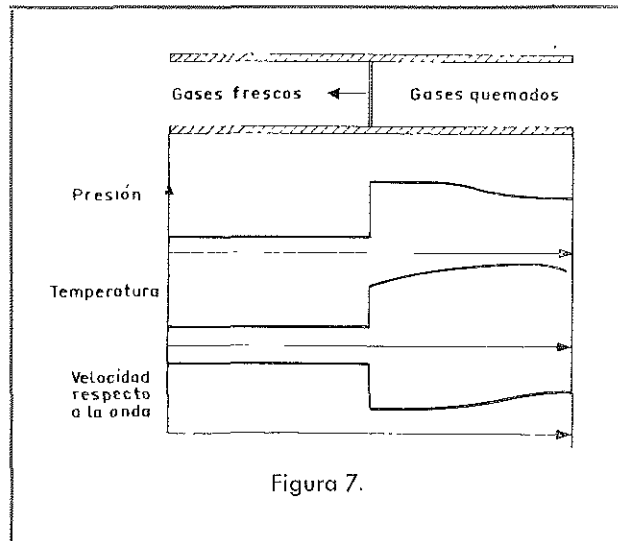


Figura 7.

ciones generadas detrás de la onda se propagan en los gases a la velocidad del sonido y pueden modificar las condiciones en la onda, sólo se observan ondas de detonación en las que la velocidad de los gases respecto a la onda, detrás, es la sónica (detonación de CHAPMAN-JOUGET).

Si se produce una detonación en un medio en reposo, fenómeno cuyo mecanismo de iniciación resisten todos los intentos de explicación de los investigadores, la onda avanzará a una velocidad tal que los gases incidan en ella y salgan con las velocidades relativas apropiadas. La onda, a manera de un gran monstruo, se puede mantener en reposo a condición de ser alimentada por la cantidad apropiada de gases que incidan sobre ella.

El propulsor mediante detonación fué propuesto por M. ROY hace cerca de veinte años. La utilización en Química Industrial de ondas de detonación estabilizadas fué sugerida, al parecer, por A. K. OPPENHEIM.

En ambos casos, se trata de aprovechar la pro-

iedad que presentan las ondas de detonación de activar, mediante el aumento de presión y temperatura, la reacción química.

El propulsor mediante detonación presenta una serie de inconvenientes relacionados, fundamentalmente con la disipación de energía que lleva consigo la brutal deceleración de los gases por la onda y con problemas de estabilidad. Por otra parte, parece un contrasentido decelerar la corriente si con el fin de conseguir empuje es necesario, como dijimos, acelerarla otra vez. En esta última razón reside probablemente la inferioridad de tal sistema propulsivo, sobre todo, comparado con el de combustión totalmente supersónica propuesto por A. FERRI.

La utilización en escala industrial de un "reactor a detonación" permitirá reducir en varios órdenes de magnitud el tamaño de las instalaciones, con zonas muy localizadas de presión y temperatura altas; sin embargo, existen algunos inconvenientes cuya solución es preciso abordar.

La primera dificultad es la de la potencia necesaria para acelerar los gases a una velocidad apropiada para mantener la onda estabilizada. Dicha potencia es aproximadamente proporcional al cubo de la velocidad. Si basta 1 CV. para llevar un cierto gas por una conducción de sección dada a la velocidad de 5 m./seg., harán falta unos 750.000 CV. para que, en la misma conducción, la velocidad fuera igual a dos veces la del sonido en condiciones normales de presión y temperatura. La mejora conseguida, disminuyendo la sección de la conducción, es insuficiente y hasta puramente ilusoria, pues se corre el peligro de que la influencia de la viscosidad se extienda a toda la sección de la conducción desde muy cerca de la entrada del tubo, atenuando la onda de detonación.

El agudo problema de la potencia necesaria para trasladar los gases a la velocidad precisa, puede resolverse permitiendo que sea la onda de detonación la que avance hacia ellos. Esta solución excluye el funcionamiento continuo en un tubo recto que debería tener longitudes extraordinariamente grandes, perdiéndose la ventaja de la reducción en el tamaño de las instalaciones.

Existen dos posibles soluciones al problema de obtener una detonación móvil en una instalación de dimensiones razonables.

La primera, consiste en un sistema intermitente, propuesto por NICHOLLS, WILKINSON y MORRISON. Consta de un tubo de unos dos metros de longitud provisto de un sistema continuo de inducción y mezcla de las especies reactantes, que opera a una frecuencia de 10 a 35 ciclos por segundo.

Más elegante y prometedora parece la solución continua, propuesta independiente y simultáneamente por NICHOLS y VOITSEKHOSKY, de onda de detonación rotatoria (ref. 7).

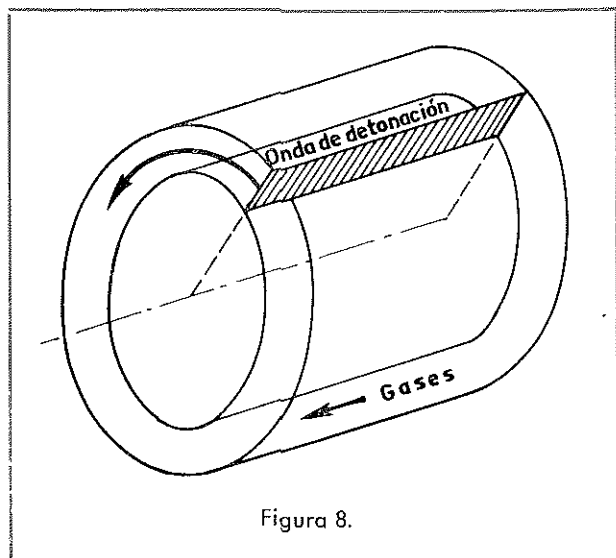


Figura 8.

En ella, figura 8, se forma, en una cámara anular y por medio de un sistema de inyección apropiado, una onda de detonación que se mueve de forma continua azimutalmente mientras los gases avanzan longitudinalmente a pequeña velocidad.

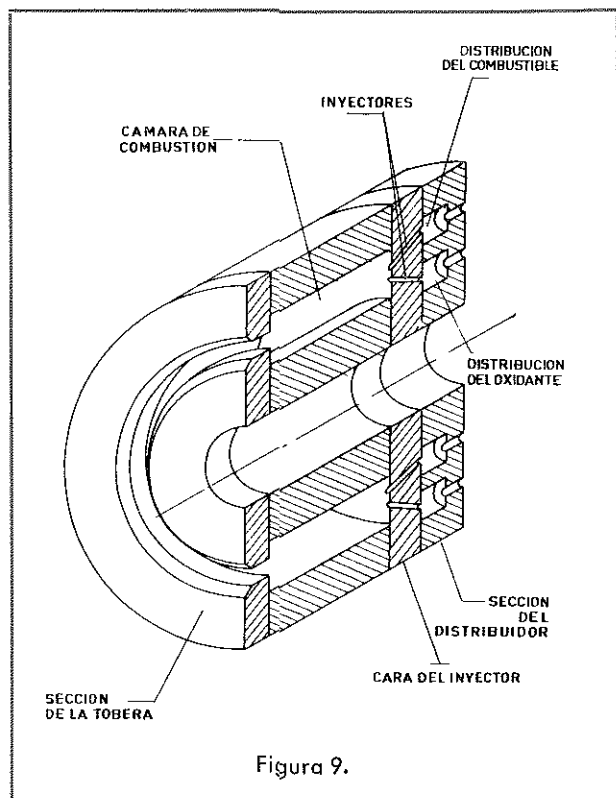


Figura 9.

La figura 9 representa esquemáticamente la instalación utilizada por NICHOLLS en la Universidad de Michigán para el estudio de un sistema propulsor con onda de detonación rotatoria.

IV. Tubo de choque e investigación en cinética química.

La combinación de las ideas contenidas en las secciones II y III: congelación y activación de reacciones, puede ser de gran utilidad para el estudio de la cinética de las reacciones químicas, una de las ramas más inexploradas y atractivas de la Química.

Supongamos que tenemos una mezcla reactante en unas condiciones de presión y temperatura tales que su velocidad de reacción es inapreciable. Estamos interesados en conocer la velocidad de reacción a una temperatura dada con el fin de discriminar los procesos intermedios de la cadena y los valores de las constantes de velocidad (factor estérico y energía de activación). Para ello, elevamos rápidamente la temperatura y presión del gas hasta los valores deseados, permitimos que reaccione durante un tiempo del orden de milisegundos y enfriamos rápidamente con el fin de congelar la reacción, de manera que una toma de muestras o un estudio óptico nos revele la concentración de especies que existía al principio del proceso de congelación. El enfriamiento debe ser lo suficientemente rápido como para evitar que las especies formadas lleguen al equilibrio químico.

El ciclo no es nuevo en Cinética Química, lo verdaderamente interesante es la gran flexibilidad en los valores alcanzables de temperaturas y presiones y los tiempos de calentamiento y enfriamiento extremadamente pequeños, que es posible conseguir mediante un dispositivo, el tubo de choque, que los aerodinámicos utilizan continuamente con el fin de obtener, de forma económica, corrientes uniformes, pero de escasa duración, de velocidades y temperaturas extremadamente altas.

Es obligado decir que el primero en utilizar el tubo de choque fué un químico: VIELLE, en sus estudios encaminados a desentrañar el mecanismo de la detonación. Sin embargo, el sistema fué abandonado debido probablemente a las dificultades que entrañaba la medición de fenómenos que ocurren en tiempos pequeñísimos, hasta que fué resucitado en 1937 por PAYMAN y SHEPHERD.

Modernamente, debido a los progresos en la Electrónica, el tubo de choque se ha convertido en útil de trabajo normal en todos los laboratorios aerodinámicos.

Un tubo de choque consta esencialmente de dos

compartimientos, separados por un diafragma, en los que hay dos gases a diferentes presiones. En la zona de baja presión puede estar la mezcla cuya reacción queremos estudiar, y en la de alta presión, un fluido impulsor que puede ser aire, nitrógeno e incluso agua. En un momento dado se revienta el diafragma y aparece, de forma casi instantánea, una onda de choque que avanza en la mezcla reactante elevando su presión y temperatura e iniciando la reacción química. La intensidad de la onda depende, salvo efectos de segundo orden, de la relación inicial de presiones a uno y otro lado del diafragma.

Comenzada la reacción química, es preciso "congelarla" sin dar tiempo a que las especies alcancen la concentración de equilibrio. Esto se consigue automáticamente mediante una onda de expansión que sigue a la onda de choque y cuyo retraso respecto a ésta se puede regular modificando las dimensiones de la cámara.

La onda de expansión necesaria para congelar la reacción, procede de la reflexión en la parte posterior del tubo de la expansión que se produce en la zona comprimida al reventar el diafragma. Para el aerodinámico es motivo de dificultad porque disminuye el tiempo de que se dispone para las medidas, las cuales deben registrarse electrónicamente. Sin embargo, para el químico esta onda es de una importancia fundamental para completar el ciclo térmico.

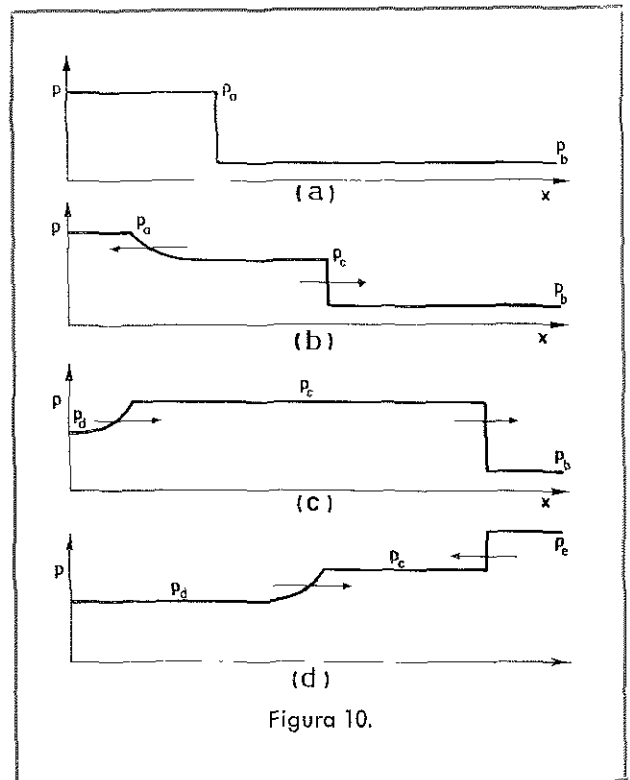


Figura 10.

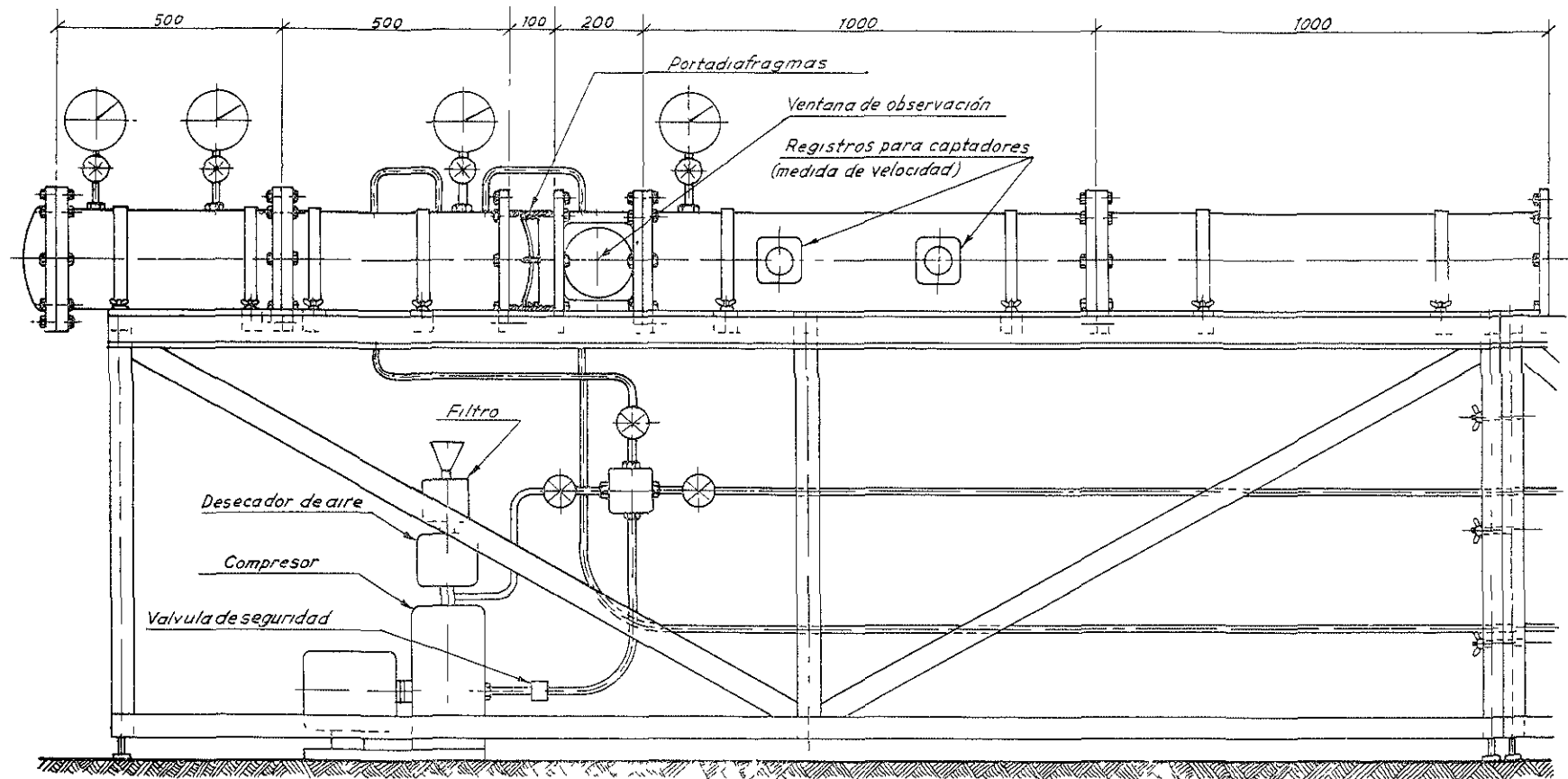


Figura 11.

En la figura 10 se representa una secuencia de distribución de presiones a lo largo del tubo en diferentes instantes.

10, a. Representa la distribución de presiones antes de la ruptura del diafragma.

10, b. Representa la distribución una vez roto el diafragma. Se observa que existe una onda de choque a través de la cual la presión sube de p_b a p_c . Dicha onda de choque se propaga hacia la derecha del observador.

También se produce una onda de expansión propagándose hacia la izquierda, a través de la cual la presión baja de p_a a p_c . Se observa que la expansión es gradual y la compresión súbita.

10, c. La onda de expansión se ha reflejado en la pared posterior y avanza hacia la derecha.

Queda aún una pequeña dificultad relacionada con el hecho de que si el tubo está cerrado por am-

bos extremos, la onda de choque se refleja en la parte anterior y vuelve a incidir sobre la zona de observación perturbando el campo (fig. 10, d). Para salvar este inconveniente se recurre o bien a unir el tubo en su parte anterior a un depósito muy grande, en el que se ha hecho el vacío, que absorbe la onda incidente, o a hacer las observaciones y registros electrónicamente antes de que se modifique el campo por efecto de las sucesivas incidencias de ondas de expansión y compresión reflejadas en los extremos del tubo.

La figura 11 representa el tubo de choque que, con el fin de familiarizar a los estudiantes (y a su profesor) con los fenómenos fluidodinámicos y químicos de muy corta duración, se está montando en el Laboratorio de Aerodinámica y Mecánica de Flúidos de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Aeronáuticos.

Referencias.

1. MILLÁN, G.: "Del flúido ideal al plasma". Medio siglo de desarrollo de la Aerodinámica. II Conferencia "Juan de La Cierva". *Ingeniería Aeronáutica y Astronáutica*, año XI, núm. 49, sep.-oct. 1959, páginas 1-18.
2. LIÑÁN, A.; DA-RIVA, I.: "Efectos de desequilibrio químico en Aerodinámica Hipersónica". *Ingeniería Aeronáutica y Astronáutica*, año XIV, núm. 66, jul.-ag. 1962, págs. 11-26.
3. DEMETRIADES, S. T.; FARBER, M.: "Theoretical Study of Recombination Kinetics of Atomic Oxygen". *ARS Journal*, vol. 29, núm. 7, págs. 528-530, jul. 1959.
4. SEMENOV, N. N.: "Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity", vol. 1, cap. VI, págs. 216-220. *Princeton University Press*, 1958.
5. CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C.: "Conduction of Heat in Solids", cap. X, págs. 216-238. *Oxford Clarendon Press*, 1947.
6. PENNER, S. S.: "Introduction to the Study of Chemical Reactions in Flow Systems". *AGARDograph* número 7, cap. 3, págs. 43-61. *Butterworths Scientific Publication*. Londres, 1955.
7. OPPENHEIM, A. K.: "Significance of Detonation Study to Propulsion Dynamics". XIV Congreso Astronáutico Internacional. París, sep.-oct. 1963.