

Mezclas	2
Tipos de mezclas.....	2
Mezclas homogéneas. Disoluciones	5
Medida de la composición	6
Potencial químico. Propiedades molares parciales	7
Varianza de un sistema termodinámico. Regla de las fases.....	8
Modelo de mezcla ideal	9
Potenciales químicos en una mezcla ideal	10
Exergía de separación	11
Desviaciones respecto al modelo de mezcla ideal	13
Mezclas bifásicas	14
Equilibrio líquido-vapor. Ley de Raoult.....	14
Equilibrio líquido-gas no condensable. Ley de Henry.....	16
Propiedades coligativas. Crioscopía y ebulloscopía	17
Equilibrio líquido-sólido no volátil.....	18
Mezclas gaseosas ideales con un componente condensable. Aire húmedo	19
Influencia de un gas no condensable sobre las fases de una sustancia pura	20
Humedad absoluta y relativa.....	21
Temperatura de rocío, de saturación adiabática y de bulbo húmedo	23
Diagrama psicrométrico	25
Exergía del aire húmedo	26
Aplicaciones al acondicionamiento ambiental.....	27
Resumen.....	33
Cuestiones.....	33
Problemas.....	34
Experimentos	35

Antes de entrar en el estudio termodinámico de las mezclas, sería conveniente que el alumno pensase en estas cuestiones:

- Si todo tiende a mezclarse ¿por qué el agua y la gasolina no se mezclan?
- Si el oxígeno pesa más que el nitrógeno ¿por qué no hay más proporción de O_2 en el aire abajo?
- En el aire de esta habitación hay moléculas de O_2 y de H_2O (entre otras). ¿Sería fácil extraer las de vapor de agua (para poder beber, por ejemplo)? ¿Y las de O_2 ? Estimar la cantidad de vapor de agua en la habitación (anotar un valor numérico para posterior comprobación cuando se aprenda).

Este estudio de las mezclas de sustancias químicas se va a desarrollar de la manera siguiente:

- Se hace una descripción fenomenológica de todo tipo de mezclas.
- Se hace un estudio analítico de las mezclas homogéneas ideales, la entropía de mezclado, y el coste de desmezclar.
- Se hace un estudio analítico de las mezclas bifásicas binarias ideales (ley de Raoult), y de otros equilibrios bifásicos.
- Se hace un estudio analítico de la mezcla más interesante medioambientalmente, la de aire y agua.
- Se deja el estudio de las mezclas reactivas para el siguiente capítulo.

Se han incluido muchas notas divulgativas, con numerosos accesos directos a la [Red](#) (a [Wikipedia](#) principalmente), que esperamos sean un estímulo a mayores indagaciones personales del alumno, y no entorpezcan el estudio termodinámico esencial (se recomienda que en una primera lectura no se desvíe la atención con estos enlaces).

MEZCLAS

Llamamos [sustancias puras](#) a las mezclas de alta pureza, pero la concentración de impurezas, así como la presión y la temperatura, solo pueden acercarse al cero absoluto pero no llegar.

Solo consideraremos aquí las mezclas de sustancias químicas diferentes (e.g. oxígeno y agua), pero no las mezclas de una misma sustancia en distintos estados termodinámicos (e.g. echar agua caliente, o hielo, al agua fría de un vaso); incluiremos las mezclas de diferente composición isotópica, y excluirémos las mezclas eléctricamente cargadas (disoluciones [electrolíticas](#) y [plasmas](#)).

La composición puede variarse a voluntad en las mezclas, mientras que en los compuestos químicos las proporciones de sus componentes son fijas; e.g. podemos tener cualquier proporción de H_2 mezclado con O_2 , pero sólo forman compuestos en las proporciones H_2O , H_2O_2 ... Nótese que de todas las sustancias conocidas (naturales o sintéticas), la termodinámica se centra en sustancias fluidas de molécula sencilla (baja masa molar): agua, aire, hidrocarburos, halocarbonos (usados en refrigeración), CO_2 , NH_3 ..., con escasa atención a los materiales sólidos (metálicos, cerámicos, poliméricos, compuestos) y a los fluidos 'complejos' (suspensiones líquidas de micropartículas o nanopartículas sólidas o líquidas, como los lodos, la leche, o los nuevos [nanofluidos](#)). Recordamos que los sólidos apenas intervienen en la termodinámica ingenieril más que como cerramientos (a veces ejerciendo presión como émbolos), y como almacenes de energía térmica (por eso sólo interesaban su densidad ρ , y su capacidad térmica c); en los fluidos interesaban además sus temperaturas y entalpías de cambio de fase, y a veces había que recurrir a datos muy detallados, en gráficos, tablas, o correlaciones numéricas. Recordamos también que uno de los resultados más importantes del estudio del equilibrio termodinámico de una sustancia pura, es la relación entre las pendientes de las líneas de equilibrio bifásico en el [diagrama de fases](#) (p - T), con las entalpías de cambio de fase, i.e. la ecuación de Clapeyron.

Cuando una [mezcla](#) tiene un componente mayoritario (puro, o a su vez una mezcla), a éste se le suele denominar disolvente, a los demás solutos, y al conjunto [disolución](#).

Nota. Cuidado con la nomenclatura: el subíndice 's' que aquí se usa para soluto, en algunos textos ingleses se utiliza para disolvente (*solvent*), y 'd' aquí usado para disolvente, en otras obras se usa para disolución.

Tipos de mezclas

Las mezclas pueden reaccionar o no, mezclarse mucho o poco, etc. Por ejemplo, se mezcla poco el agua con el aceite de oliva, sobre todo si se echa con cuidado éste sobre aquélla, y se dice que son sustancias [inmiscibles](#) (al añadir con cuidado aceite a un vaso con agua, apenas hay intercambio de componentes más que en la región interfacial). Todas las sustancias en estado sólido son inmiscibles en ese sentido (al

acercarlas no se mezclan) entre sí y con algunos fluidos (aunque el agua se mezcla bien con muchos sólidos, disolviéndolos). También algunos líquidos son inmiscibles entre sí (e.g. el agua y los aceites e hidrocarburos, o el mercurio con cualquier otro líquido). Sin embargo, todos los gases se mezclan bien (aunque, si son de masas molares muy diferentes, se puede tardar bastante tiempo en la difusión entre capas gaseosas estabilizadas por gravedad). Obviamente, si se agitan los fluidos (e.g. si se agita el vaso con agua y aceite con una cucharilla o una batidora o un chorro de aire), y si se pulverizan los sólidos el mezclado es más eficiente. En cualquier caso, toda mezcla se [estratifica](#) algo al estar sometida a un campo de fuerzas. Las [mezclas reactivas](#) se estudiarán posteriormente.

Atendiendo al número de fases que aparecen (i.e. partes con propiedades suavemente variables de un punto a otro), las mezclas se clasifican en:

- Mezclas homogéneas, i.e. aquéllas en las que no se aprecian variaciones bruscas de sus propiedades hasta distancias atómico-moleculares, i.e. $d < 10^{-9}$ m (pero puede haber gradientes suaves). Son transparentes.
- Mezclas heterogéneas están formadas por distribuciones irregulares de fases homogéneas, con al menos una de ellas discontinua, i.e. dispersa (e.g. la leche es una [dispersión](#) de glóbulos grasos en una disolución acuosa homogénea principalmente de maltosa). La fase dispersa se mantiene estable porque aparecen dobles capas eléctricamente cargadas, pero pueden desestabilizarse rápidamente añadiendo un poco de floculante o coagulante (e.g. limón a la leche). Suelen clasificarse en función del tamaño típico (d) de las discontinuidades en:
 - [Coloides](#) (dispersiones coloidales, con $d = 10^{-9}..10^{-6}$ m), como la leche o la niebla. Se separan por ultra-filtración a presión, por cromatografía, por ultra-centrifugado, por fuerzas electrostáticas, etc. No sedimentan, son opacos o dispersan la luz (efecto [Tyndall](#), turbidez), y no se observa movimiento browniano.
 - [Suspensiones](#) (dispersiones de micropartículas, con $d = 10^{-6}..10^{-4}$ m), como el polvo en aire o la arena en agua. Sedimentan (se separan por decantación o por filtración pasándolas por medios porosos). Son opacas, pero si están muy diluidas, las partículas pueden distinguirse individualmente, y se observa movimiento browniano.
 - [Interfases](#) casi-planas (radio de curvatura $d > 10^{-4}$ m, como las gotas de lluvia en aire, o el grano y la paja; se separan por gravedad o con mallas). Las [películas](#) y [monocapas](#) son interfase casi-planas muy próximas.

Atendiendo al número de componentes presentes en una mezcla, las mezclas se clasifican en mezclas binarias, [ternarias](#), etc.

Atendiendo a la interacción entre las partículas de los componentes, las mezclas pueden ser reactivas o no reactivas. Al mezclarse las sustancias aparecen fuerzas de interacción entre sus moléculas o átomos, pero la energía asociada a estas interacciones es dos o tres órdenes de magnitud menor que las asociadas a los enlaces químicos que forman los compuestos (y éstos a su vez tres órdenes de magnitud menor que las asociadas a los enlaces nucleares).

Atendiendo al estado de agregación antes de mezclarse dos sustancias (atemperadas), las mezclas pueden ser:

- Gas con gas. Si no reaccionan, la mezcla es siempre gaseosa y homogénea, i.e. no puede haber interfases, ni coloides...; todos los gases son totalmente miscibles.
- Gas con líquido. Dependiendo de la fracción másica de gas, puede dar:
 - Gas homogéneo, e.g. aire y agua (pulverizando o dejando que se evapore). Los gases no admiten mucho líquido disuelto (e.g. el aire a 25 °C solo admite un 3 % de masa de agua).
 - Líquido homogéneo, e.g. aire y agua (cuando hay poco aire y mucha agua). Los líquidos no admiten mucho gas disuelto (e.g. el agua a 25 °C solo admite un 0,001 % de masa de aire); la solubilidad es proporcional a la presión, y disminuye con la temperatura.
 - Dispersión coloidal (e.g. [niebla fina](#), nubes altas, [aerosoles](#) finos), suspensiones de microgotas o microburbujas ([niebla gruesa](#), nubes bajas, aerosoles gruesos, [gaseosa](#), espuma de cerveza).
 - Interfase casi-plana (vaso con agua), o películas líquidas (pompas de jabón). La fase dispersa suele ser la líquida.
- Gas con sólido. Dependiendo de la fracción másica de gas, puede dar:
 - Gas homogéneo, e.g. aire y nieve a <0 °C (dejando que sublime). Los sólidos usuales subliman muy despacio a temperatura ambiente (e.g. a 25 °C), excepto el yodo, naftaleno, alcanfor, mentol, y las frutas y hortalizas. Los gases no admiten mucho sólido disuelto (e.g. el aire a -5 °C solo admite un 0,3 % de masa de hielo disuelto).
 - Sólido homogéneo, e.g. el hielo tiene disuelto algo de aire (además de posibles microburbujas). Los sólidos admiten muy poco gas disuelto. Muchos metales absorben hidrógeno, e.g. el níquel a 25 °C admite 0,22 mol/L por cada mol/L de $H_2(g)$ en equilibrio).
 - Dispersión coloidal, que puede ser una suspensión de micropartículas sólidas en un gas (humo, polvo, aerosol), o una dispersión de microburbujas atrapadas en una malla sólida (la espuma de poliuretano de los cojines, el poliestireno expandido blanco de los embalajes, la piedra pómez, aerogeles...); con estas espumas sólidas se pueden conseguir densidades bajas reteniendo una resistencia mecánica apreciable (e.g. las espumas de poliuretano o de poliestireno pueden tener $\rho=10..400$ kg/m³, la piedra [pómez](#) tiene $\rho<250$ kg/m³, y con [aerogeles](#) de sílice se llega a $\rho<150$ kg/m³).
 - Interfases casi-planas (e.g. piedras), o nanocapas (e.g. superficie oxidada sobre Al, Si..).
- Líquido con líquido (líquido con gas ya se ha visto, en gas con líquido). La mezcla puede dar:
 - Líquido homogéneo, e.g. agua y alcohol (algunos alcoholes, otros no son miscibles).
 - Líquido bifásico, i.e. dos líquidos (e.g. agua y gasolina o aceite); uno con mucho A y poco B, y otro con mucho B y poco A.
 - Dispersión coloidal (emulsiones, e.g. leche, vino recién hecho, mayonesa), suspensiones (agua y aceite agitados).
 - Interfases casi-planas (e.g. aceite sobre agua), o nanocapas (e.g. capa de gasolina entre agua y aceite de silicona).
- Líquido con sólido. La mezcla puede dar:

- Líquido homogéneo, e.g. agua y azúcar. La solubilidad (concentración de equilibrio) puede ser muy escasa (e.g. agua y carbonato de calcio), o grande (e.g. agua y sal), y suele aumentar con la temperatura.
- Sólido homogéneo, e.g. el hexano es bastante soluble en ceras.
- Dispersión coloidales en fase líquida ([soles](#), e.g. sangre, tinta, pintura fresca, barro), o en fase sólida ([geles](#), e.g. gelatina, flan, yogur; hay reacciones químicas débiles para formar las estructuras tridimensionales que mantienen tanto líquido sin sedimentar). Los geles suelen ser tixotrópicos (i.e. se hacen más líquidos al agitarlos). Si se consigue evaporar el líquido se obtiene un aerogel. Todos los materiales porosos mantienen gases y líquidos atrapados (e.g. esponja húmeda, tierra*)
- Sólido con sólido (las mezclas de sólido con gas o con líquido se han visto en gas-sólido y en líquido-sólido). Es muy difícil mezclar sólidos finamente; suelen obtenerse polvos de gran tamaño ($d > 10^{-6}$ m) separables por lixiviación. Pero si se mezclan fundidos, al solidificarse pueden dar:
 - Sólido homogéneo, formando [aleaciones](#) que, en la mayoría de los casos no son simplemente mezclas de los constituyentes sino mezclas de estos con algunos compuestos formados por reacción química (e.g. las aleaciones hierro-carbono, Fe-C, no son simples mezclas solidificadas de Fe y C, sino que se forma Fe_3C , que puede constituir una fase propia y a la vez diluirse en diferentes fases alotrópicas del Fe: α , δ , y γ).
 - Dispersiones de un sólido en otro: coloidales (e.g. piedras preciosas), o suspensiones sólidas (e.g. granito...).

*La [tierra](#) es una mezcla heterogénea de materia mineral, materia orgánica (sólida o en disolución, el humus), más agua y aire. La parte mineral es roca sedimentaria desmenuzada por la erosión, principalmente arcilla, que es de por sí una mezcla coloidal densa de partículas de $d < 2 \mu m$ de silicatos de aluminio, con otros minerales (óxidos, carbonatos, sílice).

Las [amalgamas](#) son mezclas débilmente reactivas de metales en mercurio (Hg, el único metal líquido a 25 °C; el [galio](#) funde a 29,8 °C), que pueden ser:

- Líquidas, si hay mucho Hg. Son disoluciones de compuestos [intermetálicos](#) que pueden solidificar por evaporación del Hg en caliente, o añadiendo otra sustancia.
- Sólidas, si hay poco Hg. Todo el Hg reacciona formando compuestos intermetálicos (no hay Hg libre en los implantes dentarios).

Mezclas homogéneas. Disoluciones

Las mezclas homogéneas son aquellas en las que no se aprecian variaciones bruscas de sus propiedades hasta distancias atómico-moleculares ($d \approx 10^{-10} \dots 10^{-9}$ m), aunque puede haber gradientes de concentración (incluso en el equilibrio, por [segregación](#) gravitatoria). Suelen también llamarse [disoluciones](#) cuando uno de los componentes (o una mezcla fija de ellos) es mayoritario. Ejemplos de mezclas homogéneas son el aire (limpio), el agua del grifo (si viene limpia), la gasolina, el [latón](#), etc. Los componentes de una disolución pueden separarse por medios físicos (e.g. por segregación natural al cambiar de fase). Las disoluciones de más interés son las acuosas (i.e. de solutos sólidos, líquidos, o gaseosos, en agua), pero

también son importantes las disoluciones con disolvente orgánico (e.g. en benceno), y las mezclas de gases (aire, gases de combustión, gases de escape...).

Ejercicio 1. Segregación de los componentes del aire en una atmósfera en equilibrio.

Medida de la composición

Para especificar el estado de una mezcla homogénea, además de las variables de estado necesarias para una sustancia pura (e.g. la temperatura y la presión), es preciso especificar la composición, lo cual se puede hacer de muchas maneras (esta variedad de magnitudes exige mayor esfuerzo de estudio y puede dar lugar a mayores equivocaciones); las principales variables que sirven para especificar la composición de una mezcla son: las fracciones molares, x_i ; las fracciones másicas, y_i (la recomendación internacional es llamarlas w_i); las densidades (másicas), ρ_i ; y las concentraciones (o densidades molares), c_i , todas ellas relacionadas:

Especificación de la composición	$y_i \equiv \frac{m_i}{\sum m_i} = \frac{x_i M_i}{\sum x_i M_i} = \frac{x_i M_i}{M}, \quad x_i \equiv \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{y_i / M_i}{\sum y_i / M_i},$ $\rho_i \equiv \frac{m_i}{V} = y_i \rho, \quad c_i \equiv \frac{n_i}{V} = \frac{\rho_i}{M_i} = \frac{y_i \rho}{M_i} = \frac{x_i \rho}{\sum x_i M_i} = \frac{x_i \rho}{M}$	(6.1)
----------------------------------	---	-------

donde la masa molar de la mezcla, M , es:

Masa molar de la mezcla	$M \equiv \frac{m}{n} = \sum x_i M_i = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{M_i}}$	(6.2)
-------------------------	--	-------

En el estudio de las mezclas es más conveniente trabajar con variables molares porque, en el caso de mezclas ideales, el comportamiento es proporcional al número de partículas y no a su masa, de la misma manera que la ecuación de estado térmica de los gases ideales, $pV=mRT$, es mejor usarla en términos molares, $pV=nRT$, porque de esta última forma la R es una constante universal, mientras que en la forma másica esa R depende del gas de trabajo. NOTA: como la R siempre aparece en las ecuaciones junto a otras variables que indican claramente si se trata de masas (m) o de cantidades de sustancia (n), no es necesario poner empeño en distinguirlas en la escritura.

Para medir experimentalmente (directa o indirectamente) la composición cualitativa y las concentraciones (composición cuantitativa) de una mezcla, pueden usarse diversas técnicas (usualmente agrupadas bajo el epígrafe de [Química Analítica](#)):

- La [espectrometría de radiación](#), que estudia la absorción, dispersión, o emisión electromagnética de la materia (comenzó hacia 1850 con los análisis a la llama, de Bunsen). Otros métodos basados en el análisis electromagnético son la microscopía electrónica (sólo sirve para sólidos), la cristalografía por difracción de rayos X (sólo sirve para sólidos), etc. La resonancia magnética

nuclear, que explora con un campo magnético en lugar de usar un campo electromagnético, y puede usarse también para el análisis químico.

- La [espectrometría de masas](#), que mide la relación masa/carga de partículas ionizadas (hay que ionizar la muestra con un arco voltaico o un láser). Otros métodos que se basan en la separación de los componentes son la [cromatografía](#) (que separa los componentes por difusión a través de medios porosos), y la [electroforesis](#) (que los separa forzando la difusión con un campo eléctrico).
- El [análisis térmico](#), que mide las propiedades térmicas y su dependencia con la temperatura, normalmente en un micro-calorímetro (e.g. calorimetría diferencial de barrido, [DSC](#)).
- Otros métodos de análisis físico son: la gravimetría (se mide la densidad de la mezcla y se compara con la de los componentes), la refractometría (que mide el índice de refracción), la dilatometría, la acústica (se mide la velocidad del sonido, o de ultrasonidos), etc.
- Otros métodos de análisis químico son: el uso de reactivos identificadores (más bien cualitativo), la neutralización de iones en disolución, la descomposición electrolítica, el análisis electroquímico, etc. En [Gases](#) se presenta una descripción pormenorizada del aparato de Orsat para el análisis de gases de combustión (y muchos otros datos sobre gases).

Potencial químico. Propiedades molares parciales

Al estudiar la entropía en el [Capítulo 3](#) se vio que:

- En el estado de equilibrio termodinámico de cualquier sistema, la temperatura en cada punto interior, definida por $\partial S/\partial U|_{V,n_i} = 1/T$, y que representa la fuerza de escape de la energía térmica, ha de ser uniforme; i.e. la temperatura es la variable que marca el 'nivel térmico' de un sistema, de manera que si dos sistemas se ponen en contacto térmico, fluye energía térmica desde el de mayor al de menor temperatura (se llama calor a este flujo de energía), tratando de alcanzar el equilibrio térmico.
- En el estado de equilibrio termodinámico de un sistema, las velocidades en el interior han de tener una distribución como en el sólido rígido, por lo que existe un sistema de referencia (no necesariamente inercial) en el que todas las velocidades en el interior han de ser nulas. La interacción mecánica entre sistemas tiende a que desaparezca el movimiento relativo tratando de alcanzar el equilibrio mecánico (el reposo, en los sistemas aislados).
- En el estado de equilibrio termodinámico de un sistema compuesto de sustancias conservativas (moléculas no reactivas, o átomos si hay reacciones químicas) en cantidades n_i , el potencial químico μ_i de cada especie en cada punto interior, definida por $\partial S/\partial n_i|_{U,V,n_j} = -\mu_i/T$, y que representa la fuerza de escape de la energía química de la especie i (las demás, n_j , permanecen constantes), ha de ser uniforme en ausencia de campos de fuerza (i.e. sin gravedad ni rotación). Si dos sistemas se ponen en contacto másico, fluirá masa de la especie i desde el de mayor al de menor potencial químico μ_i . Para mezclas monofásicas, μ_i es proporcional a la concentración de especie i , c_i (o a la fracción molar x_i), así que las sustancias tienden a dispersarse tratando de alcanzar el equilibrio químico (uniformidad de concentraciones en mezclas monofásicas aisladas en ausencia de campos externos).

Con estas definiciones, y la de la presión, introducida en (3.5), se tiene la ecuación fundamental:

Variación general de entropía	$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{i=1}^C \frac{\mu_i}{T} dn_i$
-------------------------------	--

(6.3)

o bien en términos energéticos:

Ecuación de Gibbs	$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i$
-------------------	--

(6.4)

Ecuación de Euler	$U = TS - pV + \sum_{i=1}^C \mu_i n_i$
-------------------	--

(6.5)

Ecuación de Gibbs-Duhem	$0 = SdT - Vdp + \sum_{i=1}^C n_i d\mu_i$
-------------------------	---

(6.6)

Función de Gibbs	$G \equiv U + pV - TS = H - TS = \sum_{i=1}^C n_i \mu_i$ $dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^C \mu_i dn_i$
------------------	---

(6.7)

de donde se deduce que el potencial químico μ_i es también la variación de la energía interna de un sistema al introducir un mol adicional de especie i (a $S=\text{cte}$ y $V=\text{cte}$), $\mu_i = \partial U / \partial n_i |_{S, V, n_j}$, o también la variación de la función de Gibbs por mol adicional de especie i , $\mu_i = \partial G / \partial n_i |_{T, p, n_j}$.

En general, a las funciones definidas en la forma $\partial(\) / \partial n_i$, se les denomina propiedades molares parciales, que no hay que confundir con las propiedades molares, que son relativas a la cantidad de sustancia total, i.e. $(\) / n$; e.g. el volumen molar de una mezcla de agua y alcohol (e.g. un vino) se obtendría tomando una muestra y dividiendo el volumen por la cantidad total de sustancia (agua y alcohol), $v = V/n$, mientras que el volumen molar parcial respecto al alcohol se obtendría midiendo cuánto varía el volumen total al añadir un poco de alcohol (ol), $v_{ol} = \lim(\Delta V / \Delta n_{ol})$ cuando $n_{ol} \rightarrow 0$ (el primero, v , es siempre positivo, mientras que el segundo, v_i , puede ser negativo o nulo).

En general, de $dV = (\partial V / \partial n_1) dn_1 + (\partial V / \partial n_2) dn_2 + \dots = v_1 dn_1 + v_2 dn_2 + \dots$ y el teorema de Euler de las funciones homogéneas de grado 1, se deduce que para todo tipo de mezclas $V = \sum v_i n_i$, i.e. $v(T, p, x_i) = \sum x_i v_i(T, p, x_i)$, y análogamente para cualquier otra función (e.g. $s(T, p, x_i) = \sum x_i s_i(T, p, x_i)$), pero las propiedades molares parciales dependen de la composición x_i de la mezcla, y nosotros queremos basar este primer análisis sólo en las propiedades de las sustancias puras, que denotaremos con un asterisco, e.g. $v_i^*(T, p) \neq v_i(T, p, x_i)$.

Varianza de un sistema termodinámico. Regla de las fases

Un sistema termodinámico en equilibrio en ausencia de campos externos queda definido en términos intensivos (i.e. dejando aparte el tamaño), por su temperatura, T , su presión, p , y los potenciales químicos de cada una de las C especies presentes, μ_i ($i=1..C$), todo lo cual ha de ser uniforme (mismo valor en todas las partes del sistema). Pero estas $1+1+C$ variables escalares no son independientes, pues en cada una de las F fases presentes se ha de verificar la ecuación de Gibbs-Duhem (6.6), así que el número de grados de libertad (varianza, V) de un sistema multifásico multicomponente es:

Varianza de una mezcla no reactiva	$V = 2 + C - F$
------------------------------------	-----------------

(6.8)

e.g. una mezcla de agua y etanol en equilibrio líquido-vapor, tiene una varianza de $V=2+2-2=2$, i.e. si se fijan 2 variables intensivas (e.g. T y p) quedan definidas todas las demás variables intensivas (y en particular las fracciones molares de cada componente en cada fase); y lo mismo para una mezcla de agua y oxígeno en equilibrio líquido-vapor (aunque si no hay dos fases en equilibrio sino una, hace falta otra variable, como la fracción molar de oxígeno disuelto en el agua, o la de vapor de agua disuelto en el O_2).

Modelo de mezcla ideal

Salvo alguna mezcla de importancia especial de composición poco variable, como el aire, cuyas propiedades podrían determinarse experimentalmente y aplicarle los modelos de sustancias sin cambio de composición desarrollados anteriormente, lo que se quiere es poder determinar el comportamiento termodinámico de las mezclas en función del comportamiento de los componentes puros, o al menos de una mezcla patrón, pero sin tener que basarnos en medidas concretas para cada valor de todas las posibles (infinitas) concentraciones.

El modelo de mezcla más sencillo es el modelo de mezcla ideal (MMI), que se basa en los tres postulados siguientes:

- El volumen de una mezcla (el total, o el específico, i.e. por unidad de masa, o el molar, i.e. por unidad de cantidad de sustancia), es la suma ponderada de los volúmenes que ocuparían los componentes puros en las mismas condiciones de temperatura y presión de la mezcla; los factores de ponderación son la unidad para los volúmenes totales, las fracciones másicas para los volúmenes específicos, o las fracciones molares para volúmenes molares, que serán los que usemos aquí; i.e. $v(T, p, x_i) = \sum x_i v_i^*(T, p)$, donde v^* es el volumen molar del componente puro, que si es un gas ideal será $v^* = RT/p$, y si es una sustancia condensada ideal será $v^* = M/\rho$ (siendo ρ la densidad másica y M la masa molar).
- La entalpía (o la energía interna) de una mezcla (la total, o la específica, i.e. por unidad de masa, o la molar, i.e. por unidad de cantidad de sustancia), es la suma ponderada de las entalpías (o las energías internas) que corresponderían a los componentes puros en las mismas condiciones de temperatura y presión de la mezcla; los factores de ponderación son la unidad para los valores totales, las fracciones másicas para los valores específicos, o las fracciones molares para valores molares, que serán los que usemos aquí; i.e. $h(T, p, x_i) = \sum x_i h_i^*(T, p)$, donde h^* es la entalpía molar del componente puro, que si es un gas perfecto será $\Delta h^* = c_p \Delta T$ (siendo c_p la capacidad térmica molar isobárica), y si es una sustancia condensada perfecta será $\Delta h^* = c \Delta T + M \Delta p / \rho$ (siendo c la capacidad térmica molar).
- La entropía de una mezcla es, por una parte, la suma ponderada de las entropías que corresponderían a los componentes puros en las mismas condiciones de temperatura y presión de la mezcla, pero sumándole otro término adicional, llamado entropía de mezclado, y que, en el modelo de mezcla ideal es $\Delta S = -nR \sum x_i \ln x_i$, o, por unidad de cantidad de sustancia:

Entropía de mezclado ideal	$\Delta S_{\text{mezclado}} = -R \sum x_i \ln x_i$	(6.9)
----------------------------	--	-------

Nótese que el término de entropía de mezclado sólo se ha establecido en variables molares, pues el modelo de mezcla ideal supone que, a p y T dadas, la diferencia de entropía entre el estado mezclado y el puro es simplemente la incertidumbre media en la distribución de partículas, siendo la probabilidad de encontrar en el entorno de un punto una partícula de sustancia i proporcional a su concentración, c_i , o a x_i , que es lo que usaremos aquí.

Otra manera de tener en cuenta la entropía de mezclado, aunque solo válida para gases, es la regla de Dalton (1801): una mezcla de gases ideales se comporta como la suma de gases suponiendo que cada gas puro ocupara todo el volumen a esa temperatura y una presión parcial $p_i=x_i p$ (tal que $\sum p_i=p$); e.g. a 25 °C y 100 kPa, una mezcla de 79 % de N₂ y 21 % de O₂ en base molar, tendría presiones parciales de $p_N=79$ kPa, $p_O=21$ kPa, volúmenes molares $v_i=RT/p_i$, entalpías molares $h_i=h_0+c_{pi}(T-T_0)$, y entropías molares $s_i=s_0+c_{pi}\ln(T/T_0)-R\ln(p_i/p_0)$, y se verificaría $v=\sum x_i v_i$, $h=\sum x_i h_i$, y $s=\sum x_i s_i$ (i.e. sin añadir la entropía de mezclado), como se puede comprobar sustituyendo y desarrollando.

En resumen:

Modelo de mezcla ideal (MMI)	$\left. \begin{aligned} v(T, p, x_i) &= \sum x_i v_i^*(T, p) \\ h(T, p, x_i) &= \sum x_i h_i^*(T, p) \\ c_p(T, p, x_i) &= \sum x_i c_{pi}^*(T, p) \end{aligned} \right\}_o$ $s(T, p, x_i) = \sum x_i s_i^*(T, p) - R \sum x_i \ln x_i$	(6.10)
------------------------------	--	--------

El modelo de mezcla ideal es aplicable a muchos casos prácticos de mezclas gaseosas (e.g. aire, aire húmedo, mezclas de gases combustibles, gases de escape...), y algunos de mezclas líquidas (cuando los componentes son químicamente parecidos, como en las mezclas de hidrocarburos).

Potenciales químicos en una mezcla ideal

Si sustituimos (6.10) en la expresión general del potencial de Gibbs molar, $g=h-Ts$, y sabiendo que en general, de (6.7) $g=\sum x_i \mu_i$, obtenemos:

Potencial de Gibbs	$g(T, p, x_i, x_j) = h - Ts = \sum x_i g_i^*(T, p) + RT \sum x_i \ln x_i$	(6.11)
Potencial químico	$\mu_i(T, p, x_i, x_j) = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right _{T, p, n_j} = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i$	(6.12)

siendo $g_i^* \equiv h_i^* - Ts_i^* = \mu_i^*$ el potencial de Gibbs molar de la especie i pura, que coincide con su potencial químico, y donde se ha separado la influencia de un componente genérico i de la de los demás, $j \neq i$, para hacer hincapié en que el potencial químico de una especie i en una mezcla ideal sólo depende del logaritmo de la fracción molar de esa especie y no de las concentraciones de las demás (aunque esto no sea de interés en mezclas binarias porque de $\sum x_i=1$ se deduce que, fijada una, queda fija la otra).

Visto ya cómo depende de las fracciones molares, podemos ver cómo depende de la presión y la temperatura, usando la igualdad de las derivadas segundas cruzadas en (6.7), aunque ahora el resultado depende de si la mezcla es gaseosa o condensada (supondremos líquida):

Variación del potencial químico	$\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial x_i} \right _{T,p,n_j} = RT \frac{1}{x_i}$ $\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right _{T,n_i} = \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right _{T,p} = v_i \begin{cases} \text{PLM} & \frac{M_i}{\rho_{Li}} \\ \text{PGM} & \frac{RT}{p} \end{cases}$ $\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right _{T,n_i} = \left. \frac{-\partial S}{\partial n_i} \right _{T,p} = -s_i \stackrel{(g_i=\mu_i=h_i-Ts_i)}{=} \frac{h_i - \mu_i}{T} \Rightarrow \left. \frac{\partial \frac{\mu_i}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right _{T,n_i} = h_i$	(6.13)
---------------------------------	---	--------

Vemos que la variación con la temperatura es complicada (más sabiendo que hay que elegir una referencia para las entalpías), pero la variación con la presión se puede expresar fácilmente; así:

Potencial químico del gas i	$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^\oplus(T, p^\oplus) + RT \ln \frac{p}{p^\oplus} + RT \ln x_i$	(6.14)
-------------------------------	---	--------

Potencial químico del líquido i	$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^\oplus(T, p^\oplus) + \frac{p - p^\oplus}{\rho_{Li} / M_i} + RT \ln x_i$	(6.15)
-----------------------------------	--	--------

donde el signo \oplus indica un estado de referencia para la sustancia pura a la temperatura de interés, y a una presión arbitraria p^\oplus (pero en la misma fase, gaseosa, o líquida, respectivamente).

Nótese que a veces, sobre todo en mezclas líquidas, se calcula la densidad como $\rho_m = y_1 \rho_1 + y_2 \rho_2$, siendo y_i las fracciones másicas y ρ_i las densidades de las sustancias puras, pero esta expresión no tiene fundamento teórico; si se quiere aplicar el modelo de mezcla ideal, de $v = x_1 v_1 + x_2 v_2 \rightarrow M_m / \rho_m = x_1 M_1 / \rho_1 + x_2 M_2 / \rho_2$ se deduce que la expresión correcta es $1 / \rho_m = y_1 / \rho_1 + y_2 / \rho_2$.

Exergía de separación

Se va a estudiar ahora cuánto costaría separar las sustancias mezcladas para obtener componentes puros, como ampliación al estudio de la exergía desarrollado en el [Capítulo 3](#). Aunque solo se va a hacer aplicación para mezclas homogéneas ideales, la formulación es más general. Por otra parte sólo se estudia la exergía de separación, i.e. el trabajo mínimo necesario, no los [métodos](#) disponibles para conseguirlo (filtración, decantación, efusión, centrifugado, evaporación, destilación, congelación, sublimación, extracción con cromatografía, disolventes selectivos, ósmosis inversa, electroforesis, etc.), ni los trabajos realmente usados en los casos prácticos de separación de mezclas, i.e. los rendimientos prácticos, que al final es lo que cuenta en ingeniería (e.g. en el desarrollo de la desalinización de agua de mar, inicialmente era toda por métodos térmicos, y ahora es casi exclusivamente por ósmosis inversa).

La exergía, Φ , es el trabajo mínimo necesario para hacer pasar un sistema de un estado a otro, o, lo que es lo mismo, el trabajo máximo obtenible entre dos estados de un sistema. Ya se vio que el trabajo necesario es mínimo cuando el proceso se realiza sin generación de entropía (que no tiene por qué ser isentrópico; e.g. la transmisión de calor isoterma con el ambiente no es isoentrópica pero no genera entropía). Como solo interesa el trabajo que nosotros hemos de aportar (o recibir), le llamamos trabajo útil, W_u , para descontar el trabajo atmosférico si lo hubiera (en cuyo caso sería $W_u = W + p_0 \Delta V$). Llamando irreversibilidad, I , a la diferencia entre el trabajo comunicado en un proceso real y el mínimo necesario (proceso sin generación de entropía), queda:

Exergía e irreversibilidad	$\Delta\Phi \equiv W_u \Big _{\Delta S_{\text{univ}}=0} = W_{u,\text{min}}, \quad I \equiv W_u - W_u \Big _{\Delta S_{\text{univ}}=0} \geq 0$	(6.16)
----------------------------	---	--------

También se vio que para sistemas en presencia de una atmósfera infinita, la exergía es:

Exergía de un volumen de control en presencia de una atmósfera infinita a T_0, p_0 y μ_{i0}	$\Delta\Phi = \Delta(E + p_0 V - T_0 S)_{n_i} + \sum_{\text{especies}} n_i (\mu_i - \mu_{i0})_{T_0, p_0} =$ $= W_u + \sum \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) Q_i + \int \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dQ - T_0 S_{\text{gen}} + \sum_{\text{aberturas}} \int \psi_e \dot{n}_e dt$	(6.17)
---	--	--------

donde $\Delta(E + p_0 V - T_0 S)$ es la exergía termomecánica, que es el trabajo mínimo necesario a composición constante, y $\sum n_i (\mu_i - \mu_{i0})$ es la exergía química, que es el trabajo mínimo necesario para meter o sacar la cantidad apropiada de sustancias isoterma e isobáricamente con el ambiente ($T=T_0$ y $p=p_0$). La segunda parte de (6.17) expresa el balance de exergía del sistema: su incremento de exergía, $\Delta\Phi$, puede ser debido a que reciba trabajo útil W_u (a través de las paredes impermeables), a que reciba calor Q_i desde fuentes a temperatura T_i (el calor intercambiado por el sistema, a temperatura T , con el ambiente, a T_0 , siempre disminuye la exergía del sistema porque $(1 - T_0/T)dQ < 0$ siempre, y el siguiente término también resta porque $S_{\text{gen}} > 0$ siempre), o a que reciba exergía asociada a los flujos de masa a través de las superficies permeables, siendo la exergía molar de un flujo másico:

Exergía molar de flujo	$\psi \equiv (h - T_0 s)_{n_i} + \sum_{\text{especies}} x_i (\mu_i - \mu_{i0})_{T_0, p_0}$	(6.18)
------------------------	--	--------

Por ejemplo, dejando aparte la exergía necesaria para cambiar la temperatura o la presión de un flujo, la exergía química necesaria para separar uno de sus componentes, el i , y obtenerlo puro, será $\psi = x_i (\mu_i - \mu_{i0})$ con $x_i = 1$ y los μ_i dados por (6.14), por lo que, si en el estado inicial formaba parte con una fracción molar x_{i0} en la mezcla, será $\psi = x_i (\mu_i - \mu_{i0}) = 1 \cdot [\mu_i^*(T_0, p_0) + RT_0 \ln 1 - (\mu_i^* + RT_0 \ln x_{i0})] = -RT_0 \ln x_{i0}$. Esto vale para separar un componente de una mezcla ideal sin cambio de fase (e.g. a 25 °C y 100 kPa obtener O₂ puro del aire, o tolueno puro de una mezcla de benceno y tolueno), pero para obtener agua pura a partir del aire húmedo hay que calcularlo en varios pasos: separar en estado gaseoso el vapor, pasando del ambiente (T_0, p_0, x_{i0}) al estado ($T_0, p^*(T_0), 1$), licuarlo en esas condiciones (su exergía no varía), y comprimir el líquido hasta ($T_0, p_0, 1$). También es fácil calcular el coste de cambiar la fracción molar de un componente (concentrarlo o diluirlo). En resumen, el trabajo que habrá que hacer para cambiar la composición de una mezcla tiene un límite inferior (trabajo mínimo necesario, o máximo obtenible) que en estos casos es:

Exergía molar de separación sin cambio de fase a T_0 y p_0	$\psi_{i0} = -RT_0 \ln x_{i0}$	(6.19)
Exergía molar de separación con condensación a T_0 y p_0	$\psi_{i0} = -RT_0 \ln \frac{x_{i0} p_0}{p^*(T_0)}$	(6.20)
Exergía molar de cambio de concentración (de 0 a 1) a T_0 y p_0	$\psi_{ix} = -RT_0 \left[x_{i1} \ln \frac{x_{i0}}{x_{i1}} + (1 - x_{i1}) \ln \frac{1 - x_{i0}}{1 - x_{i1}} \right]$	(6.21)

Estas expresiones permiten calcular de una manera sencilla el coste mínimo de obtener un componente puro a partir de sus mezclas, aunque en la práctica costará bastante más. Por ejemplo, sabiendo que hay un 21 % molar de O_2 en el aire ambiente, el O_2 puro que de ahí se obtenga costará como mínimo $w_{\min} = -RT_0 \ln x_{O_2} = -8.3 \cdot 288 \cdot \ln(0,21) = 3,73$ kJ/mol (0,12 MJ/kg, que a unos 2 c€/MJ vendría a costar 0,2 c€/kg de límite termodinámico; el precio de mercado al usuario final al por mayor es casi de 0,1 €/kg de O_2). El helio es una sustancia de gran interés científico y tecnológico, pero muy escasa en la tierra, donde apenas hay 5,2 ppm molar en la atmósfera (generándose en la descomposición radiactiva del torio y el uranio, y escapándose por la alta atmósfera, por lo que el coste mínimo de obtenerlo puro sería $w_{\min} = -RT_0 \ln x_{He} = -8.3 \cdot 288 \cdot \ln(5,2 \cdot 10^{-6}) = 29$ kJ/mol; afortunadamente se encontró en 1903 en Estados Unidos un pozo de gas natural que no era inflamable porque tenía sólo un 15 % de CH_4 y lo demás de gases inertes (con 1 % de H_2) entre los cuales había un 2 % de He, por lo que ese país ha sido prácticamente el único productor, hasta que hacia el año 2000 se descubrió [helio](#) en Argelia y Catar.

[Ejercicio 2. Separación de los componentes del aire.](#)

Desviaciones respecto al modelo de mezcla ideal

Las desviaciones en el comportamiento real de una mezcla respecto al MMI son:

- Al realizar una mezcla de componentes puros a la misma presión y temperatura, el volumen de la mezcla es mayor o menor que la suma de los volúmenes de los componentes por separado.
- Al realizar una mezcla de componentes puros a la misma presión y temperatura, la mezcla se calienta o se enfría (i.e. varía su temperatura o intercambia calor con el entorno).
- Al realizar una mezcla de componentes puros a la misma presión y temperatura, la entropía de mezclado, definida en general como $\Delta s_{\text{mezclado}} \equiv s(T, p, x_i) - \sum x_i s_i^*(T, p)$, es distinta de $\Delta s_{\text{mezclado ideal}} = -R \sum x_i \ln x_i$. La medida de las entropías absolutas se explica en el capítulo de mezclas reactivas.

Para cuantificar las desviaciones respecto al modelo de mezcla ideal, se introducen unas [funciones de exceso](#) (o actividades y fugacidades). Se puede consultar aparte una descripción detallada de las propiedades reales de algunas mezclas de interés: [disoluciones acuosas de azúcares, de sales, de alcoholes, de gases...](#) pero aquí no nos detendremos en ello.

Un modelo sencillo para aproximar el comportamiento real de mezclas gaseosas, mejorando el modelo de mezcla ideal, es la regla de Kay (1936), que aplica el modelo de estados correspondientes ([MEC](#)) a la mezcla como si se tratara de un gas puro con valores de temperatura crítica y presión crítica dados por $T_{cr} = \sum x_i T_{cr,i}$ and $p_{cr} = \sum x_i p_{cr,i}$.

Las mezclas líquidas suelen desviarse mucho del comportamiento ideal (excepto si se trata de sustancias químicamente parecidas, e.g. propano-butano). En muchos casos tiene aplicación práctica esta no-linealidad, como cuando se mezclan dos sustancias a temperatura ambiente para [conseguir frío o calor](#), o para conseguir mezclas [anticongelantes](#), etc. Las mezclas que no se desvían mucho del modelo ideal suelen llamarse disoluciones [regulares](#).

Mezclas bifásicas

Equilibrio líquido-vapor. Ley de Raoult

Se va a estudiar ahora el equilibrio líquido-vapor (ELV) de una mezcla binaria ideal, despreciando los efectos másicos, mecánicos, energéticos, y entrópicos de las interfases que, aunque son de espesor monomolecular, puede tener absorción selectiva de algún componente, dan lugar a saltos de presión capilares, etc. Al despreciar la contribución interfacial, las variables extensivas de una mezcla multifásica serán la suma de las de cada fase: $m=m_L+m_V$, $V=V_L+V_V$, $H=H_L+H_V$, $S=S_L+S_V$... Las propiedades de cada fase se estudian como se ha indicado para mezclas homogéneas, así que aquí solo estudiaremos las consecuencias del ELV, que para una sustancia pura era la ecuación de Clapeyron de la presión de vapor, y para una mezcla ideal va a ser la ecuación de [Raoult](#) (1882).

Para concretar las cantidades de sustancia en cada fase de cada componente vamos a usar doble subíndice, $n_{Fase,Comp}$, llamando $n_{0,Comp}$ a la cantidad total de un componente en todas las fases, $n_{Fase,0}$ a la cantidad total de sustancia en una fase, y $n_{0,0}$ a la cantidad total de sustancia en todas las fases. Si definimos la fracción molar en fase i del componente j como $x_{i,j} \equiv n_{i,j}/n_{i,0}$, se tendrán las siguientes relaciones: $\sum_j x_{i,j} = 1$, $\sum_i x_{i,j} x_{i,0} = x_{0,j}$, pero $\sum_i x_{i,j} \ll 1$ (i.e. estas últimas relaciones no establecen ligaduras internas). De todas formas, para mezclas binarias se puede eliminar el subíndice del componente si se trabaja solo con uno y queda claro, pues si son x_L y x_V los de uno, los del otro serán $1-x_L$ y $1-x_V$.

En el ELV el potencial químico de cada especie ha de ser uniforme, y de la igualdad del potencial químico de la especie i , $\mu_{L,i} = \mu_{V,i}$, tanto en la mezcla como para el estado puro, se deduce:

Ley de Raoult	$\begin{aligned} \mu_{L1}(T, p, x_{L1}) &= \mu_{V1}(T, p, x_{V1}) = \\ &= \mu_{L1}^{\oplus}(T, p^{\oplus}) + RT \ln x_{L1} + \frac{p - p^{\oplus}}{\rho_{L1} / M_1} = \mu_{V1}^{\oplus}(T, p^{\oplus}) + RT \ln x_{V1} + RT \ln \frac{p}{p^{\oplus}} \end{aligned} \quad (6.22)$ $\rightarrow \frac{x_{V1}}{x_{L1}} = \frac{p_1^*(T)}{p} \quad \text{y} \quad \frac{1 - x_{V1}}{1 - x_{L1}} = \frac{p_2^*(T)}{p}$
Fracciones molares totales	$x_{01} = x_{V1}x_{V0} + x_{L1}(1 - x_{V0}), \quad 1 - x_{01} = (1 - x_{V1})x_{V0} + (1 - x_{L1})(1 - x_{V0}) \quad (6.23)$

habiendo despreciado el término de la presión en fase líquida. Este resultado se puede interpretar como que, para cada componente, en el ELV la fracción molar en fase vapor es proporcional a la temperatura (a través de la presión de vapor puro, $p^*(T)$, y la fracción molar en fase líquida es proporcional a la presión, p . Otra interpretación es que en el ELV, las presiones parciales, definidas como $p_i \equiv x_{V,i}p$ (tal que $\sum p_i = p$),

son el producto de la fracción molar en fase líquida por la presión de ELV puro, i.e. $p_i = x_{Li} p_i^*(T)$, lo que se puede comprobar con la ecuación de Raoult.

De interés particular es determinar las temperaturas de cambio de fase para una composición fija, i.e. la de ebullición de la mezcla líquida a una cierta presión, T_v (temperatura de vaporización o de burbuja), y la de condensación de la mezcla gaseosa a esa presión, T_c (también llamada de rocío) que al contrario de las sustancias puras, ya no coincidirán. La ecuación de Raoult nos da:

Temperatura de ebullición (T_v)	$\frac{x_{v1}}{x_{o1}} = \frac{p_1^*(T_v)}{p}, \quad \frac{1-x_{v1}}{1-x_{o1}} = \frac{p_2^*(T_v)}{p}$	(6.24)
Temperatura de condensación (T_c)	$\frac{x_{o1}}{x_{L1}} = \frac{p_1^*(T_c)}{p}, \quad \frac{1-x_{o1}}{1-x_{L1}} = \frac{p_2^*(T_c)}{p}$	(6.25)

El diagrama de [fases](#) de una sustancia pura era el p - T , pero para una mezcla binaria sería tridimensional, por lo que se representan el T - x a p =cte o el p - x a T =cte, como se ve en la Fig. 1a correspondiente al modelo de mezcla ideal (se acompañan otros diagramas de mezclas reales para comparación). Puede verse que al ir disminuyendo la temperatura de una mezcla gaseosa ideal (a presión y concentración constantes) se pasa del punto P al P' en el diagrama T - x de la Fig. 1a; pero al condensar, las gotitas de líquido que empiezan a formarse tienen la composición del punto P'' (ELV a esa p y esa T), i.e. las mezclas se segregan al cambiar de fase, lo que es el fundamento de la [destilación](#) (como la segregación no es total, hay que seguir destilando, normalmente por el método de [destilación fraccionada](#)).

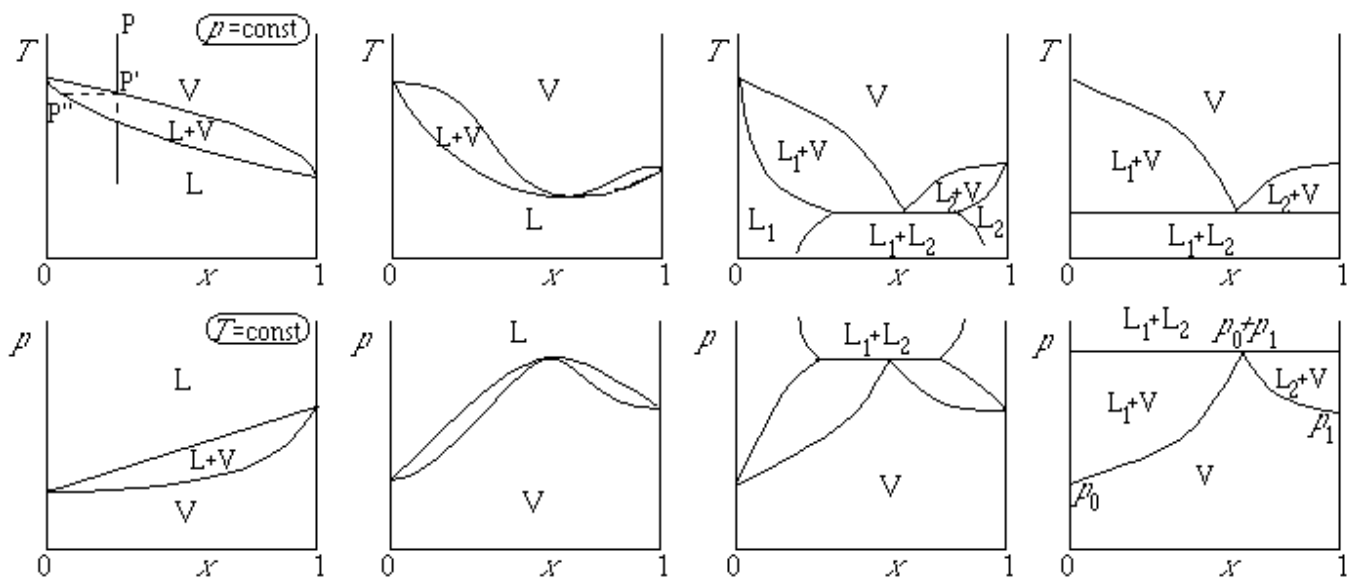


Fig. 1. Diagramas T - x (fila superior) y p - x (fila inferior) de mezclas binarias: a) mezcla ideal, b) mezcla con [azeótropo](#) (i.e. que para una cierta composición condensa y vaporiza a punto fijo como las sustancias puras, e.g. las de etanol y agua con 95,6 % en masa de etanol), c) mezclas con solubilidad parcial, c) mezclas insolubles en fase líquida.

Es fácil deducir con la ecuación de Raoult que la línea de vaporización (o de burbuja) en el diagrama p - x del ELV de las mezclas ideales es una línea recta, ya que $p(x)$ para la ebullición a T =cte cumple $px_{v1} + p(1-x_{v1}) = p = p_1^*(T)x_{o1} + p_2^*(T)(1-x_{o1})$.

[Ejercicio 3. Composición del aire líquido.](#)

[Ejercicio 4. La bombona de butano comercial.](#)

Equilibrio líquido-gas no condensable. Ley de Henry

En el equilibrio líquido-gas (ELG) de una mezcla en la que algún componente es no condensable (no licuable por presión) a esa temperatura, y que llamaremos soluto, s (y disolvente, d, al resto), no vale el modelo anterior porque para el soluto no es aplicable (6.15), i.e. no se puede definir una referencia de soluto puro en estado líquido, $\mu_{Ls}^{\oplus}(T, p^{\oplus})$, para ninguna presión $p=p^{\oplus}$. En estos casos, conviene usar como referencia el potencial químico del soluto en fase líquida a dilución infinita ($x_{Ls} \rightarrow 0, x_{Ld} \rightarrow 1$), que representamos como $\mu_{Ls}^{\infty}(T, p, 0^+, 1^-)$, i.e., en lugar de (6.15) usaremos $\mu_{Ls} = \mu_{Ls}^{\infty}(T, p) + RT \ln x_{Ls}$ para el soluto, por lo que, aunque para el otro componente (líquido disolvente del gas) el equilibrio $\mu_{Vd} = \mu_{Ld}$ siga valiendo la ecuación de Raoult (6.22), $x_{Vd}/x_{Ld} = p_d^*(T)/p$, para el soluto, desarrollando $\mu_{Vs} = \mu_{Ls}$ aparece una nueva función de la temperatura, $f(T) \equiv \mu_{Ls}^{\infty}(T, p) - \mu_{Vs}^{\infty}(T, p)$, que depende también de la presión, del soluto, y del disolvente, y que no se anula para $p=p^*(T)$, y nos conduce a una ecuación de Raoult modificada, $x_{Vs}/x_{Ls} = [p_s^*(T)/p] \exp(-f(T)/(RT))$, que se llama [ley de Henry](#) (1803) y se puede escribir como $x_{Vs}/x_{Ls} = f'(T)p$, aunque se suele presentar de muy diversas formas, unas dimensionales y otras adimensionales; cambiando el subíndice V por G para mejor distinguir al soluto 'gas', las más usuales son:

Solubilidad de gases (ley de Henry)	$x_{Ls} = H_{xp}(T)p_{Gs} \quad H_{xp} = H_{cc} \frac{M_m}{\rho_m RT}$ $\rho_{Ls} = H_{\rho p}(T)p_{Gs} \quad H_{\rho p} = H_{cc} \frac{M}{RT}$ $c_{Ls} = H_{cp}(T)p_{Gs} \quad H_{cp} = H_{cc} \frac{1}{RT}$ $\frac{c_{Ls}}{c_{Gs}} = H_{cc}(T) \quad H_{cc} = RTH_{cp} = \frac{RT}{M} H_{\rho p} = \frac{\rho_m RT}{M_m} H_{xp}$	(6.26)
--	--	--------

donde a las diferentes funciones $H(T)$ para un soluto que, como se ha dicho antes, dependen también del disolvente, se les llama 'constante de Henry' (a ellas, y también a sus inversas), por lo que hay que llevar mucho cuidado en su uso. En (6.26), las x son fracciones molares; $p_{Gs} \equiv x_{Gs}p$ es la presión parcial del soluto en fase gaseosa; $c_i \equiv n_i/V$ son las concentraciones molares; y $\rho_{Ls} \equiv m_s/V$ es la densidad de soluto en fase líquida. Como ejemplo, para el equilibrio líquido-gas de H_2O y O_2 , a 25 °C, la constante de Henry puede figurar como:

- Solubilidad=0,032 (se refiere a H_{cc} , i.e. hay 0,032 mol/m³ de O_2 en fase líquida por cada 1 mol/m³ de O_2 en fase gaseosa).
- Volatilidad=31 (1/ H_{cc} , i.e. por cada 1 mol/m³ de O_2 en fase líquida, hay 31 mol/m³ de O_2 en fase gaseosa).
- Solubilidad= $13 \cdot 10^{-6}$ (mol/m³)/Pa, o bien $1,3 \cdot 10^{-3}$ (mol/L)/bar (se refiere a $H_{cp} = H_{cc}/(RT)$, i.e. hay $0,032/(8,3 \cdot 298) = 13 \cdot 10^{-6}$ mol/m³ de O_2 en fase líquida por cada 1 Pa de presión parcial de O_2 en fase gaseosa).

- Volatilidad=7,8 kPa/(mol/m³) (1/H_{cp}, i.e. por cada 1 mol/m³ de O₂ en fase líquida, hay 7,8 kPa de O₂ en fase gaseosa).
- Solubilidad=0,41·10⁻⁶ (kg/m³)/Pa, o bien 0,041 (kg/L)/bar (se refiere a H_{pp}=MH_{cp}, i.e. 0,032·13·10⁻⁶=0,41·10⁻⁶ kg/m³ de O₂ en fase líquida por cada 1 Pa de presión parcial de O₂ en fase gaseosa).
- Volatilidad=2,4 MPa/(kg/m³) (1/H_{pp}, i.e. por cada 1 kg/m³ de O₂ en fase líquida, hay 2,4 MPa de O₂ en fase gaseosa).
- Solubilidad=0,23·10⁻⁹ 1/Pa (se refiere a H_{xp}=H_{cp}/(ρ_mR_mT), donde 'm' indica mezcla, i.e. hay una fracción molar de 0,032/(1000·462·298)=0,23·10⁻⁹ de O₂ en fase líquida por cada 1 Pa de presión parcial de O₂ en fase gaseosa; o en partes por millón molares 0,23·10⁻³ ppm/Pa=23 ppm/bar).
- Volatilidad=4,3·10⁹ Pa (1/H_{xp}, i.e. en el límite de que la fracción molar de O₂ en fase líquida tendiese a la unidad, la presión de O₂ en fase gaseosa tendería a 4,3 GPa).

Se recuerda que para el disolvente sigue siendo aplicable la ley de Raoult (6.22), $x_{vd}/x_{Ld}=p_d^*(T)/p$. La [solubilidad](#) de otros gases en agua, y su variación con la temperatura, puede verse [aparte](#).

Cuidado con la nomenclatura: el subíndice 's' que aquí se usa para soluto, en algunos textos ingleses se utiliza para disolvente (*solvent*), y 'd' aquí usado para disolvente, en otras obras se usa para disolución.

Propiedades coligativas. Crioscopía y ebulloscopía

Se llaman propiedades coligativas aquéllas que sólo dependen de la cantidad de sustancia pero no de la masa u otros atributos de las partículas que integran el sistema. Si se determina la masa de la muestra por otros procedimientos, estas propiedades coligativas permiten calcular la masa molar del soluto (el método más utilizado para ello es la osmometría). Los ejemplos más notables, aparte de la presión de una mezcla de gases ideales, $p=\sum n_i RT/V=\sum c_i RT$, son:

Presión de vapor del disolvente con soluto no volátil (tonometría)	$p_v = p_v^*(1-x_s)$	(6.27)
Temperatura de ebullición con soluto no volátil (ebullometría)	$T_b = T_b^* + \frac{RT_b^{*2}}{h_{LV}} x_s$	(6.28)
Temperatura de fusión con soluto no volátil (criometría)	$T_f = T_f^* - \frac{RT_f^{*2}}{h_{SL}} x_s$	(6.29)
Presión osmótica (osmometría)	$\pi \equiv p - p^* = \frac{n_s RT}{V} = c_s RT$	(6.30)

Como en todos los casos anteriores, estos resultados se obtienen de imponer la igualdad del potencial químico del disolvente en ambas fases (el soluto sólo está en una de ellas). Como ejemplo, una disolución acuosa con $c_s=1$ mol/L de soluto a 25 °C, correspondiente a una fracción molar de soluto de $x_s=c_s/c=c_s/(\rho_m/M_m)=10^3/(1000/0,018)=0,018$, tiene:

- Una presión de vapor de agua de $p_v = p_v^*(1-x_s)=3,17\cdot(1-0,018)=3,11$ kPa. Esta será la presión la presión parcial de H₂O en el equilibrio de la disolución acuosa con un gas (e.g. aire húmedo saturado sobre agua con 1 mol/L de azúcar disuelta).

- Una temperatura de ebullición de $T_b = T_b^* + RT_b^{*2}x_s/h_{LV} = 100 + 462 \cdot 373^2 \cdot 0,018 / (2,26 \cdot 10^6) = 100,5 \text{ }^\circ\text{C}$ (nótese que R y h_{LV} han de ser las dos molares o las dos másicas).
- Una temperatura de congelación de $T_f = T_f^* - RT_f^{*2}x_s/h_{SL} = 0 - 462 \cdot 273^2 \cdot 0,018 / (0,33 \cdot 10^6) = -1,9 \text{ }^\circ\text{C}$ (nótese que R y h_{SL} han de ser las dos molares o las dos másicas). Como se ve la [crioscopía](#) es más sensible que la [ebulloscopía](#).
- Una presión [osmótica](#) (i.e. la presión que hay ejercer sobre la disolución para que esté en equilibrio con agua pura a través de una membrana semipermeable, venciendo la tendencia natural del disolvente a repartirse por igual) de $\Delta p = p - p^* = n_s RT / V = c_s RT = 10^3 \cdot 8,3 \cdot 298 = 2,5 \text{ MPa}$.

Uno de los problemas más graves de la humanidad ha sido siempre la escasez de agua potable (y cada vez lo será más por la contaminación y el cambio climático). Una solución a este problema sería imitar el ciclo hidrológico natural, y obtener agua dulce del agua de mar, pero de momento la [desalación](#) es muy cara porque consume mucha energía. Para una [salinidad](#) típica del mar de 35 kg/m^3 de sales (mayoritariamente iones hidratados de Na y Cl, $M_{\text{NaCl}} = 0,058 \text{ kg/mol}$), el límite termodinámico (inalcanzable) viene dado por la presión osmótica, que con el modelo anterior, y teniendo en cuenta que cada mol de NaCl produce dos moles de iones ([electrolito fuerte](#)), a $15 \text{ }^\circ\text{C}$ es de $\psi = \Delta p = c_s RT = 2 \cdot (35/0,058) \cdot 8,3 \cdot 288 = 2,9 \text{ MJ/m}^3 = 2,9 \text{ kJ/kg}$ de exergía ($0,80 \text{ kWh/m}^3$). En 2012 las mejores plantas desaladoras consumen algo más de 6 kJ/kg de electricidad (6 MJ/m^3 de agua producida, i.e. algo menos de 2 kWh/m^3) lo que a un precio de 5 c€/kWh (de la electricidad al por mayor, a 25 kV), supone un gasto de $0,1 \text{ €/m}^3$ por la electricidad. Como encima hay que añadir $0,15 \text{ €/m}^3$ por amortización, más $0,10 \text{ €/m}^3$ por mantenimiento, más otros $0,04 \text{ €/m}^3$ por pre- y pos-tratamientos, el agua más barata sale a más de $0,10 + 0,15 + 0,10 + 0,04 = 0,4 \text{ €/m}^3$ (el coste normal es $0,5 \text{ €/m}^3$ en las grandes plantas nuevas y 1 €/m^3 en las viejas), la desalación todavía no es muy rentable en agricultura (y para agua de boca no hacen falta plantas tan grandes). Las antiguas plantas desaladoras térmicas consumían calor, que es casi tres veces más barato que la electricidad, pero las necesidades energéticas eran un orden de magnitud mayor a igualdad de producción. Si en lugar de fijarnos en desmezclar el agua de mar para obtener agua dulce, nos fijamos en la exergía del agua dulce respecto al agua de mar, vemos que los mismos $2,9 \text{ MJ/m}^3$ de exergía necesaria para obtener agua dulce, se podrían obtener en el mezclado reversible del agua dulce con la de mar, i.e. los mismos $2,9 \text{ MW}/(\text{m}^3/\text{s})$ necesarios para desmezclar se podrían obtener en el mezclado, y un río pequeño como el Ebro ya desemboca $500 \text{ m}^3/\text{s}$ (la primera planta de potencia de ósmosis se construyó en [Noruega](#) en 2009).

Hay otras propiedades coligativas, como el reparto de un soluto en las fases de un disolvente (un caso particular es la tonometría), o el reparto de un soluto entre dos disolventes inmiscibles.

Equilibrio líquido-sólido no volátil

En el equilibrio termodinámico entre un líquido y un sólido, suele ocurrir que el líquido disuelve el sólido en una proporción más o menos pequeña, mientras que el disolvente apenas logra penetrar en el sólido; esto ocurre cuando los solutos son no volátiles (i.e. presentan muy baja presión de vapor en su equilibrio sólido-vapor puro). Para determinar la composición de equilibrio sólido-líquido, que se llama [solubilidad](#), se establece la igualdad de potenciales químicos del soluto en ambas fases (el disolvente sólo está en fase líquida, y en fase gaseosa si la hubiera, pero no en fase sólida). Como en el caso del ELG con gas no

condensable, hay que introducir una nueva referencia para el soluto sólido en disolución a dilución infinita, resultando que la solubilidad es función de la temperatura (usualmente creciente con T), y con un efecto despreciable de la presión, pues ambas fases son condensadas y la presión apenas puede alterar la densidad.

Estas disoluciones de sólidos en líquidos se apartan mucho de la idealidad porque tienen lugar procesos de [solvatación](#) (de hidratación en disoluciones acuosas), produciéndose cambios apreciables de volumen y de entalpía durante el mezclado (a este último valor se le suele llamar 'calor de disolución'. Además, en muchos casos tiene lugar la [ionización](#) de las moléculas del soluto, i.e. la separación en una parte con carga positiva y otra con carga negativa que se hidratan y dispersan independientemente (también en el ELG algunos gases se ionizan parcialmente en disolución, como el $\text{HCl}(\text{g})$ y el $\text{CO}_2(\text{g})$).

Se encuentran tabulados valores experimentales de la [solubilidad](#) $K(T)$ para [diferentes sólidos en diferentes líquidos](#) en función de la temperatura, así como valores de [densidad](#), $\rho(x,T)$, y de [calor de disolución](#), $-h_{S \rightarrow \text{dis}}$, relacionados por:

Solubilidad de sólidos no volátiles	$x_{Ls} = K_x(T), \quad \frac{d \ln x_{Ls}}{d(1/T)} = \frac{-h_{S \rightarrow \text{dis}}}{R}$ $c_{Ls} = K_c(T) = K_x(T) \frac{\rho_L}{M_L}$ $\rho_{Ls} = K_\rho(T) = K_x(T) \frac{M_s}{M_L} \rho_L$	(6.31)
-------------------------------------	--	--------

Mezclas gaseosas ideales con un componente condensable. Aire húmedo

Queremos estudiar la influencia de la humedad (contenido de H_2O) en el aire, desde el límite de aire seco (ninguna molécula de H_2O) hasta el de aire saturado (i.e. en equilibrio con agua líquida o sólida). Al estudio del aire húmedo se le llama higrometría (Gr. $\nu\gamma\phi\zeta$, húmedo) o [psicrometría](#) (Gr. $\psi\upsilon\chi\rho\acute{o}\nu$, frío).

De la misma forma que el aire en general (todo el aire es húmedo), cuando no varía la composición puede tratarse como una sustancia pura (e.g. $\rho=p/(RT)$ con $R=287 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ y $c_p=1000 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$), para estudiar la influencia de la humedad en el aire puede considerarse que el aire seco es una sustancia pura, que denotaremos con el subíndice 'a' (aire seco); el aire húmedo será una mezcla binaria de 'a' (no condensable) y 'v' (vapor de agua, condensable). Usaremos el subíndice 'w' (*water*) para el vapor condensado en fase líquida (el 'agua'), y también como genérico de la sustancia H_2O en todas las fases presentes (e.g. cuando hablemos del balance másico de agua).

Como referencia energética, suele tomarse el estado puro a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ y 100 kPa aunque no se trata de un estado muerto (i.e. de equilibrio termodinámico), pues de los sistemas formados por sustancias puras a $T=\text{cte}$ y $p=\text{cte}$ todavía se puede sacar energía durante el mezclado. Las propiedades en estado puro a $T_0=0 \text{ }^\circ\text{C}$ y $p_0=100 \text{ kPa}$ son: para el aire seco, $\rho_a=pM_a/(R_uT)=1,28 \text{ kg}/\text{m}^3$ y $h_a=c_{pa}(T-T_0)=0$, con $M_a=0,029 \text{ kg}/\text{mol}$ y $c_{pa}=1000 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$; para el agua pura (líquida), $\rho_w=1000 \text{ kg}/\text{m}^3$ y $c_w=4200 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$; para el

estado de vapor disuelto en el aire son de utilidad además $h_{LV0}=2,5$ MJ/kg, $M_v=0,029$ kg/mol y $c_{pv}=1880$ J/(kg·K). Nótese que c_{pv} varía bastante con la T (e.g. 1880 J/(kg·K) a 0 °C, pero 2080 J/(kg·K) a 100 °C).

Para la mezcla gaseosa (aire húmedo) se puede usar el modelo de mezcla ideal del gas 'a' y el gas virtual 'v' (pues el vapor de agua no estaría en fase gaseosa en las condiciones de T y p de interés para el aire húmedo), y usar (6.10); e.g. $h(T,p,x_v)\equiv H/n=x_v h_v(T,p)+(1-x_v)h_a(T,p)$. Sin embargo, para los problemas de ingeniería del aire húmedo, donde se añade o se quita agua al aire, permaneciendo fija la cantidad de aire seco, conviene utilizar una nomenclatura asimétrica, referida al aire seco y no a la mezcla, como la relación másica de mezcla gaseosa, $w\equiv m_v/m_a$ (en lugar de la fracción másica $y_v\equiv m_v/(m_a+m_v)$), y la entalpía específica por unidad de masa de aire seco, $h(T,p,w)\equiv H/m_a=h_a(T,p)+wh_v(T,p)$, en vez de por unidad de masa de mezcla. Pero antes de seguir con el estudio ingenieril del aire húmedo, conviene echar un vistazo a algunos detalles sobre las mezclas gaseosas con un componente condensable.

Influencia de un gas no condensable sobre las fases de una sustancia pura

Consideremos el efecto de añadir un gas no condensable (e.g. N₂, O₂, CO₂, aire seco, CH₄...) a un sistema que inicialmente consiste en el ELV de una sustancia pura (e.g. H₂O). Aunque aquí sólo estudiemos el aire húmedo (i.e. la influencia de la sustancia condensable H₂O sobre el gas no condensable 'aire seco'), la extensión del análisis a otros casos similares de interés, como el gas natural húmedo (i.e. la influencia de la sustancia condensable H₂O sobre el gas natural seco, aprox. CH₄), o como la formación de nubes en [Titán](#) (i.e. la influencia de la sustancia condensable CH₄ sobre el gas no condensable N₂, en la atmósfera fría de esta luna de Saturno).

Consideremos un recipiente cerrado conteniendo agua pura a temperatura constante, e.g. $T=25$ °C; la ecuación de Clapeyron enseña que si hay ELV la presión ha de ser $p^*(T)=3,17$ kPa. Si ahora introducimos nitrógeno hasta que la presión suba a 100 kPa (la total, p ; ya sabemos que se puede hablar de presiones parciales, $p_i\equiv x_i p$), podemos pensar que en la fase gaseosa habrá $x_v=3,17$ % de vapor de agua y $x_N=96,83$ % de N₂. Y efectivamente esto es así en primera aproximación, pero el N₂ se disuelve en el líquido y esto altera la volatilidad del líquido, aunque poco porque la solubilidad de los gases es pequeña; para el N₂ $H_{cc}=0,015$ (i.e. hay 0,015 mol/m³ de N₂ en fase líquida por cada 1 mol/m³ de N₂ en fase gaseosa, o lo que es lo mismo $0,97\cdot 0,60=0,58$ mol/m³=16,2 g/m³ de N₂ en fase líquida en nuestro ejemplo de 100 kPa, ya que $H_{cp}=0,60$ mol/m³ por cada bar de presión parcial de N₂ en (6.26)). La igualdad de potenciales químicos del disolvente en sus dos fases, para dos estados con diferentes presiones conduce a la siguiente dependencia de la presión parcial del agua, $p_v\equiv x_v p$, con la presión total, p : $p_{v2}/p_{v1}=\exp(M_L(p_2-p_1)/(\rho_L R_u T))$; así, al añadir N₂ hasta pasar de $p_{v1}=p_1=3,17$ kPa con agua pura hasta $p_2=100$ kPa, a 25 °C, $p_{v2}/p_{v1}=1,0007$, i.e. se vaporizan un 0,07 % más de moléculas de agua (nótese que no depende del tipo de gas añadido).

Nótese de paso que, como el O₂ se disuelve el doble que el N₂ ($H_{cc}=0,033$ para el O₂ a 25 °C), si el agua está en contacto con aire seco cuya proporción de N₂ es casi el cuádruple que la de O₂, en el agua líquida apenas habrá un 70% más de N₂ que de O₂ disuelto.

Por otra parte, ¿qué pasa si se pone un vaso con agua a 25 °C y 100 kPa dentro de una campana de vacío y se va extrayendo gas con la bomba? Pues depende del tipo de agua (destilada, o de grifo con sales y gases disueltos) y de la velocidad de aspiración. Si se aspira deprisa en una campana pequeña el aire interior sufre un enfriamiento casi-adiabático (entrará calor por las paredes) mientras que el agua permanece casi-isoterma (saldrá calor hacia el aire frío). Al bajar la presión a $p=3,17$ kPa se alcanzará el ELV del agua pura y se verá que el líquido empieza a hervir súbitamente, con el consiguiente enfriamiento del resto del agua líquida, que debe suministrar casi toda la entalpía de vaporización (también disminuirá la temperatura y la presión del vapor que se va generando). Cuando se haya vaporizado una fracción másica de agua de $c_L(T_{25}-T_0)/h_{LV0}=4200\cdot(25-0)/(2,5\cdot 10^6)=0,042$ (un 4,2 %) la temperatura del agua habrá bajado a 0 °C y la presión a 0,6 kPa y empezará a formarse una costra de hielo en la superficie del agua (en realidad, en el equilibrio sería el punto triple del agua: $T_{tr}=0,01$ °C y $p_{tr}=0,612$ kPa), que irá penetrando posteriormente por enfriamiento por sublimación adiabática del hielo.

La diferencia entre el punto triple del agua (equilibrio sólido-líquido-gas del agua pura, $T_{tr}\approx 273,16$ K=0,01 °C, $p_{tr}\approx 0,612$ kPa) y el punto de hielo (equilibrio sólido-líquido del agua en presencia de aire saturado a 100 kPa, $T_f\approx 0$ °C) es aproximadamente 0,01 °C (por eso se adoptó el origen de la escala Celsius exactamente (por definición) 0,01 °C por debajo de la temperatura del punto triple. Esta diferencia es debida principalmente al cambio de presión en el equilibrio sólido-líquido (sin considerar el aire), que, linealizando la ecuación de Clapeyron, es $\Delta T=\Delta p T v_{SL}/h_{SL}=10^5\cdot 273\cdot(1,00\cdot 10^{-3}-1,09\cdot 10^{-3})/(330\cdot 10^3)=-0,007$ °C, con una pequeña contribución del descenso crioscópico por los gases disueltos.

Estado de referencia energético para el aire húmedo	$h=0$ a $p_0=100$ kPa y $T_0=273,15$ K (0 °C), para el aire seco y para el agua pura	(6.32)
---	--	--------

Humedad absoluta y relativa

La regla de las fases indica que para especificar el estado de equilibrio en una fase homogénea de dos sustancias (aire puro, 'a', y agua pura en estado gaseoso, 'v') basta conocer 3 variables intensivas independientes ($V=2+C-F=2+2-1=3$), i.e. además de la presión y la temperatura, una relación entre las proporciones en que se encuentran las sustancias (i.e. una medida de la [humedad](#)). De acuerdo con el modelo general de mezclas monofásicas ideales (6.10), la medida de la humedad correspondería a la fracción molar de vapor en el aire húmedo:

Fracción molar de vapor de agua en el aire	$x_v = \frac{n_v}{n_a + n_v}$	(6.33)
--	-------------------------------	--------

El límite de la solubilidad del vapor en el aire será el correspondiente al equilibrio con agua en fase condensada (supondremos fase líquida si no se especifica que es hielo), dado por la ley de Raoult (6.22), válida para el H₂O, pero aproximando la fracción molar de H₂O en fase líquida por la unidad, $x_{Lw}=1$, por ser el aire seco no condensable; con la nomenclatura presente llamamos $x_{v,sat}$ a este valor de equilibrio bifásico ($x_{Vw}=x_{v,sat}$) y la ley de Raoult, $x_{Vw}/x_{Lw}=p_v^*/p$, queda (quitando el subíndice de la presión de vapor del vapor puro, por no haber ambigüedad posible):

Fracción molar de vapor de agua en aire saturado	$x_{v,\text{sat}} = \frac{p^*(T)}{p}$
--	---------------------------------------

(6.34)

Nota. Aunque la curva de presión de vapor, $p^*(T)$, es distinta para el equilibrio líquido-vapor que para el equilibrio sólido-vapor, en higrometría es práctica común extrapolar la del ELV por debajo del punto triple, en vez de usar valores más precisos de la presión de vapor de sublimación del hielo.

Conviene darse cuenta de que el equilibrio bifásico anterior solo es posible bajo ciertas condiciones de presión y temperatura, $p^*(T)/p < 1$; e.g. el aire seco a 100 °C y 94 kPa no puede saturarse por más vapor que se le añada a 100 °C y 94 kPa. Por otra parte, puede decirse que la cantidad de vapor por unidad de volumen (la densidad molar) máxima soluble en un gas sólo depende de la temperatura, y no de la presión ni del tipo de gas, ya que $n_{v,\text{max}}/V = c_{v,\text{max}} = p^*(T)/(RT)$; e.g. a 25 °C la concentración de vapor disuelto en cualquier gas no condensable, en equilibrio con agua líquida, es $c_{v,\text{max}} = p^*(T)/(RT) = 3,17 \cdot 10^3 / (8,3 \cdot 298) = 1,28 \text{ mol/m}^3$ (23 g/m³).

En la práctica, suelen manejarse varias funciones para la medida de la humedad, estando todas ellas relacionadas; las más usadas son:

Humedad absoluta, o específica respecto al aire seco, o relación de mezcla	$w \equiv \frac{m_v}{m_a} = \frac{M_{va}}{\frac{1}{x_v} - 1} = \frac{M_{va}}{\frac{p}{\phi p^*(T)} - 1}$
--	--

(6.35)

donde $M_{va} \equiv M_v/M_a = 0,018/0,029 = 0,622$ es la relación de masas molares, y ϕ la humedad relativa:

Humedad relativa (HR)	$\phi \equiv \frac{x_v}{x_{v,\text{sat}}} = \frac{x_v}{\frac{p^*(T)}{p}} = \frac{1}{\frac{p^*(T)}{p} \left(\frac{M_{va}}{w} + 1 \right)}$
-----------------------	--

(6.36)

que es siempre menor que la unidad ($0 \leq \phi \leq 1$), y suele darse en porcentaje (e.g. en Madrid en verano suele haber 30 % HR). La humedad absoluta puede ser mayor que la unidad si el aire está muy caliente, pero suele ser del orden de 10^{-2} y se acostumbra a dar en unidades de gramos de vapor por kilogramo de aire seco (e.g. $w = 0,02$, se dice una humedad de 20 g/kg). La humedad de los materiales sólidos se define como la humedad absoluta del aire, i.e. como la masa de agua dividido por la masa de material seco, $w = m_w/m_{\text{dry}}$, y se mide por diferencia de pesada de la muestra húmeda y la desecada tras 24 h en un horno a 105 °C.

El aire húmedo es menos denso que el aire seco en las mismas condiciones de presión y temperatura; con el modelo de mezcla ideal:

Densidad del aire húmedo	$\rho = \frac{p}{R_u T} M_m = \frac{p}{R_u T} (x_a M_a + x_v M_v) = \rho_a \left[1 - (1 - M_{va}) \frac{\phi p^*(T)}{p} \right] \approx \rho_a \quad (6.37)$
--------------------------	---

En (6.36) puede verse que, *ceteris paribus* (i.e. a igualdad de los demás factores), ϕ crece con p y con w , y decrece con T . Sin embargo, en la compresión isoentrópica del aire húmedo, la humedad relativa disminuye porque el efecto del aumento de presión no llega a compensar el del aumento de temperatura, (el agua líquida que se desprende en los compresores de aire proviene de la etapa posterior de enfriamiento a alta presión, donde sí hay condensación).

Hay que tener cuidado con la nomenclatura cuando se dice que, en un cierto estado, el aire tiene una presión de vapor p_v , porque normalmente no se refiere a la presión de vapor del agua a esa temperatura, $p^*(T)$, sino a la presión parcial del vapor de agua en el aire, $p_v \equiv x_v p = \phi p^*(T)$.

Las medidas precisas de la humedad del aire se basan en la extracción del vapor con una sal higroscópica, aunque en la práctica las medidas se basan en la variación de la conductividad eléctrica o del coeficiente de dilatación de una sustancia higroscópica, o, como se verá a continuación, en la determinación de la temperatura de rocío o la de bulbo húmedo. El patrón primario es la gravimetría por adsorción con P_2O_5 , y como puntos de calibración secundarios de humedad relativa se utilizan las disoluciones acuosas saturadas (e.g. la humedad relativa del aire encerrado en un depósito, en equilibrio con una disolución acuosa saturada de NaCl a 20 °C y 100 kPa es $\phi = 76 \pm 0,5$ %).

Temperatura de rocío, de saturación adiabática y de bulbo húmedo

Dado un estado higrométrico (p, T, ϕ) se llama temperatura de [rocío](#), T_{dew} , a la que alcanzaría una masa de aire al ir enfriándose a $p = cte$ y $w = cte$ hasta que se saturase ($\phi = 1$); en la práctica se realiza refrigerando un espejito hasta que se empaña. Teniendo en cuenta (6.36), $\phi p^* = cte$, y la ecuación que da la temperatura de rocío, con su expresión explícita usando la correlación de Antoine para la presión de vapor, será:

Temperatura de rocío	$p^*(T_{dew}) = \phi p^*(T) \Rightarrow \frac{T_{dew}}{T_u} = \frac{1}{\frac{1}{\frac{T}{T_u} + C} - \frac{\ln \phi}{B}} - C \quad (6.38)$
----------------------	--

Cuando la temperatura de rocío es $T_{dew} > 0$ °C al condensar el agua lo hace en fase líquida, pero si $T_{dew} < 0$ °C se forma hielo y se debería de llamar más propiamente temperatura de [escarcha](#). La escarcha es la acreción de hielo en superficies frías expuestas a aire húmedo; al principio, los cristales de escarcha que se depositan en la superficie actúan como aletas y pueden mejorar la transferencia de calor, pero cuando se forma una capa de escarcha continua, la transferencia de calor disminuye (debido al aire atrapado) y el hielo puede bloquear el flujo de fluido en intercambiadores de calor.

Como ya se ha dicho antes, en higrometría conviene usar variables por unidad de masa de aire seco (y no a la mezcla), como se ha hecho para $w \equiv m_v/m_a$, y ahora se va a hacer para la entalpía, $h(T, p, w) \equiv H/m_a = (H_a + H_v)/m_a = h_a(T, p) + w h_v(T, p)$, i.e.:

Entalpía del aire húmedo por unidad de masa de aire seco	$h \equiv \frac{H}{m_a} = c_{pa}^{PGM} (T - T_0) + w [h_{LV0} + c_{pv} (T - T_0)] \quad (6.39)$
--	---

donde se elige como referencia $h=0$ para $T_0=0$ °C tanto para el aire seco como para el agua líquida; pero nótese que el aire húmedo saturado a 0 °C tiene una entalpía $h=wh_{LV0}=0,0037 \cdot 2500=9,3$ kJ/kg, donde la w se ha obtenido de (6.35) con $\phi=1$ y $p^*(T_0)=0,6$ kPa, i.e. $w=M_{va}p^*/(p-p^*)=0,622 \cdot 0,6/(100-0,6)=0,0037$ (3,7 g/kg). Nótese que en (6.39) el término $c_{pv}(T-T_0)$ es usualmente despreciable frente a h_{LV0} .

Dado un estado higrométrico (p, T, ϕ) se llama temperatura de saturación adiabática, T_{wet} , a la que alcanzaría un flujo de aire al enfriarse por contacto directo con un flujo de agua líquida tal que, entrando ambas corrientes a la misma temperatura en un humidificador a $p=cte$ con paredes adiabáticas, salga solo aire saturada ($\phi=1$), en un flujo estacionario. También se puede definir pensando en un humidificador adiabático a $p=cte$ en el que hay una gran masa de agua a T_{wet} , añadiéndose el agua de aporte también a T_{wet} , y el resultado es prácticamente igual. Por último, también se puede definir T_{wet} como la temperatura que alcanza un termómetro con el bulbo empapado en una pequeña cantidad de agua (mantenida por capilaridad en una mecha) expuesto a una corriente de aire de más de 1 m/s; este proceso de enfriamiento evaporativo no es estacionario (hay que tener cuidado de que la mecha está mojada), pero es el más sencillo de implementar (termómetro de [bulbo húmedo](#)).

Llamando 1 al estado del aire a la entrada (p_1, T_1, ϕ_1) , 2 al estado del aire a la salida $(p_1, T_2, 1)$, y 3 al estado del agua de aporte (p_1, T_1) (nótese que no tiene sentido hablar de la humedad del agua pura), las ecuaciones de conservación (salida-entrada=aporte) de la masa de aire seco ('a'), de la masa de H₂O, y de la energía, serían, respectivamente:

- $\dot{m}_{a2} - \dot{m}_{a1} = 0$, i.e. el gasto másico de aire seco se conserva.
- $w_2 \dot{m}_{a2} - w_1 \dot{m}_{a1} = \dot{m}_{w3}$, i.e. el incremento de humedad absoluta del aire es debido al agua aportada.
- $h_2 \dot{m}_{a2} - h_1 \dot{m}_{a1} = h_{w3} \dot{m}_{w3}$, i.e. el incremento de entalpía de la corriente de aire es la entalpía del agua de aporte, ya que del balance energético general, $\dot{E} = \dot{Q} + \dot{W} + \sum \dot{H}_i$, $\dot{E}=0$ porque en régimen estacionario no hay acumulación, $\dot{Q}=0$ por adiabático, y $\dot{W}=0$ porque no se añade trabajo por las paredes impermeables.

Dejando de lado el subíndice numérico en el gasto de aire seco por ser innecesario, sabiendo que $\dot{m}_{w3} \ll \dot{m}_a$ (pero no $w\dot{m}_{w3} \ll \dot{m}_a$), y despreciando por tanto $h_{w3}\dot{m}_{w3}$ frente a los $\dot{m}_a h$, y con ayuda de (6.39), queda la siguiente ecuación para determinar la temperatura húmeda:

Temperatura de saturación adiabática o de bulbo húmedo, T_{wet}	$c_{pa} (T - T_0) + w [h_{LV0} + c_{pv} (T - T_0)] =$ $= c_{pa} (T_{wet} - T_0) + \frac{M_{va}}{\frac{p}{p^*(T_{wet})} - 1} [h_{LV0} + c_{pv} (T_{wet} - T_0)] \quad (6.40)$
---	--

que, se resuelve numéricamente por iteraciones, por ejemplo tratando de anular la función $f \equiv c_{pa}\theta_{wet} + \frac{M_{va}}{\frac{p}{p^*(T_{tr} + \theta_{wet})} - 1} h_{LV0} - [c_{pa}\theta + wh_{LV0}]$, donde los θ son los valores en grados Celsius, se ha

despreciado el término $c_{pv}\Delta T$ frente a h_{LV0} , y en kJ/kg los valores a introducir son $c_{pa}=1$, $M_{va}=0,622$, $h_{LV0}=2500$, $T_{tr}=273$, y p y p^* (usando Antoine) en las mismas unidades de presión.

Como se dijo al principio, todas las variables que especifican la humedad del aire están relacionadas:

Relación entre las variables del aire húmedo	$w = \frac{M_{va}}{\frac{1}{x_v} - 1} = \frac{M_{va}}{\phi \frac{p}{p^*(T)} - 1} = \frac{M_{va}}{\frac{p}{p^*(T_{dew})} - 1} = \frac{M_{va}}{\frac{p}{p^*(T_{wet})} - 1} = \frac{c_p (T - T_{wet})}{h_{LV0}} \quad (6.41)$
--	--

Diagrama psicrométrico

La representación gráfica de las propiedades del aire húmedo puede ayudar a visualizar los procesos, e incluso se ha usado en el siglo XX para resolver gráficamente problemas sin tener que realizar cada vez cálculos que, como en el caso de la temperatura de bulbo húmedo, requieren resolver numéricamente ecuaciones implícitas.

Como el estado del aire húmedo es trivariante, (p, T, ϕ) , se necesitarían diagramas tridimensionales, por lo que en la práctica se recurre a hacer diagramas bidimensionales a presión fija (además, como las presiones de interés suelen ser próximas a la atmosférica, suele bastar con el [diagrama psicrométrico](#) a 100 kPa. Aún más; si se representa en lugar de la humedad relativa ϕ el cociente ϕ/p , y en lugar de la densidad ρ la relación ρ/p , el diagrama es único y válido para cualquier presión. Como este diagrama sólo se construye una vez, pueden relajarse las aproximaciones de gas y líquido perfectos y hacerlo más exacto, e.g. incluyendo la variación de c_p con la temperatura. Dos versiones de este diagrama psicrométrico se han venido usando hasta ahora:

- Diagrama $w-T$ o de [Carrier](#) (1911), Fig. 2a, usado en América, y en meteorología. Inicialmente era un diagrama cartesiano normal, pero con la escala de ordenadas (w , la humedad absoluta o relación másica de mezcla, también llamada ω) a la derecha, y con la temperatura T (o θ) en abscisas. En este diagrama, la familia de isentálpicas forma un abanico de líneas oblicuas casi paralelas. Últimamente este diagrama se suele dibujar modificado, usando las isentálpicas como abscisas en lugar de las isotermas, de manera análoga al diagrama de Mollier del aire húmedo.
- Diagrama $h-w$ o de [Mollier](#) (1923), Fig. 2b, usado en Europa, en ingeniería. Este diagrama presentaba una gran ventaja respecto al de Carrier, y es que al ser las dos coordenadas aditivas (h y w , la temperatura no es aditiva), permitía resolver problemas gráficamente; i.e. al mezclar adiabáticamente dos corrientes de aire húmedo, la humedad y la entalpía resultantes se pueden obtener gráficamente mediante la ley de la palanca, e.g. $w = w_1 \dot{m}_1 / (\dot{m}_1 + \dot{m}_2) + w_2 \dot{m}_2 / (\dot{m}_1 + \dot{m}_2)$. La desventaja de este diagrama (y del de Carrier modificado) es que utilizan ejes oblicuos para la entalpía porque si no la región de interés ocuparía una pequeña fracción del gráfico. Por cierto, no confundir este diagrama de Mollier del aire húmedo, con el diagrama de Mollier del agua (1904).

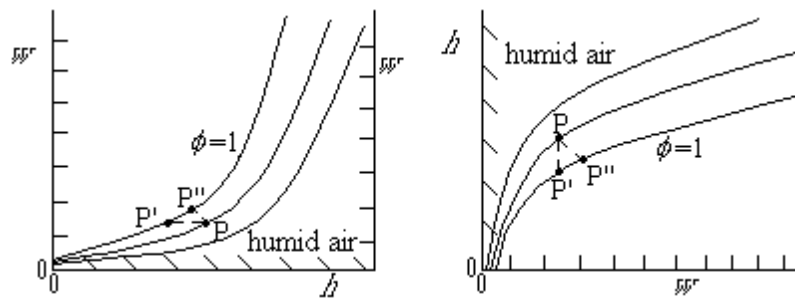


Fig. 2. Las dos versiones del diagrama psicrométrico, $w-h$ (originariamente $w-T$) o de Carrier, y $h-w$ o de Mollier, mostrando un estado higrométrico P y su correspondiente punto de rocío P', y de saturación adiabática P'' (bulbo húmedo).

Hoy día en que las calculadoras numéricas han dejado obsoleto el cálculo gráfico, la ventaja de usar diagramas oblicuos para tener variables aditivas en ambos ejes de coordenadas ha desaparecido, por lo que el diagrama de Mollier también se viene presentando en variables $T-w$, y la única ventaja sobre el de Carrier es la posición del eje de ordenadas a la izquierda, en su posición normal.

En ambos diagramas, además de las líneas de humedad $w=cte$ y de entalpía $h=cte$, se representan las de temperatura $T=cte$, de humedad relativa $\phi=cte$, y a veces las de densidad $\rho=cte$, y de temperatura de saturación adiabática $T_{wet}=cte$ (aunque estas son casi paralelas a las isentálpicas). También pueden dibujarse líneas de exergía constante.

Exergía del aire húmedo

La exergía es el trabajo mínimo para hacer pasar un sistema de un estado a otro, y para poder asignar un valor de exergía a un estado hay que especificar otro estado de referencia al que se asigna exergía nula (entonces los valores de la exergía en cualquier otro estado serán positivos, pero la diferencia de exergía entre dos estados puede ser positiva, i.e. trabajo mínimo requerido, o negativo, i.e. trabajo máximo obtenible). Sea (T_0, p_0, ϕ_0) el estado del aire ambiente que se toma como referencia, i.e. la atmósfera infinita disponible libremente; suele tomarse como estándar internacional $T_0=25$ °C, $p_0=100$ kPa, y $\phi_0=0,6$, i.e. 60 % HR, pero está claro que para cada situación concreta conviene considerar además un estado (T_0, p_0, ϕ_0) más representativo del ambiente realmente disponible, no ya localmente, sino incluso estacionalmente; e.g. los valores medios climatológicos para [Madrid](#) (latitud 40 °N, altitud 660 m), en enero y julio, son respectivamente $T_0=5$ °C, $p_0=94$ kPa, $\phi_0=0,75$, y $T_0=25$ °C, $p_0=94$ kPa, $\phi_0=0,40$, mientras que para [México DF](#) (latitud 20 °N, altitud 2250 m), son $T_0=14$ °C, $p_0=77$ kPa, $\phi_0=0,45$, y $T_0=19$ °C, $p_0=77$ kPa, $\phi_0=0,65$, respectivamente, y para [Buenos Aires](#) (latitud 35 °S, altitud 25 m), son $T_0=25$ °C, $p_0=101$ kPa, $\phi_0=0,65$, y $T_0=11$ °C, $p_0=101$ kPa, $\phi_0=0,75$, respectivamente.

Como ya se vio al estudiar la exergía de desmezclado, obtener aire seco puro a (T_0, p_0) a partir de ese ambiente de aire húmedo (mezcla binaria de 'a' y 'v'), costaría según (6.19) $\psi_a = -RT_0 \ln x_{a0}$, y obtener agua pura a (T_0, p_0) , líquida, costaría según (6.20) $\psi_w = -RT_0 \ln \phi_0$; e.g. si se elige $T_0=25$ °C, $p_0=100$ kPa, y $\phi_0=0,6$, estado al que según (6.41) le corresponde $x_{v0} = \phi_0 p^*(T_0)/p_0 = 0,6 \cdot 3,17/100 = 0,019$, el coste de obtener aire seco sería $\psi_a = -RT_0 \ln x_{a0} = -8,3 \cdot 298 \cdot \ln(1-0,019) = 0,047$ kJ/mol (por mol de aire seco), y el de obtener agua pura (líquida) $\psi_w = -RT_0 \ln \phi_0 = -8,3 \cdot 298 \cdot \ln 0,6 = 1,26$ kJ/mol (por mol de agua).

El análisis exergético de procesos con aire húmedo se hace como en el caso general expuesto en (6.17), y la exergía molar (6.18) de una corriente de aire húmedo es:

Exergía molar de un flujo de aire húmedo	$\begin{aligned} \psi &\equiv (h - T_0 s)_{n_i} + \sum x_i (\mu_i - \mu_{i0})_{T_0, p_0} = \left(\sum x_i h_i - T_0 \sum x_i s_i \right)_{n_i} + \sum x_i (RT_0 \ln x_i - RT_0 \ln x_{i0}) \\ &= \sum x_i c_{pi} (T - T_0) - T_0 \sum x_i \left(c_{pi} \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} \right) + RT_0 \sum x_i \ln \frac{x_i}{x_{i0}} \\ &= (x_a c_{pa} + x_v c_{pv}) (T - T_0) - T_0 \left[(x_a c_{pa} + x_v c_{pv}) \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0} \right] + RT_0 \left(x_a \ln \frac{x_a}{x_{a0}} + x_v \ln \frac{x_v}{x_{v0}} \right) \end{aligned} \quad (6.42)$
--	--

en variables molares (e.g. $c_{pa}=1000 \cdot 0,029=29 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $R=8,3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$...). Pero, por consistencia, es mejor seguir utilizando variables unitarias por unidad de masa de aire seco, para lo cual se multiplica (6.42) por n_a+n_v y queda $\Psi=(m_a c_{pa}+m_v c_{pv})(T-T_0)-\dots$, y luego se divide por m_a , con lo que, en términos de la humedad absoluta $w \equiv m_v/m_a$ (relación másica de mezcla), y el cociente w/M_{va} (que es la relación molar de mezcla $\bar{w} \equiv n_v/n_a=w/M_{va}$), la exergía de una corriente de aire húmedo por unidad de masa de aire seco es (nótese que $R(n_a+n_v)/m_a=R_a(n_a+n_v)/n_a=R_a(1+\bar{w})$, y que $x_v=w/(w+M_{va})$ y $x_a=M_{va}/(w+M_{va})$):

Exergía de un flujo de aire húmedo por unidad de masa de aire seco	$\begin{aligned} \psi &= (c_{pa} + w c_{pv}) (T - T_0) - T_0 \left[(c_{pa} + w c_{pv}) \ln \frac{T}{T_0} - (1 + \bar{w}) R_a \ln \frac{p}{p_0} \right] + \\ &\quad + (1 + \bar{w}) R_a T_0 \left[\frac{1}{1 + \bar{w}} \ln \frac{1 + \bar{w}}{1} + \frac{\bar{w}}{1 + \bar{w}} \ln \frac{1 + \bar{w}}{\bar{w}_0} \right] = \\ &= (c_{pa} + w c_{pv}) T_0 \left(\frac{T}{T_0} - 1 - \ln \frac{T}{T_0} \right) + (1 + \bar{w}) R_a T_0 \ln \frac{p}{p_0} + R_a T_0 \left[(1 + \bar{w}) \ln \frac{1 + \bar{w}_0}{1 + \bar{w}} + \bar{w} \ln \frac{\bar{w}}{\bar{w}_0} \right] \end{aligned} \quad (6.43)$
--	--

en variables másicas (e.g. $c_{pa}=1000 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$, $R_a=287 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$...). En las aplicaciones higrométricas, además de los flujos de aire húmedo, entran en juego corrientes de agua de aporte o de purga de condensado, para las que la exergía por unidad de masa (de agua pura a temperatura T_w , sea el estado líquido, vapor, o mezcla bifásica líquido-vapor) es:

Exergía por unidad de masa de un flujo de agua pura a T_w (sea líquido o vapor)	$\psi_w = (h - T_0 s) - R_v T_0 \ln \phi_0 = c_L T_0 \left(\frac{T_w}{T_0} - 1 - \ln \frac{T_w}{T_0} \right) - R_v T_0 \ln \phi_0 \quad (6.44)$
---	--

donde T_0 y ϕ_0 son la temperatura y humedad relativa de la atmósfera de referencia (e.g. $T_0=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\phi_0=0,6$).

Aplicaciones al acondicionamiento ambiental

El aire ambiente siempre está algo húmedo (incluso sobre el Sahara), pero cuando no aparecen cambios de fase, o cuando los cambios de composición no son de interés, basta usar el modelo de sustancia pura para el aire ambiente.

Pero hay muchos procesos de interés en los que el estudio de la humedad del aire es fundamental, desde la [formación de nubes y las precipitaciones](#), hasta el [secado](#) y [humidificación](#) de materiales y espacios habitables, [empañado/desempañado](#) de ventanas, [enfriamiento evaporativo](#), formación de [condensados](#) y [escarchas](#), etc. El estudio más sencillo es el de régimen estacionario, pues suele ser difícil modelizar la absorción o desorción transitoria de vapor de agua en las paredes y otros objetos (sin embargo, esto es muy importante en alimentos y otras sustancias biológicas; ver [actividad acuosa](#)). Otras veces se disponen [barreras de vapor](#) para proteger materiales (e.g. para mantener una humedad fija en productos empaquetados, o para evitar la condensación en paredes y techos).

El secado del aire húmedo ([deshumidificación](#)) se puede lograr por varios medios:

- Por contacto con una pared fría, bien por debajo del punto de rocío (el condensado escurrirá), o por debajo del punto de escarcha (se necesitará algún proceso de [descongelación](#) de vez en cuando). Este es el procedimiento más común de deshumidificación, pero no es muy eficiente, ya que enfría el aire demasiado (a menudo se necesita recalentar después), y requiere un refrigerador, por lo general accionada eléctricamente.
- Por contacto con un material [higroscópico](#) (que absorbe agua) que posteriormente se regenera por calentamiento, ya sea de forma continua en una rueda giratoria, o intermitentemente en cámaras separadas. Este procedimiento requiere un equipo más caro que el primero, pero puede operar con calor de baja temperatura (calor solar o calor residual). Los desecantes sólidos y soluciones acuosas de los haluros alcalinos son materiales absorbentes típicos.
- Por los cambios de presión, ya sea de compresión isotérmica, o expansión adiabática. Este procedimiento es demasiado caro y rara vez se utiliza.

El secado de materiales sólidos se puede lograr por varios medios:

- La exposición a desecantes físicas, es decir, el contacto con otro material secante; e.g. usando una toalla para secarnos el cuerpo, o un paño para secar los platos.
- La exposición al aire no saturado. Este es el método más común de secar la ropa, la madera, los alimentos...
- La exposición a desecantes químicos, i.e. materiales higroscópicos como el [gel de sílice](#) (el más utilizado, con el que se puede reducir la humedad hasta 40 % HR), cloruro de calcio...
- La exposición al vacío. La [liofilización](#) es la deshidratación total bajo alto vacío.
- La exposición a la radiación (y un absorbente adecuado): por ejemplo, los rayos del sol, lámparas infrarrojas, microondas.

La deshidratación se refiere comúnmente al secado completo de un material, e.g. por evaporación bajo el sol, en un horno, en vacío. El [secado de alimentos](#) fue el primer método de conservación de alimentos, seguida de la cocción y el ahumado, también en la prehistoria; más tarde se desarrollaron el curado con sal y especias, confitado, enlatado, refrigeración, irradiación... Para hacer que el secado sea eficiente, es importante dejar primero que el material escurra (incluso retorcerlo, o centrifugarlo). El secado es más rápido cuanto mayor sea el área superficial, la velocidad del aire, la diferencia de temperatura, y la sequedad del aire. Es práctica común calentar el aire antes de entrar en contacto con el producto, y el

proceso puede hacerse en un bucle abierto (el aire humidificado se sustituye con aire fresco) o en un bucle cerrado mediante la eliminación del agua del aire por condensación en un refrigerador (o por absorción con un desecante, usualmente regenerado por calentamiento aparte; cuando nos secamos las manos en una toalla el proceso es similar: primero transferimos el agua de las manos a la toalla, y luego la colgamos para que transfiera el agua al aire ambiente, y vuelva a estar seca para otro uso).

Aunque van siendo cada vez más los procesos industriales que precisan un control termodinámico del aire ambiente (de temperatura, de humedad, de composición de oxígeno y contaminantes, de velocidades relativas, de presión, etc.), la aplicación más importante del [control ambiental](#) sigue siendo la de procurar un ambiente de bienestar fisiológico del cuerpo humano (el de los animales se engloba dentro de la industria pecuaria), tanto en locales como en vehículos, lo que se conoce como [aire acondicionado](#) o climatización. En la industria, además de las necesidades de acondicionamiento ambiental de granjas, invernaderos, almacenes de productos perecederos (de aplicación a toda la industria alimentaria), salas de equipo electrónico, de metrología o de montaje (con $\phi < 30\%$ se propicia la carga electrostática y con $\phi > 80\%$ se propicia la corrosión), se necesita el control térmico-higrométrico en casi todos los procesos de materiales. Suelen distinguirse tres escalas de control ambiental para confort humano: límites soportables (en régimen o en un cierto periodo de tiempo; fuera de ellos pelagra la vida), intervalo habitable (sin demandar un esfuerzo especial; fuera de este intervalo pelagra la actividad, es decir, no se puede trabajar bien), y zona de confort (ambiente agradable, óptimo, con temperatura entre 20 °C y 25 °C según la vestimenta, y humedad entre 30 % y 60 % de HR). Para el trabajo de oficina, temperaturas superiores a 25 °C en verano causan sudoración desagradable, y por debajo de 20 °C en invierno frialdad incómoda. A unos 25 °C, la liberación de calor metabólico es un 50 % por el cambio de fase del agua (transpiración y respiración), y 50 % por transferencia directa de calor (convección del aire y la radiación); a 15 °C hay una proporción convección/transpiración de 4 a 1.

Los procesos básicos de aire acondicionado se muestran en la Fig. 3 para invierno (calentar y humedecer), y para verano (enfriar y deshumidificar). Suele usarse recirculación parcial del aire acondicionado, i.e. la mezcla con aire ambiente, con el fin de garantizar la renovación de oxígeno (ventilación) para los organismos vivos, y a la vez aprovechar las buenas condiciones termohigrométricas del aire ya usado. En muchos casos el acondicionamiento de invierno se limita a un simple calentamiento (i.e. sin humidificación), causando una sequedad del ambiente (en términos de HR, que es la que cuenta).

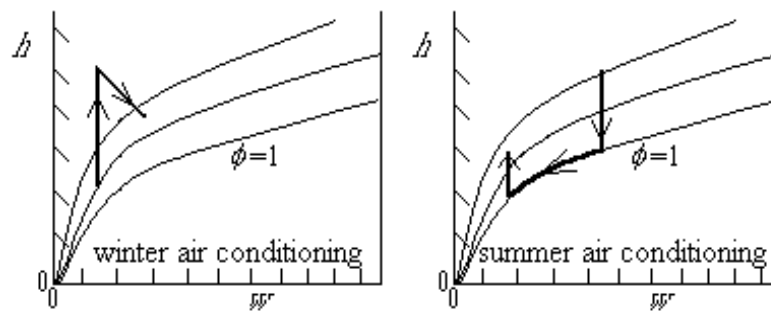


Fig. 3. Procesos típicos de acondicionamiento de aire en invierno y en verano.

En un local con aire acondicionado, las condiciones termohigrométricas dependen de la proximidad a la entrada de aire acondicionado, a los focos de calor (equipos) y humedad (e.g. personas y plantas), y a las salidas de aire del local. Dependiendo de la geometría del local, puede aproximarse el estado medio en el interior como el estado a la salida (si hay un buen mezclado (como en el modelo de reactor químico agitado), o como la media entre la salida y la entrada (como en el reactor unidimensional). Con este último modelo, si el estado a la entrada es 1 y a la salida 2, el valor medio en el local será:

Condiciones medias en un local climatizado	$w = \frac{w_1 + w_2}{2}, \quad h = \frac{h_1 + h_2}{2}$	(6.45)
--	--	--------

El aspecto más básico del acondicionamiento de espacios habitables es la [ventilación](#), i.e. la renovación del aire ambiente, que tiene varios objetivos:

- Renovación de aire respirable, i.e. sustitución de aire viciado (contaminado con CO₂, olores y partículas) por aire fresco, a una tasa de al menos 2 litros de aire fresco por segundo por persona (2 (L/s)/p; el estándar ASHRAE-1989 es 7 (L/s)/p. En cabina de avión de pasajeros se suministra 5 (L/s)/p de aire exterior más otros 5 (L/s)/p de aire recirculado (filtrado).
- Refrigeración por convección, i.e. eliminación de calor de cualquier elemento operativo (personas, animales, plantas, dispositivos eléctricos, procesos químicos...). La tasa de ventilación depende de la potencia disipada y la temperatura máxima permitida.
- Arrastre convectivo de residuos, i.e. de productos de desecho, normalmente gaseosos, pero también de micropartículas sólidas o líquidas (e.g. tiro natural en fuegos, dilución de gases malolientes, microorganismos...).

La ventilación puede lograrse por diferentes medios:

- [Ventilación natural](#) por gradientes de densidad en un campo gravitatorio (el gradiente de densidad puede ser debido a un gradiente térmico o un gradiente de concentración). La fuerza impulsora es el '[efecto chimenea](#)', i.e. el desequilibrio de presión (Δp) entre una columna (de altura L) de aire caliente y la columna correspondiente de aire ambiente: $\Delta p = \Delta \rho g L$. La ventilación eficiente requiere que se establezca un tiro estable, con una entrada y una salida amplias (e.g. puerta y ventana en una habitación), no bastando las filtraciones por [rendijas](#) en las aberturas cerradas.
- Ventilación natural causada por los vientos naturales, que pueden incidir de forma directa sobre el objeto, o indirectamente por creación de corrientes secundarias de aire por [efectos aerodinámicos](#).
- Ventilación forzada, usando [ventiladores](#). Si el circuito de aire acondicionado no está bien mantenido (filtros adecuados y limpieza periódica), pueden aparecer problemas de [contaminación permanente](#) ([edificios enfermos](#)).

Nótese que una persona adulta [respirando](#) normalmente inhala 0,5 L de aire 12 veces por minuto (i.e. $0,5 \cdot 12 \cdot 1,2/60 = 0,12 \cdot 10^{-3}$ kg/s), de los cuales consume solo una cuarta parte del oxígeno ($0,23 \cdot 0,12 \cdot 10^{-3}/4 = 7 \cdot 10^{-6}$ kg/s), exhalando el resto, más unos $9 \cdot 10^{-6}$ kg/s de CO₂ y más unos $5 \cdot 10^{-6}$ kg/s de vapor de agua metabólico. Como se ve, en reposo solo inhalamos $0,5 \cdot 12/60 = 0,1$ (L/s)/p, y aun es respirable el aire que exhalamos (por eso es practicable la respiración boca a boca en emergencias); el resto hasta los 5 (L/s)/p

de aire exterior es para arrastrar los gases y partículas de desecho metabólico, para la evacuación eficiente del calor metabólico, y por seguridad (e.g. por si hay que aumentar bruscamente el consumo metabólico; en una respiración profunda se puede inhalar 2 L, y en jadeo se puede llegar a 120 inhalaciones por minuto). Por eso se puede aprovechar una gran parte del aire usado y añadirlo al aire fresco para mejorar el confort. Por cierto, el aire acondicionado no debe incidir a más de 0,2 m/s sobre las personas para evitar malestar (con 0,4 m/s protestan el 50 %).

La composición del aire fresco suele ser 77 % N₂ + 21 % de O₂ + 1 % H₂O + 1 % de Ar + 0,04 % de CO₂, mientras que la composición del aire exhalado suele ser 77% N₂ + 16% O₂ + 3 % H₂O + 1% Ar + 3% de CO₂. No se aprecian efectos adversos si $0,18 < x_{O_2} < 0,40$ (bueno, la variable que controla realmente el flujo de una especie química es el gradiente de potencial químico, que en gases es proporcional al producto $x_i p$, i.e. a la presión parcial, $p_i = x_i p$, por lo que se debería decir $18 < p_{O_2} < 40$ kPa y no $0,18 < x_{O_2} < 0,40$); fuera de este margen se produce fatiga (o mareos a los pocos minutos si $p_{O_2} < 10$ kPa, y muerte si $p_{O_2} < 5$ kPa). En cuanto al CO₂, en aire puro es $x_{CO_2} = 0,04$ %, aunque en las grandes ciudades puede llegar a $x_{CO_2} = 0,1$ %; no se aprecian efectos adversos si $p_{CO_2} < 1$ kPa, pero a $p_{CO_2} = 3$ kPa duele la cabeza, y con $p_{CO_2} = 10$ kPa es mortal en minutos porque se impide la eliminación del CO₂ de la sangre.

Otra aplicación industrial importante del aire húmedo es el [enfriamiento evaporativo](#), i.e. la refrigeración por evaporación de agua en contacto directo con aire en un intercambiador (de calor y masa) conocido como torre de refrigeración (o [torre húmeda](#)), donde el agua a enfriar se dispersa finamente en una corriente de aire ascendente; la evaporación de parte del agua ocasiona el consiguiente enfriamiento del agua restante (que ha de proporcionar la entalpía de vaporización; este es también el fundamento del efecto refrigerante en los [botijos](#)). El flujo de agua está siempre forzado con una bomba externa, y el flujo de aire es forzado normalmente con un ventilador, aunque en las torres de refrigeración de las grandes centrales eléctricas la circulación de aire es por convección natural. Dentro de la torre, un relleno sólido de alta porosidad mejora la transferencia de masa entre el agua y el aire, al aumentar el tiempo de residencia. En la mayoría de las torres de refrigeración, ambas corrientes son verticales y a contracorriente, pero también se usan con tiro cruzado, donde se aspira el aire lateralmente (perpendicular a la corriente de agua que cae). El agua que se enfría por evaporación en una torre de refrigeración puede ser ya el líquido que se desea enfriar, o puede ser un circuito intermedio que enfría otro líquido que no entra en contacto con el aire, como se muestra en la Fig. 4. Por cierto, este enfriamiento evaporativo intermedio también puede usarse para enfriar otras sustancias (e.g. leche, fruta, carne...) en [recipientes porosos](#). En la Fig. 4 sólo se indican las corrientes principales; otros componentes, como el ventilador para forzar el flujo de aire, el relleno para mejorar la transferencia de masa, los retenedores de gotas para minimizar las pérdidas de agua, el control de nivel de agua en la bandeja de recogida, y otros dispositivos de medida y control, no se muestran.

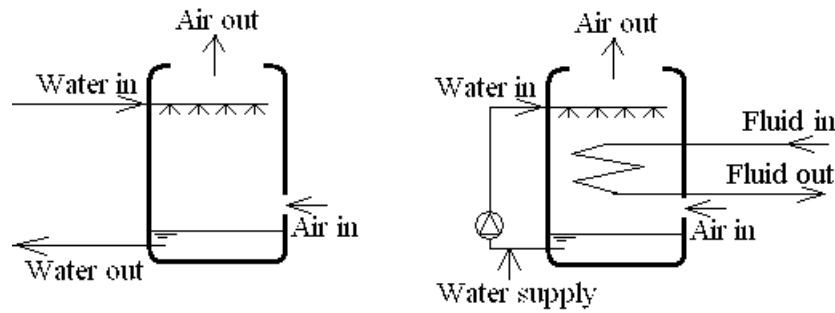


Fig. 4. Torres de refrigeración: sencilla (izquierda) y de tipo cerrado (derecha).

Por último, se va a tratar un fenómeno natural de la mayor importancia en el [ciclo del agua](#): el enfriamiento adiabático ascensional en la atmósfera. La [atmósfera](#) de la Tierra está en equilibrio inestable, ya que se calienta por abajo (porque el aire es casi transparente a la radiación del Sol, que se absorbe mayormente en la superficie del suelo y el agua). Este calentamiento desigual (el Sol calienta más cuanto más vertical caen sus rayos), origina los vientos que, con el efecto [Coriolis](#) debido a la rotación de la Tierra, dan lugar a la [circulación general atmosférica](#) (células de Hadley, Ferrel y polar, [vientos alisios](#), [vientos del Oeste](#), [corriente en chorro...](#)). Es sorprendente que la mayor parte del balance de materia y energía de la atmósfera se rija por un componente minoritario, el vapor de agua, que nunca sobrepasa el 4 % en fracción molar y su promedio es del 0,3 % (en la troposfera; más arriba prácticamente es inexistente; más de la mitad de todo el vapor de agua en la atmósfera está por debajo de 250 m sobre el nivel del mar). La razón de la disminución de la humedad absoluta con la altura está en la limitada solubilidad de H₂O en el aire y su fuerte dependencia de la temperatura, que ocasiona la condensación cuando el aire asciende y se enfría, y la precipitación cuando las gotas crecen.

Para saber cómo se enfría una masa de aire ascendente, que lo hará con escasa transmisión de calor y de masa porque el ascenso será relativamente rápido, y por tanto isentrópico en primera aproximación, i.e. para calcular el [gradiente adiabático](#) $\Gamma_a \equiv -dT/dz$, combinamos la ecuación de la evolución isentrópica del gas (en forma diferencial), $dT/T = ((\gamma-1)/\gamma) dp/p$, con la ecuación de la aerostática, $dp/dz = -\rho g = -p g/(RT)$, y obtenemos:

Gradiente adiabático atmosférico	$\frac{dT}{T} = \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{dp}{p}, \quad \frac{dp}{dz} = -\rho g = -\frac{p}{RT} g, \quad \Rightarrow \quad \Gamma \equiv -\frac{dT}{dz} = -\frac{g}{c_p} = -9,8 \frac{\text{K}}{\text{km}} \quad (6.46)$
----------------------------------	--

i.e. al subir el aire, la despresurización isentrópica causa un enfriamiento de $\Gamma_a = 9,8 \text{ }^\circ\text{C/km}$, que si lo comparamos con el gradiente de temperatura del aire ambiente (con el modelo [ISA](#) $\Gamma_e \equiv -dT/dz = 6,5 \text{ }^\circ\text{C/km}$, vemos que su temperatura disminuye más rápido que la del aire del entorno, por lo que su densidad sería más alta (tendería a caer), y la atmósfera sería estable bajo estas condiciones. Las [inestabilidades](#) puede venir de dos alteraciones en ese modelo: los cambios meteorológicos alteran el gradiente térmico del aire ambiente (llamado también gradiente geométrico), que puede apartarse mucho de la media de $-6.5 \text{ }^\circ\text{C/km}$ (sobre todo a pequeña escala espaciotemporal), pero la alteración más importante es que se ha supuesto que el enfriamiento no ocasiona condensación; si el vapor de agua en el aire llega a condensar, el modelo isentrópico ya no es válido y el gradiente adiabático ya no es $9,8 \text{ }^\circ\text{C/km}$

sino casi la mitad, por lo que el ascenso pasa a ser inestable (durante la condensación, que da lugar a las nubes y puede que a precipitaciones, la entalpía latente se libera, disminuyendo la densidad y obligando a continuar el ascenso).

Recapitulación

El alumno debe haber adquirido una clara comprensión de los parámetros que rigen el comportamiento de los sistemas multicomponentes (mezclas), monofásicos y multifásicos. En particular, habrá consolidado el concepto de potencial químico, y aprendido cuales son las consecuencias del equilibrio termodinámico en términos de concentraciones de especies, y la relevancia de la composición molar frente a la másica.

Aunque este estudio se ha centrado en el modelo de mezcla ideal, se ha indicado los pasos a dar para mejorar el modelo cuando sea necesario, lo que ocurre casi siempre que existen fases condensadas). Tal vez la ecuación más relevante en este capítulo sea la de Raoult, que enseña cómo se reparte una especie química entre las diferentes fases en el equilibrio líquido-vapor, y que para el aire húmedo se reduce a que la fracción molar de vapor de agua en fase gaseosa no puede superar el límite de saturación, $x_{v,sat} = p^*(T)/p$.

Se habrá dominado la nomenclatura, que como todo lenguaje siempre es algo ambiguo, para no confundir por ejemplo fase vapor (gas en contacto con líquido) con sustancia vapor (de agua), presión de un gas con presión parcial de una especie, variable molar con variable molar parcial, humedad con humedad relativa, la R (molar) de los gases con la R (másica) de un gas concreto, etc.

Cuestiones

- ¿Dónde queda la energía que es preciso consumir para obtener un componente puro a partir de una mezcla (la exergía química)?
- El modelo de mezcla ideal ¿vale sólo para las mezclas de gases ideales?
- ¿Puede haber movimiento macroscópico a través de un sólido como el acero?
- Si se estropea el cierre de una pequeña botella de 190 g de gas de laboratorio, ¿se formará una mezcla explosiva en una habitación de $3 \times 3 \times 3$ m³ sabiendo que los límites de explosividad para ese combustible son $0,020 < x_{fuel} < 0,095$?
- El aire disuelto en el agua ¿está en estado líquido, o gaseoso?
- ¿Cómo es posible producir frío simplemente mezclando dos sustancias a temperatura ambiente?
- ¿Cómo es posible producir frío (enfriar el aire ambiente) en un humidificador adiabático sin aporte de energía externa?
- ¿Cuál es la humedad relativa sobre la superficie del mar?
- ¿Cuál es la entalpía del aire saturado a 0 °C?
- Si se saca una jarra con agua del frigorífico ¿se empañará?
- ¿Cómo enfría el agua un botijo?
- ¿Cómo se pueden formar las nubes?

Problemas

- 6.1. Comparar el coste de captura del CO₂ formado en la combustión con aire del carbón (supóngase grafito), con el coste de separar antes de la combustión el oxígeno del aire, para luego realizar la combustión con O₂ puro y obtener CO₂ puro que ya no haya que separar en la salida.
- 6.2. Calcular el coste energético mínimo para fraccionar el aire seco en los siguientes casos:
- Sólo se desea obtener el oxígeno puro.
 - Se desea obtener tanto el oxígeno como el nitrógeno puros.
- 6.3. La composición de una partida de gas natural argelino se puede aproximar por $x_{\text{metano}}=0,9$ y $x_{\text{etano}}=0,1$. Se pide:
- Fracciones másicas y densidad en condiciones ambientales.
 - Límites de temperatura en que las mezclas metano etano pueden presentarse en estado bifásico a presión atmosférica.
 - Para dos temperaturas intermedias entre las anteriores, determínese las composiciones de saturación, indicando los puntos correspondientes en un diagrama $T-x$.
 - Coste energético mínimo para la separación de los componentes.
- 6.4. En la etapa previa de una planta de licuación de aire, se comprime aire ambiente a 25 °C, 100 kPa y 50 % de humedad hasta 10 MPa, y se deja enfriar. Calcular la cantidad de agua que condensa.
Solución. La humedad absoluta del aire a 25 °C, 100 kPa y 50 % HR es:

$$w = \frac{M_{va}}{\frac{p}{\phi p^*(T)} - 1} = \frac{0,622}{\frac{100 \text{ kPa}}{0,5 \cdot (3,17 \text{ kPa})} - 1} = 0,010 \text{ (10 g/kg)}$$

pero el contenido máximo en vapor de agua (saturación) del aire a 25 °C y 10 MPa es:

$$w = \frac{M_{va}}{\frac{p}{\phi p^*(T)} - 1} = \frac{0,622}{\frac{10 \text{ MPa}}{1 \cdot (3,17 \text{ kPa})} - 1} = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ (0,2 g/kg)}$$

así que el resto, 9,8 g/kg, condensará (la salida para el agua condensada se dispone en el enfriamiento tras la compresión adiabática).

- 6.5. A una corriente de 0,1 kg/s de aire atmosférico en condiciones 25 °C, 93 kPa y 50 % de humedad relativa se le añade un flujo de vapor saturado a 93 kPa de 0,002 kg/s. Se pide:
- Temperaturas de rocío y de bulbo húmedo de la atmósfera.
 - Condiciones tras el mezclado.
- 6.6. Estimar la cantidad de agua a eliminar y la energía necesaria para secar una madera con una humedad del 120 % (masa de agua / masa de madera seca) hasta el 30 %.

- 6.7. Para el acondicionamiento de verano de un local a $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 50% de humedad, estando el exterior a $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ de bulbo seco y $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ de bulbo húmedo, se utiliza un refrigerador para enfriar el aire y saturarlo, y un calentador posterior. Sabiendo que el local recibe 20 kW y que se hace recircular el 80% del aire, el cual sale del local a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 45% de humedad, se pide:
- Flujo de aire necesario.
 - Estado del aire suministrado al local.
 - Potencias de refrigeración y calefacción necesarias.
 - Cantidad de agua recibida del local.
- 6.8. Se desea enfriar una corriente de agua de 100 kg/s desde $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una torre por contacto con aire atmosférico a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 93 kPa y 50% de humedad. Suponiendo que el aire alcanza el equilibrio termodinámico con el agua, se pide:
- Temperatura de rocío, temperatura de saturación adiabática y humedad absoluta de la atmósfera.
 - Humedad absoluta a la salida.
 - Gasto de aire necesario.
 - Gasto de agua evaporado.
 - Calor evacuado.
- 6.9. Se quiere comprimir 100 kg/s de aire ambiente en condiciones de 94 kPa , $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 30% de HR, hasta 1 MPa usando compresores de rendimiento adiabático $0,85$. Se pide:
- Coste energético usando un compresor, y coste energético mínimo termomecánico.
 - Se piensa añadir agua pulverizada para conseguir el enfriamiento evaporativo del aire a la entrada. Determinar las temperaturas de rocío y de bulbo húmedo a la entrada, y la cantidad de agua necesaria para la humidificación adiabática hasta la saturación.
 - Comparar el coste energético de esta compresión (enfriada a la entrada) con la inicial.
 - Si en lugar del enfriamiento evaporativo a la entrada se usara una compresión escalonada con dos compresores y enfriamiento convectivo intermedio hasta la temperatura ambiente, usar el modelo de gas perfecto para plantear el consumo energético global en función de la presión intermedia y obtener el valor de ésta que lo hace mínimo (y este valor).

Experimentos

- Tomar un vaso con agua del grifo, ponerlo en una campana de hacer vacío, e ir describiendo lo que le pasa al aire que hay sobre el agua al ir aspirando el aire de la campana.
- Tomar un vasito con agua, saturarla con sal común, y medir la humedad del aire sobre la superficie del agua.
- Tomar un vaso con vino de mesa (o mejor un licor malo; a 101 kPa , el etanol hierve a $78,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, un vino del 12% empieza a hervir a $87\text{ }^{\circ}\text{C}$, y un licor de 40% a $83\text{ }^{\circ}\text{C}$), ponerlo a calentar, y describir la composición de la fase gaseosa por encima del nivel del líquido desde la temperatura ambiente hasta, digamos $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, aunque esto último conviene hacerlo mentalmente sólo.

[Volver al Índice](#)