

Capítulo 6

Termodinámica del cambio de fase e interfases

Análisis térmico: diagramas

Formalmente, la Termodinámica del cambio de fase debería ir a continuación del estudio de la estabilidad del equilibrio termodinámico, que se vio en el Cap. 4, pero se ha preferido introducir la Termodinámica del volumen de control cuanto antes por su utilidad en la gran mayoría de los problemas prácticos (incluyendo la práctica totalidad de problemas de cambio de fase).

Este capítulo está destinado principalmente al cambio de fase sólido-líquido-vapor en sustancias químicamente puras, dejando el cambio de fase de sistemas multicomponentes para el capítulo de mezclas. Otros cambios de fase (en fase sólida, eléctricos, magnéticos, etc.) se tratarán de pasada aquí sólo para comparación. Al final del capítulo se ha añadido un estudio de fenómenos interfaciales en general, incluyendo efectos de cambio de composición en las interfases en sistemas multicomponentes, pues, aunque se analizarán con la teoría de mezclas, aquí sólo se da una descripción superficial.

El análisis térmico típico consiste en suministrar energía a la muestra, a un ritmo conocido, y ver cómo varía, en general a presión constante, su temperatura y otras propiedades térmicas. El resultado para una sustancia pura se muestra en la Fig. 6.1. En la práctica el problema es complicado, pues es muy difícil determinar con precisión qué parte de la energía comunicada ha pasado a la muestra (el resto son las pérdidas), cuál es la temperatura representativa de la muestra (es de suponer que el entorno por donde se introduce la energía estará más caliente), la importancia de la velocidad de calentamiento, la influencia de los contaminantes, de los instrumentos de medida y control, etc.

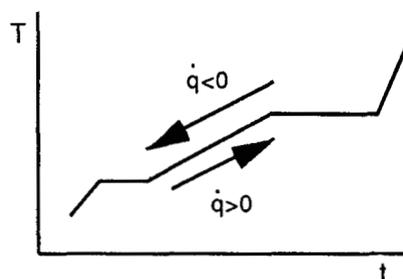


Fig. 6.1. Esquema ideal (sin histéresis) de un análisis térmico temperatura-tiempo.

Pero en el límite de proceso cuasiestático el comportamiento debe ser como el de la Fig. 6.1, y en particular, se obtendría exactamente la curva simétrica si el ensayo fuese de enfriamiento, aunque es más complicado controlar el flujo de calor evacuado que el introducido (en general por medios eléctricos). No se consideran aquí transformaciones químicas (descomposición, deshidratación). 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).

Se puede así construir el diagrama de fases de la sustancia de que se trate, como los representados en la Fig. 6.2; nótese que el diagrama $p-T$ no es más que la proyección según v de la superficie $p-v-T$ que corresponde a la ecuación de estado y que estos diagramas no contienen todos los datos que necesita la Termodinámica si no incluyen alguna familia energética (c_p , h , etc). En los cambios de fase de sistemas de composición variable hay mucha más riqueza de diagramas.

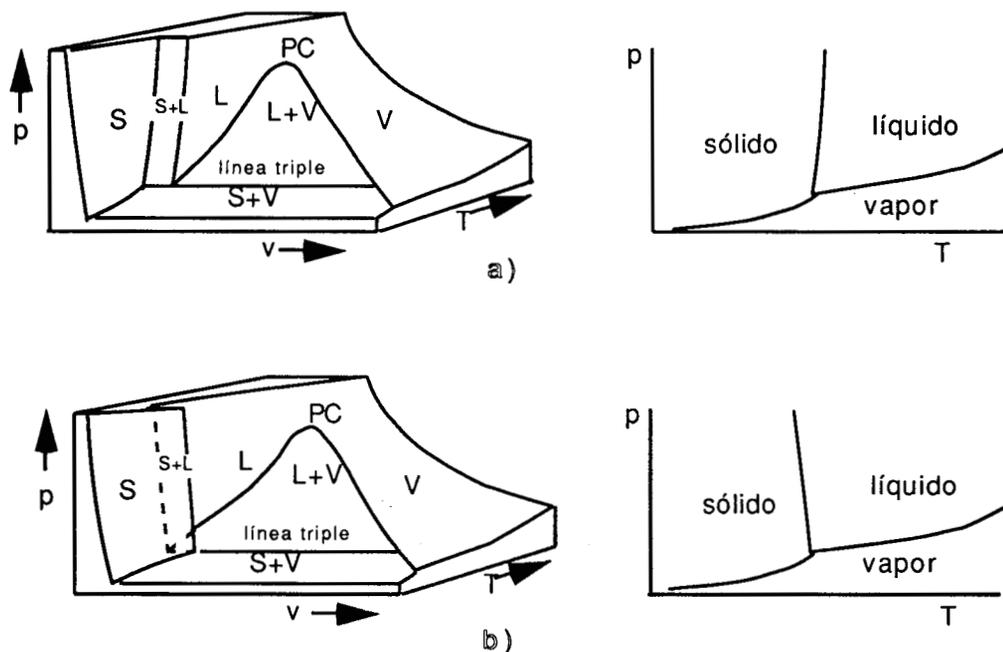


Fig. 6.2. Diagramas $p-v-T$ y $p-T$ de una sustancia a) que contrae al solidificar (como el butano) y b) de una sustancia que dilata al solidificar (como el agua).

Pero, ¿por qué aparecen los cambios de fase y cuándo?, ¿son los cambios de fase nuevos datos que necesita la Termodinámica o consecuencias que se deducen de los datos anteriores, que para sustancias puras se resumían p.e. en la pareja de ecuaciones $v=v(T,p)$ y $c_p=c_p(T)$? Pues sí, conocida la ecuación de estado y la capacidad térmica (o simplemente un potencial termodinámico como $G=G(T,p)$) puede, en principio, calcularse la curva de presión de vapor, 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, sólo se podrán calcular con ella las características de los cambios de fase que allí se encuentren; luego se verá cómo calcularlo.

Los cambios de fase aparecen cuando el sistema pierde la condición de estabilidad, lo que requiere que $d^2S > 0$ para un sistema aislado, o $d^2G < 0$ para un sistema en contacto con una atmósfera a p_o y T_o , etc.

Región crítica líquido-vapor

Consideremos un experimento en una ampolla resistente a altas presiones y de volumen prácticamente fijo, como las que se utilizan para estudios del punto crítico (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 cm² 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 cuerpo humano) el nivel de líquido es, digamos, del 80% (lo cual es fácil de observar pues, pese a que tanto el propano líquido como el 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 aplanaba al aumentar la temperatura, porque la tensión superficial disminuye.

Pero si 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 de una zona de opalescencia que se extiende desde la interfase hasta llenar todo el recipiente y darle un aspecto lechoso, translúcido. Si se sigue elevando la temperatura desaparece la opalescencia y se observa una fase homogénea como en los casos anteriores.

Fue Andrews en 1869 (también se cita a Mendelejev en 1861) el primero que descubrió el punto crítico, estudiando la compresión isoterma del CO₂, cuya temperatura crítica es de 30,8 °C, al darse cuenta que si $T > 30,8$ °C no aparecía interfase al comprimir. Los experimentos en el punto crítico son muy difíciles ya que: 1) por ser $c_p = \infty$ el equilibrio térmico tarda mucho (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 a infinito.

Ecuación de Clapeyron

En los cambios de fase de las sustancias puras, la Termodinámica enseña que la temperatura y la presión están ligadas (en el diagrama p - T es una curva) y que la pendiente de dicha curva

está ligada con la diferencia de energías y de volúmenes de ambas fases coexistentes, lo cual fue deducido por Clapeyron (compañero de Carnot) en 1834. El por qué están ligadas biunívocamente la p y la T es un caso particular de la llamada "regla de las fases" de Gibbs, que se deduce del recuento de ecuaciones e incógnitas de la formulación termodinámica y será desarrollada en el Cap. 7 para los sistemas multicomponentes multifásicos (y en el Cap. 9 se extenderá al caso de sistemas reactantes), aunque no está de más hacerlo también aquí para este caso particular.

Para el equilibrio bifásico de una masa de control aislada de una sustancia pura (en ausencia de campos de fuerza y despreciando efectos interfaciales), las incógnitas que determinan el estado de equilibrio son las fracciones de masa, volumen y energía que corresponden a una fase (el resto será de la otra). Las ecuaciones del equilibrio son: la igualdad de temperaturas, de presiones y de potenciales químicos. Pero ya se vio que al ser un sistema monocomponente el potencial químico era función de la presión y la temperatura, luego su igualdad conlleva una relación entre la p y la T .

Pensemos en el equilibrio líquido-vapor, pero da igual para cualquier cambio de fase. Por estar en equilibrio, $T_l=T_v$, $p_l=p_v$ y $\mu_l=\mu_v$, y, considerando dos estados próximos, $dT_l=dT_v$, $dp_l=dp_v$ y $d\mu_l=d\mu_v$, así que al restar la ecuación $d\mu_l=-s_l dT+v_l dp$ de la $d\mu_v=-s_v dT+v_v dp$ se obtiene $0=-(s_l-s_v)dT+(v_l-v_v)dp$, y como $Tds=dh-vdp$, en un punto $T=cte$, $p=cte$ de la curva de saturación, se puede sustituir $s_l-s_v=(h_l-h_v)/T$ para llegar a:

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{sat} = \frac{s_v - s_l}{v_v - v_l} = \frac{h_{lv}}{T(v_v - v_l)} \quad (6.1)$$

que es la ecuación de Clapeyron, aunque él la dedujo siguiendo este otro camino: $du=Tds-pdv$, $d(u-Ts)=-s dT-pdv$, $\partial s/\partial v|_T=\partial p/\partial T|_v$ que, aplicado al cambio de fase da $\partial s/\partial v|_T=(s_l-s_v)/(v_l-v_v)$ por ser $T=cte$, y $\partial p/\partial T|_v=dp/dT|_{sat} \forall v$ entre v_l y v_v , obteniéndose otra vez (6.1), como se quería demostrar.

Nótese que la pendiente de la curva líquido-vapor (Fig. 6.2) será siempre positiva porque la entropía aumenta y el volumen específico también, y lo mismo para la sublimación sólido-vapor, pero no ocurre igual con el cambio sólido-líquido en que, aunque la entropía también aumenta (y por tanto siempre $h_{sl}>0$, $h_{sv}>0$, $h_{lv}>0$), el volumen puede disminuir (como en el caso singular del agua). El hecho de que a $T=cte$ el hielo funda al aumentar la presión, explica la lubricación hidrodinámica en el patinaje sobre hielo, y el movimiento de los glaciares. En cualquier caso, es fácil demostrar que la pendiente de la curva de ebullición en el punto triple será siempre menor que la de sublimación, ya que, como $v_s \ll v_v$ y $v_l \ll v_v$, $h_{sv} \approx Tv_v(dp/dT)|_{sv}$ y $h_{lv} \approx Tv_v(dp/dT)|_{lv}$, y como $h_{sv}=h_{sl}+h_{lv}$ queda demostrado que $(dp/dT)|_{sv} > (dp/dT)|_{lv}$; la relación exacta es:

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{sv} = \left. \frac{dp}{dT} \right|_{lv} \frac{v_v - v_l}{v_v - v_s} + \frac{h_{sl}}{T(v_v - v_s)} \quad (6.2)$$

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 autobombeo originado por la alta presión de vapor en el depósito caliente relativa a la del frío, que será menor. En realidad esto funciona como un motor térmico que da calor a T_1 para evaporar, y toma calor a T_2 para condensar. Los caloductos (Cap. 12) 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 metastables 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 metastable (y verifican la ecuación de Clapeyron), que se estudiará posteriormente.

Aproximaciones de la ecuación de Clapeyron

Si se representa $\ln p_{vapor}$ en función de $1/T$ a partir de datos experimentales, la nube de puntos se aproxima muy bien por una recta. En variables reducidas (con los valores del punto crítico) la pendiente en el intervalo $0,5 < T_R < 1$ vale aproximadamente -6 para muchas sustancias no polares (las polares se desvían más), por lo que se puede poner $\ln p_R = 6(1 - 1/T_R)$, que se llama regla de Guggenheim. Este resultado era de esperar a bajas temperaturas, ya que entonces se pueden hacer las tres simplificaciones siguientes: 1) h_{lv} varía poco con la temperatura, 2) densidad del líquido mucho mayor que la del vapor, 3) densidad del vapor dada por la ecuación de los gases ideales; y entonces de (6.1) se deduce fácilmente que:

$$\frac{d \ln p_R}{d \frac{1}{T_R}} = - \frac{h_{lv}}{RT_{cr}} = cte \quad (\text{para temperaturas bajas}) \tag{6.3}$$

que si admitimos como su valor -6 nos permite incluso calcular la entalpía de ebullición a partir de los valores de R y T_{cr} . Sin embargo, que la pendiente siga siendo prácticamente constante para temperaturas próximas a la T_{cr} es sorprendente, e indica que la disminución de h_{lv} cuando T aumenta se compensa con la disminución de la diferencia entre los factores de compresibilidad del vapor y el líquido, ya que siempre se ha de verificar:

$$\frac{d \ln p_R}{d \frac{1}{T_R}} = - \frac{h_{lv}}{RT_{cr}(Z_v - Z_l)} = cte \quad (\text{en general}) \tag{6.4}$$

En 1888 Antoine propuso como aproximación a la curva de presión de vapor la expresión $\ln p = A - B/(T + C)$, con lo que las desviación en todo el rango de coexistencia se reduce a la mitad de la que daría (6.4), que sería simplemente $\ln p = A - B/T$, a costa de una tercera constante (p.e. para el agua el ajuste óptimo con dos constantes tiene una desviación máxima del 6,4% y con la fórmula de Antoine se reduce a sólo un 3,4%). En la Tabla A3.7 (Apéndice 3) puede encontrarse una lista de los coeficientes A , B y C para diversas sustancias.

Para correlacionar la entalpía de vaporización con la temperatura se utiliza a veces la regla de Watson: $h_{lv}/h_{lv,ebu} \approx [(T_{cr} - T)/(T_{cr} - T_{ebu})]^{0,38}$, siendo T_{ebu} la temperatura de ebullición normal

(a 100 kPa) y $h_{lv,ebu}$ la entalpía de cambio de fase en ese punto. También es un hecho experimental que, para muchas sustancias, la T_{ebu} es del orden de $0,6T_{cr}$ (p.e., para el agua $T_{ebu}/T_{cr}=0,58$, para el metano $T_{ebu}/T_{cr}=0,59$, para el benceno $T_{ebu}/T_{cr}=0,63$, para el heptano $T_{ebu}/T_{cr}=0,69$).

Otra famosa aproximación se obtiene al combinar $d \ln p_R / d(1/T_R) \approx -6$ con $T_{ebu}/T_{cr} \approx 0,6$, que da $h_{lv}/(RT_{ebu}) \approx 10$, que se llama regla de Trouton (1884). Este resultado admite la siguiente explicación intuitiva: al no variar la temperatura en el cambio de fase, la variación de entropía, supuesta ideal (Cap. 7), sólo dependerá de la relación de volúmenes, $s_{v-s_l} \approx R \ln(v_v/v_l) \approx R \ln 10^3$, luego $h_{lv}/(RT_{ebu}) \approx \ln 10^3 \approx 7$.

Otro hecho experimental es que para muchas sustancias $T_{tr}/T_{cr} \approx 0,5$ (siendo T_{tr} la temperatura del punto triple sólido-líquido-gas), aunque en algunos casos el intervalo de temperaturas en que puede existir fase líquida es mucho mayor (p.e., para el galio, $T_{tr}/T_{cr}=302/2680=0,09$).

Para el cambio de fase sólido-líquido se ha propuesto $h_{fusión}/(RT_{fusión})=1$ (regla de Richard), sin embargo es de escasa utilidad, ya que para metales sí se aproxima, pero para sólidos orgánicos la constante se ajusta mejor a 1,2; para sólidos inorgánicos sería mejor un valor de 0,7; para otros elementos sólidos sería mejor 0,3; etc.

Otros tipos de cambio de fase

Si se considera que un cambio de fase (sin cambio de composición) es el paso de una configuración a otra a través de un estado en el que se distinguen dos fases claramente separadas por una interfase a través de la cual existen cambios bruscos de propiedades, en la Naturaleza se presentan muchos fenómenos con cambios de fase semejantes a la familiar transformación sólido-líquido-vapor (nótese que también se puede pasar de líquido a vapor sin cambio de fase, rodeando el punto crítico).

La clasificación más común se representa en la Fig. 6.3 en función del perfil $c_p(T)$ en las proximidades del punto crítico:

- a) Transiciones de primera especie (o de primer orden). Se caracterizan por una discontinuidad en la representación de las variables extensivas específicas en función de alguna variable intensiva (en particular, hay energía de cambio de fase, es decir hay que aportar energía para hacer pasar el sistema de una fase a otra) y por no estar relacionadas las simetrías de la estructura atómico-molecular de una y otra fase. Es la típica sólido-líquido-vapor, y las transformaciones alotrópicas en estado sólido, y el paso a la superconductividad eléctrica en presencia de un campo magnético.
- b) Transiciones tipo lambda (o de segunda especie, o de segundo orden). Se caracterizan por variar la simetría de la estructura atómico-molecular y porque, aunque las variables extensivas específicas son continuas (no hay energía de cambio de fase), sus derivadas divergen en el cambio de fase. Son ejemplos el paso de paramagnetismo a ferromagnetismo, el paso del He^4 a superfluido y las transiciones de simetría en

sólidos. Las variaciones de simetría están relacionadas (p.e. el cambio de fase añade alguna simetría adicional), mientras que en los cambios de primer orden no hay ninguna relación.

- c) Transición de Ehrenfest. Se caracteriza por presentar discontinuidades en las derivadas de las variables extensivas específicas. Sólo se conoce el caso de la superconductividad eléctrica en ausencia de un campo magnético.
- d) Transición vítrea. No presenta discontinuidades ni en las variables extensivas (no hay entalpía de cambio de fase) ni en sus derivadas (el c_p es continuo), y además la temperatura de transición vítrea, definida como la del punto de inflexión de la curva $c_p(T)$, depende de la velocidad de calentamiento/enfriamiento (la anchura de la transición también, y va de unos 5 °C a 20 °C). Aunque cualquier sustancia puede presentarse en estado vítreo (estados sólidos metastables) y por tanto sufrir transiciones vítreas (p.e. el hielo se hace vítreo a 143 K y el etanol a 95 K), lo más normal es que se trate de macromoléculas ($M > 10$ kg/mol), como las fibras textiles (algodón, lana, pelo, rayón, nylon, poliéster), otros plásticos (PVC, polietileno, polipropileno), adhesivos, elastómeros y sustancias biológicas (grasas, hidratos de carbono, proteínas, DNA).

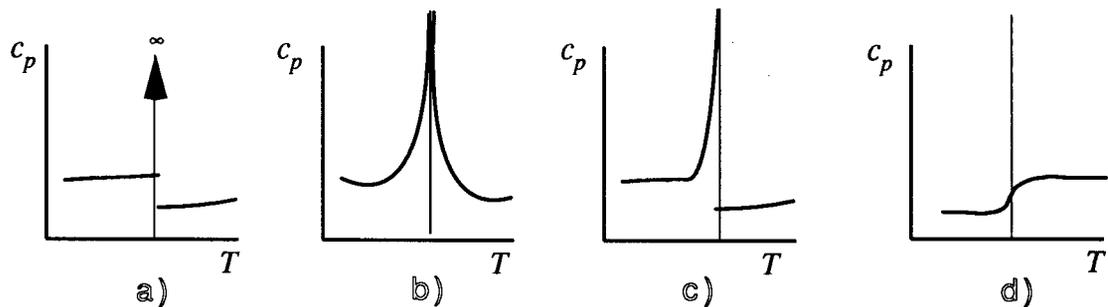


Fig. 6.3. Tipos de transiciones de fase: a) de primer orden, b) de tipo lambda, c) de Ehrenfest, d) vítrea.

Se ha intentado estudiar teóricamente la estabilidad de muchos modelos moleculares, pero es demasiado complicado porque los modelos han de ser como mínimo bidimensionales, ya que se ha demostrado que en un conjunto unidimensional de partículas no pueden aparecer discontinuidades sea cual sea la ley de fuerzas.

Equilibrio y estados metastables: regla de Maxwell

Volvamos a considerar el cambio de fase líquido-vapor realizando experimentos imaginarios a temperatura constante (sistema inmerso en baño térmico) variando la presión aplicada (p.e. con un baño de mercurio). La condición de equilibrio estable en cada instante ($p=p_{baño}$ y $T=T_{baño}$) es $dG=0$ y $d^2G>0$, pero para un sistema monocomponente $G=\mu n$, luego en el equilibrio el potencial químico ha de ser mínimo.

De la ecuación de Gibbs-Duhem, $d\mu=-sdT+vd p$, se tiene que $\mu(T,p_0)-\mu(T,p)=\int vdp$. Si, para fijar ideas, pensamos en la ecuación de estado de van der Waals, la relación $v(p)$ sería como la de la Fig. 6.4a y b (para una isoterma inferior a la crítica), lo que permite construir el

diagrama $\mu(p)$ mostrado en la Fig. 6.4c. 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 presión, como la A, A' y A'' en la Fig. 6.4? La A' es claramente inestable ($\kappa = -(1/v)\partial v/\partial p|_T < 0$, como se ve en la Fig. 6.4b) 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 (en la Fig. 6.4d se ha esquematizado el corte a $p=cte$ con los tres estados de equilibrio A, A' y A'' unidos por estados dinámicos correspondientes a perturbaciones sin especificar), 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. El estado A es claramente estable. Aunque el punto A considerado es genérico, los puntos B y C en la Fig. 6.4 corresponden al punto de cruce de $\mu(p)$ en la Fig. 6.4c y al máximo local de $p(v)$ en la Fig. 6.4a, respectivamente.

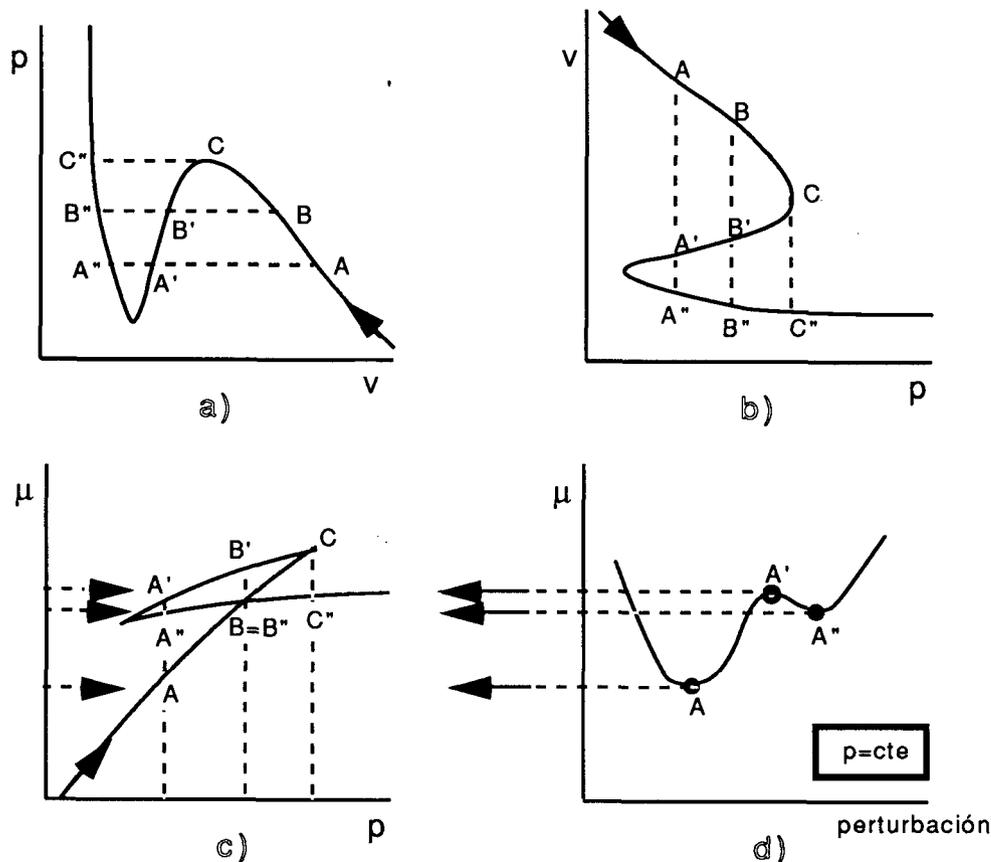


Fig. 6.4. Estados estables, metastables e inestables a lo largo de una isoterma con cambio de fase.

En conclusión, si se admite que siempre hay perturbaciones incontroladas de magnitud superior a la máxima desviación, $\mu(B')-\mu(B'')$ en la Fig. 6.4c, al ir aumentando lentamente la presión siguiendo la línea de la flecha y llegar al punto B se producirá el cambio de fase, es decir, cuando:

temperatura T_f' , el cual se podrá calcular ideando un proceso totalmente reversible que pase de un punto a otro a través del punto de cambio de fase estable a temperatura T_f (calentando el líquido desde T_f' hasta T_f , solidificando, y enfriando el sólido de T_f a T_f'):

$$\Delta s_f' = \frac{h_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_f'} \frac{(c_{p_l} - c_{p_s})}{T} dT > \frac{h_f}{T_f} \quad (6.6)$$

Esto ocurre también en los sistemas reactantes, donde $s_r = h_r/T$ sólo vale para procesos reactantes en equilibrio, como en las pilas electroquímicas.

Discontinuidad de las magnitudes termodinámicas

Al representar las variaciones de las magnitudes termodinámicas con la temperatura o la presión, se observa que en las transiciones de fase de primer orden (como la sólido-líquido-vapor) el potencial termodinámico G es continuo, pero sus derivadas (S y V) sufren saltos finitos. Sin embargo, si se representa la variación de estas magnitudes con el volumen u otra variable extensiva no sufren saltos de un lado al otro del cambio de fase.

Por otra parte, en un sistema monocomponente bifásico la temperatura y la presión están unívocamente ligadas, luego para fijar el estado termodinámico no basta dar la presión y la temperatura (no son variables independientes) sino que hace falta determinar algún parámetro global, como el volumen específico medio. Nótese que el volumen específico de cada fase permanece constante durante el cambio de fase a presión constante y por tanto tampoco sirve para especificar el estado global. La variable que más se utiliza para especificar el estado de un sistema bifásico es la fracción másica de vapor, x (también llamada "calidad de vapor" o título de vapor; lo de calidad se refiere al interés práctico de conseguir vapor puro, sin gotitas de líquido), y que se define por:

$$x \equiv \frac{m_{vapor}}{m_{líquido} + m_{vapor}} \quad (6.7)$$

La relación entre el volumen específico medio y la calidad se obtiene 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 que $v = xv_v + (1-x)v_l$. De manera análoga se puede hacer con todas las variables extensivas, y así $h = xh_v + (1-x)h_l$, $s = xs_v + (1-x)s_l$, $Z = xZ_v + (1-x)Z_l$, etc. Si se representa el estado global del sistema bifásico en un diagrama con una variable extensiva en escala lineal, entre el estado global promedio y los estados reales de cada fase, las relaciones anteriores se interpretan como la 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.

La medida de la fracción másica de vapor suele hacerse 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 $h-s$, 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. 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.

Compresión y expansión de sistemas bifásicos

En principio, los sistemas bifásicos se supone que están perfectamente estratificados por el campo gravitatorio terrestre; es decir, en un sistema con líquido y su vapor en equilibrio, el líquido ocupará la parte inferior del recipiente hasta alcanzar el nivel apropiado (superficie libre horizontal) y el resto estará ocupado por el vapor. Sin embargo, hay que tener presente que no siempre están ambas fases tan perfectamente separadas. En primer lugar, incluso en el estado de equilibrio pueden entrar en acción nuevas fuerzas (capilares, movimiento browniano) que modifiquen el estado de equilibrio; esto ocurre si una fase está finamente dispersa en la otra, y así p.e. el agua líquida de las nubes (capaz de tapar la luz del sol) puede mantenerse en equilibrio con el aire húmedo saturado circundante (unas mil veces menos pesado que el agua). Pero es que en segundo lugar hay que tener presente los efectos mecánicos, térmicos y fisicoquímicos del no equilibrio que normalmente se da en la práctica, y así, una corriente de vapor arrastra fácilmente gotitas (y pequeñas partículas sólidas) en suspensión; esta es la causa, p.e., de que se note el sabor salado en la brisa marina, aun cuando la condensación del aire húmedo sólo pueda producir agua dulce ya que la sal se segregó en el proceso de vaporización.

Para evitar que los vapores arrastren en su movimiento partículas líquidas se suele disponer de separadores (normalmente centrífugos) a la entrada de los compresores de vapor, ya que las gotitas tendrían un pernicioso efecto mecánico (erosionarían las superficies de trabajo) y también térmico, pues se generaría entropía por transmisión de calor interna. Veamos este último punto con más detalle.

Al expandirse bruscamente una mezcla bifásica, en principio y dejando aparte el subenfriamiento metastable, se puede considerar que, debido a la rapidez, ambas fases lo hacen por separado, dando lugar cada subsistema a una mezcla bifásica si la curva de saturación en el diagrama $T-s$ es monótona, luego ambos subsistemas alcanzan la misma temperatura. Aunque posteriormente se redistribuirán las fases, la temperatura no variará, y la variación de entropía debida a la posición de gotas y burbujas es despreciable en este contexto. Sin embargo, si se comprimiase una mezcla de líquido y su vapor inicialmente en equilibrio, y la compresión fuese rápida (que es la única de interés práctico), como durante un primer instante las evoluciones de ambas fases seguirían su curso por separado, resulta que la fase líquida apenas se calentaría por efecto de la compresión, mientras que, para un mismo salto de presión, la fase vapor se calentaría apreciablemente incluso en el límite isentrópico, por lo que al final de la compresión coexistirían líquido y su vapor a la misma presión pero diferente temperatura (el vapor estaría sobrecalentado) por lo que inevitablemente se produciría una transmisión de calor interna y el correspondiente aumento de entropía, fácilmente calculable con ayuda de la representación gráfica del proceso en el diagrama $T-s$.

Una aplicación importante de los sistemas con cambio de fase es la generación de vapores a partir de una botella que, al contener la sustancia en fase líquida (a presión), puede ser de dimensiones muy reducidas en comparación con las que se necesitarían si se almacenase en forma gaseosa. Así se utilizan las botellas de combustible (botellas de butano y de propano, mecheros de bolsillo) y las botellas con aerosoles (clorofluorocarbonos y gases licuados del petróleo), donde se utiliza el gas licuado como propulsante de muy diversas sustancias, como polvo contra incendios, pinturas, lacas, medicamentos, etc. Si se supone que la presión (y por tanto la temperatura) permanece constante, el gasto másico también es constante, así como el calor que es necesario aportar que es:

$$\dot{Q} = \dot{m}h_{lv} \left(1 + \frac{v_l}{v_{lv}} \right) \quad (6.8)$$

como se deduce fácilmente del balance energético para un volumen de control (5.37) teniendo en cuenta que la variación de la energía del volumen de control va a coincidir con la variación de la entalpía al ser $p=cte$ y $V=cte$; esto es:

$$\left. \begin{aligned} d[m(h_l + xh_{lv}) - pV] &= dQ + dW + h_v dm \Rightarrow dQ = -h_{lv}[dm + d(xm)] \\ \frac{V}{m} = v_l + xv_{lv} &\Rightarrow 0 = v_l dm + v_{lv} d(xm) \end{aligned} \right\} \quad (6.9)$$

aunque en el caso de los aerosoles el problema es en general no estacionario (suelen hacerse funcionar a pequeños impulsos). La interpretación de (6.8) es que ha de aportarse el calor necesario para vaporizar la masa que sale ($\dot{m}h_{lv}$) más la que ha de ocupar el volumen en que disminuye el nivel del líquido, que será siempre despreciable respecto al término anterior, ya que $v_l \ll v_{lv}$ excepto en las proximidades del punto crítico.

Efecto de la curvatura de la interfase sobre el equilibrio líquido-vapor

Recordemos que las consecuencias del equilibrio termodinámico son: 1) uniformidad de temperatura (equilibrio térmico), 2) movimiento como sólido rígido (equilibrio mecánico) y 3) uniformidad de los potenciales químicos (en ausencia de campos externos) de cada una de las especies presentes (equilibrio de especies o fisicoquímico). En un sistema bifásico monocomponente, si los fenómenos interfaciales son despreciables (la entropía no depende del área como p.e. en (6.13)) el potencial químico sólo depende de la presión y la temperatura, luego la presión será también uniforme. Pero ¿cómo se modifica el equilibrio cuando la curvatura de la interfase líquido-vapor es importante?

El sistema que se considera está constituido por una porción de líquido en equilibrio con su vapor (no en presencia de aire, que se estudia en el capítulo siguiente). Si se analiza el equilibrio de este sistema aislado, se deduce que para que la entropía sea máxima debe haber un salto de presión a través de la interfase, proporcional a su curvatura, y, analizando el equilibrio a volumen constante en presencia de un depósito isoterma, se deduce que el área interfacial total (sumando para todas las interfases) ha de ser mínima, es decir:

$$p_l - p_v = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{y} \quad F = \sum \sigma_i A_i \quad (6.10)$$

siendo σ la tensión superficial, R_1 y R_2 los radios principales de curvatura (positivos si están del lado del líquido), F el potencial de Helmholtz y A el área interfacial. Si el líquido flota en el seno del vapor sin tocar superficies sólidas, de la segunda conclusión se deduce que adoptará una forma esférica (en ausencia de campos externos), por lo que las gotas pequeñas serán siempre esféricas con una sobrepresión $p_l - p_v = 2\sigma/r$. Al variar la curvatura de la interfase a temperatura constante, variará el potencial químico y las presiones, pero se habrá de verificar $d\mu_l = d\mu_v$ ($\Rightarrow v_l dp_l = v_v dp_v$) y $dp_l - dp_v = d(2\sigma/r)$, es decir, $dp_v/d(2\sigma/r) = 1/(v_v/v_l - 1)$, que se puede integrar fácilmente si se aproxima el volumen específico del vapor con el modelo de gas ideal, se supone constante el del líquido y éste mucho menor que aquél, obteniéndose la llamada ecuación de Kelvin:

$$\frac{p_v}{p_{v_0}} = \exp\left(\frac{2\sigma}{\rho_l R T r}\right) \quad \text{y} \quad p_l - p_v = \frac{2\sigma}{r} \quad (6.11)$$

siendo ρ_l la densidad de la fase líquida y R la constante del gas. Por ejemplo, para agua a 20°C, si r es grande la presión sería uniforme e igual a 2,339 kPa, pero si $r=10^{-3}$ m el equilibrio requeriría $p_v=2,339$ kPa y $p_l=2,485$ kPa, y si $r=10^{-6}$ m, entonces $p_v=2,341$ kPa y $p_l=146$ kPa. Como se ve, en la práctica la presión del vapor puede considerarse independiente de la curvatura y coincidente con la presión de vapor a esa temperatura. Nótese la diferencia que se hace entre la presión del vapor $p_v(T,r)$ y la presión de vapor $p_v(T,r \rightarrow \infty)$.

Es interesante darse cuenta que aunque aquí se ha considerado la tensión superficial en una interfase fluida como la causa de esta diferencia de presiones entre líquido y vapor, ocurre lo mismo si se mantiene una diferencia de presión (en equilibrio) mediante una fina malla que impida el escape de líquido (por fuerzas capilares en los poros de la malla). Sea p_0 la presión (uniforme) en ausencia de malla (o con poros grandes); si se aplica al líquido una presión $p_l > p_0$, en el equilibrio la presión del vapor habrá aumentado en forma similar a la ecuación de Kelvin: $\ln(p_v/p_{v_0}) = (p_l - p_0)/(\rho_l R T)$.

Pero el equilibrio de gotas con su vapor es inestable. En efecto, a una temperatura dada (mantenida constante) si sobre una gota en equilibrio se condensase un poco de vapor (por una fluctuación, p.e.), la curvatura disminuiría, tendiendo a bajar la presión de vapor según la ecuación de Kelvin, para lo cual, habiendo considerado el sistema de volumen fijo, se habría de condensar más vapor sobre la gota, creciendo ésta indefinidamente. Similarmente, si una fluctuación hiciese disminuir un poco el radio de una gota en equilibrio, la curvatura aumentaría, la presión del vapor también, y ello a expensas de una vaporización adicional. Una consecuencia de esta inestabilidad de Kelvin es que si se tiene un sistema bifásico a una T y una presión p ligeramente distinta de la presión de equilibrio p_0 , existirá un radio de equilibrio crítico, inestable, deducido de la ecuación de Kelvin:

$$r_{eq} = \frac{2\sigma}{\rho_l RT \ln \frac{p}{p_o}} \quad (6.12)$$

tal que las gotas que inicialmente (no en equilibrio) tuviesen radios mayores crecerían aún más, a expensas de las gotas que inicialmente tuviesen radio menor, que se evaporarían. La inestabilidad de Kelvin es difícil de observar en la práctica porque lleva asociada grandes tiempos de relajación, por lo que la evolución de las gotas en la mayor parte de los problemas ingenieriles sólo está gobernada por la transmisión de calor desde el vapor o las paredes del recipiente.

Hay muchos problemas termodinámicos de gran interés práctico relacionados con la vaporización de gotas: vaporización en presencia de su vapor recalentado, gotas de agua en aire húmedo, gota vaporizándose en el seno de un líquido inmiscible, vaporización por combustión de gotas en atmósferas oxidantes, etc.

Nucleación

¿Cómo empieza un cambio de fase? Si se enfría un vapor, ¿cómo surge la fase líquida, si ya se ha visto que la formación fortuita de pequeñas gotas conduce a un estado inestable y éstas se volverían a evaporar? Se tendrían que formar núcleos (gotas) de tamaño superior al radio de equilibrio inestable, y entonces sí que seguirían creciendo. Pero las grandes fluctuaciones que diesen nacimiento a esos núcleos son muy poco probables.

La realidad es que la nucleación no es homogénea sino heterogénea, formándose los primeros núcleos líquidos sobre las pequeñas hoquedades de las paredes y sobre las partículas sólidas (interiores o en las interfases) que, aunque imperceptibles ($<10^{-6}$ m) son ya mayores que el radio de equilibrio inestable para un subenfriamiento del orden de 1 °C (a la temperatura de equilibrio bifásico cualquier tamaño de gota tiende a disminuir, pero con el subenfriamiento va aumentando la población de gotas que tienden a crecer, como se deduce de la combinación de la ecuación de Kelvin y la de Clapeyron).

Para que los estados metastables se mantengan hay que suprimir los gérmenes o núcleos donde podría progresar la fase más estable. La cantidad de núcleos que progresan y su velocidad de crecimiento viene condicionada por los procesos cinéticos de transporte.

En los sistemas multicomponentes existen transiciones de fase que no necesitan vencer la barrera energética que representa el proceso de nucleación, entre las que cabe destacar la descomposición espinodal en sistemas de miscibilidad parcial, que se analiza a continuación.

Considérese el diagrama de fases de una mezcla líquida binaria a presión constante (Fig. 6.6a). Si una mezcla homogénea en el punto (x_1, T_1) se enfría rápidamente hasta T_2 , la concentración uniforme que se obtiene no es estable porque corresponde el punto G_1 en el diagrama de función de Gibbs versus concentración de la Fig. 6.6b, para el que $d^2G/dx^2 < 0$, en contra de la condición de estabilidad de un sistema a $T = cte$ y $p = cte$. La mezcla empezará inmediatamente a segregarse ya que con ello disminuye G desde G_1 hasta G'_1 ,

produciéndose una difusión con el mismo sentido que el gradiente de concentración (flujo “hacia arriba”), según se esquematiza en la Fig. 6.6c, hasta que se alcanza la composición de equilibrio con las dos fases (rica, x_B , y pobre, x_A) separadas.

El proceso anterior ocurrirá en los puntos en los que $d^2G/dx^2 < 0$, es decir en la región interior a los puntos de inflexión de $G(x)$, cuyo lugar geométrico en el diagrama de fases se llama línea espinodal.

Si el subenfriamiento es desde el punto (x_2, T_1) hasta el (x_2, T_2) , el sistema permanece linealmente estable porque las pequeñas fluctuaciones de concentración aumentarían el potencial de Gibbs desde G_2 a G_2' (Fig. 6.6b), pero el sistema es metastable porque fluctuaciones mayores sí que lo hacen evolucionar. Se trata en este caso del típico proceso de nucleación, donde se necesita saltar una barrera energética que lleve una pequeña parte desde G_2 hasta $G(x_B)$, para luego seguir disminuyendo el potencial de Gibbs total por difusión normal (flujo “hacia abajo”) como se ilustra en la Fig. 6.6d.

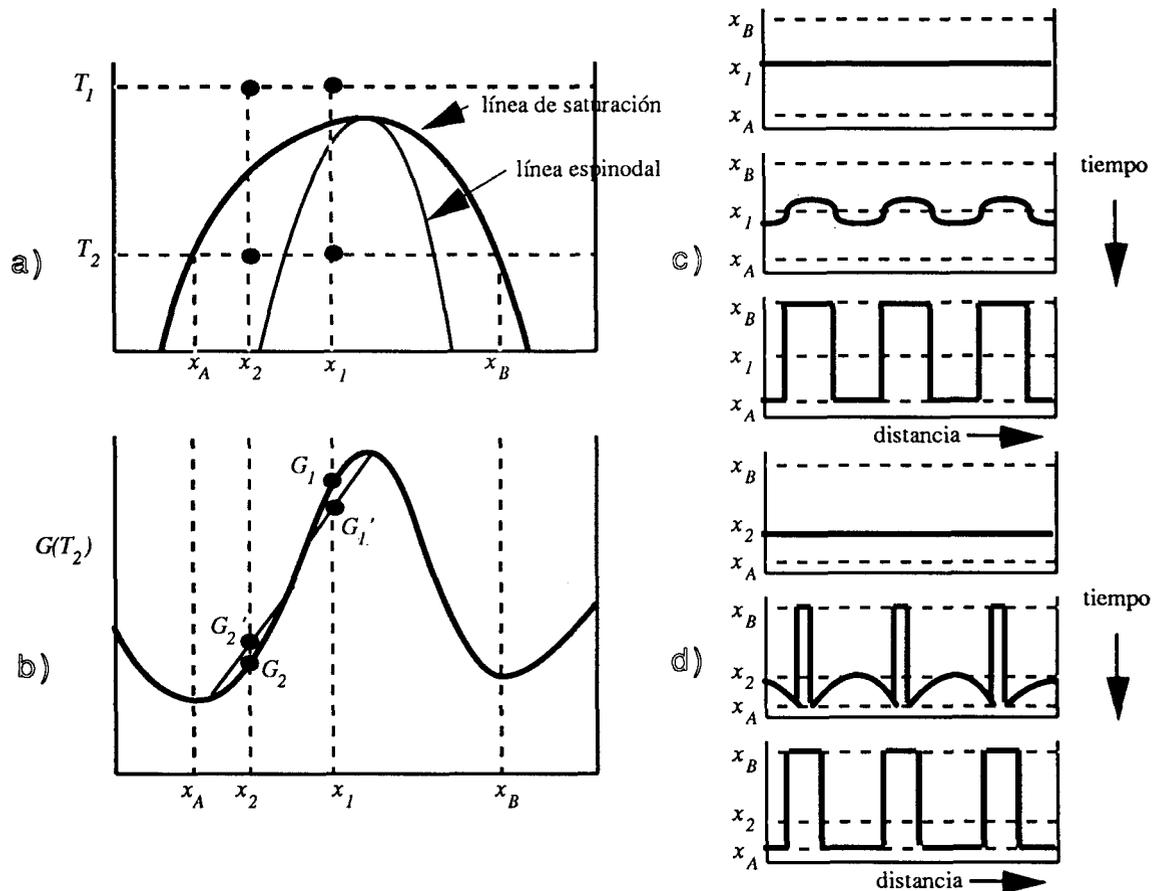


Fig. 6.6. Dos tipos de transición de fase en mezclas líquidas binarias con solubilidad parcial, descomposición espinodal (G_1) y nucleación (G_2): a) diagrama de fases a presión constante; b) potencial de Gibbs a la temperatura T_2 en función de la concentración, x ; c) instantes inicial, intermedio y final en la descomposición espinodal; d) esos tres instantes en el proceso de nucleación.

La nucleación de vapor en el seno de un líquido sobrecalentado es muy importante en la transmisión de calor, ya que eleva un orden de magnitud el flujo de calor transferible.

Las nubes son gotitas de agua líquida (o cristalitas de hielo) de tamaño del orden de $10\ \mu\text{m}$, dispersas en una atmósfera saturada de vapor (sistema multifásico multicomponente). Debido a su pequeño tamaño, las fuerzas superficiales son preponderantes y las partículas flotan en movimiento browniano, hasta que por enfriamiento o expansión adiabática se desestabiliza el sistema y las gotas mayores crecen más a expensas de las pequeñas, hasta producirse la lluvia.

Fenómenos interfaciales

Excepto en los epígrafes precedentes (influencia del tamaño de las gotas en la presión de vapor de una sustancia pura, y problema de la nucleación de fase), se han despreciado los efectos interfaciales, considerando que el estado de equilibrio del sistema quedaba determinado por el volumen (en general, por $S=S(U,V,n_i)$) y su distribución era insignificante en lo que se refería a energías y entropías. Pero son tantos los problemas termodinámicos y fisicoquímicos en los que los balances de masa, cantidad de movimiento y energía quedan modificados por la presencia de interfases, que conviene hacer un estudio general sobre ellos, aunque sea eminentemente fenomenológico.

La Física de interfases está poco desarrollada y todavía es difícil separar los aspectos térmicos de los mecánicos, eléctricos, químicos, etc. ¿Por qué existen las interfases, cuando a primera vista parecería que un sistema homogéneo tendría más entropía?, ¿cuál es su estructura interna? (que tanto interés tiene para el estudio de la materia); y desde un punto de vista más práctico, ¿qué modelos (macroscópicos o microscópicos) permitirán predecir y sacar provecho del comportamiento real en las múltiples aplicaciones prácticas de los sistemas interfaciales?

Una interfase es la región casi-bidimensional donde se juntan dos fases volumétricas, y su espesor característico (lejos de los estados críticos) es del orden del radio de acción de las fuerzas atómico-moleculares d_o ($d_o \approx 10^{-9}$ m), por lo que en general su contribución a las funciones termodinámicas del sistema global suele ser pequeña excepto en casos particulares de gran interés, que se van a analizar ahora. Se trata en general de sistemas cuya área interfacial A es mucho mayor de la mínima para ese volumen, $A_{min}=(36\pi V^2)^{1/3}$, o bien de sistemas en los que los demás efectos se compensan y los efectos interfaciales salen a relucir (p.e. masas líquidas en ingravidez). Atendiendo a la geometría de la configuración, los sistemas interfaciales se pueden clasificar en:

- Interfases libres. Su espesor es muy inferior a cualquier otra longitud característica (radio de curvatura, proximidad de otra interfase, etc). Por ejemplo, la superficie libre de un vaso con agua, un puente líquido, la superficie de un sólido, etc.
- Microburbujas y microgotas. En ellos los radios de curvatura sólo son de 100 a 1000 veces mayores que d_o , pero las interfases todavía están muy separadas entre sí (p.e. la gaseosa o la niebla). El comportamiento varía grandemente según que la relación volumen líquido/volumen total tienda a 0 (espumas y nieblas) o tienda a 1 (microburbujas como la gaseosa). En un campo de fuerzas, las microburbujas ascienden con la velocidad límite $v=\Delta\rho g D^2/(6\mu_{liq})$, p.e. $40 \cdot 10^{-6}$ m/s para burbujas de 10^{-5} m de aire en agua, por lo que al

cabo de algunas horas se desgasificaría, aunque el problema se complica por la adherencia a las paredes, la coalescencia, la expansión en la subida (además de la presión hidrostática disminuye la capilar), la posible convección de Marangoni, etc.; aunque la viscosidad no varía mucho en este proceso, la velocidad del sonido varía mucho. El burbujeo forzado tiene aplicación en el calentamiento de líquidos con vapor, separación de materiales por flotación o lixiviación, y últimamente se han ensayado combustibles emulsionados con agua para que la súbita evaporación de las microgotas de agua desintegre las gotitas de aceite y pueda acelerarse la combustión.

- Películas líquidas. Aquí la curvatura es pequeña, pero la separación entre interfases es del orden de d_o . Considérese p.e. una pompa de jabón; ¿cómo puede estar en equilibrio si esa misma masa sería mucho más estable en forma de pequeña gotita?, y ¿qué papel tan crucial juega el jabón, que con agua sola no se pueden hacer pompas? Parece ser que el jabón actúa de soluto tensoactivo confiriendo propiedades estructurales a la película, evaporándose el agua y quedando dos interfases estrechamente unidas, cuyas características elásticas van variando con el tiempo. Sin embargo, para disoluciones muy diluidas la viscosidad de la película no es tan grande que impida el drenaje y aparecen otros fenómenos que la estabilizan (aún así son menos estables y suelen presentarse en forma de espuma para minimizar la evaporación): uno es el efecto Marangoni (al indentarse una interfase aumenta el área, pero si no da tiempo a que llegue soluto a este área nueva, la tensión interfacial aumenta y recupera), otro es la repulsión de la doble capa eléctrica (Deryagin 1953), que aumenta al tratar de indentar la película, y por eso hay que hacer tanta presión para juntar dos gotas o burbujas.
- Coloides. Son mezclas heterogéneas finamente dispersas en las que tanto la separación interfacial como los radios de curvatura son muy pequeños (según el tamaño, L , de las inhomogeneidades las mezclas se clasifican en: moleculares ($L < 10^{-8}$ m), coloidales ($10^{-8} < L < 10^{-6}$ m), suspensiones ($10^{-6} < L < 10^{-4}$ m) y sistemas heterogéneos ($L > 10^{-4}$ m). Los sistemas coloidales fueron descubiertos casualmente por el botánico R. Brown (1800) observando al microscopio granos de polen en un medio líquido, y se caracterizan por dispersar la luz y no sedimentar (a causa del efectivo bombardeo molecular, que da lugar al movimiento browniano). Las sustancias cuyas moléculas tienen cientos de miles de átomos (masa molar mayor de 10^3 kg/mol, de uso normal en plásticos, adhesivos, pinturas, tintas, textiles, detergentes, alimentación, etc.) producen mezclas coloidales en gases y líquidos.

Otra clasificación fundamental de las interfases es según su movilidad, la cual es un factor predominante en todo proceso de relajación hacia el equilibrio. Se distinguen así entre interfases fluidas, que son aquellas en que ambas fases adyacentes son fluidas, e interfases sólidas, que son aquellas en las que al menos una de las fases es sólida. Al igual que ocurre en la Termodinámica de las fases volumétricas, los sistemas fluidos son más fáciles de estudiar ya que se pueden considerar en todo instante en equilibrio local, puesto que su gran movilidad les hace acomodarse a las condiciones reinantes en tiempos característicos mucho menores que los de residencia, desapareciendo todos los problemas de histéresis y memoria temporal que tanto complican el estudio de la evolución de los sistemas de baja movilidad.

- Interfases sólidas. Casi todas las aplicaciones microelectrónicas y optoelectrónicas actuales se basan en el control del movimiento de los electrones en la capa superficial de un sólido monocristalino, control que se logra mediante deposiciones y ataques selectivos de la interfase, para construir las uniones y barreras deseadas. Por otra parte, la velocidad de muchas reacciones químicas cambia tan drásticamente ante la presencia de superficies sólidas catalizadoras que es difícil reconocer que no se trata de sustancias reactantes; y el beneficio que de ello se puede conseguir es enorme: ya se ha probado en laboratorio un catalizador de rodio monocristalino que convierte los gases tóxicos de escape en gases inocuos según la reacción $2\text{CO}+2\text{NO}=2\text{CO}_2+\text{N}_2$. Y el interés de las interfases sólidas va mucho más lejos: corrosión, humectación, adsorción de gases, adhesión de líquidos, adhesión de sólidos, fricción sólida, etc.

Como ejemplo de teoría aplicable a las interfases sólidas (aunque no es exclusiva de ellas) se puede citar el modelo de adsorción de Langmuir (1916). Adsorción es la acumulación de alguna especie en una interfase (si penetrase hasta una de las fases volumétricas se llamaría absorción) y puede ser debida a enlaces débiles de carácter físico (pequeñas fuerzas dipolares inducidas) o a fuertes enlaces químicos (distorsionan grandemente las moléculas, ocasionan grandes variaciones energéticas y generan mucha entropía); en la adsorción física siempre se desprende calor, porque tanto $\Delta G < 0$ (por ser proceso natural), como $\Delta S < 0$ (más orden), y $\Delta H = \Delta G + T_0 \Delta S > 0$. En el modelo de Langmuir se establece una densidad de huecos monopartícula, fijos e independientes, ocupados según un equilibrio dinámico similar al de la evaporación; así, a temperatura constante, la velocidad de adsorción será proporcional a la densidad del gas (y por tanto a su presión) y al porcentaje de huecos libres, y la de desorción a la de huecos ocupados.

Termodinámica de interfases

Se van a analizar con más detalle las interfases fluidas libres (cuyas dimensiones son más de 10^6 veces superiores a su espesor y están alejadas unas de otras). Una visión microscópica de las interacciones entre átomos y moléculas nos enseña que, incluso en ausencia de cargas eléctricas netas, los electrones de cada molécula reaccionan ante el movimiento de los electrones de las moléculas vecinas, ajustando su movimiento de manera que se minimice la energía total. Esta correlación del movimiento de los electrones es el origen de las fuerzas de van der Waals y en particular de la tensión interfacial.

Una molécula pierde más energía potencial cuanto más moléculas de la misma especie la están rodeando, así que se necesitará una cierta energía para sacarla del conjunto (energía de vaporización). Para que una molécula se quede en la interfase sin llegar a pasar a la fase vapor, como sólo ha de perder la mitad de los enlaces con las demás, se necesitará aproximadamente la mitad de la energía de vaporización, y éste es el origen de la tensión superficial. Este razonamiento es válido también para la tensión interfacial entre dos líquidos y la energía de mezclado, tendiendo a cero su valor cuando la mezcla se aproxima al punto consoluta, de modo análogo a como la tensión superficial líquido-vapor tiende a cero al acercarse al punto crítico. Similarmente, a partir de medidas de la máxima velocidad de subenfriamiento alcanzable, puede concluirse que la energía interfacial entre un sólido y su fundido es del orden de la mitad de su energía de fusión.

A nivel macroscópico, si se comparan las fuerzas de tensión superficial σL (siendo L una longitud característica) con las fuerzas gravitatorias $\Delta\rho g L^3$, se aprecia que son del mismo orden (número de Bond: $Bo \equiv \Delta\rho g L^2 / \sigma$, de orden unidad) cuando la escala es pequeña (meniscos con $L \approx 1$ mm), o cuando la diferencia de densidades es pequeña (baños isodensos de Plateau), o cuando la gravedad es pequeña (vuelo orbital o balístico). Si se desea estudiar los efectos interfaciales sin que queden enmascarados por la gravedad, se requerirá entonces experimentar con sistemas milimétricos (en un microscopio), o con líquidos inmiscibles de la misma densidad (que se consigue variando la composición de uno de ellos o la temperatura de trabajo), o en condiciones de microgravedad (preferiblemente en laboratorios espaciales). Resulta curioso que, aunque la gravedad (las fuerzas másicas en general) enmascara las fuerzas interfaciales, casi todos los métodos de medida de tensiones interfaciales se basan en la acción de la gravedad: balanzas de Wihelmy y Noüy, desprendimiento de gotas, deformación de gotas, ascenso capilar, ondas capilares, etc.

La fenomenología de los sistemas interfaciales es bien conocida, pero los modelos teóricos están poco desarrollados. Los experimentos muestran que las interfases se comportan mecánicamente como membranas tensas, pero en este caso con una tensión independiente del área. En el equilibrio existe un salto de presión a su través, que viene dado por la ley de Young-Laplace (1805): $\Delta p = \sigma C$, siendo C la curvatura local (suma de los inversos de los dos radios de curvatura principales). La tensión interfacial, σ , depende de los dos medios en contacto y de la temperatura; esta última dependencia se puede aproximar para el equilibrio líquido-vapor de una sustancia pura por $\sigma/\sigma_0 = [(T_{cr} - T)/(T_{cr} - T_{tr})]^n$, siendo T_{cr} y T_{tr} las temperaturas del punto crítico y del punto triple, y $1,2 < n < 1,3$, y no depende de la presión porque ésta va ligada a la temperatura.

Si una interfase está cargada eléctricamente, la tensión interfacial es menor porque la repulsión mutua reduce el trabajo requerido para incrementar el área.

Cuando dos interfases se cortan (en la confluencia de tres fases volumétricas) los ángulos que ellas forman en la línea de contacto triple verifican la ley de Young (1805): $\sin\theta_1/\sigma_{23} = \sin\theta_2/\sigma_{31} = \sin\theta_3/\sigma_{12}$, que no es más que el equilibrio de los vectores de tensión interfacial en la confluencia. Sin embargo, cuando una de las tres fases es un sólido liso (sea la 3), la ecuación anterior se reduce a $\sigma_{13} - \sigma_{32} = \sigma_{12} \sin\theta_2$, y si la línea triple coincide con un borde anguloso (o liso y con cambio de material) sólo los límites de θ_2 quedan fijados.

El ángulo de contacto parece ser una propiedad de equilibrio del sistema (dependiente de los medios participantes y de la temperatura), pero su medida es muy errática e irreproducible, sobre todo sobre superficies sólidas, y aunque se atribúan todos los problemas a la rugosidad superficial, ensayos realizados sobre obleas de silicio monocristalino con rugosidad menor de 10^{-8} m, la incertidumbre permanece. Para sustancias de una misma familia (p.e. hidrocarburos saturados) se ha comprobado la correlación de Zisman: $\cos\theta = 1 - k(\sigma - \sigma_{cr})$, donde las constantes k y σ_{cr} sólo dependen del sólido y de la familia de líquidos. Fuera del equilibrio, cuando una línea triple avanza o retrocede, los ángulos de contacto dinámicos dependen de la velocidad y de la historia.

El problema del mojado de un sólido por un líquido en presencia de otro fluido (p.e. un gas) es saber dónde se sitúa la línea triple. La fenomenología se explica haciendo intervenir las fuerzas de cohesión (dentro del líquido) y las de adhesión (del líquido con el sólido); si $\sigma_{sg} < \sigma_{sl} + \sigma_{lg}$ entonces sí existe línea triple, pero si no, el líquido trata de envolver al sólido. Una vez que el líquido ha mojado al sólido es difícil separarlos y se necesita aplicar una "presión de separación" (Deryagin 1954) para conseguirlo (esto es muy importante p.e. en imprenta, donde la tinta de los rodillos ha de pasar a las planchas y de ahí al papel).

El mojado de un líquido por otro es también complicado; p.e., si sobre una cubeta con agua se echa una gota de decano, se forma una gota (y una capa monomolecular sobre el resto de la superficie libre), mientras que si se echa hexano, crece una capa uniforme sobre toda la superficie. También se observa que en las proximidades de los estados consolutos una de las fases siempre engloba por completo a la otra. Además, parece que existen transiciones de primera especie (salto brusco de la derivada) entre un ángulo de contacto finito y un mojado total, al variar la temperatura o la concentración de una mezcla cerca de un punto crítico.

En las interfases la composición suele ser muy diferente de la de los medios adyacentes. En el caso simple de la adición de un soluto a un disolvente en equilibrio con su vapor, el soluto es adsorbido preferentemente en la interfase para disoluciones normales, y preferiblemente en el medio para disoluciones electrolíticas. Después se demostrará que la adsorción disminuye la tensión interfacial y la desorción la aumenta. Algunos solutos son tan tensoactivos que sólo existen en la interfase, aunque si se trata de macromoléculas, su baja movilidad hace que tarden bastante en alcanzar este estado final.

Teoría de Gibbs

El modelo termodinámico de interfases más básico fue propuesto por Gibbs en 1878. La interfase se define como una superficie geométrica divisoria situada de manera tal que el exceso de masa de uno de los componentes (considerado el disolvente) sea nulo; las funciones de exceso en la interfase se calculan restando del valor real de la variable (p.e. la masa total de una especie) el valor que correspondería a la extrapolación de los valores de cada fase hasta la interfase geométrica. Aunque el espesor de las interfases lejos de estados críticos es de tamaño atómico-molecular (10^{-9} m) sigue siendo válido el modelo de medio continuo si se estudian parches superficiales macroscópicos (de más de 10^{-7} m de diámetro).

Consideremos un sistema cerrado (y en ausencia de campos externos) compuesto de dos fases fluidas (1 y 2) y una interfase (s), cuyos potenciales entrópicos serán:

$$\left. \begin{aligned} dS_1 &= \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{p_1}{T_1} dV_1 - \sum \frac{\mu_{i1}}{T_1} dn_{i1} \\ dS_s &= \frac{1}{T_s} dU_s - \frac{\sigma}{T_s} dA_s - \sum \frac{\mu_{is}}{T_s} dn_{is} \\ dS_2 &= \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{p_2}{T_2} dV_2 - \sum \frac{\mu_{i2}}{T_2} dn_{i2} \end{aligned} \right\} \quad (6.13)$$

donde S_s , U_s y n_{is} son las funciones de exceso en el modelo de Gibbs y $\sigma \equiv T \partial S / \partial A$ la tensión interfacial. Para el equilibrio del sistema, la entropía ha de ser máxima:

$$S = S_1 + S_s + S_2 = \text{máximo} \quad (6.14)$$

sujeto a las condiciones de invariación del volumen total, la energía y las cantidades de sustancia:

$$\left. \begin{aligned} V &= V_1 + 0 + V_2 = cte \\ U &= U_1 + U_s + U_2 = cte \\ n_i &= n_{i1} + n_{is} + n_{i2} = cte \quad \forall i \end{aligned} \right\} \quad (6.15)$$

La solución de (6.13) teniendo en cuenta (6.14) y (6.15) y que las variables independientes son U_1 , U_2 , n_{i1} , n_{i2} y V_1 (V_2 y A_s dependen de V_1), implica:

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= T_s = T_2 \\ p_1 &= p_2 + \sigma \frac{dA_s}{dV_1} \\ \mu_{i1} &= \mu_{is} = \mu_{i2} \quad \forall i \end{aligned} \right\} \quad (6.16)$$

y, como enseña la geometría diferencial (y demostró Gauss), $dA_s/dV_1=C$ es la curvatura media de la superficie.

Para una sustancia pura el potencial de Helmholtz en la interfase será $F=U-TS=\sigma A$, luego vemos que la tensión superficial coincide en este caso con la energía libre por unidad de superficie; se puede ver también que $d\sigma/dT=s$, y llegar así a la relación entre σ y la energía interna superficial: $u=-Td\sigma/dT+\sigma$, deducida por Kelvin en 1859.

Adsorción en sistemas multicomponentes

Introduciendo la concentración superficial del componente i , $\Gamma_i \equiv dn_{is}/dA_s$, la ecuación de Gibbs-Duhem para el sistema interfacial (por unidad de área) será:

$$0 = s_s dT_s + d\sigma + \sum \Gamma_i d\mu_{is} \quad (6.17)$$

la cual, en condiciones isotermas y para el límite de disoluciones muy diluidas (cuando el potencial químico μ_{i1} es proporcional al logaritmo de la concentración c_{i1}), se reduce a:

$$\Gamma_i = \frac{-1}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_i} \quad (\text{disoluciones infinitamente diluidas}) \quad (6.18)$$

que demuestra que la variación de la tensión interfacial con la concentración de un soluto i en una de las fases volumétricas es de signo contrario a la adsorción, como ya se había dicho (p.e., al disolver azúcar en agua la σ disminuye porque el azúcar se concentra en la interfase, mientras que al disolver sal en agua la σ aumenta porque la sal no va a la interfase).

El sistema termodinámico constituido por el soluto en la interfase de una disolución diluida tiene gran similitud con los sistemas termodinámicos volumétricos convencionales. En efecto, la isoterma de adsorción de Gibbs (Ec. 6.18) se puede aproximar por $\Gamma = (\sigma_0 - \sigma)/(RT)$, siendo σ_0 la tensión interfacial en ausencia de soluto, y llamando $\pi = \sigma_0 - \sigma$ (una especie de presión interfacial, que puede medirse directamente en una cubeta de Langmuir) y $\alpha = 1/\Gamma$ (el área molar, similar al volumen molar en fases volumétricas), se puede poner $\pi\alpha = RT$ de manera análoga a la ecuación de estado de los gases ideales. Se comprueba también que al ir aumentando la concentración de soluto puede ocurrir una transición de fase superficial de primera especie, como en el caso líquido-vapor, e incluso llegarse a un estado cristalino superficial (se forma una costra rígida, facetada, que se fracciona en varios trozos de costra al moverse).

Continuando con la analogía de comportamiento entre las fases interfaciales y las volumétricas (gas ideal, gas real, líquido y sólido), en las interfases también aparece una viscosidad de cortadura y una viscosidad de dilatación (fácilmente medibles con péndulos de torsión en la interfase), aunque en este caso la viscosidad dilatacional no es despreciable porque el tiempo de relajación es mucho mayor (es la causa de que la σ varíe con el tiempo en interfases recién formadas, e influye en la amortiguación de las ondas capilares).

Sin embargo, para muchas disoluciones suele ocurrir que el proceso difusivo que tiende a igualar los potenciales químicos es relativamente lento, y entonces se puede estudiar el equilibrio a composición constante. Como se supone $V = cte$ y $T = cte$, en el equilibrio el potencial de Helmholtz, $F = U - TS$, habrá de ser mínimo; como, en esas condiciones $dF = \sigma dA_s$, se concluye que en el equilibrio el área de la interfase ha de ser mínima. Para el caso más general en que haya varias interfases y se considere también un campo gravitatorio e incluso un movimiento de rotación sólida, la función a minimizar será:

$$F = \sum \sigma_i A_i + mgz_{cm} - \frac{1}{2} I \Omega^2 \quad (6.19)$$

siendo m la masa del sistema, z_{cm} la altura de su centro de masas, I su momento de inercia y Ω su velocidad de rotación. En el equilibrio $dF = 0$ con $d^2F > 0$, determinándose el límite de estabilidad con $dF = 0$ y $d^2F = 0$.

Convección interfacial

Los gradientes térmicos o de concentración originan gradientes de tensión interfacial que no pueden compensarse estáticamente, por lo que aparece un movimiento convectivo (convección de Marangoni) en la interfase que arrastra por viscosidad a las capas próximas de fluido a ambos lados de la interfase. Este efecto es independiente de la gravedad, aunque a veces se presenta acoplado, como en el calentamiento de una lámina horizontal de líquido con superficie libre; si hay gradiente horizontal siempre habrá movimiento, pero si el gradiente térmico es perfectamente vertical y hacia abajo (hacia arriba sería estable) se necesitará un valor mínimo del gradiente para que aparezca movimiento, que se desarrollará en forma de celdillas hexagonales de gran simetría (celdas de Bénard).

De la misma forma surge un movimiento de deriva de gotas o burbujas en el seno de un fluido en el que existe un gradiente térmico (o de concentración). Estos y otros muchos fenómenos interfaciales curiosos (ascenso de las "lágrimas del vino" en las copas, "barcos de alcanfor", bombeo capilar en mechas de mecheros y caloductos, etc) son ejemplos de motores termodinámicos no convencionales.

RECAPITULACION

1. Se presentan experimentos imaginarios de análisis térmico de una sustancia pura en los que aparecen cambios de fase, y en particular se describe el experimento de Andrews en tubo de Natterer sobre el punto crítico.
2. Se deduce la ecuación de Clapeyron del equilibrio bifásico de una sustancia pura, y las aproximaciones más usuales, como $\ln(p/p_o) = -(h_w/R)(1/T-1/T_o)$.
3. Se describen otros cambios de fase para ilustrar la generalidad de estas transiciones en el estado de equilibrio de la materia.
4. Se estudia la región de estados metastables, la de estados inestables y se deduce la regla de Maxwell de la presión de vapor.
5. Se define la fracción másica de vapor como la variable primaria para especificar el estado de una mezcla bifásica de una sustancia pura.
6. Se analiza la compresión y expansión en sistemas bifásicos.
7. Se tratan problemas relacionados con la aparición y desaparición de la fase minoritaria, y en particular los efectos de tensión superficial.
8. Se da una descripción de varios fenómenos interfaciales entre fases de una sustancia pura o de mezclas, desarrollándose la teoría de Gibbs, que predice la presión capilar y su variación con la presencia de surfactantes.

PROBLEMAS

- 6.1. En una caldera de 8 m³ hay 5000 kg de agua en ebullición a 9 MPa. Determinar la temperatura y la masa de vapor.

Sol.: $T=303$ °C, $m_v=48$ kg.

- 6.2. Para suavizar los cambios de temperatura en un campo de cultivo se ha pensado situar en él un acumulador de energía térmica solar consistente en un depósito rígido de 20 m³ lleno con 800 kg de R-12. Sabiendo que la temperatura del acumulador puede variar entre 0 °C y 30 °C, determinar los estados del R-12 y el calor acumulado.

Sol.: En ambos casos $v=20/800=0,025$ m³/kg; a $T=273$ K se sabe que $v_v=0,056$ m³/kg, luego está bifásico con $p=305$ kPa y $x=0,44$, mientras que a $T=303$ K se sabe que $v_v=0,024$ m³/kg, luego es vapor seco a $p=720$ kPa ($p_v=740$ kPa); $Q=\Delta U=\Delta H-\Delta(pV)=m[h_2-(h_{l1}+x_1h_{lv1})]-(p_2-p_1)V=800[583-(418+0,44\cdot 153)]-(720-305)20=70$ MJ.

6.3. 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:

- Masa de R-12 encerrado.
- Estado inicial del R-12.
- Variación de temperatura que causaría una subida del menisco de 1 mm.

Sol.: a) $m = m_l + m_v = V_l/v_l + V_v/v_v = 2,116 + 0,067 = 2,183$ kg; b) bifásico con $p = 500$ kPa y $x = 0,031$; c) $\Delta T = 2.7$ °C.

6.4. En un depósito cilíndrico adiabático de 10 cm de diámetro y 30 cm de altura hay inicialmente 1 cm de agua líquida en equilibrio con su vapor a 200 kPa. En un cierto instante se le conecta una línea que comunica con un gran depósito de vapor saturado a 500 kPa, y se espera hasta el equilibrio. Se pide:

- Esquema en el diagrama T - s de los estados inicial y final.
- Temperatura y fracción másica de vapor inicial.
- Ecuación integrada del balance energético del depósito.
- Temperatura, fracción másica de vapor y nivel de líquido final.

Sol.: b) $T = 120$ °C, $x = 0,033$; c) $\Delta(mh) - \Delta pV = h_e \Delta m$; d) $T = 152$ °C, $x = 0,07$, $z = 10,2$ mm.

6.5. En una tubería de 2 cm² de sección hay una válvula de paso semiabierto por la que entra propano a 3,42 MPa, 100 °C y 4 m/s, saliendo a 1,07 MPa. Calcular el gasto másico, y la temperatura y velocidad de salida.

Sol.: $p_{R1} = 0,8$, $T_{R1} = 1,01$, $Z_1 = 0,65$, $m = 0,06$ kg/s, $\Delta h_1^{cc} = 12.370/0,44 = 101$ kJ/kg, $\Delta h_t = 0 = c_p(T_2 - T_1) - \Delta h_2^{cc} + \Delta h_1^{cc} \rightarrow T_2 = 314$ K, $T_{R2} = 0,85$, $Z_2 = 0,82$, $v_2 = 13,6$ m/s.

6.6. En un recipiente cilíndrico vertical de 0,5 m³ y paredes aislantes, hay agua líquida en equilibrio con su vapor a 200 °C, existiendo una válvula de escape que impide que la presión aumente. Inicialmente cada fase ocupa la mitad del volumen. A partir de un cierto instante, se conecta a una batería una resistencia eléctrica situada en el interior, y se espera hasta que el nivel inicial del líquido disminuya a la mitad. Se pide:

- Presión, masa y título inicial de vapor.
- Estado termodinámico final.
- Energía aportada en el caso de que la válvula esté en la parte superior o en la inferior del recipiente.

Sol.: a) $p = 1,6$ MPa, $m_v = 0,25/0,13 = 1,9$ kg, $x = 1,9/216 = 0,009$; b) $p = 1,6$ MPa, $T = 200$ °C, $m_v = 0,125/0,13 = 2,9$ kg, $x = 2,9/108 = 0,027$; c) $\Delta m = -107$ kg, $\Delta(mu) = -90$ MJ, $h_s = 2,97$ MJ/kg si sale por arriba o $h_s = 0,85$ MJ/kg si sale por abajo, luego $Q = 228$ MJ si sale por arriba y $Q = 1$ MJ si sale por abajo.

6.7. Se trata de aprovechar energéticamente un manantial geotérmico (fuente de agua caliente subterránea) que produce 20 m³/h de agua a presión a 190 °C. Para ello, se piensa generar electricidad con el proceso siguiente: se obliga a una expansión brusca del agua introduciéndola en una cámara a una presión intermedia, y el vapor generado se utiliza para mover la turbina, que tiene un rendimiento adiabático del 80%, pasando después a un condensador que opera a 15 °C por encima de la temperatura ambiente, siendo bombeada finalmente el agua lejos de la planta. Se pide:

- a) Potencia mecánica máxima obtenible en el límite termodinámico.
- b) Esquema de la instalación propuesta y del proceso en el diagrama $T-s$.
- c) Ecuación que liga la fracción licuada con la presión de la cámara.
- d) Para tres valores posibles de la presión intermedia (1000 kPa, 100 kPa y 10 kPa) tabular la fracción evaporada, trabajo específico de la turbina, y potencia generada.

Sol.: a) $P=790$ kW; c) $x=[h(\text{líqu}, 190\text{ °C})-h(\text{líqu}, p_v)]/h_{lv}(p_v)$; d) 10^6 Pa, 180 °C , $0,022$, 610 kJ/kg, 75 kW; 10^5 Pa, 100 °C , $0,173$, 350 kJ/kg, 336 kW; 10^4 Pa, 46 °C , $0,257$, 80 kJ/kg, 114 kW.

6.8. Se tiene un cilindro vertical de 15 cm^2 de sección, sellado por su extremo superior, con un émbolo de 3 kg en el otro extremo que encierra un volumen inicial de 40 cm de alto de vapor de agua a 10 kPa en un baño a 100 °C y 100 kPa . Se pide:

- a) Fuerza necesaria para mantener el émbolo en equilibrio en la posición inicial.
- b) Densidad del vapor en la posición inicial.
- c) Determinar el estado termodinámico final si se suelta el émbolo.
- d) Variación de exergía entre ambos estados de equilibrio e interpretación en términos de trabajo.
- e) Repetir los apartados anteriores suponiendo ahora que la parte sellada es la inferior y el émbolo está arriba.

Sol.: a) $F=-105\text{ N}$; b) $r=p/(RT)=0,058\text{ kg/m}^3$, $m=35\cdot 10^{-6}\text{ kg}$; c) $p=80\text{ kPa}$, $T=100\text{ °C}$; d) $\Delta\Phi=-40\text{ J}$; e) $F=165\text{ N}$, $r=0,058\text{ kg/m}^3$, $p=120\text{ kPa}$, $T=100\text{ °C}$, líquido, $\Delta\Phi=-40\text{ J}$.

6.9. En un cilindro, A, vertical de paredes aislantes hay 1 kg de agua líquida en equilibrio con 1 kg de su vapor, todo ello encerrado por un émbolo superior que mantiene 175 kPa de presión. En otro recipiente, B, también aislado, de $2,4\text{ m}^3$ de capacidad, hay agua y vapor con una fracción másica del 50% , todo ello a 200 kPa . Con una bomba de calor de rendimiento $1,5$ se bombea calor de A a B hasta que en A sólo queda líquido saturado. Se pide calcular:

- a) Volumen inicial de A.
- b) Masa encerrada en B.
- c) Volumen final de A.
- d) Calor extraído de A.
- e) Estado final en B.

Sol.: a) $V_{Ai}=1,02\text{ m}^3$; b) $m_{Bi}=5,42\text{ kg}$; c) $V_{Af}=0,002\text{ m}^3$; d) $Q_A=2,24\text{ MJ}$; e) $p=550\text{ kPa}$, $T=256\text{ °C}$.

6.10. 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 de la corriente (suele llamarse calorímetro de Peabody). Se pide:

- a) Relación de la fracción de vapor con las temperaturas y presiones antes y después de la válvula.
- b) Calidad mínima detectable y condiciones necesarias de la corriente.

Sol.: a) $h(p_e, x_e)=h(p_s, T_s)=h_l(T_e)+xh_{lv}(T_e)$; b) $x_{\text{mín}}=0,925$.

6.11. A una cámara de mezcla llega una corriente de 2 kg/s de agua a 70 kPa y 35 °C, y se quiere que salga como líquido saturado a esa presión, para lo cual se añade un cierto flujo de vapor a 300 °C y 1,5 MPa. Se pide:

- Entalpía y entropía unitarias de salida.
- Entalpía y entropía unitarias del agua de entrada.
- Entalpía y entropía unitarias del vapor de aporte.
- Gasto necesario de vapor.
- Irreversibilidad y generación de entropía.

Sol.: a) $h_s(90^\circ\text{C})=377$ kJ/kg, $s_s=1,19$ kJ/(kg.K); b) $h_e=147$ kJ/kg, $s_e=0,5$ kJ/(kg.K); c) $h_v=3049$ kJ/kg, $s_v=6,92$ kJ/(kg.K); d) $\dot{m}_v=0,17$ kg/s; e) $I=111$ kW, $\dot{S}_{gen}=0,39$ kW/K.

6.12. En un dispositivo cilindro-émbolo se encuentra encerrada adiabáticamente una masa de 10 gramos de agua en equilibrio con su vapor, ocupando en total un volumen inicial de 1 litro, en presencia de una atmósfera a 92 kPa y 25 °C. Entonces se hace disminuir lentamente la presión de 200 kPa a 100 kPa aumentando el volumen. Se pide:

- Estado termodinámico inicial.
- Estado termodinámico final.
- Volumen final.
- Trabajo realizado.
- Variación de exergía.

Sol.: a) $T=393$ K, $x=0,11$; b) $T=373$ K, $x=0,14$; c) $V=2,35$ litros; d) $W_{agua}=-194$ J, $W_{atm}=-124$ J; e) $\Delta\Phi=-70$ J.

6.13. 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.
- Tiempo de funcionamiento.

Sol.: a) $T=315$ K; b) 3 litros, 30 gramos; c) $\dot{Q}=57$ W; d) $t=25$ h.

6.14. Una corriente de etileno a 15 °C y 10 MPa sufre una expansión brusca hasta 1 MPa. Utilizando el modelo de estados correspondientes, calcular:

- Factor de compresibilidad y densidad a la entrada.
- Estado termodinámico a la salida.

Sol.: a) $Z=0,31$, $\rho=378$ kg/m³; b) sale mezcla bifásica a $T=222$ K y con $x=0,47$.

6.15. Se desea hacer pasar acetileno desde las condiciones de 3,2 MPa y -25 °C hasta 1,3 MPa y 30 °C. Se pide:

- Situación de los estados de entrada y salida en un diagrama $T-s$ con relación a la curva de saturación, y cálculo de las densidades con el modelo de estados correspondientes.
- Variación de entalpía y de entropía.

Sol.: a) $\rho_e=600$ kg/m³ líquido, $\rho_s=14,6$ kg/m³ gas; b) $\Delta h=620$ kJ/kg, $\Delta s=2,2$ kJ/(kg.K).

- 6.16. Se desea enfriar una corriente de 0,1 kg/s de propileno a una presión constante de 2,8 MPa desde 74 °C hasta obtener líquido saturado. Se pide:
- Situación de los estados de entrada y salida en un diagrama $T-s$ con relación a la curva de saturación y cálculo de las densidades con el modelo de estados correspondientes.
 - Temperatura de salida.
 - Variación de entalpía y de entropía, y calor intercambiado.
 - Variación de exergía de la corriente e interpretación en términos de trabajo.
- Sol.: a) $\rho_e=60 \text{ kg/m}^3$ gas, $\rho_s=400 \text{ kg/m}^3$ líquido; b) $T=62 \text{ °C}$; c) $\Delta h=-300 \text{ kJ/kg}$, $\Delta s=-0,97 \text{ kJ/(kg.K)}$, $\dot{Q}=-30 \text{ kW}$; d) $\Delta \dot{\Phi}=-2 \text{ kW}$, sería el trabajo máximo obtenible.
- 6.17. Para mantener una presión de 0,6 MPa en un tanque de propano de 100 m³ 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.
- Sol.: b) $T=281 \text{ K}$; c) $x=0,27$; d) $\Delta h=422 \text{ kJ/kg}$; e) $\dot{m} \Delta h=UA\Delta T$.
- 6.18. Se propone el siguiente proceso para el llenado de botellas de etano. Las botellas, de 50 litros, a presión ambiente (90 kPa) y temperatura ambiente (33 °C) se conectan a una línea de carga, que comunica con un gran depósito a 4,1 MPa y temperatura ambiente, por medio de una válvula que se abre al conectar la botella y se cierra cuando se igualan las presiones tras un proceso rápido. Se pide:
- Masa de etano inicial remanente en cada botella.
 - Estado termodinámico al cerrar la válvula.
 - Masa final de etano en la botella.
 - Estado termodinámico final cuando se atempere la botella.
 - Calor intercambiado.
 - Variación de entropía del etano y del universo en el proceso global.
- Sol.: a) $m=0,054 \text{ kg}$; b) $T=320 \text{ K}$, $p=410 \text{ kPa}$; c) $m=3,4 \text{ kg}$; d) $T=306 \text{ K}$, $p=370 \text{ kPa}$; e) $Q=75 \text{ kJ}$; f) $\Delta S_{atm}=311 \text{ J/K}$, $\Delta S_{univ}=557 \text{ J/K}$.
- 6.19. En un conducto de 4 cm de diámetro existe una válvula que reduce la presión de una corriente de 10,25 m³/h de etileno de 40 a 1 MPa. La temperatura a la entrada es 27 °C y las condiciones ambientales son 15 °C y 10⁵ Pa. Se pide:
- Densidad y velocidad de la corriente antes de la válvula.
 - Ecuaciones que gobiernan el proceso, e hipótesis a aplicar.
 - Temperatura y velocidad de la corriente después de la válvula.
 - Irreversibilidad del proceso.
- Sol.: a) $\rho=59 \text{ kg/m}^3$, $v=2,3 \text{ m/s}$; c) $T=257 \text{ K}$, $v=9,2 \text{ m/s}$; d) $I=14,3 \text{ kW}$.

6.20. Una corriente de $0,2 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ de etileno circula por un conducto de 4 cm de diámetro a 101 atm y $67 \text{ }^\circ\text{C}$. Para enfriarla, se hace pasar por un cambiador de calor por el que circula a contracorriente $0,08 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$ de agua que entra en condiciones ambiente y sale a $55 \text{ }^\circ\text{C}$. Sabiendo que la pérdida de presión de la corriente de etileno es del 10%, se pide:

- Calor intercambiado.
- Densidad y velocidad del etileno a la entrada.
- Densidad y velocidad del etileno a la salida.
- Producción de entropía en el cambiador.

Sol.: a) $\dot{Q}=13,4 \text{ kW}$; b) $\rho=176 \text{ kg/m}^3$, $v=0,9 \text{ m/s}$; c) $\rho=204 \text{ kg/m}^3$, $v=0,8 \text{ m/s}$; d) $\dot{S}_{gen}=12,4 \text{ W/K}$

6.21. En un recipiente cilíndrico de 50 litros y 0,8 m de altura hay 20 kg de metano líquido. El recipiente tiene una capa de aislante de 5 cm de espesor y comunica al exterior a través de un tubo de pequeño diámetro. Se pide:

- Estimar la temperatura del líquido por medio de los estados correspondientes.
- Estimar la entalpía de vaporización.
- Suponiendo que la conductividad del aislante es de $2 \times 10^{-2} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, calcular el flujo de calor del ambiente.
- Calcular el flujo de vapor producido por dicho calentamiento.

Sol: a) $T=115 \text{ K}$; b) $h_{lv}=586 \text{ kJ/kg}$; c) $\dot{Q}=69,3 \text{ W}$; d) $\dot{m}=1,2 \times 10^{-4} \text{ kg/s}$.

6.22. En una turbina de rendimiento adiabático 0,85 se expande etileno desde $177 \text{ }^\circ\text{C}$ y 300 atm hasta 60 atm. El gasto a la entrada es de 1 m^3 por minuto, y las condiciones ambiente son $15 \text{ }^\circ\text{C}$ y 1 atm. Se pide:

- Representación del proceso en los diagramas $T-s$ y $p-h$.
- Densidad del etileno a la entrada y gasto másico.
- Potencia que proporcionará la turbina.
- Variación de la exergía de la corriente.
- Irreversibilidad del proceso.
- Potencia máxima que podría haberse obtenido si sólo se hubieran especificado las condiciones de entrada y la presión de salida (pero no el proceso).

Sol.: b) $\rho=250 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\dot{m}=4,17 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$; c) $P=564 \text{ kW}$; d) $\Delta\dot{\Phi}=-639 \text{ kW}$; e) $I=81 \text{ kW}$; f) $P=764 \text{ kW}$.

6.23. Con una botella de 30 litros que contiene inicialmente 8 kg de propano en un ambiente a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, se quiere suministrar gas a 14 kg/cm^2 , para lo cual se instala un calentador en su interior. Suponiendo que el intercambio de calor con el ambiente se puede suponer dado por $\dot{Q} = A(T_{amb}-T_{prop})$ con $A = 8 \text{ W/K}$, y que se puede aproximar la curva de presión de vapor, en variables reducidas, por la expresión $\ln p_r = B(1-1/T_r)$ con $B = 6$. Se pide:

- Determinar, con la expresión anterior, la presión inicial, la temperatura a la que habrá que calentar la botella y la entalpía de vaporización.
- Densidades del vapor saturado a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y a 14 kg/cm^2 .
- Sabiendo que el calentador es de 1500 W, indicar cómo se calcularía el tiempo que se tarda en alcanzar los 14 kg/cm^2 .

d) Una vez alcanzados los 14 kg/cm² se abre la botella para suministrar el gas. Calcular el gasto inicial.

Sol.: a) $p=505$ kPa, $T=311$ K, $h_{lv}=430$ kJ/kg; b) $\rho=11,4$ kg/m³, $\rho=30,3$ kg/m³; c) $t=626$ s; d) $m=3,5 \cdot 10^{-3}$ kg/s.

6.24. En un cilindro adiabático de 10 cm² de sección hay 30 gramos de agua, inicialmente a 80 °C, sobre la cual se apoya un émbolo de 4 kg, todo ello en presencia de la atmósfera. Se pide:

a) Calor que habría que comunicar al agua para que el émbolo suba 30 cm.

b) Presión, temperatura y densidad finales.

c) Trabajo desarrollado.

Sol.: a) $Q=4,34$ kJ; b) $p=0,14$ MPa, $T=110$ °C, $\rho=91$ kg/m³; c) $W=42$ J.

6.25. En un cilindro vertical de 150 cm² de sección y cuyas paredes son poco conductoras del calor hay 2 gramos de vapor de agua a 150 °C y 200 kPa, encerrado por un émbolo de 2 kg, inicialmente anclado al cilindro. En un instante dado se libera el émbolo y tiene lugar un proceso rápido hasta alcanzar el equilibrio mecánico, tras la disipación de energía mecánica por fricción del émbolo con las paredes del cilindro. Se pide:

a) Determinar la altura inicial del émbolo.

b) Determinar el nuevo estado de equilibrio mecánico: altura del émbolo, presión, temperatura, densidad y fracción másica finales.

c) Establecer el balance energético entre los estados inicial y final y calcular los trabajos desarrollados y la energía mecánica degradada por fricción.

Sol.: a) $z=0,13$ m; b) $z=0,22$ m, $p=102$ kPa, $T=100$ °C, $\rho=0,604$ kg.m⁻³, $x = 0,99$; c) $W=180,6$ J, $E_{mdf}=42,9$ J.

6.26. Se pretende utilizar Freon-12 como propulsante de un pequeño cohete. El dispositivo consiste en un depósito parcialmente lleno de líquido saturado a 40 °C, una válvula que deja pasar sólo la fase gaseosa, y una tobera de escape donde el gas se expande hasta 48 kPa y -33 °C. Se pide:

a) Esquema del proceso en los diagramas $T-s$, $h-s$, $p-h$.

b) Velocidad de la salida de la tobera.

c) Gasto másico necesario para producir un empuje de 20 N (Empuje=Gasto másico x Velocidad de salida).

d) Calor necesario para mantener el depósito a 40 °C.

e) Presión, temperatura, densidad, entalpía y entropía a la salida de la válvula.

Sol.: b) $v=240$ m.s⁻¹; c) $\dot{m}=0,083$ kg.s⁻¹; d) $\dot{Q}=11,3$ kW; e) $p=250$ kPa, $T=300$ K, $\rho=13,5$ kg.m⁻³, $h=587$ kJ.kg⁻¹, $s=4,81$ kJ.kg⁻¹.K⁻¹.

6.27. Se dispone de un depósito de 25 litros que contiene 0,15 kg de Freon-12, en un ambiente a 17 °C. Para llenar una botella de 10 litros, previamente evacuada de gas, se conecta ésta al depósito a través de una válvula, la cual se abre bruscamente y se vuelve a cerrar cuando deja de pasar freon. Se pide:

a) Estado del freon en el depósito.

b) Indicar cómo se calcularía el estado del freon en la botella cuando se cierra la válvula.

- c) Cálculo de la masa contenida en la botella.
 d) Presión que alcanzará al final, cuando se atempere, la botella.
 e) Intercambio de calor con el ambiente tras el cierre de la válvula.
 f) Representación de los estados del freon en los diagramas $p-h$, $p-v$ y $T-s$.
 g) Variaciones de entropía del freon y del universo.
 Sol.: a) $T=290$ K, $p=120$ kPa; b) volumen de control, proceso transitorio hasta igualdad de presiones; c) $m=0,036$ kg; d) $p=86$ kPa; e) $Q=10$ J; g) $\Delta S_{R-12}=3,9$ J/K, $\Delta S_{univ}=4,0$ J/K.
- 6.28. Un recipiente cilíndrico rígido de 3 litros contiene agua y su vapor a 100 °C, ocupando el líquido la mitad del volumen. En la parte superior hay una válvula con orificio de salida de 5 mm de diámetro. Las paredes laterales y la base superior están térmicamente aisladas y por la base inferior, con una fuente de 600 K, se le comunica un flujo de calor constante de 1 kW. Cuando la presión interior llega a 200 kPa se abre la válvula y la presión permanece constante. Se pide:
 a) Temperatura y nivel del líquido cuando se abre la válvula.
 b) Calor comunicado hasta la apertura de la válvula.
 c) Gasto másico tras la apertura de la válvula.
 d) Estado termodinámico a la salida de la válvula.
 e) Producción de entropía hasta la apertura de la válvula.
 Sol.: a) $T=120$ °C, $\Delta V=0,023$ litros; b) $Q=125$ kJ; c) $\dot{m}=0,45 \cdot 10^{-3}$ kg.s⁻¹; d) $T=115$ °C, $p=100$ kPa, $v=40$ m.s⁻¹; e) $\Delta S=118$ J.K⁻¹.
- 6.29. Se mezclan adiabáticamente dos corrientes de vapor de agua, una de 0,2 kg/s a 100 °C y 0,9 de fracción másica de vapor, y la otra de 0,3 kg/s de vapor saturado a 120 °C. Sabiendo que la salida es a 100 kPa, se pide:
 a) Estado a la salida.
 b) Variación de la entropía.
 Sol.: a) $x=0,968$, $T=99,6$ °C; b) $\Delta S=94$ J/K.
- 6.30. Se mezclan adiabáticamente dos corrientes de vapor de agua, una de 0,3 kg.s⁻¹ con calidad de vapor del 95 % y la otra de 0,2 kg.s⁻¹ a 550 °C, ambas a 1,4 atm, saliendo la mezcla a la misma presión. Se pide:
 a) Con ayuda de un diagrama de Mollier, obtener una expresión analítica, lineal en temperatura, para el c_p del vapor a presiones bajas, válida entre 100 °C y 600 °C.
 b) Análogamente, obtener una expresión analítica, lineal en temperatura, para la entalpía de vaporización, válida entre 50 °C y 150 °C.
 c) Determinar analíticamente la entalpía específica de ambas corrientes con respecto a la del vapor saturado a 100 °C.
 d) Temperatura de salida de la mezcla.
 e) Producción de entropía.
 Sol.: a) $c_p=1609+0,78T$ J/(kg.K) con T en K; b) $h_{lv}=2525-2,7T$ kJ/kg con T en °C; c) $h_1=-92,4$ kJ/kg, $h_2=934$ kJ/kg; d) $T=535$ K; e) $\dot{S}_{gen}=101$ W/K.
- 6.31. En un recipiente cilíndrico vertical, rígido y de paredes muy poco conductoras del calor, hay 100 gramos de agua a 30 °C, ocupando un volumen de 100 litros limitado por la parte superior por un émbolo de 40 kg y 650 cm² de sección, que descansa

inicialmente sobre unos pequeños resaltes de la pared del cilindro.

Sabiendo que las condiciones atmosféricas son 15 °C y 94 kPa, y que se comunica energía al agua (mediante una pequeña resistencia eléctrica) hasta que desaparece la fase líquida, se pide:

- Diagrama $T-s$ del proceso.
 - Presión y altura inicial del agua líquida.
 - Temperatura final.
 - Altura final del émbolo.
 - Intercambios energéticos del agua con el exterior.
 - Producción de entropía.
 - Trabajo mínimo que hubiera sido necesario aportar para pasar de las condiciones iniciales a las finales.
- Sol. b) $p=4,246$ kPa, $z=1,5$ mm; c) $T=100$ °C, d) $z=2,61$ m; e) $W=-6,94$ kJ, $Q=238$ kJ; f) $S_{gen}=668$ J/K; g) $W=45,4$ kJ.

6.32. Un depósito vertical de 1,7 m de altura y 0,3 m de diámetro, de paredes rígidas y de baja conductividad térmica, está ocupado por 0,35 kg de H₂O inicialmente a 100 °C, estando el ambiente a 20 °C y $0,9 \times 10^5$ Pa. En un cierto instante se introduce por la parte superior del depósito 20 gramos de agua a temperatura ambiente (finamente pulverizada para acelerar el contacto térmico con el fluido interior). Se pide:

- Presión inicial del depósito.
 - Ecuaciones que describen el proceso, especificando el sistema, las hipótesis y simplificaciones.
 - Presión, temperatura y calidad finales (planteamiento algebraico y resolución numérica).
 - Trabajo máximo obtenible inicialmente y después del proceso.
- Sol.: a) $p=101,4$ kPa; c) $p=96,4$ kPa, $T=98,6$ °C, $x=0,18$; d) $W=46$ kJ, $W=45,4$ kJ.

6.33. Una bomba de rendimiento adiabático 0,7 toma agua de un embalse y la bombea por una tubería de 10 cm de diámetro a 10 m/s hasta una caldera de la que sale el agua a 120 °C con poca pérdida de presión. Finalmente, la corriente pasa por una válvula de donde sale a presión ambiente. Se pide:

- Gasto másico y potencia necesaria.
 - Estado termodinámico y velocidad de salida.
- Sol.: a) $\dot{m}=79$ kg/s, $P=16,7$ kW, $\dot{Q}=35$ MW, b) $p=198$ kPa, $x=0,018$, $v=300$ m/s.

6.34. Un tubo recto abierto en sus extremos se mantiene vertical e isoterma, existiendo una sustancia en su interior que a esa temperatura está en parte sólida (la inferior) y en parte líquida. Se observa que si la temperatura disminuye, la superficie de separación sólido-líquido asciende. Relacionar las densidades del sólido y el líquido con la variación del nivel por unidad de temperatura y el calor latente de cambio de estado.

Sol.: $\rho_{sól}/\rho_{líq} = 1 - h_{sl}/(gTdz/dT)$.