

Sustancias puras .....	2
Diagrama de fases de una sustancia pura.....	3
Estado sólido .....	4
Estado líquido .....	6
Estado crítico.....	8
Estado gaseoso .....	10
Ecuación de Clapeyron (o de Clausius-Clapeyron) y correlación de Antoine .....	12
Entalpía de vaporización.....	15
Propiedades del agua, el vapor y el hielo.....	16
Otros diagramas termodinámicos.....	19
Estados correspondientes .....	19
Modelo de van der Waals en variables reducidas .....	20
Modelo de estados correspondientes (MEC) .....	22
Modelos numéricos computacionales .....	25
Propiedades de mezclas bifásicas de sustancias puras.....	26
Modelo de sustancia perfecta para el cálculo de funciones en mezclas bifásicas.....	28
Estados metaestables.....	31
Subenfriamiento y sobrecalentamiento .....	31
Cinética de los cambios de fase. Ebullición súbita .....	33
Recapitulación.....	36
Cuestiones .....	37
Problemas.....	37
Experimentos .....	38

En el capítulo anterior se han estudiado los potenciales termodinámicos (que son las funciones que contienen toda la información del comportamiento termodinámico en el equilibrio de la sustancia de que se trate), así como sus derivadas primeras (ecuaciones de estado), sus derivadas segundas (coeficientes), y las relaciones entre todas ellas. Además, se han estudiado los modelos más sencillos, i.e. algunas expresiones analíticas concretas de esos potenciales o de sus ecuaciones de estado y coeficientes, acabando dicho estudio con el modelo de van der Waals (MVW) como mejora para gases reales de la ecuación de estado de los gases ideales (MGI), y como modelo más sencillo para describir los cambios de fase líquido-vapor.

En este capítulo, además de presentar una descripción fenomenológica de los cambios de fase en sustancias puras (i.e. de los diferentes estados de agregación atómico-molecular de la materia), se va a concluir el estudio de los modelos termodinámicos de sustancias con un modelo genérico para aproximar el comportamiento de cualquier sustancia (el modelo de estados correspondientes, MEC), para lo cual se va a empezar describiendo qué tipos de sustancias hay (desde el punto de vista de la termodinámica del equilibrio, ya que las propiedades de transporte como la conductividad térmica y la viscosidad se tratan aparte, en el capítulo 10: Transmisión de calor), y cómo se comportan en particular en el equilibrio líquido-vapor, que es el tema principal de este capítulo. Hay pocas ecuaciones nuevas en este capítulo, pero las aplicaciones son importantísimas y muy variadas.

# SUSTANCIAS PURAS

En la ingeniería térmica, las sustancias usuales de trabajo son:

- El agua, la única sustancia que se presenta en la naturaleza en los tres estados: sólido (hielo), líquido (agua) y gas (vapor). El agua, limpia (disuelve y arrastra la suciedad), y es limpia (pura, sin mezcla de otra cosa, según el DRAE). Además de las múltiples aplicaciones técnicas, el agua es el medio en el que se desarrolla toda la materia viva.
- El aire, que siempre está a mano, es más limpio si cabe que el agua (no ensucia, ni moja), y en combinación con el agua (aire húmedo) o con sustancias combustibles (combustión y otros tipos de oxidación electroquímica o metabólica), es del máximo interés tecnológico y biológico.
- Los hidrocarburos (usados como combustibles o no), y otros compuestos orgánicos (como los fluidos de trabajo halo-carbonados usados en los refrigeradores).
- Sustancias inorgánicas como el dióxido de carbono, amoníaco, gases nobles, aceites minerales, etc., usados en refrigeración o como fluidos caloportadores.

La pureza absoluta no existe; vivimos en un mundo multicomponente y todas las sustancias naturales son mezclas (por el segundo principio de la termodinámica), las cuales se pueden separar en sus componentes puros hasta el grado de pureza deseado (pero siempre quedarán restos). Una sustancia que se diga 'comercialmente pura' puede tener entre el 90% y el 99% de pureza, mientras que una sustancia 'pura de laboratorio' puede tener entre un 99% y un 99,99% de pureza. En la industria pesada, tal vez la sustancia más pura que se maneje sea el agua de las grandes turbinas de vapor, que puede tener un 99,99% de pureza (el agua del grifo no suele sobrepasar el 99,9% de moléculas de H<sub>2</sub>O), mientras que en la industria microelectrónica se manejan substratos de silicio del 99,9999% de pureza.

Las sustancias puras usuales en el análisis termodinámico: H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>F, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>..., son fluidos moleculares sencillos, i.e. líquidos y gases de baja masa molar. Los sólidos suelen tratarse de una manera muy simplificada en termodinámica, pues suele importar sólo su poder de confinamiento (paredes, rígidas o móviles) y su capacidad térmica. Pero si se para uno a pensar en los fluidos naturales (aguas más o menos saladas, líquidos corporales, aceites vegetales...), y en los fluidos antropogénicos (bebidas alcohólicas, bebidas gasificadas edulcoradas, combustibles, gases de escape, aceites minerales, otros productos derivados del petróleo, metales líquidos...), se aprecia enseguida que los fluidos no son siempre mezclas de sustancias sencillas de baja masa molar. Las sustancias de gran masa molar (macromoléculas), incluso en estado puro presentan un comportamiento termodinámico mucho más difícil de modelizar.

Los materiales (naturales y artificiales) son sustancias sólidas cuyas propiedades sustanciales (i.e. dejando aparte el tamaño y la forma), los hacen útiles para construir estructuras portantes y mecanismos, para aplicaciones electromagnéticas (eléctricas, electrónicas y ópticas), o como materia prima para síntesis de nuevos materiales. Suelen clasificarse, atendiendo a sus propiedades mecánicas, en: materiales cerámicos, metálicos, poliméricos y compuestos (de los anteriores).

De los fluidos usuales en termodinámica, excepto para el aire ambiente (más o menos puro, ya que en algunas aplicaciones se filtra y se deshumidifica) y el agua del grifo (más o menos pura; muchas veces se

usa agua destilada), el acceso a los demás fluidos es mediante simples recipientes para líquidos ordinarios (alcoholes, hidrocarburos, aceites), o mediante recipientes especiales para gases (o mediante suministro canalizado como el del gas natural).

Las sustancias puras más usuales en termodinámica (i.e. los fluidos moleculares sencillos:  $H_2O$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $CF_3CH_2F$ ,  $CO_2$ ...) presentan cambios de fase sólido-líquido-gas a temperaturas bien definidas, mientras que las sustancias de alta masa molar (e.g.  $M > 1$  kg/mol, i.e. sustancias con más de unos 100 átomos por molécula) no tienen los cambios de fase tan bien definidos o ni siquiera son alcanzables porque se descomponen antes (e.g. los aceites de silicona, líquidos a temperatura y presión ambientes, aumentan enormemente de viscosidad cuando se enfrían y es difícil decidir cuándo se consideran en estado sólido; por el otro extremo, al calentarlos, se descomponen antes de hervir. Cuando las sustancias puras se ionizan (al aumentar mucho la temperatura o por disolución electrolítica), dejan de ser sustancias puras (no se conserva el ordenamiento local de los átomos), pasando al estado de plasma (mezcla de partículas cargadas eléctricamente que, aunque globalmente mantienen la neutralidad eléctrica, localmente no están enlazadas las partículas negativas con las positivas).

## Diagrama de fases de una sustancia pura

Una fase es un estado en una secuencia de posibles estados generalmente periódicos (e.g. fases de la luna). Las fases en termodinámica son los distintos estados homogéneos en los que se presenta una sustancia al ir cambiando su estado termodinámico (temperatura, presión o concentración). Los tres estados físicos de la materia son: sólido, líquido y gaseoso. Para una sustancia pura de poca masa molar, como el  $CO_2$ , el diagrama de fases esquemático se muestra en la Fig. 5.1, donde se ha incluido la nomenclatura usual para los cambios de fase.

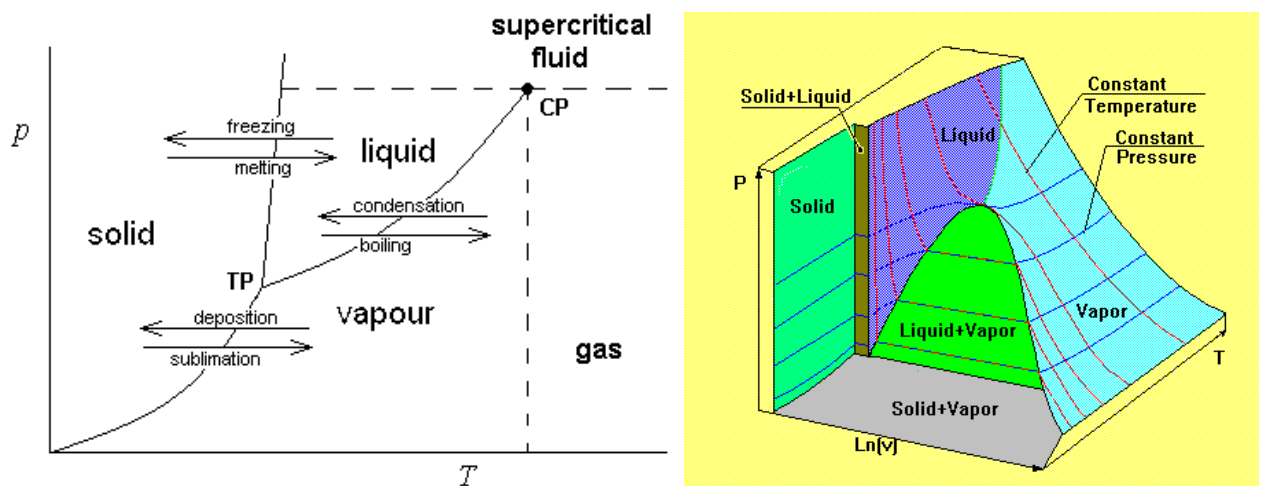


Fig. 5.1. Diagrama de fases ( $p$ - $T$ ), y diagrama  $p$ - $v$ - $T$  de los estados de equilibrio de una sustancia pura como el dióxido de carbono, con la nomenclatura para los cambios de fase. Al paso de vapor a líquido también se le llama licuación (o licuefacción, que ambas formas vienen en el diccionario). A veces, se restringe la región supercrítica al cuadrante  $T > T_{CR}$ ,  $p > p_{CR}$ , y también otras veces se restringe el nombre de vapor al estado gaseoso en equilibrio bifásico (así se dice, e.g., vapor de butano a la parte gaseosa dentro de la botella a presión, pero gas butano una vez que sale de la botella).

El diagrama de fases se construye a partir de ensayos termomecánicos; el análisis térmico típico consiste en suministrar energía a la muestra de sustancia a ensayar, a un ritmo conocido (e.g. mediante una

resistencia eléctrica), y ver cómo varía su temperatura y otras propiedades térmicas, en general a presión constante (si se trata de gases, en un baño hidrostático). El análisis térmico tiene una gran importancia en la determinación de la composición de un sistema (se miden los puntos de cambio de fase, la energía involucrada en el cambio y la capacidad térmica) y se utiliza corrientemente para la caracterización de sustancias en toda la industria fisicoquímica (metalurgia, farmacia, alimentación).

Pero, ¿por qué aparecen los cambios de fase, cómo, y cuándo? ¿Son los cambios de fase nuevos datos que necesita la termodinámica, o consecuencias que se deducen de los datos vistos en el capítulo anterior, e.g.  $v=v(T,p)$  y  $c_p=c_p(T,p \rightarrow 0)$ ? Pues sí, conocida la ecuación de estado en toda la región fluida y la capacidad térmica a presiones bajas (o un potencial termodinámico), puede calcularse las curvas de presión de vapor sobre líquido o sobre sólido, el punto triple, el punto crítico, etc., aunque, como en la práctica la ecuación  $v=v(T,p)$  se obtiene por ajuste de datos experimentales correspondientes a una región de valores de  $p$  y  $T$  bastante limitada, y aún así con cierta incertidumbre, sólo se podrán calcular con ella las características de los cambios de fase que allí se encuentren y con la incertidumbre correspondiente. Los cambios de fase aparecen cuando el sistema homogéneo pierde la condición de estabilidad (que era  $d^2S > 0$  para un sistema aislado, o  $d^2G < 0$  para un sistema en contacto con un ambiente a  $p_0$  y  $T_0$ ), porque su separación en fases maximiza la entropía del conjunto. La manera de forzar un cambio de fase es sobrepasar ese límite de estabilidad (sobresaturación), formar gérmenes viables (nucleación), e ir añadiendo materia para el crecimiento de la nueva fase (burbuja, gota, o cristal).

### Estado sólido

El estado sólido tiende a mantener la forma cuando se aplican pequeñas fuerzas durante tiempos razonables. Todas las sustancias a temperaturas muy bajas son siempre sólidas (sólo parece que hay una excepción: el helio cuántico). Además, si el estado sólido fuese de equilibrio perfecto, la estructura del sólido sería monocristalina (por el segundo principio), aunque en la realidad sólo aparecen en la naturaleza estructuras policristalinas de distinto tamaño de grano (de región monocristalina) formadas en procesos geológicos lentos (casi todos los metales y algunos cerámicos), y sólidos amorfos (la mayoría de los cerámicos y prácticamente todos los polímeros). En algunos casos, al ir aumentando la temperatura (o la presión), la sustancia sufre cambios de fase en estado sólido (si se deja un tiempo suficiente), que se llaman cambios alotrópicos (e.g. el hielo normal de agua, llamado hielo-Ih, pasa a hielo-Ic al enfriarlo a  $-200$  °C; el grafito pasa a diamante a muy alta presión).

La densidad de los sólidos, como la de los líquidos (ambos estados se denominan conjuntamente ‘estado condensado’), es del orden de  $10^3$  kg/m<sup>3</sup>, aunque puede variar desde  $0,088 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup> para el elemento más ligero, el hidrógeno, hasta  $22,6 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup> para el elemento más pesado, el osmio; artificialmente se ha conseguido un sólido de  $1,9$  kg/m<sup>3</sup> (una vez evacuado el aire se llega a  $1$  kg/m<sup>3</sup>, menor que la densidad del aire), que parece humo congelado, obtenido por desecación de geles de óxidos metálicos, como el silica-gel, y que por eso se llama aerogel. Aunque en la enseñanza básica se dice que los sólidos tienen forma propia y volumen fijo, todos los sólidos se deforman algo elásticamente (y puede que mucho más plásticamente), y todos los sólidos varían su volumen al calentarlos o enfriarlos. Además, todos los sólidos son algo compresibles, como se comprueba fácilmente por su velocidad finita de transmisión del sonido (aunque es alta, entre  $10^3$  m/s y  $10^4$  m/s).

Los átomos en un sólido siempre están vibrando microscópicamente alrededor de posiciones fijas, pudiendo moverse macroscópicamente a través del sólido si los gradientes de concentración y la temperatura son suficientemente altos (difusión sólida).

Cuando un sólido se calienta suficientemente, siempre acaba transformándose en una fase fluida, normalmente líquida, aunque para algunas sustancias a presión ambiente (como el  $\text{CO}_2$ , el C, el  $\text{C}_2\text{H}_2$ , el  $\text{SF}_6$ ...), y para todas a muy bajas presiones, se pasa directamente de sólido a gas (sublimación); esto último también ocurre cuando al calentar el sólido se descompone químicamente y cambia de composición. El paso de sólido a líquido al calentar puede tener lugar a una temperatura fija (sustancias puras de poca masa molar) o en un amplio margen de temperaturas (e.g. las macromoléculas, como las parafinas).

En cuanto al paso de sólido a gas, hay que hacer notar aquí que sólo nos estamos refiriendo a sustancias puras, y en este contexto decimos que sólo subliman aquellas sustancias cuyo punto triple tenga una presión superior a la ambiente (100 kPa, o 101,325 kPa, según el estándar elegido); e.g.,  $p_{\text{TR}}(\text{CO}_2)=518$  kPa, con  $T_{\text{subl}}=195$  K;  $p_{\text{TR}}(\text{C}_2\text{H}_2)=130$  kPa, con  $T_{\text{subl}}=189$  K;  $p_{\text{TR}}(\text{SF}_6)=310$  kPa, con  $T_{\text{subl}}=209$  K;  $p_{\text{TR}}(\text{UF}_6)=150$  kPa, con  $T_{\text{subl}}=329$  K;  $p_{\text{TR}}(\text{SF}_6)=310$  kPa, con  $T_{\text{subl}}=209$  K.

Sin embargo, es corriente, incluso en el lenguaje científico, llamar sublimación a la evaporación de un sólido dentro de una mezcla gaseosa (i.e. en presencia de otros gases además de su vapor). Así, es difícil dar respuesta a la pregunta ¿el hielo funde o sublima? Con nuestra nomenclatura restringida al equilibrio de sustancias puras, la respuesta correcta es: el hielo funde en equilibrio puro a  $>611$  Pa, y sublima en equilibrio puro a  $<611$  Pa, mientras que, si se identifica sublimación con evaporación del sólido, el hielo siempre está sublimando en aire no saturado a cualquier presión y temperatura. A este respecto, una experiencia típica de laboratorio de química es observar la 'sublimación del yodo'. El yodo (Gr.  $\iota\omicron\delta\eta\zeta$ , violeta), es un sólido gris oscuro,  $\text{I}_2(\text{s})$ , que se obtiene del mineral chileno 'caliche' (formado por nitrato de sodio con algo de nitrato de potasio y yodato de sodio), en forma de cristalitas que al calentarse al aire dan los vapores violeta de olor irritante que le dieron nombre (sin reaccionar con el aire). Su punto triple es  $T_{\text{TR}}=387$  K (114 °C)  $p_{\text{TR}}=12,0$  kPa, su punto de ebullición normal  $T_{\text{b}}=457$  K (184 °C)  $p_0=100$  kPa, y su punto crítico  $T_{\text{CR}}=819$  K (546 °C),  $p_{\text{CR}}=11,7$  MPa. Por tanto, si se tienen cristalitas de yodo a 20 °C (habrá que tenerlos en un recipiente evacuado para que sólo haya yodo puro, y la presión será de tan sólo 30 Pa), y se va elevando suavemente la temperatura manteniendo el volumen del recipiente invariable (e.g. tubo de ensayo cerrado), en todo momento estará el sólido en equilibrio con sus vapores, si hay suficiente cantidad, alcanzándose una presión de 6 kPa a 100 °C, y apareciendo las primeras gotitas de líquido (por debajo de los vapores violeta y por encima de los cristalitas sólidos) en el punto triple, a 114 °C con una presión de 12 kPa, quedando sólo líquido y vapor por encima de 114 °C (e.g. a 184 °C la presión interior sería la ambiente y podría destaparse el tubo), hasta que a temperaturas muy altas y presiones extremas, que normalmente no se podrán alcanzar en recipientes ordinarios, pues serían cercanas al punto crítico (i.e. del orden de 10 MPa), el menisco líquido-vapor desapareciera (normalmente por vaporización completa de la parte líquida). Si el calentamiento de los cristalitas de yodo se hace en un tubo de ensayo abierto al aire, la evaporación será mucho menos efectiva que la vaporización en vacío y se verá mejor la fusión de los cristalitas a los 114 °C. El naftaleno ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) es otro sólido sublimante típico (en el sentido

de que la evaporación a temperatura ambiente es notable por el olor, o el color en el caso del yodo). En los trabajos de alto vacío, incluso la evaporación del zinc y el cadmio son relevantes.

En cualquier caso, al ser tan baja la movilidad de las partículas en estado sólido, y tan pequeñas las presiones de vapor a temperaturas ordinarias, es difícil hacer ensayos de equilibrio sólido-vapor, y la sublimación siempre ocurre en la interfase, como la evaporación, y no en todo el interior (aunque se baje bruscamente la presión). De todas formas, no es difícil comprobar que el hielo en un ambiente bajo cero acaba evaporándose (como cuando se tiende la ropa en un ambiente gélido). El hielo seco es un potente congelador que se utiliza para el zunchado de ejes en sus agujeros, y para formar tapones de hielo en instalaciones con otros fluidos (e.g. en conductos de agua o botellas de butano) para no tener que vaciar la instalación durante una reparación.

### **Estado líquido**

El estado líquido tiende a mantener su volumen al aplicarle pequeñas fuerzas, aunque fluya. El estado líquido es algo excepcional en la naturaleza, donde casi todo el universo es un gas enrarecido (espacio interestelar), con algunos cuerpos sólidos, o gaseosos muy comprimidos por la gravedad (estrellas y demás astros). El estado sólido cristalino y el estado gaseoso son fácilmente modelizables (orden total y desorden total, respectivamente), pero el estado líquido es difícil de explicar. También es difícil modelizar los sólidos amorfos y los gases densos; e.g. una masa pastosa, si al ponerla en una taza y tratar de verter mancha la mesa antes de 100 s, se dice que es un líquido; una masa fluida densa, se dice que es un gas si no forma interfase con otro gas como el aire (debido a la baja difusividad, si se vierte un gas más pesado que el aire, e.g. dióxido de carbono, en una jarra, todo a presión y temperatura ambiente, el gas pesado ocupará la parte de abajo como si fuese un líquido, desplazando el aire, pudiendo luego verterse sobre otro recipiente, como los líquidos).

Aunque las densidades de los líquidos son similares a las de los sólidos (del orden de  $10^3 \text{ kg/m}^3$ : desde  $0,070 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  para el hidrógeno líquido hasta  $13,6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$  para el mercurio), es más sencillo explicar el estado líquido a partir del estado gaseoso (ambas fases son amorfas y fluidas) que a partir del estado cristalino (pese a ser ambas fases condensadas). De hecho, puede pasarse un gas al estado líquido sin transiciones de fase, pero no se puede hacer lo mismo desde el estado sólido.

Aunque en la enseñanza básica se dice que los líquidos tienen volumen propio y la forma del recipiente que los contiene, todos los líquidos varían su volumen al calentarlos, y todos los líquidos se vaporizan más o menos para rellenar completamente el volumen del recipiente. Además, cuando las fuerzas gravitatorias e inerciales se compensan, todos los líquidos tienden a adoptar la forma de bola esférica. En termodinámica suelen despreciarse en general los fenómenos interfaciales porque la tensión superficial es una fuerza pequeña (del orden de  $10^{-2} \text{ N/m}$ ), pero en algunos casos las fuerzas interfaciales entre dos fases, o en la línea triple entre tres fases, pueden condicionar el comportamiento del sistema (e.g. forma de gotas, ángulo de mojado de un líquido sobre un sólido...).

La compresibilidad de los líquidos es usualmente pequeña, pero mayor que la de los sólidos, como se comprueba por tener velocidades del sonido menores (del orden de  $10^3 \text{ m/s}$ ). Desde el punto de vista

mecánico, la principal diferencia de los líquidos con los sólidos es que los líquidos no pueden soportar esfuerzos tangenciales (i.e. de cizalladura), lo que define a todos los fluidos (líquidos y gases).

Tal vez la característica más asombrosa de las sustancias puras sencillas, como el agua (en las macromoléculas no se alcanza porque se descomponen antes), es que se pueda pasar del estado líquido al gaseoso (y viceversa) sin transiciones de fase, i.e. que existe un punto crítico extremo en los valores  $p$ - $T$  del equilibrio líquido-vapor, ELV (el punto crítico, CR, en la Fig. 5.2). Se acostumbra denominar 'fluido supercrítico' a los estados con  $p > p_{CR}$  (o con  $T > T_{CR}$  y  $p > p_{CR}$ ), pero esto es meramente convencional pues no hay ningún cambio visible en el fluido al traspasar estos valores.

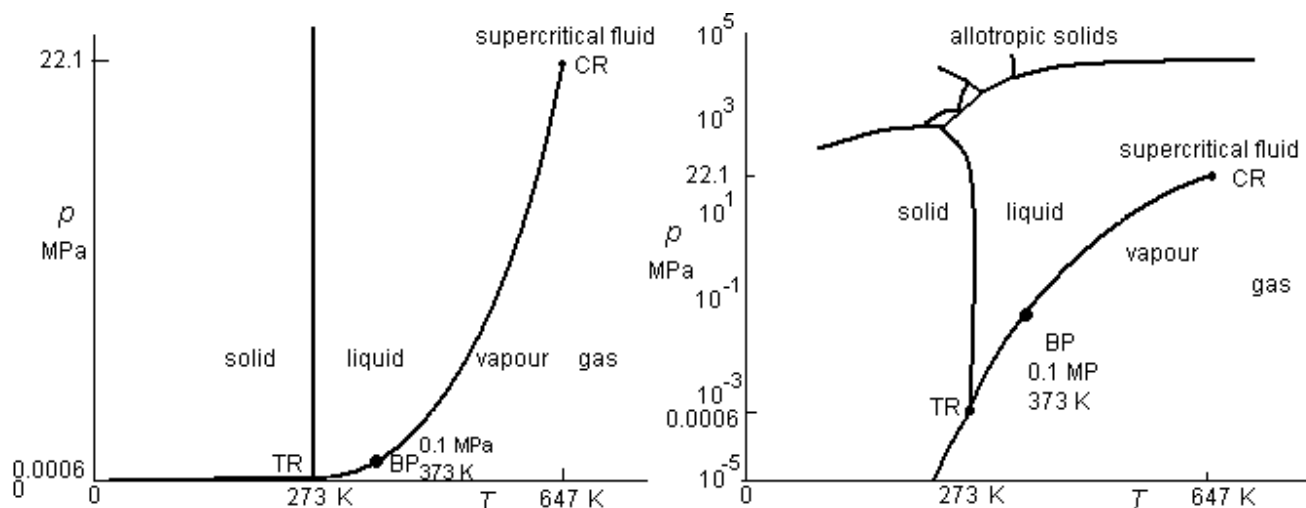


Fig. 5.2. Diagrama de fases del agua ( $H_2O$ ). Nótese la gran diferencia de aspecto que aparece al usar escala logarítmica para la presión.

El otro extremo de la curva de presión de vapor es el llamado punto triple (TR en la Fig. 5.2), donde coexisten las tres fases sólido-líquido-gas de una sustancia pura. Para [obtener el punto triple de una sustancia \(e.g. el agua\)](#), se vierte algo de líquido en una especie de tubo de ensayo, se eliminan los demás gases con una bomba de vacío, se sella (quedando sólo su vapor en equilibrio con el líquido), y se mete todo en un baño cuya temperatura se va disminuyendo muy lentamente hasta ver aparecer algo de hielo dentro de la ampolla.

Nótese que la curva de equilibrio sólido-líquido es casi vertical (ligeramente inclinada a la derecha para la mayoría de las sustancias, y ligeramente inclinada a la izquierda para las pocas sustancias que contraen al fundir (como el agua, el silicio...)). Si se representa  $\ln p$  en función de  $1/T$ , las curvas de presión de vapor son casi rectas.

El rango de temperaturas en el que una sustancia está en estado líquido no es muy grande: entre 273 K y 647 K para el agua (entre 0 °C y 100 °C para el agua a presión ambiente), aunque hay líquidos criogénicos (i.e. a muy bajas temperaturas) y líquidos 'ardientes' (a presión ambiente, el hafnio es líquido entre 2500 K y 4900 K, el wolframio entre 3700 K y 5800 K, el renio casi lo mismo, etc.), y todavía se extiende más el rango a alta presión (el punto crítico del wolframio es de unos 14 000 K).

No debe confundirse la vaporización en equilibrio líquido-vapor de una sustancia pura (que también puede llamarse ebullición), con la evaporación de un líquido en presencia de una mezcla gaseosa que no esté saturada del vapor del líquido; en este último caso, el líquido se evaporará superficialmente, más o menos deprisa (dependiendo de su volatilidad) tratando de alcanzar el equilibrio de potencial químico, al igual que en los sólidos expuestos al aire (aunque la volatilidad de los líquidos es bastante mayor que la de los sólidos). En la vaporización de equilibrio, sin embargo, es toda la masa de líquido la que está en ebullición. Por ejemplo, si se tienen dos tubos de ensayo con un poco de agua a 20 °C, cerrados, pero uno conteniendo aire ambiente y el otro evacuado, al calentarlos ligeramente empezará a hervir el que estaba al vacío, generando vapores rápidamente (e.g. al pasar de 20 °C a 25 °C, la presión ha de pasar de 2,3 kPa a 3,2 kPa rápidamente), mientras que no se notará nada en el que contenía aire (la presión aumentará rápidamente de 100 kPa a 102 kPa por el calentamiento del aire, sin apenas evaporación; el agua tardará ¡horas! en saturar el aire si no se agita (pasando la presión finalmente de 102 kPa a 103 kPa cuando por fin se alcance el equilibrio. La temperatura de ebullición normal (i.e. a presión estándar) del agua suele tomarse igual a 373 K o 100 °C, aunque los mejores valores actuales son de  $372,75 \pm 0,02$  K ( $99,60 \pm 0,02$  °C) a 100 kPa, o de  $373,12 \pm 0,02$  K ( $99,97 \pm 0,02$  °C) a 101,325 kPa (el viejo estándar de 1 atm), en todo caso, menos de 100 °C (por eso ya no es apropiado hablar de grados ‘centígrados’).

A este respecto, es muy ilustrativo hacer hervir agua a temperatura ambiente bajando la presión. Es difícil bajar por debajo de 10 kPa con una bomba de vacío manual, pero con una bomba de vacío comercial sencilla, de las usadas por los instaladores de aire acondicionado, es fácil bajar a 1 kPa (depende de la presión de vapor del líquido). Por cierto, que uno de los métodos más sencillos de generar un vacío considerable en un recipiente, consiste en hacer hervir en su interior algo de agua para que sus vapores expulsen por arrastre el aire ambiente, y luego tapar y dejar enfriar. Para más alto vacío ya hacen falta bombas especiales (y tiempo). Un experimento realmente sorprendente en este sentido es el siguiente: se echa un poco de agua en un tubo en U, se tapa, se extrae el aire, se sella, y se le da la vuelta para que quede toda el agua en un lado; si ahora se sumerge el otro extremo en nitrógeno líquido, 'el frío hace hervir el agua' (por la bajada brusca de presión interior), y al cabo de un rato 'el agua hirviendo congela' (por el enfriamiento causado por la vaporización adiabática).

En la naturaleza casi todos los líquidos que se observan son disoluciones acuosas, con la excepción de los aceites vegetales y animales. El manejo de otros líquidos anhidros suele ser complicado por su toxicidad (e.g. mercurio, amoníaco puro), volatilidad (alcohol puro), reactividad (ácidos y álcalis, combustibles), o por requerir altas presiones y temperaturas (metales líquidos).

### **Estado crítico**

Consideremos un experimento en un recipiente transparente resistente a altas presiones y de volumen prácticamente fijo (e.g. una ampolla larga de cuarzo o tubo de Natterer), aunque para mayor familiaridad pensemos que se trata del depósito de combustible de un encendedor de bolsillo; digamos que se trata de un cilindro transparente de 1 cm<sup>2</sup> de sección y 5 cm de altura, rígido. Si se ha introducido propano en su interior y a una temperatura de 310 K (temperatura del interior del cuerpo humano; si lo tenemos en la mano estaría más cerca de 300 K) el nivel de líquido es, digamos, del 80% (lo cual es fácil de observar pues, pese a que tanto el propano líquido como su vapor son transparentes, se ve muy bien la interfase), de los datos del propano sabemos que la presión interior es 1,3 MPa y la masa encerrada unos 2 gramos



(cuya energía de combustión sería capaz de elevar a un hombre de 70 kg a más de 100 m de altura). Si se eleva la temperatura (a volumen constante) se observa una elevación del nivel del líquido (se dilata) hasta que a 350 K el líquido ocupa todo el recipiente y ulteriores aumentos de temperatura no producen cambios visibles (la presión irá aumentando continuamente y a los 350 K ya será de 2,9 MPa. Si en lugar de estar lleno al 80% sólo lo estuviera hasta un 15% a 310 K, la presión sería la misma (1,3 MPa) pero la masa sólo sería de 0,4 gramos. Si ahora se va elevando la temperatura, se observa que el nivel de líquido desciende (se evapora) hasta desaparecer a 350 K y ya no se detectan cambios posteriores. En cualquier caso, se observa que el menisco siempre se aplana al aumentar la temperatura, porque la tensión superficial disminuye.

Pero si en ese depósito el nivel de líquido a 310 K está en torno al 57%, resulta que al ir aumentando la temperatura el nivel desciende un poco (se aproxima al 50%) y al aproximarse a 370 K (4,2 MPa) la interfase desaparece suavemente por ensanche, apareciendo una zona de opalescencia en la interfase que se va extendiendo hasta llenar todo el recipiente y darle un aspecto lechoso, translúcido (opalescencia crítica). Si se sigue elevando la temperatura desaparece la opalescencia y se observa una fase homogénea como en los casos anteriores.

El descubrimiento del punto crítico tuvo varias fases. Empezó cuando, a finales del s. XVIII, varios investigadores trataban de comprobar si los nuevos gases aislados por esas fechas verificaban la ley de Boyle-Mariotte, de 1662:  $pV=cte$ . en procesos lentos con una masa de aire fija. G. Monge (profesor de N.L.S. Carnot), ensayando en 1780 con dióxido de azufre a presión, observó que se formaban gotas al pasar el gas por un serpentín inmerso en hielo y sal. Por otra parte, M. van Marum, al ir reduciendo el volumen en un sistema cilindro-émbolo encerrando amoníaco, se dio cuenta de que a partir de un cierto punto (1 MPa a 25 °C) el volumen seguía disminuyendo sin que variase la presión, concluyendo que se estaba licuando el gas por simple presión, sin enfriarlo. Otros investigadores siguieron licuando gases a presión entre los que destacó M. Faraday, que licuó todos excepto el oxígeno, el nitrógeno y el hidrógeno (el helio no se descubrió hasta 1868 en el sol, y en 1895 mezclado en un yacimiento de gas natural), a los que llamó gases permanentes (se hicieron ensayos incluso sumergiendo dispositivos a 1500 m en el mar).

La existencia de una temperatura por encima de la cual los gases que condensaban a presión dejaban de hacerlo (punto crítico) fue descrita primeramente por Cagniard de la Tour en 1822, descrita en más detalle por D. Mendeleev en 1860, y estudiada en profundidad por T. Andrews en 1869 usando dióxido de carbono, cuya temperatura crítica es muy accesible ( $T_{CR}=30,8$  °C); J.D. van der Waals (premio Nobel de 1910) propuso en su tesis doctoral (1873) su famoso modelo teórico que explicaba muy bien este fenómeno.

Los experimentos en el punto crítico son muy difíciles ya que: 1) por ser  $c_p=\infty$ , el equilibrio térmico tarda mucho en alcanzarse (hay que trabajar con saltos inferiores al milikelvin), 2) por ser  $\alpha=\infty$  las pequeñas fluctuaciones térmicas producen grandes fluctuaciones de densidad (la luz se dispersa), 3) por ser  $\kappa=\infty$  el campo gravitatorio mantiene el sistema muy estratificado (y la velocidad del sonido tiende a cero, por lo que el sistema no puede homogeneizarse); además, la viscosidad y la conductividad térmica tienden también a infinito.

Una primera estimación de la temperatura crítica, si sólo se conoce la temperatura de ebullición normal de una sustancia, es  $T_{CR}=1,6T_b$ ; e.g. para el agua el cociente es  $T_{CR}/T_b=647/373=1,73$ ; para el etanol  $T_{CR}/T_b=516/352=1,47$ ; para el metano  $T_{CR}/T_b=191/121=1,58$ ; para el hidrógeno  $T_{CR}/T_b=33/20=1,65$ . La presión crítica de la mayoría de las sustancias es del orden de 5 MPa, pero para el agua es de 22 MPa y para el helio 0,2 MPa.

Es también un hecho experimental que para muchas sustancias  $T_{CR}/T_{TR}\approx 2$ , pero aquí las variaciones aún pueden ser mayores; e.g. para el agua  $T_{CR}/T_{TR}=647/273=2,4$ ; para el etanol  $T_{CR}/T_{TR}=516/156=3,3$ ; para el metano  $T_{CR}/T_{TR}=191/91=2,1$ ; para el hidrógeno  $T_{CR}/T_{TR}=33/14=2,4$ ; pero para el galio  $T_{CR}/T_{TR}=2680/302=8,9$ .

## Estado gaseoso

El estado gaseoso tiende a ocupar todo el volumen disponible, sin interfases, pero con densidad dependiente del campo de fuerzas existente (por eso los astros pueden retener atmósferas gaseosas). El estado gaseoso (gas, Gr.  $\kappa\alpha\omicron\zeta$ , chaos, atmosphere) es el más común en el universo, mayoritariamente compuesto de átomos y pequeñas moléculas en expansión libre. El campo gravitatorio en la Tierra es suficiente para retener la atmósfera que conocemos, pero el de la Luna no ha sido suficiente. La atmósfera terrestre es muy delgada (en menos de 6 km está más del 50% de toda su masa), con una densidad decreciente con la altura (según la presión fluido-estática), y una composición muy uniforme; el aire seco tiene 78% de  $N_2$  molar, 21% de  $O_2$ , 0,9% de Ar, 0,04% de  $CO_2$ , y trazas de otros gases, y la aire ambiente es una mezcla de aire seco y algo de vapor de agua disuelto (entre el 0,1% y el 3% de  $H_2O$ ), más una serie de partículas en suspensión (gotitas y cristalitos de agua, polvo y microorganismos). Hay otros gases 'naturales' que se encuentran en el subsuelo (gas natural), o disueltos en el océano, y muchos otros que se generan en procesos naturales o artificiales (gases de fermentación, gases de combustión, gases de síntesis, etc.). Se notará que la práctica totalidad de los gases son mezclas gaseosas, debido a su gran difusividad; en una primera aproximación (lo que se conoce como ley de Dalton), cada componente se comporta como si estuviera sólo a su presión parcial (producto de la presión por su fracción molar), pero en este capítulo sólo consideraremos sustancias puras. Los gases industriales pueden estar disponibles en varias formas (además de libremente como el aire ambiente):

- Gas canalizado. Sólo el gas natural se comercializa canalizado globalmente, ya que el coste en infraestructuras es muy grande.
- Gas licuado. Todos los gases cuya temperatura crítica sea superior a la ambiente, se comercializa licuados en botellas y depósitos presurizados (en equilibrio líquido-vapor, pues nunca se debe trabajar con depósitos totalmente llenos de líquido por el efecto piezotérmico).
- Gas comprimido. Los gases no licuables a temperatura ambiente (e.g.  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ , Ar, He,  $H_2$ ) se comercializa en botellas y depósitos a alta presión; aún así, el transporte es muy ineficiente.
- Líquido criogénico. Los gases no licuables a temperatura ambiente pueden licuarse a temperaturas criogénicas (e.g. el gas natural, prácticamente  $CH_4$  puro, se transporta en barcos LNG en estado líquido a 112 K).
- Gas disuelto o combinado. El caso típico es el acetileno,  $C_2H_2$ , que se comercializa disuelto en acetona líquida,  $CH_3COCH_3$ , en botellas rellenas de un sólido poroso, pues el acetileno puro a presión se descompone explosivamente. La combinación del gas con el agente aglutinante

puede ser más o menos fuerte, desde la disolución, a la adsorción en sólidos porosos (como el hidrógeno adsorbido en hidruros metálicos), o a los clatratos (inclusiones de moléculas pequeñas en una red cristalina).

Todos los gases condensan al disminuir suficientemente la temperatura, normalmente a un estado líquido (Fig. 5.1), pero a presiones bajas lo hacen directamente al estado sólido (se llama deposición). Aunque todo gas cambia de fase al disminuir la temperatura, no todos los gases cambian de fase al aumentar la presión, pues esto sólo ocurre si están a temperatura inferior a la del punto crítico (Fig. 5.1), en cuyo caso el estado gaseoso suele llamarse estado de 'vapor'.

El término 'presión de vapor' se refiere a la presión de equilibrio bifásico líquido-vapor (o sólido-vapor) de una sustancia pura a una cierta temperatura (e.g. la presión de vapor del agua a 15 °C es de 1,7 kPa).

Nótese que, si los diagramas  $p$ - $T$  de las fases de una sustancia pura se dibujasen a escala, no serían muy ilustrativos (lo mejor sería usar variables  $\ln p$ - $1/T$  y representar sólo la presión de vapor); sin embargo, son muy aclaratorios los esquemas indicativos, como los que aparecen en la Fig. 5.3.

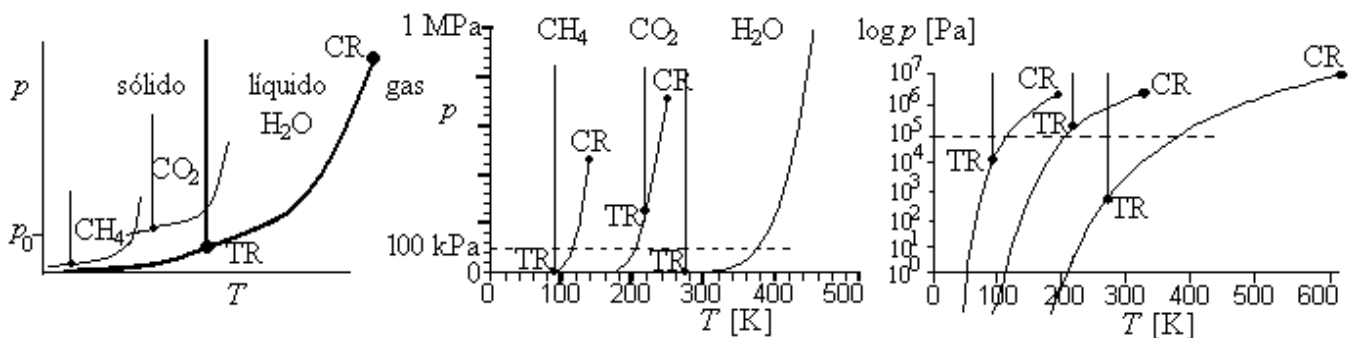


Fig. 5.3. Diagrama esquemático de las fases de una sustancia pura, y diagramas a escala (lineal y logarítmica en ordenadas), observándose la gran diferencia de aspecto (se han superpuesto tres sustancias,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , para apreciar mejor las similitudes y diferencias).

Conviene mencionar aquí algunas diferencias entre el comportamiento de una sustancia en estado puro y en una mezcla. Se dice, por ejemplo, que el agua a 20 °C y 100 kPa está en estado líquido, cuando se debería decir que el agua pura a 20 °C y 100 kPa está en estado líquido, puesto que en esas mismas condiciones está en estado gaseoso mezclada en el aire. ¿Puede haber aire líquido a 20 °C? Puro no, pero todos sabemos que disuelto en agua sí (lo respiran todos los peces del mundo). ¿Puede haber sacarosa en estado líquido a 20 °C? ¿Puede haber cloruro de sodio en estado líquido a 20 °C?

Cuando se dice que un componente de una mezcla está en un cierto estado fásico (sólido, líquido o gas), a lo que se refiere uno es a que la movilidad de esas partículas es similar a las de una sustancia pura en esa fase; e.g., las moléculas de  $\text{N}_2(\text{aq})$  disueltas en  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  tienen un recorrido libre medio del orden del tamaño molecular, no mucho mayor como los gases; las moléculas de  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{aq})$  se desplazan como las de  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  y no mantienen posiciones fijas como en estado sólido; sin embargo, las moléculas de  $\text{NaCl}(\text{s})$ , al disolverse en  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  se ionizan y transforman en  $\text{Na}^+(\text{aq})$  y  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ , siendo los iones los que quedan en estado líquido, desapareciendo prácticamente todas las moléculas originales (en los electrolitos débiles, una fracción se ioniza y la otra sí queda en disolución). La temperatura máxima del estado líquido

de una sustancia (el punto crítico) también varía si se trata de mezclas. Y la densidad de una sustancia en una mezcla puede ser mayor que la de su estado sólido o líquido; e.g., en un recipiente de  $1 \text{ m}^3$ , se puede meter 71 kg de  $\text{H}_2(\text{l})$  (hidrógeno líquido, a 20 K), o bien 88 kg de  $\text{H}_2(\text{s})$  a 14 K, pero si se rellena antes con una matriz sólida de ciertos hidruros metálicos, se puede meter  $>100 \text{ kg}$  de  $\text{H}_2(\text{ad})$  en  $1 \text{ m}^3$ .

## Ecuación de Clapeyron (o de Clausius-Clapeyron) y correlación de Antoine

Como se ha visto arriba, lo más básico del cambio de fase es determinar las condiciones en las que tiene lugar, i.e. delimitar las regiones monofásicas de equilibrio de una sustancia pura en el diagrama  $p$ - $T$ , lo que prácticamente se reduce a determinar las curvas de presión de vapor (líquido-gas y sólido-gas, pues la curva de separación sólido-líquido es en buena aproximación una recta vertical. En cualquier caso, a todas ellas les es de aplicación la ecuación de Clapeyron (o de Clausius-Clapeyron, pues a veces se ha llamado ecuación de Clapeyron a  $pV=mRT$ ), que liga los valores de  $p$  y  $T$  en los estados de equilibrio bifásico de una sustancia pura, y que se obtuvo en el capítulo 3 como corolario de la ecuación de Gibbs-Duhem,  $0=SdT-Vdp+nd\mu$ , y que se resume a continuación. Esta deducción basada en la uniformidad del potencial químico en todo el sistema multifásico, es la más básica, pero también podría llegarse sin referencia explícita al potencial químico, sabiendo que el cambio de fase a una cierta temperatura también es isobárico, y usando la expresión general obtenida en el Capítulo 4,  $du=c_vdT+(T\partial p/\partial T|_{v-p})dv$ , con  $\Delta h=\Delta u+\Delta(pv)$ , que para el cambio líquido-vapor a  $T=\text{cte.}$  y  $p=\text{cte.}$  toma la forma  $h_{LV}=u_{LV}+pv_{LV}=(T\partial p/\partial T|_{v-p})v_{LV}+pv_{LV}$ ; i.e.  $\partial p/\partial T|_{ELV}=h_{LV}/(Tv_{LV})$ , ya que aquí  $p$  sólo depende de  $T$ .

Como sabemos, las condiciones de equilibrio de un sistema termodinámico son (da igual si hay campos de fuerza exteriores porque estudiamos sólo el equilibrio local): la igualdad de temperaturas, el reposo relativo, y la igualdad de potenciales químicos (que es la que conduce a la relación entre  $p$  y  $T$  para sustancias puras). Si consideramos dos estados bifásicos próximos, e.g. dos puntos próximos de la curva de la Fig. 5.1 que separa la fase líquida (L) y la de vapor (V), se verificará que  $dT_L=dT_V$ ,  $dp_L=dp_V$  y  $d\mu_L=d\mu_V$ , así que al restar las dos ecuaciones de Gibbs-Duhem,  $d\mu=sdT-vdp$ , i.e.  $d\mu_V=-s_VdT+v_Vdp$  menos  $d\mu_L=-s_LdT+v_Ldp$ , se obtiene  $0=-(s_V-s_L)dT+(v_V-v_L)dp$ , que es la ecuación de Clapeyron:

Ec. de Clapeyron:	$\left. \frac{dp}{dT} \right _{ELV} = \frac{s_V - s_L}{v_V - v_L} = \frac{h_V - h_L}{T_{ELV}(v_V - v_L)} = \frac{h_{LV}}{T_{ELV}v_{LV}} \quad (5.1)$
-------------------	--

donde se ha substituido la variación de entropía por su equivalente,  $ds=dh/T$  (ya que en un punto, el proceso es a  $p=\text{cte.}$ ,  $T=\text{cte.}$  y sin cambio de composición), y donde  $h_{LV}\equiv h_V-h_L$  y  $v_{LV}\equiv v_V-v_L$ . Si se supone  $h_{LV}=\text{cte.}$ ,  $v_L\ll v_V$ , y  $v_V=RT/p$ , la ecuación diferencial (5.1) queda como  $dp/dT|_{ELV}=ph_{LV}/(RT^2)$ , y se integra fácilmente por variables separadas para dar una expresión explícita de la presión de vapor en función de la temperatura:

Ec. de Clapeyron integrada:	$p_V = p_0 \exp \left[ \frac{-h_{LV}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (5.2)$
-----------------------------	--

donde para el punto base de la curva ( $p_0, T_0$ ) suele tomarse el punto de ebullición normal ( $p_0=100 \text{ kPa}$ ,  $T_0=T_b$ ). En la práctica, sin embargo, es preferible (por ser más precisa) usar una ecuación similar, pero

obtenida empíricamente por ajuste experimental de tres parámetros ( $A$ ,  $B$  y  $C$ ), propuesta en 1888 por C. Antoine (la incertidumbre máxima no llega al 3% con los coeficientes  $A$ ,  $B$  y  $C$  tabulados):

Correlación de Antoine:	$p_V = p_u \exp \left[ A - \frac{B}{\frac{T}{T_u} + C} \right] \quad (5.3)$
-------------------------	---

donde  $p_u$  y  $T_u$  no son más que valores unitarios para que las constantes sean adimensionales (normalmente  $p_u=1$  Pa y  $T_u=1$  K). Si en lugar de considerar la curva de presión de vapor del líquido se considera la curva de presión de vapor del sólido bastaría sustituir  $h_{LV}$  por  $h_{SV}$  en (5.2) y elegir un punto de dicha curva (suele elegirse el punto triple,  $p_0=p_{TR}$  y  $T_0=T_{TR}$ , que vale para ambas curvas de presión de vapor); las constantes en (5.3) serían distintas, claro. Para el equilibrio sólido-líquido no es aplicable (5.2), pero sí (5.1), cambiando LV por SL.

Nótese que la pendiente de la curva líquido-vapor (Fig. 5.1 y ecuación (5.1)) será siempre positiva porque al pasar de líquido a vapor la entropía aumenta y el volumen específico también, y lo mismo para la sublimación sólido-vapor, pero no ocurre igual con el cambio de fase sólido-líquido, en el cual, aunque la entropía también aumenta siempre (y por tanto siempre  $h_{SL}>0$ ,  $h_{SV}>0$ ,  $h_{LV}>0$ ), el volumen puede disminuir al fundir, como en el caso notable del agua (y el silicio, el bismuto, la plata y otros). Aunque a veces se ha tratado de explicar la fusión del hielo bajo las cuchillas en el patinaje sobre hielo, y bajo el peso de los glaciares, el efecto de la presión no es suficiente, siendo más importante el calentamiento local por fricción en el patinaje, y la deformación plástica por su propio peso en los glaciares.

También es fácil demostrar que, en cualquier caso, la pendiente de la curva de ebullición en el punto triple será menor que la de sublimación, ya que, como  $v_S \ll v_V$  y  $v_L \ll v_V$ ,  $h_{SV} \approx T_{VV}(dp/dT)|_{SV}$  y  $h_{LV} \approx T_{VV}(dp/dT)|_{LV}$ , y como  $h_{SV}=h_{SL}+h_{LV}$ , queda demostrado que  $(dp/dT)|_{SV} > (dp/dT)|_{LV}$ , siendo la relación exacta  $(dp/dT)|_{SV} = (dp/dT)|_{LV}(v_{LV}/v_{SV}) + h_{SL}/(T_{VS})$ .

El cambio de fase puede hacer explotar un recipiente cerrado. Esto es fácil de comprender para recipientes con fluidos criogénicos como el nitrógeno líquido o el hielo seco; al ir atemperándose, la masa condensada va generando gas y aumentando la presión interior hasta explotar (por eso los contenedores criogénicos deben estar siempre abiertos al ambiente, dejando escapar el gas que se va formando). Lo mismo ocurre en depósitos con líquidos normales (e.g. agua) encerrados a temperatura superior a la de vaporización a la presión ambiente (e.g. si revienta un depósito lleno de agua líquida a 200 °C, que estará a más de 1,5 MPa, se produce una brusca ebullición en toda la masa, generando una onda expansiva de vapor). Este tipo de procesos se conoce como [BLEVE](#) (*Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion*), y son particularmente dañinos si la sustancia es inflamable).

Ejercicio 5.1. Determinar la pendiente de la curva de presión de vapor del agua en el punto de ebullición normal, y con ella la diferencia entre las temperaturas de ebullición a 101,325 kPa, 100 kPa, y 94 kPa (presión media en [Madrid](#)):

Solución. Partimos de la ecuación de Clapeyron,  $dp/dT|_{ELV}=h_{LV}/(T_{ELV}v_{LV})$ , que con  $v_L \ll v_V$ , y  $v_V=RT/p$  queda  $dp/dT|_{ELV}=ph_{LV}/RT^2$ , y sustituyendo los valores normales  $p=10^5$  Pa (o 1 atm, da igual),  $h_{LV}=2,26 \cdot 10^6$  J/kg,  $R=8,3/0.018=462$  J/(kg·K) y  $T=373$  K, se obtiene  $dp/dT|_{ELV}=ph_{LV}/RT^2=10^5 \cdot 2,26 \cdot 10^6 / (462 \cdot 373^2)=3500$  Pa/K; su inverso es,  $dT/dp|_{ELV}=0,28$  K/kPa, así que para una diferencia  $\Delta p=1,325$  kPa corresponde una diferencia  $\Delta T=\Delta p dT/dp|_{ELV}=1,325 \cdot 0,28=0,38$  K, i.e. si a 1 atm el agua hirviese a 100 °C, a 100 kPa herviría a 99,6 °C. En Madrid, con esta aproximación lineal, el agua herviría  $6 \cdot 0,28=1,7$  K por debajo, i.e. a 98,3 °C (en realidad, la temperatura de ebullición del agua pura a 94 kPa es de 97,9 °C), aunque, si no se realizan ensayos rigurosos, es difícil medir en el laboratorio este valor con mejor precisión de  $T_{ELV, Madrid}=98 \pm 0,5$  °C.

Una curiosa aplicación de la ecuación de Clapeyron es el bombeo por pared fría, que consiste en transferir un líquido de un recipiente a una temperatura  $T_1$  a otro recipiente a  $T_2 < T_1$  gracias al auto-bombeo originado por la alta presión de vapor en el depósito caliente relativa a la del frío, que será menor. En realidad este proceso funciona como un motor térmico que da calor a  $T_1$  para evaporar, y toma calor a  $T_2$  para condensar. Los caloductos (*heat pipes*, capítulo 10) están basados en este fenómeno.

Aunque el líquido y el vapor no pueden coexistir en equilibrio más que si la temperatura está entre la del punto triple y la del punto crítico, en la práctica se dan estados metaestables (ver más abajo) en los que coexisten ambas fases por debajo del punto triple, y se ha comprobado que la ecuación de Clapeyron sigue siendo aplicable. También puede haber estados líquidos en condiciones de presión y temperatura que corresponderían a estados sólidos o gaseosos en el equilibrio (líquido subenfriado o sobrecalentado), y vapor subenfriado, todos ellos en estado metaestable (y verifican la ecuación de Clapeyron).

Otro hecho curioso es que si se representa el logaritmo de la presión de vapor,  $\ln p_v$  en función del inverso de la temperatura absoluta,  $1/T$ , los puntos experimentales se ajustan muy bien a una recta, lo cual se deduce de la ecuación de Clapeyron integrada, (5.2), cuando ésta es válida, i.e. en el entorno del punto de apoyo (normalmente el de ebullición estándar). Lo curioso es que esa aproximación lineal sea válida en todo el intervalo desde el punto triple (TR) hasta el punto crítico (CR), sabiendo que  $h_{LV}$  decrece desde  $T_{TR}$  hasta ser cero a  $T_{CR}$ , lo cual indica que la variación de  $h_{LV}$  se compensa con la de  $v_{LV}$  en (5.1). Si se representan los datos del ELV en variables reducidas, una aproximación razonable para la mayoría de las sustancias no polares (las polares se desvían más) es  $\ln p_R = K(1 - 1/T_R)$  con  $K \approx 6$ , que se llama regla de Guggenheim (ver Ejercicio 5.2).

Ejercicio 5.2. Determinar la temperatura en el interior de una olla a presión, sabiendo que hay agua en ebullición a 200 kPa, por los métodos siguientes:

- Mediante la correlación genérica de Guggenheim  $\ln p_R = K(1 - 1/T_R)$ , que relaciona la presión reducida ( $p/p_{CR}$ ) con la temperatura reducida ( $T/T_{CR}$ ) en el equilibrio líquido-vapor (ELV), determinando la constante  $K$  mediante ajuste en el punto  $T_R=0,75$  del ELV obtenido del diagrama  $Z-p_R$  del modelo de estados correspondientes.
- Utilizando la ecuación de Clapeyron integrada, con los valores del punto de ebullición normal.
- Utilizando la ecuación de Antoine.

Solución.

a) Mirando en el [diagrama de compresibilidad del MEC](#), a  $T_R=0,75$  le corresponde  $p_R=0,11$ , que sustituidas en  $\ln p_R=K(1-1/T_R)$  resulta  $K=6.6$  (frente al valor típico de  $K=6$  de la correlación de Guggenheim). Ahora, el punto deseado es el ELV con  $p_R=p/p_{CR}=0,2/22=0,0091$ , habiendo obtenido los datos del punto crítico del agua de la [Tabla de propiedades de gases](#):  $T_{CR}=647$  K,  $p_{CR}=22$  MPa. Despejando de  $\ln 0,01=6.6(1-1/T_R)$  se obtiene  $T_R=0,58$ , y finalmente  $T=T_R T_{CR}=0,58 \cdot 647=378$  K (105 °C), que se aleja bastante del valor más preciso obtenible de los [datos del agua en saturación](#)  $T_{ELV}(200 \text{ kPa})=120,5$  °C. Nótese que, si no se usa un ajuste para extrapolar, como el aquí usado,  $\ln p_R=K(1-1/T_R)$ , la resolución ordinaria del diagrama  $Z-p_R$  hace imposible la estimación directa del ELV a  $T_R=0,58$  (el primer valor dibujado en [Z-p<sub>R</sub>](#) es el  $T_R=0,75$ ).

b) Para la ecuación de Clapeyron integrada, (5.2), usando los valores en el punto de ebullición normal  $p_0=100$  kPa,  $T_b=373$  K,  $h_{LV}=2257$  kJ/kg y  $R=8,3/0,018=462$  J/(kg·K), se tiene:

$$p_V = p_0 \exp \left[ \frac{-h_{LV}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \rightarrow 200 = 100 \exp \left[ \frac{-2257 \cdot 10^3}{462} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{373} \right) \right] \Rightarrow T = 394 \text{ K}$$

d) Con los datos de la Tabla de constantes de la correlación de Antoine, se obtiene:

$$p_V = p_u \exp \left[ A - \frac{B}{\frac{T}{T_u} + C} \right] \rightarrow (200 \text{ kPa}) = (1 \text{ kPa}) \exp \left[ 16,54 - \frac{3985}{\frac{T}{(1 \text{ K})} - 39} \right] \Rightarrow T = 393,5 \text{ K}$$

que se compara muy bien con el valor experimental más preciso antes mencionado.

## Entalpía de vaporización

La entalpía de vaporización (antiguamente llamada 'calor latente' de vaporización) mide la cantidad de energía que ha de aportarse para pasar la unidad de masa del estado líquido al gaseoso a una cierta presión, y su temperatura correspondiente, constantes. Para una sustancia pura, debido a la relación entre  $p$  y  $T$  que establece la ecuación de Clapeyron, se acostumbra a hablar sólo de la dependencia con la temperatura,  $h_{LV}(T)$ , y no de  $h_{LV}(p)$  que sería equivalente.

En las tablas de datos de líquidos se suele dar la entalpía de vaporización en el punto de ebullición normal (e.g.  $h_{LV}=2257$  kJ/kg para el agua). Una primera estimación de su variación con la temperatura,  $h_{LV}(T)$ , se puede obtener con los datos de líquido y los de gas en el estado estándar y los modelos de líquido perfecto (MLP) y de gas perfecto (MGP); en efecto, si vaporizamos a una temperatura  $T_1$ , enfriamos el vapor sin que condense desde  $T_1$  hasta  $T_2$ , lo condensamos a  $T_2$ , y calentamos el líquido hasta  $T_1$  para cerrar el ciclo, al ser la entalpía una función de estado, deberá verificarse  $h_{LV}(T_1) - c_p(T_1 - T_2) - h_{LV}(T_2) + c(T_1 - T_2) = 0$ ; i.e. obtenemos la aproximación lineal  $h_{LV}(T) = h_{LV}(T_b) - (c - c_p)(T - T_b)$ .

Si se quiere una aproximación válida en todo el intervalo desde el punto triple (TR) hasta el punto crítico (CR), aunque mucho menos precisa, se puede utilizar una correlación universal del tipo  $h_{LV}(T)/(RT_{CR}) = A(1 - T_R)^{1/3}$ , con  $A=10$ , de manera análoga a la correlación de Guggenheim. También se usa

a veces la conocida como regla de Watson:  $h_{LV}(T)/h_{LV}(T_b) \approx [(T_{CR}-T)/(T_{CR}-T_b)]^{0,38}$ . En la Fig. 5.4. se representan las correlaciones anteriores para el caso del agua.

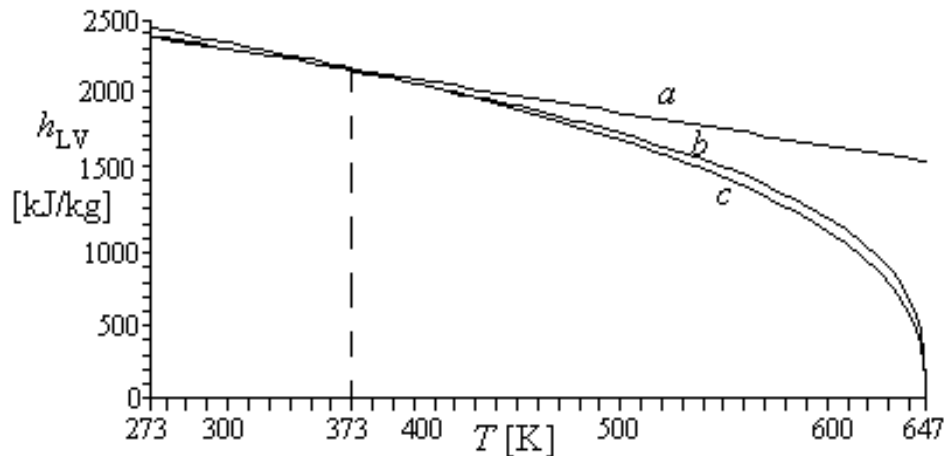


Fig. 5.4. Variación de la entalpía de vaporización con la temperatura para el agua: a) aproximación lineal, b) modelo de estados correspondientes con raíz cúbica, c) regla de Watson.

Para tener una idea de la entalpía de vaporización de una sustancia puede hacerse uso de la regla de Trouton (1884),  $h_{LV}(T_b)/(RT_b) \approx 10$ , que puede deducirse combinando la regla de Guggenheim,  $d \ln p_R / d(1/T_R) \approx -6$ , con la correlación empírica  $T_{CR} = 1,6T_b$ , anteriormente citada. Para el cambio de fase sólido-líquido se ha propuesto  $h_{SL}(T_m)/(RT_m) \approx 1$ , llamada regla de Richard, pero tampoco es de gran utilidad (para algunos metales el ajuste es aceptable, pero para sólidos orgánicos la constante se ajusta mejor a 1,2, para sólidos inorgánicos a 0,7 y para otros elementos sólidos a 0,3).

## Propiedades del agua, el vapor y el hielo

La sustancia pura más importante en termodinámica, y en cualquier otra ciencia, es sin duda el agua, medio soporte de toda actividad vital, lo que justifica sobradamente este análisis detallado de sus propiedades. No hay que olvidar nunca que el agua natural siempre es una mezcla de agua pura con sólidos, líquidos y gases disueltos (y a veces en suspensión). De hecho, una de las propiedades básicas del agua es su gran poder disolvente para los compuestos iónicos y para los covalentes polares (pero baja solubilidad para moléculas no polares).

En condiciones ambientales, el agua pura es un líquido, y, si ya sabemos que el estado líquido es el más raro en el universo, debería sorprender que en nuestro planeta haya  $1,5 \cdot 10^{21}$  kg de agua líquida, cubriendo un 71% de la superficie terrestre (de los elementos químicos, sólo el Hg y el Br<sub>2</sub> son líquidos a 15 °C y 100 kPa). Pero lo que es aún más sorprendente es que la molécula de agua, H<sub>2</sub>O, se comporta de manera muy diferente a las demás de su misma forma; e.g. si se considera la serie de compuestos binarios de hidrógeno a lo largo del 2º periodo de la tabla de elementos, la serie es {CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, y HF} y sus puntos de ebullición normal {112, 240, 373, y 293} kelvin, respectivamente (nótese el cambio en la tendencia), mientras que a lo largo del grupo 16 de la tabla de elementos, la serie es {H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se, y H<sub>2</sub>Te} y sus puntos de ebullición normal son {373, 213, 232, y 269} kelvin, respectivamente. Tanto en estado sólido, líquido como gaseoso, el agua presenta siempre una ordenación a nivel microscópico en grupos triatómicos (dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno) con una estructura espacial concreta (Tabla 1). La molécula de agua es eléctricamente polar, debido a su estructura no alineada, y si no fuera



por el enlace de hidrógeno (intermolecular) el agua sería un gas en condiciones ambientales, como todas las moléculas pequeñas. A nivel macroscópico, las propiedades del agua se resumen en la Tabla 2.

Tabla 1. Estructura espacial de la molécula del agua.

forma	3 átomos formando un ángulo de 104,5° (como la cabeza y orejas de Mickey Mouse), pero si se incluyen las protuberancias de los dos pares de electrones apareados la forma es cuasi-tetraédrica.
diámetro del átomo de hidrógeno	0,074 nm medido como distancia H-H en H <sub>2</sub> ( $\Delta h_{\text{enlace}}=-436$ kJ/mol)
diámetro del átomo de oxígeno	0,121 nm medido como distancia O-O en O <sub>2</sub> ( $\Delta h_{\text{enlace}}=-498$ kJ/mol)
distancia O-H	0,096 nm ( $\Delta h_{\text{enlace}}=-463$ kJ/mol)
posición del enlace covalente O-H	los dos electrones compartidos están más cerca del O que del H, por lo que los átomos aparecen con carga eléctrica neta: cada H como H <sup>+0,41</sup> y el O como O <sup>-0,82</sup> , i.e. la molécula es polar.

Tabla 2. Propiedades del agua pura (si no se especifica, a 15 °C y 100 kPa).

Densidad del hielo a 0 °C, $\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	917	Puede usarse $\rho=\rho_0[1-\alpha(T-T_0)]$
Temperatura de fusión/congelación, $T_f$ [K]	273,15	Mayor que moléculas análogas
Densidad del agua a 0 °C, $\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	999,87	
Densidad del agua a 4 °C, $\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1000,00	
Densidad del agua a 15 °C, $\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	999,12	
Densidad del agua a 100 °C, $\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	958,40	Nota <sup>1</sup>
Temperatura de ebullición $T_b$ [K]	373,12	Nota <sup>2</sup>
Temperatura crítica $T_{CR}$ [K]	647,1	$p_{CR}=22,06$ MPa, $\rho_{CR}=322$ kg/m <sup>3</sup>
Temperatura triple $T_{TR}$ [K]	273,2	$p_{TR}=611,7$ Pa
Densidad del vapor a 100 °C, $\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]	0,597	$\rho=p/(RT)$ , puede valer para $p<1$ MPa
Masa molar $M$ [kg/mol]	0,018	
Constante del gas, $R$ [J/(kg·K)]	462	
Dilatación lineal del hielo a 0 °C, $\alpha$ [K <sup>-1</sup> ]	$53 \cdot 10^{-6}$	Normalmente se da la volumétrica
Dilatación volumétrica del hielo a 0 °C, $\alpha$ [K <sup>-1</sup> ]	$159 \cdot 10^{-6}$	
Dilatación volumétrica del agua a 0 °C, $\alpha$ [K <sup>-1</sup> ]	$-68 \cdot 10^{-6}$	El agua fría (y el hielo) aíslan
Dilatación volumétrica del agua a 3,98 °C, $\alpha$ [K <sup>-1</sup> ]	0	
Dilatación volumétrica del agua a 15 °C, $\alpha$ [K <sup>-1</sup> ]	$152 \cdot 10^{-6}$	$\alpha \approx -(1/\rho)\partial\rho/\partial T_p$ y Nota <sup>1</sup>
Dilatación volumétrica del agua a 100 °C, $\alpha$ [K <sup>-1</sup> ]	$750 \cdot 10^{-6}$	
Dilatación volumétrica del vapor a 100 °C, $\alpha$ [K <sup>-1</sup> ]	$2880 \cdot 10^{-6}$	$\alpha=1/T$ si la presión no es muy alta
Compresibilidad del hielo a 0 °C, $\kappa$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$0,13 \cdot 10^{-9}$	$c=3500$ m/s (velocidad del sonido)
Compresibilidad del agua a 0 °C, $\kappa$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$0,51 \cdot 10^{-9}$	$c=1402$ m/s
Compresibilidad del agua a 15 °C, $\kappa$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$0,45 \cdot 10^{-9}$	$c=1509$ m/s
Compresibilidad del agua a 100 °C, $\kappa$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$0,49 \cdot 10^{-9}$	$c=1543$ m/s
Compresibilidad del vapor a 100 kPa, $\kappa$ [Pa <sup>-1</sup> ]	$10^{-5}$	$\kappa=1/p$ , $c=477$ m/s a 100 °C
Capacidad térmica del hielo a 0 °C, $c$ [J/(kg·K)]	2110	Nota <sup>3</sup>
Capacidad térmica del agua a 0 °C, $c$ [J/(kg·K)]	4220	(76 J/(mol·K))
Capacidad térmica del agua a 15 °C, $c$ [J/(kg·K)]	4187	Nota <sup>3</sup>
Capacidad térmica del agua a 100 °C, $c$ [J/(kg·K)]	4219	
Capacidad térmica del vapor a 100 °C, $c_p$ [J/(kg·K)]	2030	
Capacidad térmica del vapor a 1000 °C, $c_p$ [J/(kg·K)]	2480	
Relación de capacidades térmicas del vapor a 100 °C, $\gamma$	1,324	$\gamma=c_p/c_v$
Relación de capacidades térmicas del vapor a 1000 °C, $\gamma$	1,252	
Entalpía de fusión a 0 °C, $h_{SL}$ [J/kg]	$0,33 \cdot 10^6$	Muy grande, sólo el NH <sub>3</sub> tiene más

Entalpía de ebullición a 0 °C, $h_{LV}$ [J/kg]	$2,50 \cdot 10^6$	(45 kJ/mol) La más grande
Entalpía de ebullición (a 100 °C) $h_{LV}$ [J/kg]	$2,23 \cdot 10^6$	Puede usarse $h_{LV}/(RT_{CR})=A(1-T_R)^{1/3}$
Presión de vapor a 0 °C (hielo o agua) $p_v$ [Pa]	612	Puede usarse $\ln(p/p_{TR})=22,5(1-(T_{TR}/T))$
Presión de vapor del agua a 15 °C, $p_v$ [Pa]	1705	Nota <sup>2</sup>
Presión de vapor del agua a 25 °C, $p_v$ [Pa]	3170	
Tensión superficial del agua en aire, $\sigma$ [N/m]	0,073	Muy grande, sólo el Hg tiene más
Índice de refracción del agua, $n$	1,333	
Conductividad eléctrica del agua, $\sigma$ [S/m]	$4 \cdot 10^{-6}$	Muy baja, varía mucho con la pureza
Constante dieléctrica relativa del agua, $\epsilon_r$	82,2	Muy alta
Constante dieléctrica relativa del hielo a 0 °C, $\epsilon_r$	91,6	
Disociación iónica del agua, $c_{H^+}$ [mol/m <sup>3</sup> ]	$10^{-7}$	Muy neutra
Transmitancia de 1 m de agua en el visible, $\tau$	0,95	Incolora; el color azul es por la dispersión
Conductividad térmica del hielo a 0 °C, $k$ [W/(m·K)]	2,14	Aún así, aísla más que el agua
Conductividad térmica del agua a 0 °C, $k$ [W/(m·K)]	0,561	
Conductividad térmica del agua a 15 °C, $k$ [W/(m·K)]	0,589	Grande, sólo el Hg tiene más
Conductividad térmica del agua a 100 °C, $k$ [W/(m·K)]	0,679	
Conductividad térmica del vapor a 100 °C, $k$ [W/(m·K)]	0,025	
Viscosidad dinámica del agua a 0 °C $\mu$ [Pa·s]	$1,79 \cdot 10^{-3}$	Viscosidad cinemática $\nu=1,0 \cdot 10^{-6}$ m <sup>2</sup> /s
Viscosidad dinámica del agua a 15 °C $\mu$ [Pa·s]	$1,14 \cdot 10^{-6}$	Pequeña (fluye con facilidad)
Viscosidad dinámica del agua a 100 °C $\mu$ [Pa·s]	$0,28 \cdot 10^{-6}$	Nota <sup>4</sup>
Viscosidad dinámica del vapor a 100 °C $\mu$ [Pa·s]	$0,012 \cdot 10^{-6}$	$\nu=1,0 \cdot 10^{-6}$ m <sup>2</sup> /s

<sup>1</sup>Para la densidad del agua puede usarse  $\rho = \rho_0 + a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2 + a_3(T - T_0)^3 + b(p - p_0)$  con  $\rho_0=1000$  kg/m<sup>3</sup>,  $a_0=-0,076$  kg/m<sup>3</sup>,  $a_1=0,038$  (kg/m<sup>3</sup>)/K,  $a_2=-0,0048$  (kg/m<sup>3</sup>)/K,  $a_3=6 \cdot 10^{-6}$  (kg/m<sup>3</sup>)/K<sup>3</sup>,  $b=0,45 \cdot 10^{-6}$  (kg/m<sup>3</sup>)/Pa,  $T_0=273$  K y  $p_0=100$  kPa. Entre 0 °C y 200 °C la precisión es mejor del 0,1%.

<sup>2</sup>A presión estándar de 101,325 kPa (1 atm) el agua hierve a 99,97 °C, mientras que a la presión estándar de 100 kPa el agua hierve a 99,60 °C. Para la relación presión-temperatura en equilibrio líquido-vapor puede usarse  $p_v = \exp[A - B/(T + C)]$ , con  $A=16,54, B=3985, C=-39$ ,  $p$  en kPa y  $T$  en K. La presión de vapor del agua no es ni mucha (que no se gaste), ni poca (que no huela y poder secarse)

<sup>3</sup>Con estos datos puede calcularse  $c_v=c_p - \alpha^2 T/(\kappa\rho)$ ; e.g. para agua a 0 °C,  $c_p - c_v=2.5$  J/(kg·K).

<sup>4</sup>Puede usarse  $\mu(T) = \mu^\oplus \exp[-6(1 - T^\oplus/T)]$  con  $T^\oplus=288$  K y  $\mu^\oplus=1,1 \cdot 10^{-3}$  Pa·s.

Ya se ha dicho que es una anomalía el hecho de que el hielo flote sobre el agua (aunque también presentan esta anomalía el silicio, el bismuto, el galio...). Aunque esto permite que el hielo aisle térmicamente el agua de los fríos aires polares, también da problemas: las tuberías de agua revientan al helarse, las rocas y piedras (incluyendo las construcciones) se parten por las cuñas de hielo (crioclastia), el Titanic se hundió por los hielos flotantes... Esta anomalía hace también que la temperatura de congelación a alta presión disminuya; si el punto normal de hielo es 0 °C (a 100 kPa), se necesitan 13,5 MPa para que congele a -1 °C (la presión de un patinador de hielo sobre la cuchilla no es suficiente para fundirlo; la fusión es debida a la fricción, aunque siempre hay una capa microscópica fundida en la superficie). Pueden verse más detalles sobre las propiedades del agua en el artículo ["Termodinámica del agua", Rev. Ingeniería Aeronáutica y Astronáutica 365, pp. 31-43, Sept-2001, y Rev. Ingeniería Aeronáutica y Astronáutica 366, pp. 11-21, Enero 2002.](#)

## Otros diagramas termodinámicos

Además del diagrama  $p-T$  (de las fases de una sustancia pura), que se acaba de estudiar, se vieron antes el diagrama  $p-V$  (capítulo 1), muy usado en el estudio de máquinas alternativas de gas y vapor, y el diagrama  $T-s$  (capítulo 2), el más usado para esquematizar procesos termodinámicos en general.

Vamos a estudiar ahora otros diagramas, como el  $h-s$ , el más usado para cálculos con vapor de agua, y el  $p-h$ , el más en boga para la presentación de datos de sustancias puras. A propósito de datos, recordar que, para la descripción completa del comportamiento termodinámico de una sustancia pura, hace falta conocer una de sus funciones potenciales, e.g.  $G=G(T,p)$ , o bien la combinación  $V=V(T,p)$  y  $c_p=c_p(T,p_0)$ ; pues bien, en la práctica, no se usan gráficos del potencial  $G=G(T,p)$  sino del potencial  $h=h(s,p)$ , bien en la forma  $h=h(s;p)$  del diagrama  $h-s$  de Mollier del agua, o bien en la forma  $p=p(h;s)$  del diagrama  $p-h$ . La Fig. 5.5 presenta todos estos diagramas y las regiones sólido-líquido-gas en ellos. Nótese que el punto crítico (CR) está en la parte superior de la región bifásica líquido-vapor excepto en el diagrama  $h-s$ , y que el punto triple (TR) del diagrama  $p-T$  pasa a ser una línea triple (TR) en los demás diagramas (en el CR sólo hay una fase, pero en el TR hay tres fases, cada una con una densidad y una energía distinta).

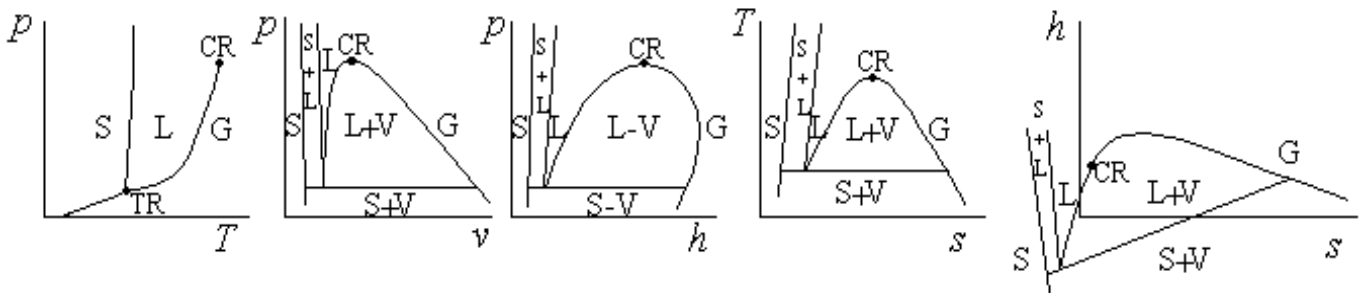


Fig. 5.5. Diagramas termodinámicos más usados para esquematizar los procesos particulares en un problema, y para presentar los datos termodinámicos de una sustancia pura.

Mucho más preciso que un gráfico (con varias familias de curvas en el que hay que interpolar a ojo), pero también mucho más engorroso de usar, es la presentación de los datos numéricos tabulados de una sustancia, normalmente en una tabla de entrada por temperaturas o presiones y donde están los volúmenes, energías y entropías de las fases líquida y vapor, más una tabla de doble entrada por temperatura y presión, donde se encuentran los datos del vapor sobrecalentado de la sustancia de que se trate. Hoy día, la disponibilidad de programas de ordenador conteniendo todas las funciones termodinámicas de las sustancias de interés (e.g. NIST RefProp), hace que sólo haya que prestar atención a la validación de entrada y salida. Con este fin, i.e., para tener ideas básicas claras sobre el comportamiento termodinámico de una sustancia pura, además de los modelos sencillos de sólido o líquido dilatante, y de gas perfecto, vistos en el capítulo anterior, se va a completar aquí el estudio de modelos generales.

## ESTADOS CORRESPONDIENTES

Es un hecho experimental, observado ya por van der Waals en 1873 a partir de los experimentos de Andrews, que si se adimensionalizan las propiedades de una sustancia pura con sus valores en el estado crítico, los valores correspondientes apenas varían de una sustancia a otra; e.g. la temperatura de equilibrio líquido-vapor (ELV) dividida por la temperatura crítica,  $T_{ELV}/T_{CR}$ , correspondiente a una

presión del 50% de la crítica,  $p/p_{CR}=0,5$ , es aproximadamente  $T_{ELV}/T_{CR}=0,9$  para cualquier sustancia; la densidad relativa del líquido saturado es siempre unas 2 veces la crítica, y la del vapor saturado unas 0,22 veces la crítica, como se ilustra en la Tabla 3 con algunos ejemplos, habiendo incluido los factores de corrección por compresibilidad,  $Z \equiv p/(\rho RT)$ , para posterior comentario.

Tabla 3. Propiedades de algunas sustancias en el equilibrio líquido-vapor a una presión  $p/p_{CR}=0,5$ .

	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F (R-134a)
$p_{CR}$ [MPa]	1,32	22	4,60	11,3	3,06	4,06
$T_{CR}$ [K]	33	647	191	405	508	374
$\rho_{CR}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	30	322	163	225	234	512
$T_{ELV}$ [K]	29	592	170	368	464	341
$T_{ELV}/T_{CR}$	0,87	0,91	0,89	0,91	0,91	0,91
Líquido:						
$\rho_L$ [kg/m <sup>3</sup> ]	57	672	312	470	456	1010
$\rho_L/\rho_{CR}$	1,9	2,1	1,9	2,1	2,0	2,0
$Z_L$	0,10	0,06	0,08	0,07	0,08	0,07
Vapor:						
$\rho_V$ [kg/m <sup>3</sup> ]	8,2	63	38	49	51	110
$\rho_V/\rho_{CR}$	0,27	0,20	0,34	0,22	0,22	0,22
$Z_V$	0,68	0,64	0,68	0,64	0,67	0,67

La explicación de este comportamiento es sencilla; si, a nivel microscópico, pudiera considerarse todo tipo de moléculas como esferas de un cierto tamaño,  $d$ , con una fuerza de atracción mutua proporcional a una función conocida de la distancia, siendo  $a$  la constante de proporcionalidad particular de cada tipo de molécula, a nivel macroscópico el comportamiento de las sustancias sólo dependería de dos parámetros (relacionados con  $d$  y  $a$ ), como la presión crítica y la temperatura crítica. La dependencia con esos dos parámetros podría modelizarse analíticamente con una ecuación sencilla, como la de van der Waals (como se verá enseguida), pero la aproximación al comportamiento real es mucho mejor si se hace un ajuste empírico como el que se denomina propiamente "método de estados correspondientes" (MEC, ver más abajo).

### Modelo de van der Waals en variables reducidas

Como se ha visto en el capítulo anterior, la ecuación de estado de van der Waals,  $(p+a/v^2)(v-b)=RT$ , es una relación  $p$ - $v$ - $T$  con tres constantes propias de la sustancia de que se trate,  $a$ ,  $b$  y  $R$ , que van der Waals propuso determinar de la forma siguiente:  $R$  a partir de la masa molar,  $R=R_u/M$  (para que en el límite de volúmenes molares grandes se recuperase la ecuación de los gases ideales),  $b$  a partir del tamaño de las moléculas,  $b \equiv v_u$  (el volumen molar propio), y  $a$  a partir del potencial de fuerzas moleculares. Los valores así obtenidos no dan buenos resultados, y en la práctica es mucho mejor determinar  $a$  y  $b$  por ajuste con datos  $p$ - $v$ - $T$  experimentales.

Ahora, considerando el principio de los estados correspondientes, nos preguntamos cómo obtener las constantes de van der Waals por ajuste en el punto crítico,  $T_{CR}$ ,  $p_{CR}$  and  $v_{CR}$ . A la vista de la forma de las isothermas, estas relaciones se obtendrán obligando a que la isoterma crítica presente ahí un punto de inflexión, i.e.:

Condiciones en el punto crítico:	$p_{cr}(v_{cr}, T_{cr}) = p_{cr} = \frac{RT_{cr}}{v_{cr} - b} - \frac{a}{v_{cr}^2}, \left. \frac{\partial p_{cr}(v_{cr}, T_{cr})}{\partial v_{cr}} \right _{T_{cr}} = 0, \left. \frac{\partial^2 p_{cr}(v_{cr}, T_{cr})}{\partial v_{cr}^2} \right _{T_{cr}} = 0 \quad (5.4)$
----------------------------------	---

El problema es que se trata de tres condiciones y sólo quisiéramos determinar dos incógnitas ( $a$  y  $b$ , pues  $R \equiv R_u/M$ ). Si liberamos la restricción en  $R$  y resolvemos (5.4) para obtener  $R$ ,  $a$  y  $b$ , el resultado es  $a = 3p_{CR}v_{CR}^2$ ,  $b = v_{CR}/3$ , y  $R = 8p_{CR}v_{CR}/(3T_{CR})$ . Pero parece mejor retener  $R \equiv R_u/M$  como dato, y resolver (5.4) para las tres incógnitas  $a$ ,  $b$ , y  $v_{CR}$ , ya que en la práctica esta última variable es muy difícil de medir, obteniéndose entonces  $a = 27R^2T_{CR}^2/(64p_{CR})$ ,  $b = RT_{CR}/(8p_{CR})$ , y  $v_{cr} = 3RT_{CR}/(8p_{CR})$ , con lo cual, sustituyendo en  $(p+a/v^2)(v-b)=RT$ , y con  $Z \equiv pv/(RT)$ , se llega al modelo de van der Waals en variables reducidas:

Modelo de van der Waals reducido (MVWr)	$\left( p_R + \frac{3}{v_R^2} \right) \left( v_R - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_R \Rightarrow Z = \frac{1}{1 - \frac{1}{3v_R}} - \frac{9}{8} \frac{1}{v_R T_R} \quad (5.5)$
---	--

al que habría que añadir cualquier modelo de  $c_p(T, p_0)$  para formar un modelo termodinámico completo de la sustancia. En la Fig. 5.6 se han representado las funciones (5.5), indicándose el punto crítico y las líneas de cambio de fase que se obtendrían aplicando la regla de Maxwell de las áreas,  $\int_{LV}(p-p_{LV})dv=0$ , que se deduce de la igualdad del potencial químico en ambas fases, i.e. de  $\int_{LV}d\mu|_T = \int_{LV}vd p = 0$ . Nótese que la igualdad de áreas de los bucles entre la isoterma analítica,  $p(v)$ , y la real,  $p=cte.$ , se cumple en el diagrama  $p-v$  ( $\int_{LV}vd p = 0$ ) y en el diagrama  $Z-\ln p$  ( $\int_{LV}pv dp/p = 0$ ), pero no en el  $Z-p$  ( $\int_{LV}pv dp \neq 0$ ).

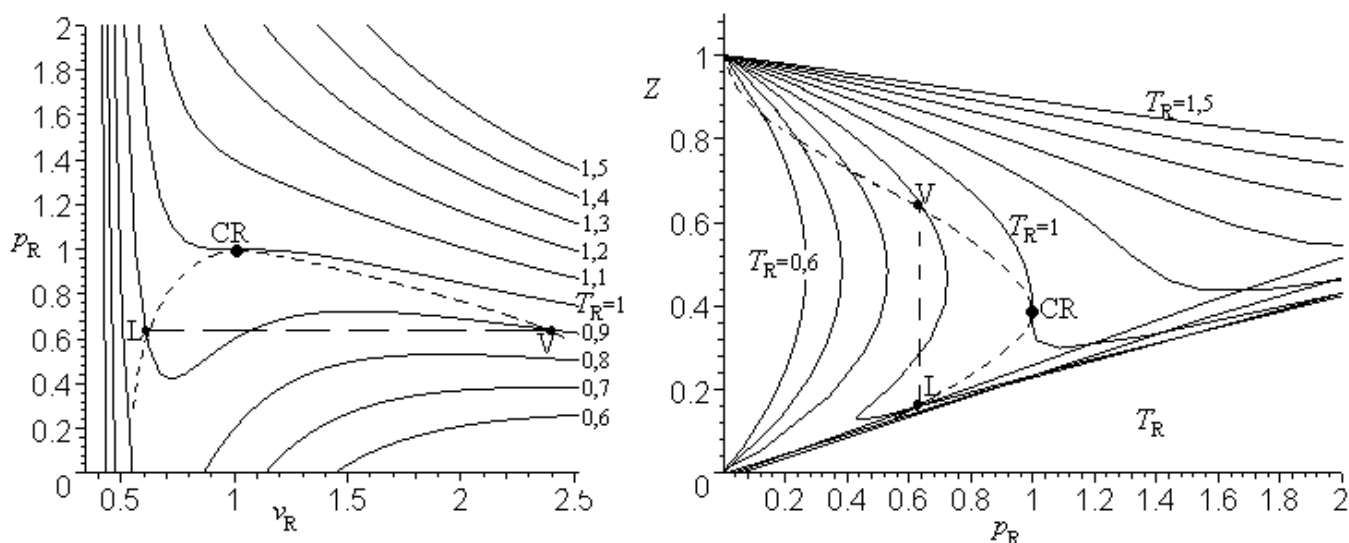


Fig. 5.6. Familia de isothermas del modelo de van der Waals reducido.

Pero el modelo de van der Waals reducido no se ajusta bien al comportamiento real; en particular, predice un valor del factor de compresibilidad en el punto crítico de  $Z_{CR} = p_{CR}v_{CR}/(RT_{CR}) = 3/8 = 0,375$ , cuando los experimentos muestran que  $Z_{CR} = 0,23$  para el agua,  $Z_{CR} = 0,24..0,26$  para el amoníaco, alcoholes y cetonas,  $Z_{CR} = 0,26..0,28$  para los hidrocarburos, y todo lo más  $Z_{CR} = 0,28..0,30$  para los gases nobles. Por eso se ha desarrollado un modelo de estados correspondientes empírico, como se detalla a continuación.

## Modelo de estados correspondientes (MEC)

El llamado "modelo de estados correspondientes" (MEC), iniciado hacia 1900 por Hougen y Watson, es un ajuste gráfico, obtenido por superposición y promediado de datos experimentales de diversas sustancias; principalmente hidrocarburos, en el diagrama  $Z-\ln p_R$ , con el resultado que se muestra en la Fig. 5.7 (comparar con la correspondiente al modelo de van der Waals reducido mostrada en la Fig. 5.4). La incertidumbre típica de este modelo en los valores  $Z(p_R, T_R)$ , aunque varía de una sustancia a otra y depende de la región del diagrama, en la zona gaseosa es menor del 5% no muy cerca del punto crítico. A veces también se añade en este gráfico la familia de curvas de volumen específico pseudo-reducido, definido como  $v'_R \equiv v/[RT_{CR}/p_{CR}]$ , y no como  $v/v_{CR}$ , por la dificultad de medir el volumen crítico,  $v_{CR}$ .

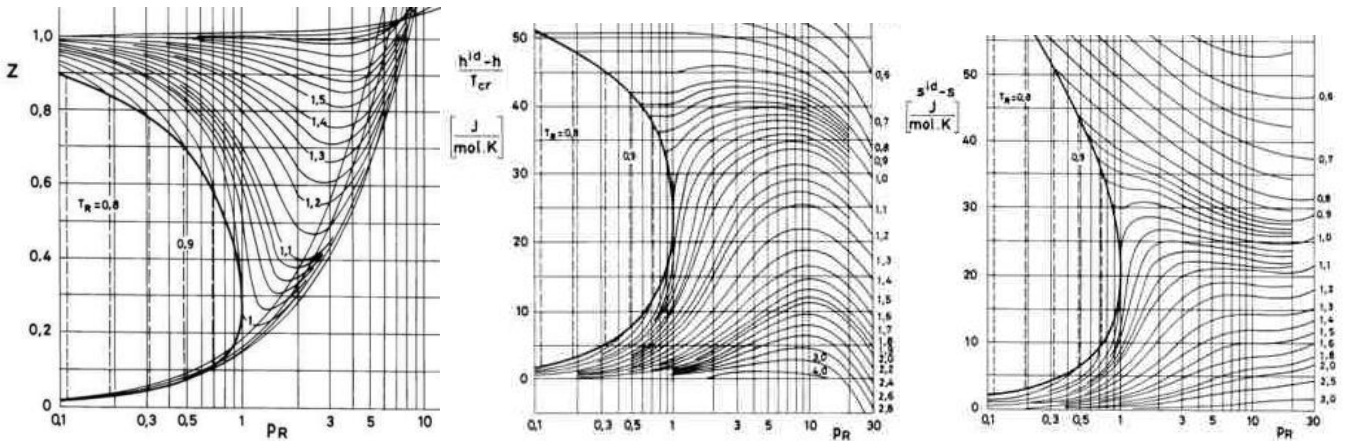


Fig. 5.7. Diagramas de estados correspondientes (MEC): a) [factor de compresibilidad](#), b) [correcciones a la entalpía](#), c) [correcciones a la entropía](#).

Uno de los problemas que se presentan al elegir un ajuste gráfico para la ecuación de estado, como el de la Fig. 5.6, es cómo calcular el resto de las funciones termodinámicas, como por ejemplo el coeficiente de expansión térmica,  $\alpha$ , las variaciones de energía y entropía entre dos estados, etc. Las que sólo dependen de un estado, como  $\alpha$ , pueden calcularse gráficamente con más o menos dificultad; e.g., como  $\alpha \equiv (1/v)\partial v/\partial T|_p = (1/T) + (\partial Z/\partial T_R|_p)/(ZT_{CR})$ , habría que calcular gráficamente por cociente incremental  $\partial Z/\partial T_R|_p$  en el entorno del estado deseado. Pero cuando se trata de expresiones integro-diferenciales como  $h_2 - h_1 = \int dh = \int c_p dT + \int (1 - \alpha T) v dp$ , el cálculo gráfico se complica tanto que lo que se hace en la práctica es añadir dos diagrama adicionales al MEC, el de correcciones de entalpía y el de correcciones de entropía (las correcciones para la energía interna, el potencial de Gibbs, etc., pueden obtenerse de las anteriores). Para ello se ha de separar la contribución debida exclusivamente a la ecuación de estado térmica, de la debida al  $c_p(T, p_0)$ , que si se elige  $p_0 \rightarrow 0$  es precisamente la del modelo de gas ideal, por lo que se definen las correcciones respecto al modelo ideal por  $h_2 - h_1 = (h_2^{id} - h_1^{id}) - \Delta h_2^{cc} + \Delta h_1^{cc}$  y  $s_2 - s_1 = (s_2^{id} - s_1^{id}) - \Delta s_2^{cc} + \Delta s_1^{cc}$ , y se calculan con las expresiones generales siguientes (válidas para cualquier modelo, no sólo el MEC):

Correcciones por compresibilidad para la entalpía y la entropía:	$\Delta h_2^{cc} \equiv h_2^{id} - h_2 = \int_{p \rightarrow 0}^p (1 - \alpha T_2) v dp = RT_{CR} T_{R_2}^2 \int_{p_R \rightarrow 0}^{p_{R_2}} \frac{\partial Z}{\partial T_R} \bigg _{p_R} \frac{dp_R}{p_R}$ $\Delta s_2^{cc} \equiv s_2^{id} - s_2 = - \int_{p \rightarrow 0}^p \alpha v dp = R \int_{p_R \rightarrow 0}^{p_{R_2}} \left( Z + T_{R_2} \frac{\partial Z}{\partial T_{R_2}} \bigg _{p_R} \right) \frac{dp_R}{p_R}$	(5.6)
--	--	-------

las cuales se presentan en la Fig. 5.7 para el modelo de estados correspondientes (i.e. basado en el  $Z$  de la Fig. 5.7a).

Ejercicio 5.3. Un depósito rígido de 100 L contiene metano, inicialmente a 0,9 MPa y  $-110\text{ }^\circ\text{C}$ , y se deja atemperar en un ambiente a 90 kPa y  $15\text{ }^\circ\text{C}$ . Utilizando el modelo de estados correspondientes se pide:

- Representar la evolución del metano en los diagramas  $T$ - $s$  y  $Z$ - $p_R$ .
- Calcular la masa de gas encerrada.
- Calcular la presión final.
- Calcular el calor intercambiado.
- Calcular la entropía generada en el proceso.

Solución.

- Representar la evolución del metano en los diagramas  $T$ - $s$  y  $Z$ - $p_R$ .

Se trata de una evolución a volumen constante (i.e. isocora). La presión inicial es tan grande, y la temperatura tan baja, que hay que comprobar si está en fase gaseosa o líquida. Lo más preciso sería disponer de los datos de la presión de vapor del metano (e.g. los coeficientes de la ecuación de Antoine), pero puede bastar comprobarlo con el modelo de estados correspondientes (MEC). Para ello, se determinan  $p_R$  y  $T_R$  y se mira en el gráfico  $Z$ - $p_R$ . Aunque todavía no sabemos la presión final, sí sabemos que será mayor que la inicial (y menor que la crítica, pues el modelo de gas ideal predice  $p_2=0,9\cdot 288/163=1,6\text{ MPa}$  y la crítica es 4,6 MPa), y que la temperatura final es superior a la crítica (que es de 191 K), con lo que ya se puede esquematizar la evolución en los diagramas termodinámicos.

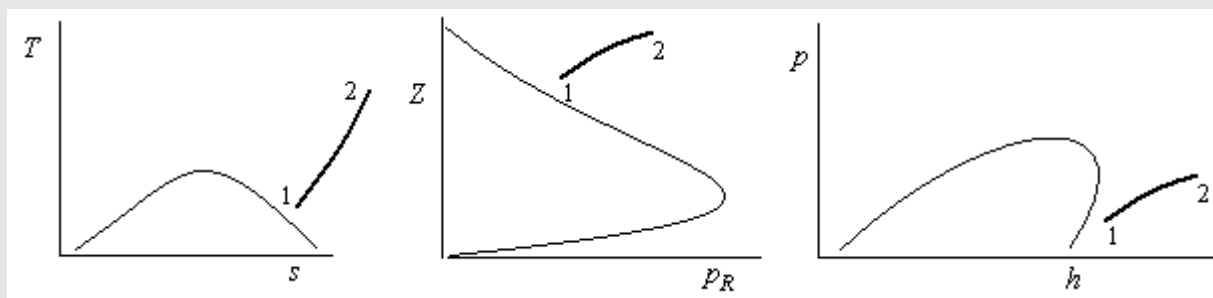


Fig. E5.3.1. Esquema de la evolución isocora.

- Calcular la masa de gas encerrada.

Vendrá dada por

$$m = \frac{p_1 V}{Z(p_{R1}, T_{R1}) RT_1} = \frac{(0,9 \cdot 10^6) 0,1}{0,87 \cdot 519 \cdot 163} = 1,22 \text{ kg}$$

habiéndose hecho uso del diagrama  $Z$ - $p_R$  para obtener  $Z=0,87$  en el punto ( $p_{R1}=0,9/4,6=0,19$ ;  $T_{R1}=163/191=0,85$ ), y con  $R=8,3/0,016=519\text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ .

- Calcular la presión final.

Vendrá dada por la ecuación implícita:

$$m = \frac{p_2 V}{Z(p_{R2}, T_{R2}) RT_2}$$

que habrá que resolver por iteraciones (dando valores a  $p_2$  hasta que se verifique), aunque, si el diagrama  $Z-p_R$  trae dibujadas las curvas de volumen pseudo-crítico constante, la determinación gráfica resulta inmediato, pues basta encontrar el punto de corte de la curva isocora inicial con la curva isoterma final, según se muestra en la Fig. 2, resultando  $p_{R2}=0,4$  (se ha tomado la isocora reducida pseudo-crítica  $v'_{R1}=0,4$ ).

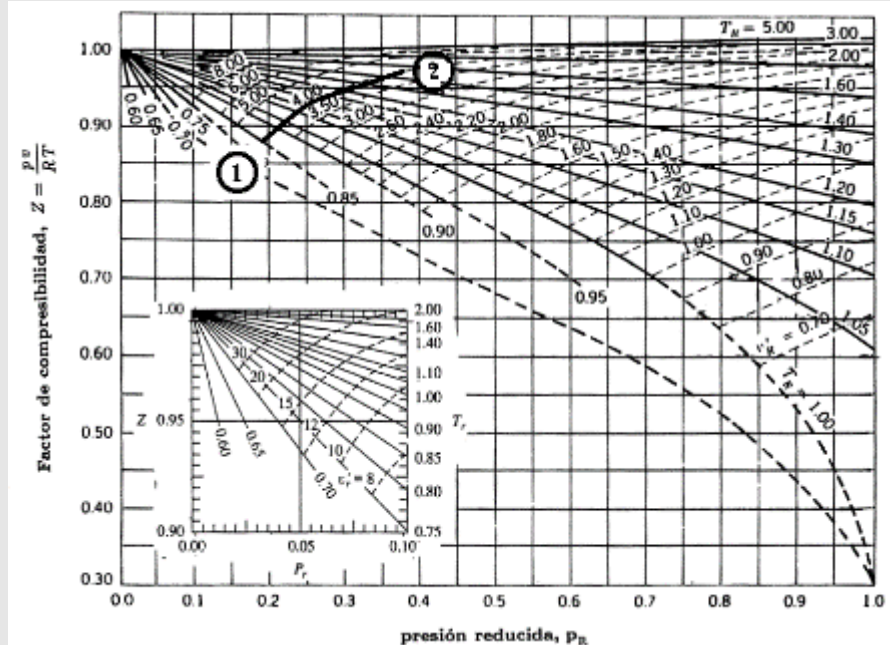


Fig. E5.3.2. determinación gráfica del estado final con ayuda de las isocoras del MEC.

Si no disponemos de las isocoras en el diagrama  $Z-p_R$ , empezariamos la iteración con la predicción del modelo de gas ideal,  $p_{R2}=1,6/4,6=0,34$ , siguiendo la Tabla 1.

Tabla E5.1. Iteraciones para determinar la presión final.

$p_2$ [MPa]	$p_{R2}$	$Z_2$	$m_2$ [kg]	$m_1 - m_2$ [kg]
1,6	0,34	0,98	1,08	0,14
2,0	0,43	0,96	1,39	-0,19
1,80	0,39	0,97	1,24	-0,02

que ya es precisión suficiente para las iteraciones gráficas; aun así, este resultado de  $p_{R2}=0,39$  es más preciso que el anterior,  $p_{R2}=0,4$

d) Calcular el calor intercambiado.

El balance energético enseña que  $Q = \Delta E - W = \Delta H - \Delta(pV) = m\Delta h - V\Delta p$ , ya que  $W=0$  por ser rígido, y  $V$  es constante. La variación de entalpía específica con el MEC se descompone en:

$$\Delta h_{12} = \Delta h_{12}^{\text{ideal}} - \Delta h_2^{cc} + \Delta h_1^{cc} = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T, p \rightarrow 0) dT - RT_{cr} \frac{\Delta h_2^{cc}}{RT_{cr}} + RT_{cr} \frac{\Delta h_1^{cc}}{RT_{cr}}$$

donde las correcciones por compresibilidad,  $\Delta h^{cc}$ , se obtienen de los gráficos universales  $\Delta h^{cc}/(RT_{cr})$  del MEC: para el estado inicial ( $p_{R1}=0,19, T_{R1}=0,85$ ),  $\Delta h^{cc}/(RT_{cr})=0,37$ , y para el estado final



( $p_{R1}=0,39, T_{R1}=1,5$ ),  $\Delta h^{cc}/(RT_{cr})=0,10$ . Para la contribución como gas ideal, se va a tomar un valor constante de  $c_p$ , e.g. el valor en condiciones normales que viene en la Tabla de propiedades de gases,  $c_p=2180$  J/(kg·K), pues las variaciones de  $c_p$  con  $T$  y  $p$  son pequeñas y, para cálculos manuales, no merece la pena el esfuerzo extra de considerar una mejor aproximación polinómica. Procediendo así, se obtiene:  $\Delta h=\Delta h^{ideal}-\Delta h_2^{cc}+\Delta h_1^{cc}=273-10+37=300$  kJ/kg, y finalmente  $Q=m\Delta h-V\Delta p=370-90=280$  kJ.

e) Calcular la entropía generada en el proceso.

La generación de entropía será igual al incremento de entropía del universo compuesto por el metano más el ambiente (no se contabiliza aquí la del recipiente, aunque sería bastante mayor, debido a la relación de masas). Con el MEC para el gas encerrado:

$$\begin{aligned} S_{gen} &= \Delta S - \frac{Q}{T_0} = m \left( \Delta s_{12}^{ideal} - \Delta s_2^{cc} + \Delta s_1^{cc} \right) - \frac{Q}{T_0} = \\ &= m \left( \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p(T, p \rightarrow 0)}{T} dT - R \ln \frac{p_2}{p_1} - R \frac{\Delta s_2^{cc}}{R} + R \frac{\Delta s_1^{cc}}{R} \right) - \frac{Q}{T_0} = \\ &= 1,22(880 - 519 \cdot 0,10 + 519 \cdot 0,33) - \frac{280 \cdot 10^3}{288} = 1220 - 960 = 260 \frac{\text{J}}{\text{K}} \end{aligned}$$

Para que pueda servir de comparación, los valores más precisos (datos NIST) son:  $m=1,208$  kg ( $\rho=12,08$  kg/m<sup>3</sup>),  $p_2=1,734$  MPa,  $Q=247$  kJ,  $\Delta S=1130$  J/K,  $S_{gen}=272$  J/K,  $c_p(163$  K; 0 Pa)=2077 J/(kg·K),  $c_p(163$  K; 0,9 MPa)=2475 J/(kg·K),  $c_p(288$  K; 0 Pa)=2203 J/(kg·K),  $c_p(288$  K; 1,734 MPa)=2321 J/(kg·K). Como se ve, la discrepancia por haber tomado como valor medio de  $c_p(T,0)=2180$  J/(kg·K) es ligeramente mayor del 10% en el valor del calor, y de un 4% en el de la entropía generada.

## MODELOS NUMÉRICOS COMPUTACIONALES

Cuando se requiere gran precisión en la modelización del comportamiento termodinámico de la materia, no bastan los simples modelos de gas perfecto o líquido perfecto, ni siquiera un modelo de ajuste con dos parámetros como la ecuación de van der Waals o el MEC que se acaba de estudiar. En este sentido, se han propuesto muchos modelos con más de dos parámetros, siendo tal vez el más popular el método de estados correspondientes de tres parámetros, en el que al MEC de dos parámetros anterior se añaden unas correcciones por no-esfericidad de las moléculas en función del llamado "factor acéntrico" de Pitzer (1955), definido por  $\omega \equiv -1 - \log_{10} p_{R,sat} \Big|_{T_R=0,7}$ , ya que se comprueba que para moléculas esféricas como las de los gases nobles, la presión de vapor reducida, a temperatura reducida de  $T_R=0,7$  es prácticamente  $p_R=0,1$  ( $\log_{10} 0,1=-1$ ). Con este método,  $Z(p_R, T_R, \omega)=Z_0(p_R, T_R)+\omega Z_1(p_R, T_R)$ , siendo  $Z_0(p_R, T_R)$  el dado por la Fig. 5.4.a, y  $Z_1(p_R, T_R)$  un gráfico adicional no mostrado aquí (ni las correcciones para la entalpía y la entropía a él asociadas).

Con la disponibilidad de los ordenadores, todos los métodos gráficos manuales y tabulaciones han perdido interés, habiéndose pasado a ajustes empíricos multiparamétricos en series de funciones simples sin ningún significado termodinámico concreto (algunos desarrollos se llaman 'del virial', del Lat. *vis*,

fuerza, pues se basan en desarrollos del potencial de fuerzas intermoleculares, y pueden ser de la forma  $Z=1+A(T)/v+B(T)/v^2+\dots$  o de la forma  $Z=1+A'(T)p+B'(T)p^2+\dots$ . Los mejores modelos son los que dan un desarrollo empírico para la desviación del potencial de Helmholtz respecto al de gas ideal, con un número de parámetros de ajuste típicamente entre 20 y 50. Es imprescindible especificar claramente la región de validez del ajuste y la incertidumbre correspondiente (y nunca deben extrapolarse fuera de dicha región). Aun así, cuando se trata de modelizar sustancias de las que no se tiene tanta información experimental, y no basta la precisión de los modelos elementales como el MEC, suele usarse alguna de las ecuaciones de estado que se recogen en la Tabla 4, donde se incluyen para comparación los modelos elementales de gas ideal y de van der Waals (no hay que olvidar que, en cualquier caso, hace falta además especificar  $c_p(T,p_0)$  para que el modelo termodinámico sea completo).

Tabla 4. Algunas ecuaciones de estado para un fluido sin cambio de composición.

Ec del gas ideal (1834, Clapeyron)	$p=RT/v$	
Ec. de van der Waals (1875)	$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$	$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_{CR}^2}{p_{CR}}, b = \frac{1}{8} \frac{RT_{CR}}{p_{CR}}$
Ec. de Redlich-Kwong (1949)	$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)\sqrt{T}}$	$a = 0.427 \frac{R^2 T_{CR}^{2.5}}{p_{CR}}, b = 0.0866 \frac{RT_{CR}}{p_{CR}}$
Ec. de Peng-Robinson (1976)	$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{v^2 + 2bv - b^2}$	$a = 0.457 \frac{R^2 T_{CR}^{2.5}}{p_{CR}}, b = 0.0778 \frac{RT_{CR}}{p_{CR}},$ $\alpha(T) = \left[ 1 + (0.375 + 1.54\omega - 0.267\omega^2) \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_{CR}}} \right) \right]^2$

## PROPIEDADES DE MEZCLAS BIFÁSICAS DE SUSTANCIAS PURAS

Para especificar el estado de una mezcla bifásica pura (e.g. hielo y agua, agua y su vapor, etanol y su vapor..., pero nada de aire), además de la  $p$  o la  $T$ , que aquí están biunívocamente relacionadas por la ecuación de Clapeyron, se necesita una variable que mida la proporción de cada fase en el sistema (valor unitario, e.g. por unidad de masa, no estamos contemplando variables extensivas, como de costumbre). Aunque para ello serviría por ejemplo el volumen específico, o el volumen relativo, o la energía o entropía específicas, la variable elegida por excelencia es la fracción másica de vapor en el sistema (sólo estudiaremos el equilibrio líquido-vapor, ELV), i.e.:

Fracción másica de vapor	$x \equiv \frac{m_v}{m_v + m_L}$	(5.7)
--------------------------	----------------------------------	-------

Nótese que no se usa subíndice (i.e. no se pone  $x_v$ ) porque para la fracción másica de líquido se va a poner siempre  $1-x$  (y no  $x_L$ ). Antiguamente a la fracción másica de vapor,  $x$ , se le llamaba 'calidad de vapor' o 'título de vapor'. Por cierto, que las recomendaciones internacionales son de usar  $x$  para fracciones molares y  $w$  para fracciones másicas. Nótese también que la fracción másica de vapor (5.7) sólo está definida entre 0 y 1, pero, si se define ese parámetro como  $x \equiv (h - h_{Lsat})/h_{LV}$ , entonces ya tienen sentido valores negativos de  $x$  (miden el subenfriamiento) y superiores a la unidad (miden el sobrecalentamiento).

La variación de las funciones termodinámicas con la fracción másica de vapor,  $x$ , en las transiciones de fase a presión o temperatura constantes, puede ser nula (como la del potencial de Gibbs o el potencial químico), continua (como la del volumen, la energía o la entropía), o discontinua (i.e. no definida, como la del coeficiente de dilatación térmica, la capacidad térmica, o la velocidad del sonido). La velocidad del sonido,  $c$ , en las mezclas líquido-vapor es mucho menor que en cualquiera de las fases puras, sobre todo para fracciones másicas de vapor pequeñas, lo cual se explica a partir de la relación (4.6),  $c=1/(\rho\kappa_s)^{1/2}$ , pues la densidad,  $\rho$ , sigue casi tan alta como la del líquido, y la compresibilidad,  $\kappa_s$ , aumenta casi hasta la del gas.

La medida de la fracción másica de vapor suele basarse en medidas de densidades de cada fase y del conjunto, como se verá a continuación, pero para el caso de corrientes de vapor de agua ‘humedo’ (i.e. con un poco de agua líquida en suspensión), puede hacerse de una forma sencilla por el método de Peabody. Para ello se extrae una pequeña muestra del flujo bifásico y se le hace sufrir una expansión brusca en régimen estacionario hasta una presión tal que desaparezca toda la fase líquida. Midiendo las presiones a ambos lados de la válvula y la temperatura de salida se puede determinar  $x$  a partir de la ecuación del balance energético del flujo sangrado:  $h(x,p_{alta})=h(T_{baja},p_{baja})$ . El cálculo es realmente simple con ayuda del diagrama  $h-s$  del agua, pues basta fijar el punto correspondiente al estado de salida ( $T_{baja},p_{baja}$ ) y trazar la horizontal hasta cortar a la isobara  $p_{alta}$ , que es una recta inclinada en la región bifásica, ya que  $dh/ds|_p=1/T$ . También es fácil ver con ayuda de ese diagrama que si la presión de baja es la atmosférica, la mínima fracción másica de vapor detectable es  $x=0,93$ , correspondiente a una presión de unos 4 MPa.

Ejercicio 5.4. De una corriente estacionaria de vapor húmedo se extrae un pequeño gasto que se expande hasta la presión ambiente en una válvula, con el fin de calcular la fracción másica de vapor (calidad) de la corriente (suele llamarse calorímetro de Peabody). Se pide:

- Relación entre la calidad y las temperaturas y presiones antes y después de la válvula.
- Calidad mínima detectable y condiciones necesarias de la corriente.

Solución. En la Fig. E5.4 se presenta el esquema de la instalación y del proceso. Para más detalles consultar [Exercise4.pdf](#).

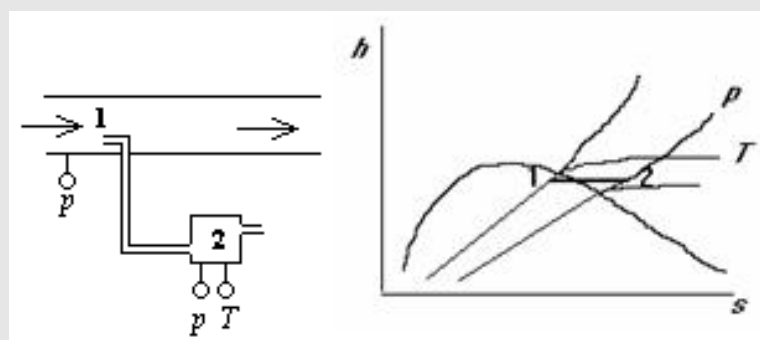


Fig. E5.4. Método de Peabody para la medida de la fracción másica de vapor.

Se notará que es más conveniente trabajar con volúmenes específicos que con densidades, pues los primeros son funciones lineales de la fracción másica, y las segundas no. En efecto, la relación entre el

volumen específico medio,  $v$ , de una mezcla líquido-vapor y la calidad,  $x$ , se obtiene a partir de las definiciones:  $m=m_L+m_V$ ,  $V=V_L+V_V$ ,  $v_L=V_L/m_L$ ,  $v_V=V_V/m_V$  y  $v=V/m$ , llegándose a:

Propiedades de mezclas bifásicas: volumen específico y densidad	$v \equiv \frac{V}{m} = \frac{V_V + V_L}{m} = \frac{m_V v_V + m_L v_L}{m_V + m_L} = x v_V + (1-x) v_L = v_L + x v_{LV}$ $\rho \equiv \frac{m}{V} = \frac{1}{v} = \frac{1}{x v_V + (1-x) v_L} = \frac{1}{\frac{x}{\rho_V} + \frac{(1-x)}{\rho_L}} \neq x \rho_V + (1-x) \rho_L$	(5.8)
---	--	-------

De manera análoga se puede hacer con todas las funciones de estado específicas (i.e. por unidad de masa), como la entalpía,  $h=xh_V+(1-x)h_L$ , la energía interna,  $u=xu_V+(1-x)u_L$ , la entropía  $s=xs_V+(1-x)s_L$ , e incluso el factor de compresibilidad,  $Z=pV/(mRT)=xZ_V+(1-x)Z_L$ , etc. Si se representa el estado global de un sistema bifásico en un diagrama con una variable específicas en escala lineal, entre el estado global promedio y los estados reales de cada fase, las relaciones anteriores se interpretan como ‘regla de la palanca’: el estado global está más cerca del estado de la fase más abundante, de tal manera que la distancia por la fracción másica es igual para ambas fases, i.e.  $x=LB/LV$  en la Fig. 5.8.

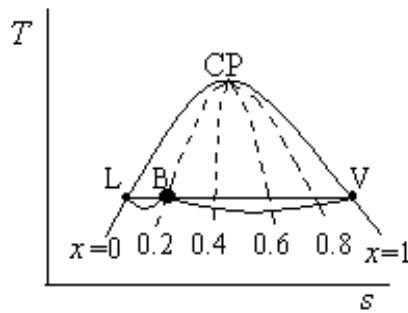


Fig. 5.8. La regla de la palanca para determinar el valor de una variable extensiva (o específica, o molar; en este gráfico la entropía,  $s=xs_V+(1-x)s_L$ ) en una mezcla bifásica (punto B), a partir de los valores para las fases puras (líquido, L, y vapor, V). Se han dibujado las curvas de fracción másica de vapor constante ( $x=cte.$ ). El punto B puede corresponder a una mezcla heterogénea uniforme (e.g. una neblina de gotitas en la fase gaseosa), o a una mezcla homogénea decantada (e.g. un recipiente con líquido en la parte inferior y vapor en el resto) considerada en conjunto.

Para la determinación de los valores extremos, i.e. los valores de las funciones en los estados de líquido y de vapor saturados, lo mejor es disponer de una base de datos de propiedades termodinámicas, como el programa NIST RefProp o una de sus múltiples variantes (como el EEE), o mediante los métodos tradicionales de gráfica o tablas de propiedades de algún libro. Sin embargo, para las funciones termodinámicas que dependen de un estado de referencia (energías y entropía), puede presentarse un grave problema de inconsistencia de estados de referencia, pues no hay un estándar único. Por supuesto, si se usa una única fuente de datos, los autores ya han tomado una referencia consistente, pero si el alumno extrae datos de diversas fuentes, o trata de usar los modelos sencillos de líquido perfecto y gas perfecto, puede incurrir en graves errores.

### Modelo de sustancia perfecta para el cálculo de funciones en mezclas bifásicas

Se va a desarrollar aquí un procedimiento muy sencillo para el cálculo manual (o automatizado) de las funciones termodinámicas de sustancias puras en mezclas bifásicas, usando el equilibrio líquido-vapor como paradigma. Este método o modelo de sustancia perfecta, MSP (pues incluye el modelo de gas perfecto, MGP, y el modelo de líquido perfecto, MLP), presenta las siguientes características:

- Ventajas
  - Basta conocer los siguientes 6 parámetros para cada sustancia de trabajo:  $M$ ,  $c_p$ ,  $T_b$ ,  $h_{LV,b}$ ,  $c$ , y  $\rho$  (i.e. la masa molar, la capacidad térmica del gas a presión constante, la temperatura de ebullición, la capacidad térmica del líquido, y su densidad), tan sólo 6 constantes del fluido, que se encuentran en cualquier tabla de propiedades térmicas de sustancias (no hacen falta más tablas, ni gráficos, ni programas de ordenador..., tan sólo 6 números que, para la sustancia de mayor interés, el agua, incluso se pueden memorizar:  $M=0,018$  kg/mol,  $c_p=2000$  J/(kg·K),  $T_b=373$  K,  $h_{LV,b}=2,26 \cdot 10^6$  J/kg,  $c=4200$  J/(kg·K), y  $\rho=1000$  kg/m<sup>3</sup>).
  - Además de requerir tan escasa información sobre el comportamiento de la sustancia de trabajo, las ecuaciones que se van a utilizar son muy sencillas pues corresponden al modelo de gas perfecto y de líquido perfecto, por lo que la eficacia del cálculo (aproximación de la función objetivo dividido por el esfuerzo requerido) suele ser muy grande.
- Inconvenientes
  - La aproximación de los modelos de gas perfecto y líquido perfecto al comportamiento real de los fluidos va siendo cada vez más mala al acercarse al punto crítico, y en general para altas presiones. Para tener una idea de la magnitud del error, hay que recurrir a modelos más complicados, aunque este tipo de chequeo, como el experimental, no es necesario realizarlo para cada caso, sino para uno representativo o el más desfavorable.
  - Cabe el peligro de cometer un grave error si no se usa el mismo estado de referencia para la energía y la entropía de los estados líquidos y los gaseosos.

En efecto, al igual que cuando se quieren calcular distancias entre puntos a partir de sus cotas éstas han de tener un origen común, es preciso adoptar un estado de referencia único para las funciones termodinámicas de la fase líquida y la fase vapor (e.g., ya no vale tomar  $h_L=0$  par el líquido a  $T_0$  y  $h_V=0$  par el vapor a  $T_0$ , porque entonces se llegaría al absurdo de  $h_{LV}(T_0)=0$ , lo cual sólo es verdad en el estado crítico, donde no es válido el modelo de sustancia perfecta).

Aunque cualquier referencia es válida, una elección muy conveniente es la de tomar como origen de entalpías y entropías el estado líquido en el punto triple sólido-líquido-vapor, pues con ello resultarán valores positivos para los estados líquidos y gaseosos (y negativos para los estados sólidos, de menor interés termodinámico), y los órdenes de magnitud y discontinuidades serán similares, mientras que otras elecciones resultan menos cómodas (e.g., tomar el origen en el estado líquido en el punto de congelación o de ebullición normal da lugar a valores negativos, tomar el origen en el estado líquido a  $-40$  °C (porque coincide con  $-40$  °F) no es válido para todas las sustancias, etc.).

Una vez elegido un estado de referencia único (en nuestro caso el líquido en el punto triple), las energías y entropías en otro estado líquido pueden aproximarse por el modelo de líquido perfecto,  $h_L-h_0=c(T-T_0)+(p-p_0)/\rho$  y  $s_L-s_0=c \ln(T/T_0)$ , y los estados gaseosos pueden aproximarse con el modelo de gas perfecto una vez tenido en cuenta el cambio de fase, lo cual puede hacerse siguiendo varios caminos diferentes, como los mostrados en el Fig. 5.6), con resultados coincidentes dentro de la aproximación de

este modelo de sustancia perfecta (MSP). En el camino 1 (Fig. 5.9) se cambia de líquido a vapor justo a la temperatura de referencia, y luego se añade la contribución de gas ideal, resultando  $h_V - h_0 = h_{LV}(T_0) + c_{p,V}(T - T_0)$ , que sólo tiene dos sumandos. En el camino 2 se cambia de líquido a vapor a la temperatura de ebullición normal, resultando  $h_V - h_0 = c(T_b - T_0) + h_{LV}(T_b) + c_{p,V}(T - T_b)$ , que, aunque tiene tres sumandos, suele ser más cómoda de usar porque aquí el valor  $h_{LV}(T_b)$  es el que se encuentra tabulado en cualquier manual, mientras que el valor  $h_{LV}(T_0)$  suele requerir algún cálculo intermedio. El camino 3 (Fig. 5.9) también tendría dos sumandos, pero es peor que los anteriores porque la temperatura de paso de líquido a vapor depende del estado gaseoso considerado.

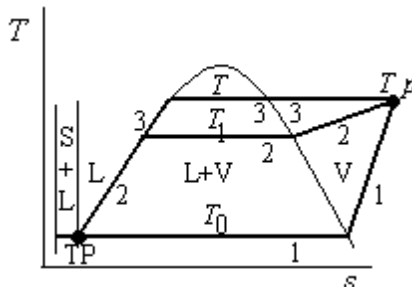


Fig. 5.9. Diversos caminos que pueden seguirse para el cálculo de las propiedades no absolutas (en este ejemplo la entropía) de un estado gaseoso a partir de un estado de referencia líquido (e.g.  $h=s=0$  en el punto marcado como TP).

Aunque en todo el desarrollo anterior se ha tomado como referencia el estado líquido en el punto triple, ni siquiera es necesario conocer las propiedades del punto triple, pudiéndose utilizar cualquier otro estado líquido, como el de ebullición normal, aunque se perdería la comodidad de tener todos los valores intermedios positivos.

Ejercicio 5.5. Una botella de butano comercial de las antiguas tiene una capacidad de 26,1 litros y contiene 12,5 kg de butano (supóngase puro, aunque en realidad es una mezcla obtenida en el destilado de petróleos). Se pide:

- Determinar si es posible que haya esa cantidad de butano en ese volumen.
- Presión interior en los tres casos siguientes: operación en frío a 10 °C, operación normal a 20 °C y máximo permitido a 50 °C.
- Volumen de líquido y de vapor.

Solución. (Consultar [Exercise2.pdf](#)).

Ejercicio 5.6. Para mantener una presión de 0,6 MPa en un tanque de propano de 100 m<sup>3</sup> se toma un pequeño flujo de propano del interior, se expande en una válvula hasta la presión atmosférica, se pasa por un cambiador de calor (todo ello dentro del tanque) y finalmente se expulsa al exterior, que está a 30 °C y 100 kPa. Se pide:

- Esquema de la instalación y representación del proceso en un diagrama  $T-s$ .
- Temperatura dentro del tanque.
- Fracción másica de vapor después de la válvula.
- Variación de entalpía del propano desde el tanque al exterior.
- Relación entre el gasto de propano y la transmitancia térmica del tanque.

## ESTADOS METAESTABLES

El segundo principio de la termodinámica dice que un sistema termodinámico aislado alcanzará al cabo de mucho tiempo un estado único, que se llama de equilibrio, o de equilibrio estable, ya que, si se perturba ligeramente, el sistema vuelve a dicho estado. Pero a veces la perturbación necesaria es mayor que las pequeñas fluctuaciones incontrolables a las que está sometido todo sistema en el tiempo finito que dura la observación, y entonces se observan estados que parecen estables, pero dejan de serlo al ser perturbados por encima de un pequeño umbral, evolucionando a otros estados más estables. Esos estados que parecen de equilibrio si las perturbaciones son suficientemente pequeñas o las evoluciones demasiado lentas, se llaman estados metaestables.

Los cambios de fase requieren una reorganización a nivel atómico-molecular con grandes cambios energéticos, por lo que es fácil que aparezcan estados metaestables si no se da tiempo suficiente. Por ejemplo, al calentar un vaso de agua en un horno microondas, es fácil conseguir que quede el agua líquida por encima de 100 °C, y que con el simple movimiento de sacar el vaso (o introducir una bolsita de té, o una cucharada de café instantáneo) se produzca una ebullición violenta de parte del agua (la que compense su entalpía de ebullición con el enfriamiento del resto de líquido); nótese, sin embargo, que cuando ‘sube’ la leche al hervirla, no es por sobrecalentamiento explosivo, sino porque las burbujas que se forman no coalescen ni se rompen al salir, sino que quedan encerradas en películas líquidas bastante estables (metaestables) que forman las espumas típicas de las emulsiones de agua y grasas o polisacáridos.

Las propiedades termodinámicas de los estados metaestables, y los procesos en los que participan estados metaestables no se pueden determinar directamente a partir de los datos de equilibrio (función potencial, ecuación de estado, coeficientes...), sino que hay que extrapolar éstos adecuadamente (e.g. en los estados líquidos metaestables, pensar que la presión es la de equilibrio a la temperatura actual, o imaginar un proceso isobárico que lleve hasta el equilibrio bifásico). Por ejemplo, el coeficiente de dilatación del agua subenfriada se obtiene por extrapolación del del agua fría, siendo por tanto negativo (e.g.  $\alpha = -1.5 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$  a  $-30 \text{ °C}$  y 100 kPa).

Parece ser que fue Fahrenheit en 1714, haciendo ensayos de congelación con agua, el primero en darse cuenta de los estados metaestables, al detectar la variación de la temperatura aparente de congelación en función de la velocidad de enfriamiento. La primera teoría sobre los estados metaestables es de Gibbs (1878).

### Subenfriamiento y sobrecalentamiento

Para cada línea de equilibrio bifásico en el diagrama  $p$ - $T$  (Fig. 5.1) pueden definirse dos posibles tipos de estados metaestables:

- Línea de equilibrio líquido-vapor
  - Estado de vapor subenfriado, i.e. un estado realmente gaseoso pero en la región líquida del diagrama de fases (Fig. 5.1). Para obtener un estado de vapor subenfriado, se parte de un estado

gaseoso de equilibrio y se realiza un proceso que lleve al estado final mediante un enfriamiento (e.g. a  $p=\text{cte.}$ ), una compresión (e.g. a  $T=\text{cte.}$ ), o cualquier combinación. Un ejemplo clásico de vapor subenfriado es la cámara de niebla de Wilson. Si el subenfriamiento del vapor es muy rápido, como cuando se expande vapor en una tobera, el cambio de fase no ocurre al alcanzar la línea de vapor saturado de equilibrio, sino que el vapor sigue expandiéndose en fase gaseosa hasta que súbitamente tiene lugar una onda de condensación isoentálpica con gran generación de entropía.

- Estado de líquido sobrecalentado, i.e. un estado realmente líquido pero en la región gaseosa del diagrama de fases, tanto si se ha obtenido sobrecalentando un líquido, como si se ha conseguido despresurizándolo. Los ejemplos de líquido sobrecalentado abundan: el caso del vaso de agua en el microondas antes descrito, el escape al rellenar un mechero de gas, rotura de depósitos y conducciones de agua caliente a presión, expansión del fluido de trabajo en los refrigeradores, etc. El grado de sobrecalentamiento se puede medir en términos de presión o de temperatura, pero en ambos casos ha de referirse a la diferencia ( $\Delta p$  o  $\Delta T$ ) entre los dos puntos de la curva de presión de vapor que correspondan al equilibrio inicial y al final (i.e.  $\Delta p/\Delta T=(h_{lv}/(Tv_{lv}))$ ), y puede ser de cientos de grados o de megapascales (e.g. si tenemos agua líquida a  $T_0=50\text{ °C}$  y  $p_0=5\text{ kPa}$ , el sobrecalentamiento es  $\Delta T\equiv T_0-T_v(p_0)=50-33=17\text{ K}$ , más raramente medido como  $\Delta p\equiv p_v(T_0)-p_0=12-5=7\text{ kPa}$ ).
- Línea de equilibrio sólido-líquido
  - Estado de líquido subenfriado, i.e. un estados realmente líquido en la zona de sólidos del diagrama de fases, Fig. 5.1; e.g., a nada que se enfría deprisa un tubo de ensayo con agua limpia, es fácil medir temperaturas de  $-5\text{ °C}$  a  $-10\text{ °C}$  antes de aparecer el hielo, y se puede llegar a  $-40\text{ °C}$  tomando precauciones adecuadas). Estos estados de líquido subenfriado son frecuentes en la naturaleza (muchas nubes en altitudes medias y altas están formadas por gotitas líquidas subenfriadas, que son un peligro para la aviación porque congelan súbitamente al chocar y alteran la sustentación). También son importantes estos estados en la crio-preservación de alimentos y material biológico. Para velocidades de enfriamiento altísimas, del orden de  $10^6\text{ K/s}$ , el líquido no puede congelar en forma cristalina y queda en forma vítrea.
  - Estado de sólido sobrecalentado, i.e. un estados realmente sólido en la zona de líquido del diagrama de fases, Fig. 5.1. Estos estados son mucho más difíciles de conseguir que los anteriores; por eso es más precisa la medida del punto de fusión de una sustancia sólida (pura) que la medida del punto de congelación de su estado líquido.

Los estados metaestables de las transiciones de fase sólido-vapor, también son más difíciles de conseguir

Nótese que todos estos estados metaestables pueden denominarse genéricamente estados supersaturados, aunque este término se aplica preferentemente a las mezclas, e.g. disoluciones sobresaturadas de soluto, aire sobresaturado, etc.

Volviendo a los estados metaestables líquido-vapor, consideremos la variación del potencial químico en un proceso con cambio de fase desde el estado gaseoso al estado líquido, siguiendo una transformación



isoterma que incluya los estados metaestables; piénsese por ejemplo en un una muestra de vapor encerrado en un tubo de ensayo invertido, hidráulicamente sellado al estar inmerso en un baño térmico de mercurio, al que se le incrementa lentamente la presión (actuando sobre el mercurio).

De la ecuación de Gibbs-Duhem para el sistema,  $0 = -s dT + v dp + d\mu$ , se tiene que  $\mu(T, p) - \mu(T, p_0) = -\int v dp$ . Si, para fijar ideas, pensamos en la ecuación de estado de van der Waals, la relación  $v(p)$  sería como la de la Fig. 5.4 para una isoterma inferior a la crítica, que se esquematiza en la Fig. 5.10a señalando los límites de estabilidad (en LL' habría depresión o subenfriamiento respecto al equilibrio, y en VV' sobrepresión o sobrecalentamiento), lo que permite construir el diagrama  $\mu(p)$  mostrado en la Fig. 5.10b. En el intervalo de presiones en que sólo hay una solución el estado de equilibrio es ese y no surgen dudas, pero ¿qué estado será el de equilibrio cuando aparecen tres posibles soluciones a una misma presión, como las A, A' y A'' en la Fig. 5.10b? El estado A es estable porque  $\kappa = -(1/v)\partial v/\partial p|_T > 0$ . El A' es inestable ( $\kappa = -(1/v)\partial v/\partial p|_T < 0$ ) y nunca se presentará como estado de equilibrio. Sin embargo, el estado A'' sí que es localmente estable, pues, aunque tiene más energía que el A, está rodeado por una barrera de energía de magnitud  $\mu(A') - \mu(A'')$ , así que, si por cualquier circunstancia el sistema alcanzase el estado A'', permanecería en él hasta que fuese sometido a una perturbación de intensidad superior a  $\mu(A') - \mu(A'')$ . Estas perturbaciones son muy probables en la práctica (ruido mecánico, fluctuaciones incontroladas, inhomogeneidades interfaciales), aunque pueden evitarse si se extreman las precauciones.

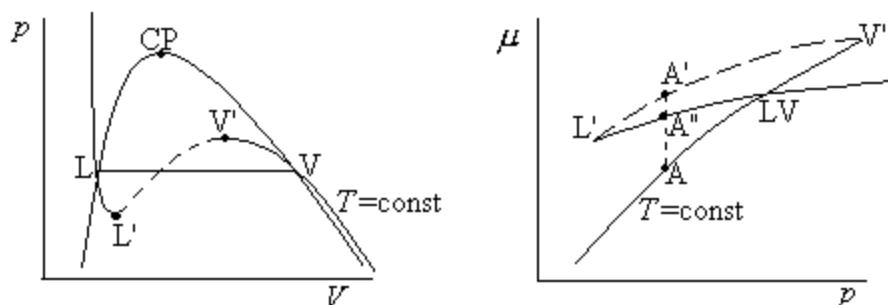


Fig. 5.10. a) Estados estables, metaestables (LL' y VV'), e inestables (L'V') a lo largo de un proceso isotermo con cambio de fase (e.g. una isoterma de van der Waals), y discontinuidad de los estados de equilibrio (línea horizontal). b) Variación del potencial químico con la presión a lo largo del proceso isotermo incluyendo los estados metaestables (e.g. a lo largo de una isoterma de van der Waals).

Hay que tener cuidado al calcular las variaciones de las funciones termodinámicas en los procesos metaestables, pues no puede hacerse directamente sino a través de un proceso imaginario de estados de equilibrio; por ejemplo, si se tiene agua subenfriada a  $T_{LS} = -10^\circ \text{C}$ , y al perturbarla congela bruscamente, el cambio de entropía no es  $\Delta s_{LS} = \Delta h_{LS}(T_{LS})/T_{LS}$ , sino  $\Delta s_{LS} = c_L \ln(T_f/T_{LS}) + \Delta h_{LS}(T_f)/T_f + c_S \ln(T_{LS}/T_f) = 4200 \ln(273/263) - 334 \cdot 10^3/273 + 2000 \ln(263/273) = 0,16 - 1,22 - 0,08 = 1,14 \text{ kJ/K}$ .

## Cinética de los cambios de fase. Ebullición súbita

Los cambios de fase no ocurren a la vez en todo el sistema, sino que comienzan en sitios concretos que van creciendo hasta completar el cambio de fase (si ha lugar un cambio completo); a este proceso se le llama de nucleación (aparición inicial de los sitios) y crecimiento (de esos núcleos). La nucleación suele tener lugar en heterogeneidades previas (microgrietas y límites de grano en las superficies sólidas de contención, y diminutas impurezas en la fase fluida, principalmente), y se llama 'nucleación heterogénea'. Es difícil conseguir estados metaestables en los cambios de fase con nucleación heterogénea, a no ser que Sustancias puras. Cambios de fase

se realicen muy rápidamente (por eso es tan fácil medir las temperaturas de ebullición y de congelación del agua sin cuidados especiales).

Sin embargo, si las paredes del recipiente son muy pulidas y el fluido muy puro, los procesos de cambio de fase siempre dan lugar a estados metaestables, pues se necesitan grandes sobresaturaciones para que las fluctuaciones aleatorias en el seno del fluido den lugar a núcleos de suficiente tamaño para ser estables, pues los núcleos pequeños serían inestables, como se explica a continuación. Considérese que se ha sobrepasado ya el límite de estabilidad de equilibrio; si se formase un núcleo de radio  $r$ , se generaría una interfase de área  $4\pi r^2$ , lo que requeriría un aporte de energía  $4\pi r^2\sigma$ , siendo  $\sigma$  la energía libre interfacial; este aporte de energía debe provenir del exceso de energía libre que tenía esa masa sobresaturada, que será proporcional a la masa transformada,  $(4/3)\pi r^3\rho$ , y a la energía libre específica de sobresaturación,  $g_{ss}$ . Por tanto, la variación total de la función de Gibbs (cambio de fase a una presión y temperatura fijas),  $\Delta G$ , será el aumento de la energía interfacial menos la disminución de energía de sobresaturación,  $\Delta G=4\pi r^2\sigma-(4/3)\pi r^3\rho g_{ss}$ . Se observa entonces (Fig. 5.11), que si el tamaño del núcleo es pequeño,  $r < r_0$ , la disminución de la función de Gibbs del sistema en toda evolución hará que decrezca el núcleo hasta desaparecer, necesitando fluctuaciones que generen núcleos de suficiente tamaño,  $r > r_0$ , para que la tendencia natural a la disminución del potencial de Gibbs los haga crecer. Para fijar más la idea, téngase en cuenta que la energía de sobresaturación de un vapor subenfriado, i.e. a  $p$  y  $T$  con  $p > p_{sat}(T)$ , es  $g_{ss}=RT\ln(p/p_{sat})$ , que para pequeñas sobrepresiones,  $\Delta p=p-p_{sat}$  (que no suele ser el caso), podría aproximarse por  $g_{ss}\approx RT\Delta p/p=\Delta p/\rho$ , y por tanto el radio crítico sería  $r_0=3\sigma/(\rho g_{ss})\approx 3\sigma/\Delta p$ , mostrando que, cuanto mayor sea la sobresaturación, más probable es que crezcan núcleos en la fase homogénea. El agua pura en estado líquido a presión normal, no entraría en ebullición hasta 135 °C (35 K de sobrecalentamiento para la nucleación homogénea de burbujas), y no congelaría hasta -42 °C (42 K de subenfriamiento para la nucleación homogénea de cristalitas de hielo).

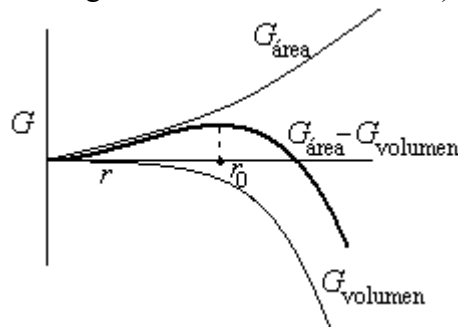


Fig. 5.11. Energía libre,  $G$ , de un núcleo de tamaño  $r$  (suministrada por una fluctuación en un estado homogéneo) y tamaño mínimo,  $r_0$  (radio crítico), para que progrese el crecimiento.

Se va a estudiar ahora la vaporización rápida de un líquido puro (la de una mezcla líquida se ve en el Capítulo siguiente), cuando se le obliga a pasar a una presión menor que la de equilibrio líquido-vapor a la temperatura actual. Este proceso puede tener dos aplicaciones distintas:

- Generar vapor sin calentar el líquido (produce mucho vapor casi sin gradiente térmico, sin necesidad de calentadores a alta temperatura).
- Generar frío, i.e. producir bajas temperaturas.

Los casos vaporización súbita de más interés son:

- Descarga del líquido de un depósito a través de un conducto (una abertura, en general) que comunica con un ambiente a baja presión. Este es el caso típico de los accidentes en calderas y sistemas de refrigeración de centrales nucleares (*blow-down*). El gasto másico de salida queda limitado por el bloqueo sónico del vapor a la salida, como en las toberas.
- Descarga de un flujo de líquido por un conducto en una cámara a baja presión. Este es el caso de las cámaras ‘flash’ (*flash chamber*) tan usadas en la industria química (y en las antiguas plantas de desalación de agua de mar). También se aprovecha este efecto flash en los inyectores de combustible sobrecalentado.
- Estrangulamiento de un flujo de líquido en un conducto, mediante una válvula o un estrechamiento. Este es el caso típico de los circuitos de refrigeración, donde el objetivo no es generar vapor sino generar frío.

Considérese la despresurización de un líquido por debajo de su presión de vapor a la temperatura inicial. El proceso estacionario será isoentálpico si es rápido ( $\dot{Q}=0$ ) y sin contornos móviles que puedan intercambiar trabajo con el entorno ( $\dot{W}=0$ ), evolucionando el fluido desde el estado presurizado (1) hasta el despresurizado (2) como se indica en la Fig. 5.12a, donde la línea gruesa es simplemente indicativa y no corresponde a una sucesión de estados cuasi-estáticos de equilibrio, pues el proceso es de mezclado irreversible de las burbujas frías que se van generando, con el líquido caliente que arrastran. Recuérdese también que, aunque se hayan dibujado separados un posible estado inicial de líquido sobrecomprimido (1) y un estado de líquido saturado a la misma temperatura (estado ‘s’), no hay apenas diferencia. En la mayoría de los casos prácticos, el estado de salida es bifásico (2), siendo difícil conseguir despresurizaciones tan grandes que produzcan vapor seco (i.e. sin gotitas) como el estado (3). La fracción másica de vapor producido,  $x_2$ , se determina con el balance energético: entalpía que toma la parte vaporizada igual a entalpía que da la parte líquida que se enfría, i.e.  $x_2 h_{LV2} = (1-x_2)c_L(T_1-T_2)$ .

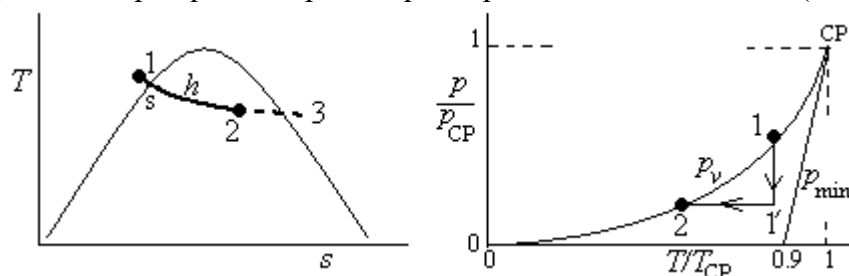


Fig. 5.12. Vaporización súbita por despresurización desde  $p_1$  hasta  $p_2$ , en el diagrama  $T$ - $s$  y en el diagrama de las fases con variables  $p$ - $T$  reducidas con los valores del punto crítico, CP. En este último se muestra también la evolución metaestable equivalente: despresurización sin cambio de fase (de 1 a 1'), seguida de enfriamiento súbito por vaporización (de 1' a 2), así como la presión mínima necesaria para conseguir la nucleación homogénea, obtenida por cálculo del punto L' en la Fig. 5.8 mediante el modelo de van der Waals reducido.

Uno de los ensayos típicos de ebullición súbita es el que se realiza en una especie de tubo de ensayo que contiene un gas licuado en equilibrio con su vapor, como en el típico mechero de gas donde, si fuese propano puro (en realidad es una mezcla de gases licuados del petróleo, GLP) a 15 °C la presión interior sería de 0,73 MPa y a 25 °C de 0,95 MPa (mientras que para mantener agua en equilibrio con su vapor a 15 °C habría que bajar la presión a 1,7 kPa, y a 25 °C a 3,1 kPa). Si, a través del tapón superior (sobre el vapor) se provoca una despresurización (e.g. poniendo en comunicación esa especie de tubo de ensayo

con una cámara de vacío, o simplemente abriéndolo a la atmósfera en el caso del propano), lo que se observa en el interior depende mucho del grado de limpieza de los materiales.

- Si no se han tomado precauciones especiales, la ebullición ocurre en todo el líquido a la vez por nucleación heterogénea en las paredes y en las impurezas dentro del líquido. Éste es el comportamiento que se observa por ejemplo al poner un vaso con agua del grifo dentro de una campana de vacío, al ir bajando la presión, así como en las válvulas de expansión súbita (en los tubos capilares que se usan en los refrigeradores pequeños suele haber un retraso en la entrada en ebullición, i.e. un tramo de líquido metaestable sobrecalentado). En este proceso, toda la masa se va enfriando más o menos monótonamente, como se indica en la Fig. 5.2a.
- Si se trabaja con líquidos y paredes muy limpios (se desgasifica todo bien, mojando previamente las paredes y vaporizando un poco de líquido antes de comenzar el ensayo propiamente dicho), no aparecen burbujas más que en la interfase líquido-vapor, pues las despresurizaciones usuales no alcanzan la región de nucleación homogénea (parte inferior derecha de la Fig. 5.12b), desarrollándose un frente de vaporización que, aunque de espesor apreciable (unos milímetros) y altamente fluctuante en el detalle de tamaño y posición relativa de las burbujas, avanza en la fase líquida a velocidad media (en el plano del frente) constante del orden de 1 m/s (aumenta casi linealmente con el grado de sobrecalentamiento). Esta onda viajera se parece mucho a la onda de deflagración laminar en combustión premezclada (las velocidades son del mismo orden, y en ambos casos son proporcionales a la raíz cuadrada de la difusividad térmica). En este proceso, la fase líquida queda inmóvil en equilibrio metaestable a la temperatura inicial (excepto cerca del frente de vaporización, donde se enfría) y una presión inferior a la de equilibrio líquido-vapor, pero sensiblemente mayor que la del escape, debido al empuje del chorro bifásico de salida (y a su pérdida de carga); el chorro bifásico generado tiene una estructura que depende del grado de despresurización (para valores altos toma la forma de un flujo anular de vapor con gotitas arrastradas, con algo de velocidad de deslizamiento), su temperatura ya ha disminuido bastante, y la presión será la de la cámara de descarga si es subsónica o la de bloqueo sónico; en cierta forma, es como si el proceso ocurriese en dos fases como se indica en la Fig. 5.12a, primero cae la presión del líquido sin enfriarse, y luego sufre un enfriamiento por vaporización a presión constante.

Procesos análogos (de vaporización súbita en toda la masa o en la superficie libre) tendrían lugar en ausencia de gravedad, por ejemplo, al quedar expuesta al vacío una masa esférica de líquido.

Despresurizándolo por debajo de la temperatura del punto triple, se puede conseguir incluso la congelación súbita de un líquido.

## RECAPITULACIÓN

El alumno debe dominar los aspectos esenciales del cambio de estado de agregación en sustancias puras: nomenclatura, relaciones termomecánicas (ecuación de Clapeyron), relaciones energéticas (relación entre la entalpía de vaporización y la presión de vapor), y sus condiciones de aplicabilidad (distinguir cambios de fase en sustancias puras y en mezclas, transiciones de equilibrio y procesos metaestables, validez de la ecuación de Clapeyron integrada y del modelo de sustancia perfecta, etc.). Muchos problemas

termodinámicos pueden resolverse con modelos tan sencillos como el MGP o el MLP, incluso tratándose de mezclas de agua y aire (despreciando la humedad), pero en muchos otros es necesario contemplar los procesos de cambio de fase, y los más sencillos son los que aquí se han descrito para sustancias puras, que forman la base para el estudio de los sistemas multifásicos multicomponentes.

## Cuestiones

- ¿Puede convertirse un líquido como el agua en su vapor, sin dejar el sistema de ser homogéneo? Sol.: Sí, mediante un proceso sin cambio de fase alrededor del punto crítico.
- ¿Puede hacerse hervir agua en el fondo del océano? Sol.: No, ya que por debajo de 2200 m la presión es superior a la crítica (22 MPa) y el calentamiento sólo daría lugar a dilatación sin aparición de ninguna interfase.
- ¿Puede hacerse hervir agua en la cumbre del Everest y preparar un huevo duro? Sol.: A 8848 m de altura la presión según ISA es de 31,6 kPa y la temperatura correspondiente (Antoine) de 71 °C. Como la clara coagula a 62..63 °C y la yema a 68..69 °C, sí se puede cocer un huevo, ¡pero se tardaría casi una hora!
- ¿Puede haber agua en las tres fases (sólida, líquida y gaseosa) en equilibrio fuera del punto triple? Sí, pero no agua pura (e.g. a 0 °C y 100 kPa, i.e. presión ambiente, lejos del punto crítico,  $p_{CR}=612$  Pa, podemos tener un cubito de hielo flotando en un vaso con agua en presencia del aire, que siempre está húmedo, y, al menos localmente, estarán en equilibrio).

## Problemas

- 5.1. Calcular manualmente la temperatura que habrá dentro de una olla a presión con agua hirviendo a 200 kPa.  
Sol.: Hay que recordar la ecuación de Clapeyron integrada,  $\ln(p/p_0) = -(hLV/R)(1/T - 1/T_b)$ , y recordar que a 100 kPa el agua hierve a 100 °C con una entalpía de cambio de fase de  $2,26 \cdot 10^6$  J/kg, con lo que al despejar de, , se obtiene  $T=393$  K, que, aunque parezca poco incremento (de 100 °C a 120 °C), acelera la cocción de alimentos ‘exponencialmente’ (e.g. se reduce el tiempo de preparar un cocido, de casi dos horas a algo más de media hora).
- 5.2. En un recipiente de 0,5 litros de capacidad, se quiere instalar un calentador eléctrico para poder generar un chorro de vapor a 1 MPa. Suponiendo despreciables las pérdidas de calor al exterior, se pide:
  - a) Potencia eléctrica mínima para que empiece a salir vapor a 1 MPa en menos de 10 minutos.
  - b) Tiempo máximo que podría estar generando vapor con esa potencia.
  - c) Energía mínima necesaria (límite termodinámico) para pasar el agua ambiente a vapor a 1 MPa, y comparación con la suministrada por la resistencia.
- 5.3. El indicador de nivel de un depósito de R-12 de 10 cm de diámetro y 50 cm de altura, un capilar de vidrio conectado en ambos extremos (inferior y superior), marca una altura de líquido de 20 cm en un ambiente a 15 °C. Se pide:
  - a) Masa de R-12 encerrado y su estado inicial.
  - b) Variación de temperatura que causaría una subida del menisco de 1 mm

Sol.: a)  $m=2,85$  kg, con  $x=0,027$ . b)  $dz/dT=0,3$  mm/K

- 5.4. Se quiere obtener un gasto de 0,6 kg/h de gas butano disponiendo de una botella de 30 litros conteniendo inicialmente 15 kg de butano. Para ello se va a sumergir la botella en un baño con objeto de mantener la presión interior en un valor constante de 400 kPa. Se pide:
- Temperatura del baño, volumen y masa inicial de gas.
  - Calor intercambiado. y tiempo de funcionamiento.
- 5.5. Se desea condensar una corriente de 0,01 kg/s de R134a a 1 MPa, que entra a 60 °C, mediante un flujo de agua a contracorriente que entra a 30 °C al cambiador de calor. Se pide:
- Temperatura mínima de salida del R134a.
  - Entalpías de entrada y salida del R134a.
  - Gasto másico mínimo necesario de agua.
  - Hacer un esquema de los perfiles de temperatura de ambas corrientes a lo largo del cambiador.
- 5.6. Se quiere aprovechar la energía de los gases de salida de un proceso de oxi-combustión, un flujo equimolar de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O a 1700 K y 0,2 MPa, para generar vapor saturado a 1 MPa a partir de agua a 30 °C. Se pide:
- Plantear el balance energético del recuperador de calor, indicando un valor representativo de la capacidad térmica de la mezcla gaseosa.
  - Determinar la temperatura mínima de salida de los gases, sabiendo que en el recuperador de calor debe haber un salto mínimo de 10 K.
  - Flujo de vapor generado relativo al de gases.
- 5.7. Se hace pasar dióxido de carbono líquido, proveniente de una botella que está a 17 °C, a través de una válvula de expansión hasta casi la presión del punto triple (para evitar que se forme tapón de hielo seco), y posteriormente se vaporiza totalmente en un cambiador de calor. Se pide, resolver gráfica y analíticamente:
- Presión y densidad del líquido a la entrada de la válvula.
  - Estado termodinámico a la salida de la válvula.
  - Calor necesario por unidad de gasto.
- 5.8. Si en el depósito de un mechero de propano el líquido llega hasta la mitad, ¿cuáles son las fracciones másica, volumétrica y molar de vapor?

## Experimentos

Pese a que nos hemos centrado en el análisis de las transiciones líquido-vapor, los cambios de fase más cómodamente realizables son los de sólido a líquido y viceversa. Aún así, el metal galio (es bastante caro) es de las pocas sustancias puras que funde a temperatura ambiente ( $T_f=29,76$  °C); basta ponerlo en la palma de la mano ( $T\sim 31$  °C) para que funda, y, aunque toma bastante energía al fundir ( $h_{sl}=80,4$  kJ/kg), no se nota frío porque lo que el cuerpo siente es el flujo de calor,  $\dot{Q} = KA\Delta T$ , que no es grande porque  $\Delta T$  es muy pequeño y  $K$  no muy grande ( $k_{sol}=43,6$  W/(m·K),  $k_{liq}=27,8$  W/(m·K)). El cambio de fase más fácil de

experimentar es el de agua a hielo y viceversa, y ni siquiera hace falta un refrigerador para bajar por debajo de 0 °C, si se usan mezclas congelantes de hielo y sal (se estudian en el capítulo siguiente).

- Determinar experimentalmente las temperaturas de congelación y de ebullición del agua (del grifo, destilada, y de mar), utilizando varios termómetros de diferentes tipos.
- Determinar experimentalmente la entalpía de fusión del hielo al añadir agua ambiente en un calorímetro que contiene cubitos de hielo, midiendo temperaturas y masas o volúmenes.
- Hervir un poco de agua en un matraz, tapar, dejar atemperar, y medir la nueva temperatura de ebullición del agua encerrada.
- Preparar un modelo numérico (en cualquier lenguaje de programación) del comportamiento termodinámico de una sustancia pura, para dibujar a escala diferentes diagramas con sus propiedades ( $p$ - $v$ ,  $T$ - $s$ ,  $\ln p$ - $h$ ,  $Z$ - $\ln p$ ), como en la Fig. 5.6. Nota: lo más sencillo es programar el modelo de van der Waals en variables reducidas con capacidad térmica constante.

[Volver al Índice](#)