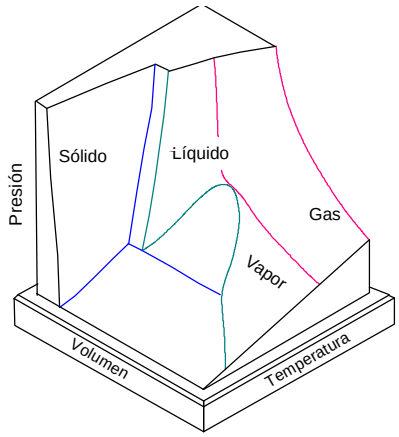
Diagramas de equilibrio en cuerpos puros



Física II

Licenciatura en Física

2002

Autores:
María de los Angeles Bertinetti
Andrea Fourty
Adriana Foussats

Introducción

Este apunte tiene por finalidad el estudio de las características generales de los cuerpos puros y de sus cambios de fase.

Cuando se quiere estudiar algún problema de la naturaleza es necesario aislar la porción de interés con el fin de acotar el número de variables intervinientes. Se utiliza el término sistema para referirse a esta porción del universo, delimitada por una superficie cerrada. La superficie límite puede ser real o imaginaria, y puede encerrar un sólido, un líquido, un gas, energía radiante, e incluso una mezcla de éstos.

En muchos problemas de termodinámica intervienen intercambios de energía entre un sistema dado y otros sistemas. Cuando se estudia un determinado sistema, cualquier otro sistema que pueda intercambiar energía con éste se denomina medio ambiente. El conjunto de sistema más medio ambiente constituyen el universo.

Las magnitudes macroscópicas que están relacionadas con el estado interno de un sistema se denominan coordenadas termodinámicas. Un sistema que puede describirse en función de las coordenadas termodinámicas se denomina sistema termodinámico. Para determinar las variables que son necesarias y suficientes para la definición macroscópica de un sistema termodinámico, se realizan diversas experiencias sobre el mismo. Si dichas variables se modifican por cualquier medio, ya sea espontáneamente o por influencias externas, el sistema experimenta un cambio de estado. Se dice que un sistema está aislado cuando no es influido por el medio ambiente. En general, los sistemas son influidos de algún modo por el medio exterior, y el estado de cada sistema sufre modificaciones debido a acciones mutuas entre éste y su medio ambiente.

Cuando no hay fuerzas netas sin equilibrar en el interior de un sistema y, en consecuencia, no se ejercen fuerzas entre él y el medio que lo rodea, el sistema se encuentra en un estado de equilibrio mecánico. Si el sistema en equilibrio mecánico no tiende a experimentar un cambio espontáneo de estructura interna, tal como una reacción química o un paso de materia de una parte del sistema a otra (difusión o disolución, aunque sea lenta) el sistema se encuentra en estado de equilibrio químico. Existe equilibrio térmico cuando no hay cambio espontáneo en las variables de un sistema en equilibrio mecánico y químico, si se separa del exterior mediante una pared diatérmana.

Si las condiciones necesarias para los tres tipos de equilibrio quedan satisfechas, el sistema se encuentra en equilibrio termodinámico. Los estados de equilibrio termodinámico se definen en función de variables macroscópicas en las que no interviene el tiempo, es decir en función de variables termodinámicas. Así, el estado interno de un sistema queda determinado por los valores de estas magnitudes macroscópicas medibles experimentalmente, las cuales se denominan también coordenadas termodinámicas o variables de estado. Si no se cumplen las condiciones necesarias para uno cualquiera de los tres tipos de equilibrio que constituyen el equilibrio termodinámico, se dice que el sistema no está en equilibrio.

Existe una ecuación de equilibrio que relaciona las variables termodinámicas y que priva de su independencia a una de ellas. Esta relación se denomina *ecuación de estado*, y todo sistema termodinámico tiene su propia ecuación de estado, aunque en algunos casos su forma puede ser tan complicada que no es posible expresarla por medio de funciones matemáticas sencillas. La ecuación de estado representa las características de un sistema y no es una consecuencia teórica deducida a partir de la termodinámica, sino que expresa los resultados de experiencias en las cuales se midieron las variables termodinámicas del mismo, con la mayor precisión posible dentro de un intervalo limitado de valores. Por ello, una ecuación de estado tiene sólo la precisión de las experiencias que condujeron a su formulación y se cumple únicamente dentro del intervalo de valores medidos. Fuera de ese intervalo puede resultar válida otra ecuación diferente. No existe ecuación de estado para los estados por los cuales pasa un sistema que no se

encuentra en equilibrio termodinámico, ya que no es posible describir tales estados en función de variables termodinámicas que se refieran al sistema en conjunto.

Sustancias Puras

Se denomina sistema químico o hidrostático a cualquier sistema de masa constante que ejerce sobre el medio que lo rodea una presión hidrostática uniforme, en ausencia de efectos de superficie, gravitatorios, eléctricos y magnéticos. Los sistemas químicos se dividen en las siguientes categorías:

- sustancias puras;
- mezclas homogéneas de distintas componentes, tales como mezcla de gases inertes, mezcla de gases químicamente activos, mezcla de líquidos o disolución;
- mezclas heterogéneas tales como una mezcla de diferentes gases en contacto con una mezcla de diferentes líquidos.

Las sustancias puras son sistemas que tienen una composición química uniforme en todas sus partes y pueden presentarse en forma sólida, líquida o gaseosa, en estado de equilibrio como mezcla de dos cualesquiera de ellas o mezcla de las tres, dependiendo de las condiciones de temperatura y presión. Pueden ser de una componente (sistemas constituidos por una sola especie química O_2, H_2) o de varias componentes (H_2O). Cuando el sistema presenta más de una componente, con la característica de que las mismas no interactúan químicamente entre ellas y la composición es invariable, entonces se lo puede tratar como si fuese de una sola componente.

Las sustancias **puras** poseen las siguientes características:

- son homogéneas en su composición química: cada porción del sistema debe tener los mismos constituyentes químicos, combinados del mismo modo y en proporciones idénticas. Por ejemplo, tomando como sistema el agua (H_2O), si en alguna parte del mismo hay una mezcla de H_2 y O_2 con una combinación química diferente, el sistema no puede ser una sustancia pura;
- son invariables en su composición química, es decir, la misma no debe cambiar en el tiempo;
- no tienen que ser física o macroscópicamente homogéneas, (se define un sistema homogéneo básicamente como aquel que tiene las mismas propiedades intensivas en todas sus partes).

Por **fase** de un sistema se entiende a un sistema o a una porción de sistema constituido por cualquier número de componentes y que satisface las siguientes condiciones:

a- homogeneidad, es decir que en toda su extensión se observa uniformidad física y química a nivel macroscópico

b- debe tener un límite definido, lo que permite asignarle un volumen, una masa y por lo tanto todas las propiedades termodinámicas extensivas.

De acuerdo a lo anteriormente establecido, las fases de un cuerpo puro serán de un solo constituyente. Cuando el sistema formado por un cuerpo puro se presenta en una sola fase, se dice que el sistema es homogéneo. Si coexisten dos o más fases en equilibrio, el sistema será heterogéneo. Por ejemplo, una mezcla de agua y vapor de agua en equilibrio tendrá el mismo valor para casi todas las propiedades del sistema. Sin embargo la densidad del vapor no será la misma que la del agua. Este tipo de sistema no es físicamente homogéneo, pero es una sustancia pura ya que es homogéneo en cuanto a su composición química.

Si se estudia experimentalmente un cuerpo puro a través de un amplio campo de presiones, temperatura y volúmenes, se llega a las siguientes conclusiones:

1- Hay un comportamiento cualitativo que es común a todos los cuerpos puros, lo que permite estudiarlos bajo un esquema general. Esto surge del hecho de que las causas que determinan los comportamientos son las mismas para todos los cuerpos puros.

2- Dentro de este esquema cualitativo se establecen diferencias específicas que hacen que la descripción cuantitativa de cada cuerpo puro sea distinta. Así, por ejemplo, todos los cuerpos puros reales presentan los fenómenos determinados por la existencia del punto crítico, pero la

posición de dicho punto en el espacio p-v-T y las particularidades de los fenómenos asociados, son propiedades inherentes a cada sustancia pura.

Diagramas p-v y p-T de las sustancias puras

Se comienza a estudiar el comportamiento de una sustancia pura en estado gaseoso cuando se lo comprime isotérmicamente. Para ello se dispone de un cilindro que contiene dicho gas provisto de un pistón cuyo movimiento permite la compresión del gas, un manómetro con el que se puede medir la presión y un termómetro que deberá marcar una misma temperatura durante toda la experiencia a fin de que la compresión sea isotérmica. El volumen del gas se lee directamente de las marcas que, para tal efecto, tiene el cilindro. Con el objeto de que las conclusiones que se obtengan representen propiedades de una sustancia en particular y no dependan de la cantidad de sustancia presente se trabaja con el volumen específico, o análogamente, con el volumen de una unidad de masa de sustancia.

Se procede a comprimir el gas isotérmicamente a una temperatura T_1. Se observa que junto con la disminución de volumen se produce un incremento de la presión. Si se hace una gráfica colocando en el eje horizontal los volúmenes específicos y en el eje de las ordenadas las presiones, la lectura del volumen y la presión en cada instante proporcionan un punto en el plano presión-volumen. El punto A representa el estado inicial, y como resultado de efectuar la compresión cuasiestáticamente, todos los estados por los que atraviesa el gas son *estados de equilibrio*. Sin embargo llega un momento en que la curva presenta un cambio brusco en su pendiente. En efecto, al continuar con el proceso de compresión isotérmica, se llega a un estado en que comienzan a aparecer gotas de líquido en el cilindro. El gas ha comenzado su proceso de licuación o condensación a la temperatura T_1, la sustancia se separa en dos fases de muy distintas densidades, aunque ambas se encuentran a la misma temperatura y presión. En la figura 1, la licuación comienza en el punto B.

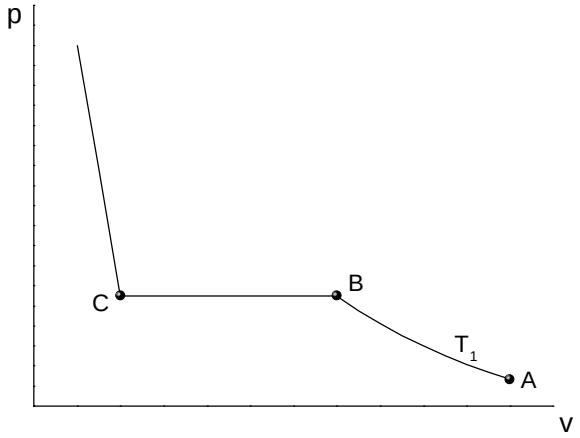


Figura 1: Representación en el plano p-v de una compresión isotérmica.

A partir del punto B, y mientras dura el cambio del estado de agregación, se observa una disminución de volumen mientras que la presión permanece constante. La fracción de la sustancia en la fase vapor disminuye continuamente mientras que la fase líquida aumenta continuamente. En esta parte de la transformación se tiene una mezcla de vapor y líquido que coexisten en equilibrio, representada en la figura por el tramo BC. En este tramo, el vapor se denomina *vapor saturado* y el líquido, *líquido saturado*. En el punto B el vapor se denomina *vapor saturado seco*, y la presión constante ejercida por el líquido o vapor saturado se llama *presión de vapor*. Al alcanzar el punto C, la sustancia se encuentra totalmente en la fase líquida, es decir que el gas se ha licuado íntegramente. Si a partir de C se continuase comprimiendo, se

estaría reduciendo el volumen del líquido. Para disminuir el volumen que posee la sustancia en el punto C se necesita un gran incremento de presión, ya que los líquidos son poco compresibles.

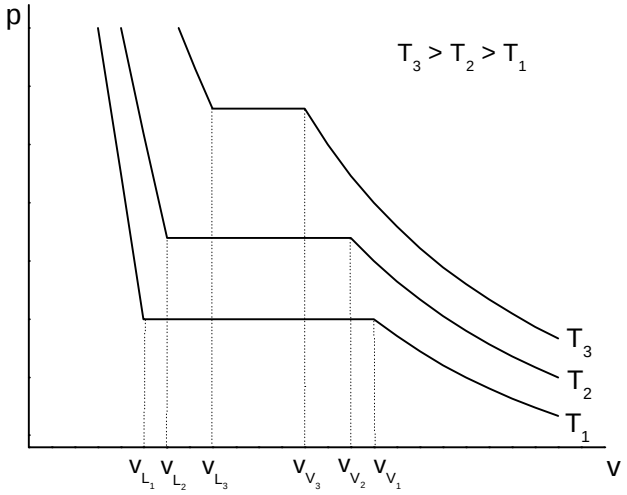


Figura 2: Representación en el plano p-v de procesos isotérmicos similares realizados a diferentes temperaturas.

Si se repite la experiencia de compresión de vapor a una temperatura superior T_2, los resultados son cualitativamente similares, como se puede ver en la figura 2. Las curvas representadas en esta figura se denominan curvas de Andrews.

Sin embargo surgen algunas diferencias importantes de remarcar:

- la nueva isoterma está por encima de la anterior;
- el volumen v_V que corresponde al estado en que comienza a licuarse el gas es menor que en el caso anterior, mientras que el volumen v_L correspondiente al estado en que se ha licuado totalmente el gas es mayor;
- la presión que permanece constante durante el cambio de estado (presión de vapor) es mayor que en el caso anterior.

En la figura 2 también se observa que a medida que se consideran temperaturas cada vez más altas estas características se reproducen, de tal modo que al aumentar la temperatura, la presión de vapor es más elevada y la diferencia entre v_V y v_L es menor. A una temperatura particular llamada **temperatura crítica** T_c, el volumen del vapor v_V es igual al volumen del líquido v_L. A este valor común de los volúmenes del gas y del líquido se lo denomina volumen crítico v_c . A la temperatura crítica, la condensación se produce sin cambio de volumen, y por encima de la misma no es posible licuar el vapor de modo isotérmico, es decir, no se puede obtener la separación de un volumen en dos fases de densidades diferentes mediante simple compresión isotérmica. Por encima de esta temperatura (que es un valor característico de cada cuerpo puro), el cuerpo puro no puede existir en estado líquido (en condiciones de equilibrio termodinámico). Las temperaturas críticas muy bajas del hidrógeno (33,3 K) y del helio (3,34 K) explican porque estos gases resistieron durante años los intentos de licuarlos.

La presión correspondiente al punto de temperatura crítica y volumen crítico es la presión crítica p_c. Los valores críticos p_c , v_c y T_c definen un punto llamado punto crítico (ver la figura 3). Resulta evidente que el punto crítico es un punto límite para el cual el volumen específico de un líquido es igual al del vapor, o dicho de otro modo, en el punto crítico las densidades del líquido y del vapor son iguales.

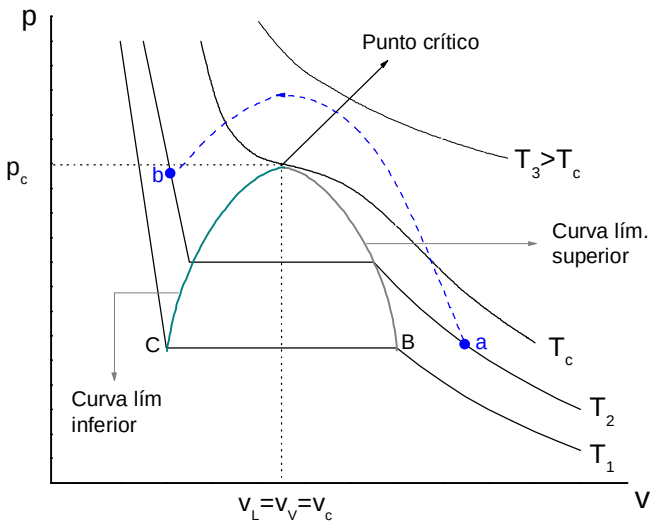


Figura 3: Dos procesos distintos que dan lugar a la licuación de un gas.

Si se unen entre sí los puntos correspondientes al vapor saturado seco, queda definida una curva llamada *curva límite superior* correspondiente al equilibrio líquido-vapor. Del mismo modo, si se unen los puntos correspondientes al líquido saturado se obtiene la *curva límite inferior*. Ambas curvas se unen en el punto crítico. En el punto crítico la isoterma crítica presenta una inflexión con tangente horizontal. Esto implica que en este punto se anulan las derivadas primera y segunda de la presión respecto al volumen a temperatura constante.

Un sistema que inicialmente se encuentra en un estado representado por el punto *a* puede pasar al estado *b* isotérmicamente a lo largo de la curva T_2 o realizar el proceso representado por la curva *ab* que rodea al punto crítico, como se indica mediante la línea de trazos azul en la figura 3. Este proceso no es isotérmico, el estado final es el mismo en ambos procesos, pero en ningún momento en el segundo proceso la sustancia se separa en dos fases. No obstante, es correcto describir como líquido el estado final del segundo proceso, lo mismo que el estado final del primer proceso. La sustancia tiene todas las propiedades de un líquido, es decir, es un fluido de gran densidad y poca compresibilidad, pero sus propiedades varían con continuidad desde las asociadas al vapor en el punto *a*, hasta las asociadas al líquido en el punto *b*. Es por lo tanto posible convertir un vapor en líquido sin pasar por el proceso de condensación. Generalmente se aplica el término vapor a un gas en equilibrio con su líquido, o a un gas a temperatura inferior a su temperatura crítica T_c. Las propiedades no difieren esencialmente entre uno y otro.

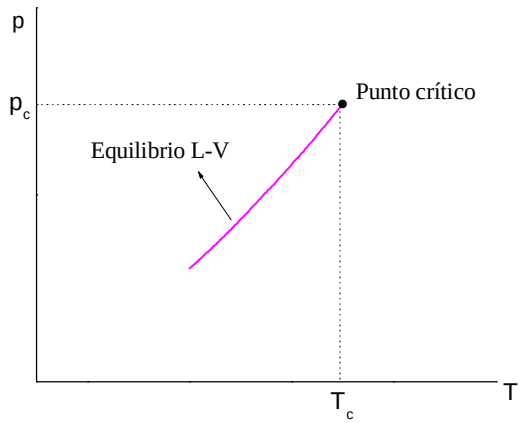


Figura 4: Presión de vapor de una sustancia pura en función de la temperatura.

La presión común a los puntos B y C, es decir, la presión a la cual tiene lugar la condensación a una temperatura determinada se denomina, como se mencionó anteriormente, presión de vapor y la misma es una función sólo de la temperatura y no del volumen. En un recipiente que contiene líquido y vapor en equilibrio a una temperatura fija, la presión es independiente de las cantidades relativas de líquido y vapor presentes. Para una dada temperatura la presión de vapor depende de la naturaleza del cuerpo puro considerado.

La curva de la figura 4 que representa la función p(T) correspondiente al equilibrio líquido-vapor, termina en las condiciones críticas (T_c ,p_c), ya que por encima de las mismas no existe equilibrio entre las mencionadas fases.

¿Dónde nace la curva p-T correspondiente al equilibrio líquido-vapor?

Las conclusiones anteriores se obtuvieron analizando una serie de procesos isotérmicos partiendo de una temperatura T_1 y repitiendo estos procesos a temperaturas cada vez mayores. Si se procede a la inversa, efectuando una compresión isotérmica del vapor a temperaturas cada vez menores, se observa que por debajo de cierta temperatura límite, la **temperatura triple** T_t, se produce el cambio de fase de vapor directamente a sólido. Si a cualquier temperatura $T < T_t$ se continúa comprimiendo, por ejemplo a la temperatura T_4 en la figura 5, al llegar al punto B tiene lugar el pasaje de vapor a sólido a presión y temperatura constante. Una vez que se alcanza el punto D el vapor se ha convertido íntegramente en sólido. En cualquier punto intermedio, como el punto C, coexisten las fases sólido y vapor. Esta transición se denomina **sublimación**[1].

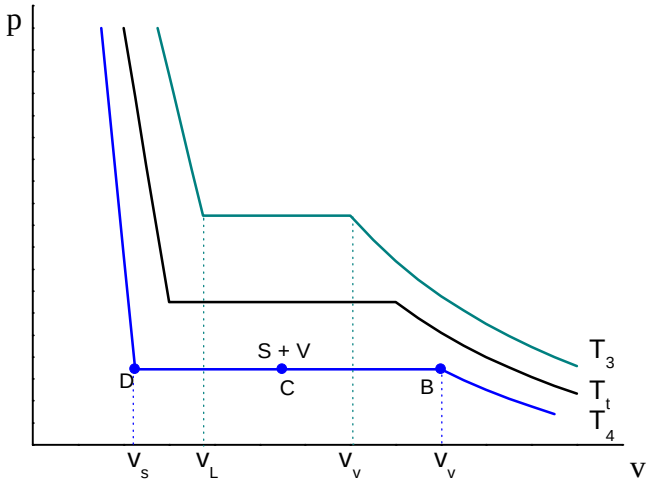


Figura 5: Representación en el plano p-v de los cambios de fase en procesos isotérmicos realizados a temperaturas inferior y superior a la temperatura triple.

Se puede ver, observando la figura 5, que la disminución de volumen producida durante el cambio de fase (v_s - v_v) es siempre mayor que la disminución que se produce en el cambio de fase de vapor a líquido.

Este proceso se puede producir en sentido opuesto, aumentando lentamente el volumen del sistema a partir del punto D. Ejemplos conocidos de sustancias que subliman a la presión atmosférica y temperatura ambiente son la naftalina y el alcanfor.

Nuevamente será posible definir para cada temperatura una presión de equilibrio para las fases sólido-vapor, la *presión de vapor*. La correspondiente curva es creciente y termina en las condiciones triples (figura 6-b), ya que por encima de esa temperatura no existe sublimación.

[1] En alguna bibliografía se utiliza el término condensación para designar tanto al cambio de fase de vapor a líquido como al de vapor a sólido, reservando el nombre de sublimación solo para el cambio de fase de sólido a vapor. Sin embargo es mucho más frecuente utilizar el término sublimación tanto para el cambio de fase de sólido a vapor como de vapor a sólido.

La temperatura triple y la correspondiente presión triple son características específicas de cada cuerpo puro. Si el vapor se comprime isotérmicamente a la temperatura triple, a la presión triple coexisten las tres fases (figura 6-a).

De lo dicho anteriormente resulta que la curva p-T correspondiente al equilibrio líquido-vapor está comprendida entre las temperaturas triple y crítica.

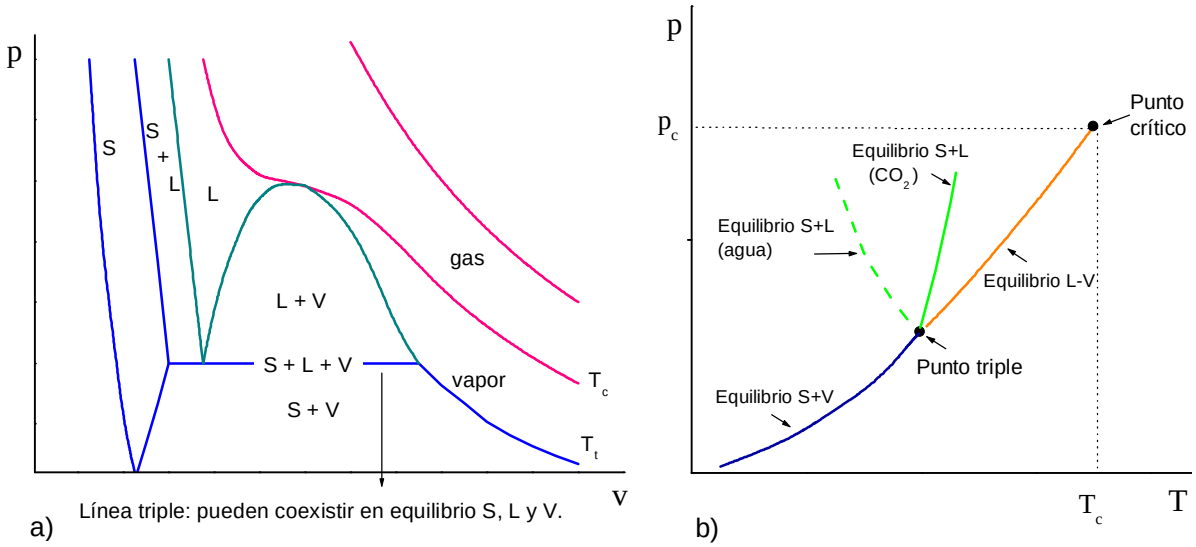


Figura 6. a) Representación de las diferentes fases de una sustancia que se contrae al solidificarse en el plano p-v ; b) Curvas de equilibrio entre fases en el plano p-T.

Una vez que el vapor se ha convertido totalmente en líquido saturado, resulta factible continuar con el proceso de compresión del líquido. A partir del punto C de la curva límite inferior correspondiente a la zona de equilibrio líquido-vapor en la figura 3, o del punto D en la figura 7, se procede a comprimir el líquido. En tales condiciones una disminución del volumen requiere un gran incremento de presión debido al pequeño coeficiente de compresibilidad de los líquidos, como se puede observar en la misma. Si se continúa con la compresión aparece nuevamente un cambio brusco en la pendiente de la curva, la que está representada por el punto E en la figura, donde la sustancia se separa nuevamente en dos fases.

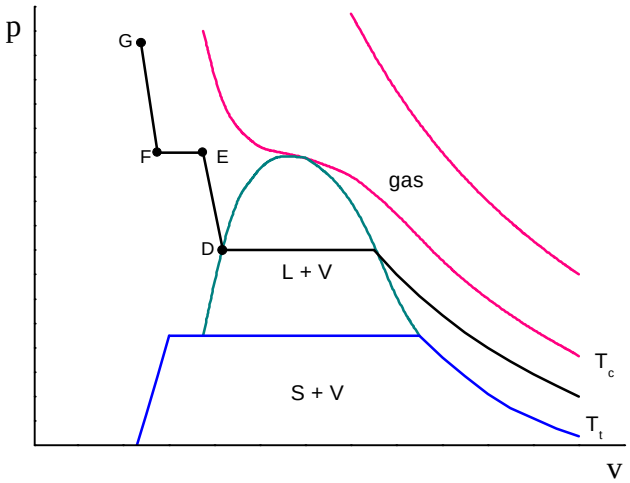


Figura 7: Representación en el plano p-v de los cambios de fase en un proceso isotérmico a una temperatura inferior a la temperatura crítica y superior a la triple.

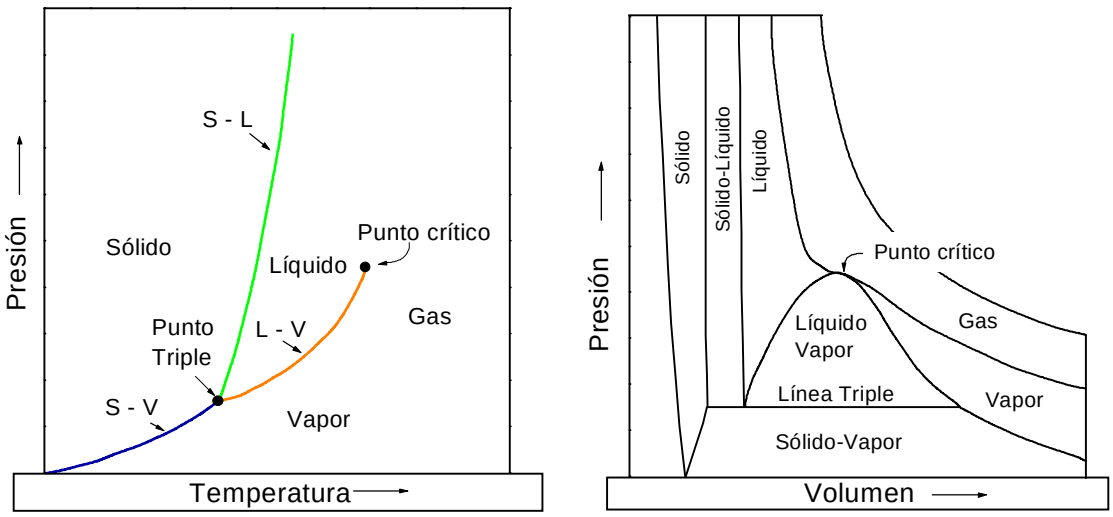
Si a partir del punto E se continúa con la compresión isotérmica reversible los cristales del sólido comienzan a formarse con un volumen específico correspondiente al punto F, el líquido **se solidifica**, la presión y temperatura permanecen constantes mientras están presentes ambas fases. Durante el proceso DE el cambio de volumen es muy pequeño sobre una gran variación de presión, ya que sólido y líquido tienen densidades semejantes, y este cambio de volumen varía muy poco al modificarse la temperatura de solidificación (Nótese que las gráficas no están a escala a fin de permitir mejor visualización de los fenómenos). En el punto F la sustancia se encuentra totalmente en la fase sólida.

La presión de equilibrio líquido-sólido es nuevamente función sólo de la temperatura. En este caso también quedan definidas una curva límite superior y una curva límite inferior, pero una diferencia notable con la transición líquido-vapor es que no existe un punto crítico (ver figuras 8-b y 9-b). La curva p(T) se prolonga indefinidamente hacia las presiones más altas. Esto se explica por el hecho que sólido y líquido no pueden nunca hacerse indiscernibles, como sucede en el caso de líquido-vapor. Los sólidos generalmente presentan una configuración microscópica de mínima energía, tridimensionalmente periódica, de sus moléculas o átomos, llamada estructura cristalina. La red cristalina de un sólido le confiere un carácter ordenado que lo diferencia completamente de un fluido y no es posible pasar progresivamente de uno a otro.

Si a partir del punto F se continúa comprimiendo isotérmicamente el sólido, se producen grandes incrementos de presión para muy pequeñas disminuciones de volumen.

Si ahora se procede a la inversa, es decir, a partir de F se aumenta lentamente el volumen del sistema, los cambios descriptos se producen en sentido opuesto y el sólido pasará al estado líquido, se **fundirá**. El mecanismo microscópico de la fusión es cualitativamente muy simple. A medida que la temperatura aumenta, los átomos vibran más y más en torno a sus posiciones de equilibrio. A la temperatura de fusión las vibraciones alcanzan una amplitud suficiente como para que la red cristalina se desarme.

Cuando se pretende graficar la presión de equilibrio líquido-sólido en función de la temperatura, resulta que según cual sea el cuerpo puro considerado, ésta será una función creciente o decreciente de la temperatura. De todos modos en ambos casos las curvas son prácticamente lineales.

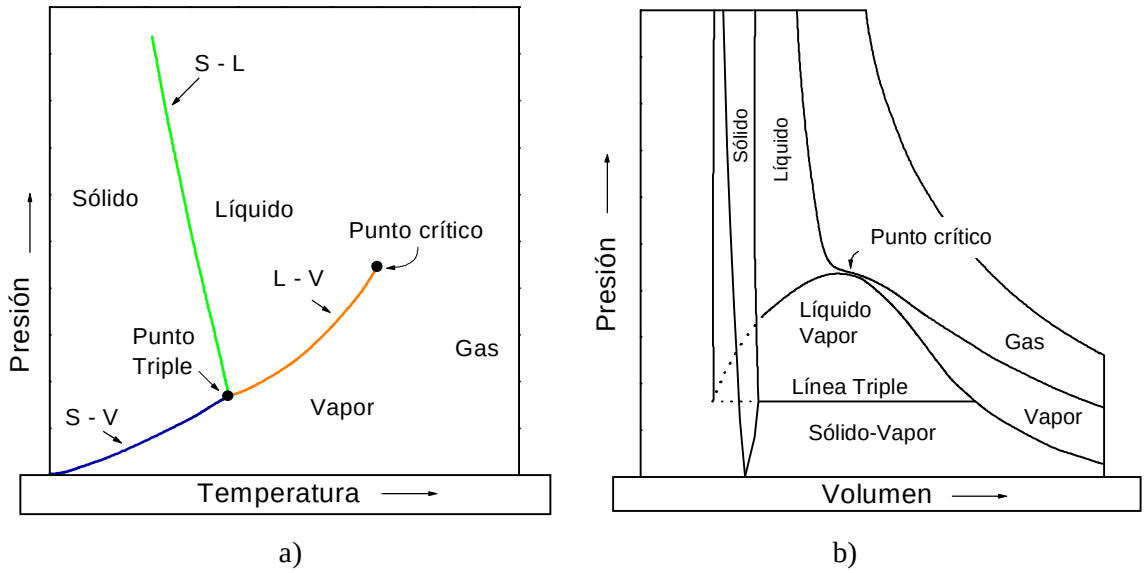


a) b)

Figura 8: Proyecciones de una sustancia que se contrae al solidificarse
a) sobre el plano p-T ; b) sobre el plano p-v.

Para la mayoría de las sustancias, la curva pT de equilibrio líquido-sólido tiene pendiente positiva, es decir, las sustancias se contraen al solidificarse (fig 8a).

Hay algunas sustancias como el agua, el bismuto y el antimonio, que se dilatan al solidificarse y, por lo tanto, la pendiente es negativa (fig 9a).



a) b)

Figura 9: Proyecciones de una sustancia que se dilata al solidificarse
a) sobre el plano p-T ; b) sobre el plano p-v.

Observando las gráficas 8 y 9 se pueden obtener conclusiones generales sobre el comportamiento de las sustancias puras.

- un cuerpo puro puede existir bajo la forma de sistema heterogéneo con la presencia de las tres fases en equilibrio: sólida, líquida y gaseosa. Ello ocurre únicamente a una determinada presión y temperatura que son características de cada sustancia (*línea triple*);
- un gas que se encuentra a temperatura superior a la crítica no se puede licuar isotérmicamente;
- un cuerpo puro puede existir en estado líquido a temperaturas inferiores a la crítica y sólo a presiones superiores a la triple. Para sustancias que se contraen al solidificarse la temperatura debe ser mayor que la triple, mientras que para sustancias que se dilatan al solidificarse la temperatura puede ser menor que la temperatura triple (zona de equilibrio S-L);
- la zona de equilibrio sólido-vapor sólo existe a temperaturas inferiores a la triple. Para cada temperatura por debajo de la misma hay una presión de equilibrio entre las fases vapor y sólido, la cual es una función creciente de la temperatura;
- cuando coexisten las fases líquido y vapor de un cuerpo puro se dice que el sistema se encuentra en estado de *vapor húmedo*;
- la diferencia entre el volumen específico del vapor y el del líquido, $\Delta v = v_v - v_L$ es máxima a la temperatura triple y cero a la temperatura crítica;
- la variación de volumen producida durante el cambio de fase ($v_s - v_v$) es siempre mayor que el que se produce en el cambio de fase de vapor a líquido. Esta diferencia es mínima a la temperatura triple;
- no existe punto crítico correspondiente a la zona de equilibrio S-V ni para la transición S-L.

En las sustancias puras, cuando coexisten las fases líquido y vapor se dice que el sistema se encuentra en estado de *vapor húmedo*. Si se parte de un líquido saturado (punto d en la figura 10), se pasa a vapor saturado seco (punto e), y luego se prosigue aumentando la temperatura del vapor a presión constante, se tiene un proceso como el d – e – f . En el tramo e – f, el vapor

aumenta su temperatura isobáricamente. Cualquier estado en esta zona se denomina de *vapor recalentado* y la diferencia entre la temperatura del gas y la que corresponde a la saturación a la misma presión, se llama grado de recalentamiento, siendo positiva esta diferencia de temperatura. El adjetivo *recalentado* es sinónimo de *no saturado*, y este término no implica necesariamente una temperatura elevada. Por ejemplo, la temperatura de saturación del nitrógeno a una presión de 0,8 bar (su presión parcial en la atmósfera terrestre) es –197,9 ^{o}C, es decir, el nitrógeno atmosférico está siempre recalentado.

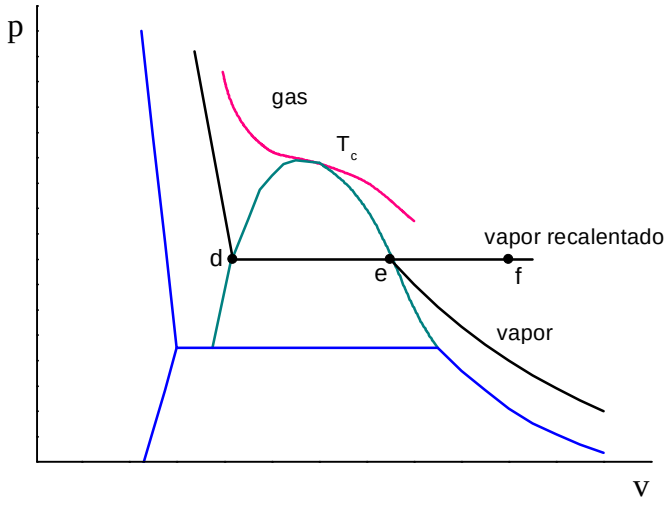


Figura 10: Curva de saturación del vapor en un proceso isobárico.

La figura 11 es una representación gráfica de las conclusiones generales mencionadas anteriormente, donde se muestra un conjunto de isotermas completas en el plano p-v. Para una temperatura inferior a la temperatura T_t del punto triple se presentan, al comprimir, sucesivamente el vapor y después el sólido. Para la temperatura comprendida entre la temperatura triple T_t y la temperatura crítica T_c, se obtiene sucesivamente al comprimir vapor, líquido y sólido. Finalmente, para una temperatura superior a la temperatura crítica, no hay distinción entre líquido y vapor, y al comprimir se tiene sucesivamente fluido y después sólido. Esta gráfica corresponde a las sustancias que se contraen al solidificarse.

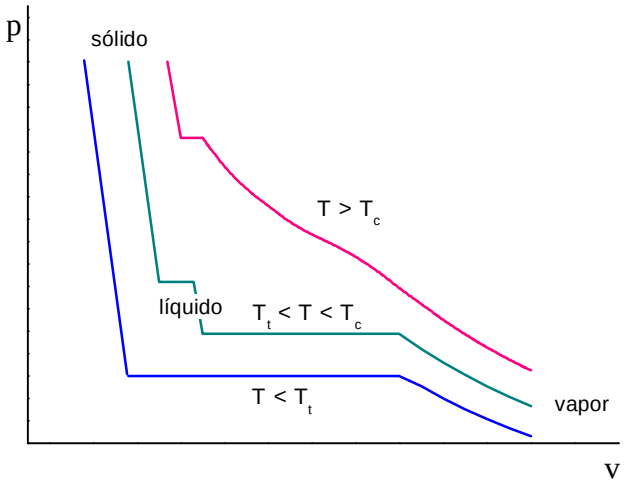
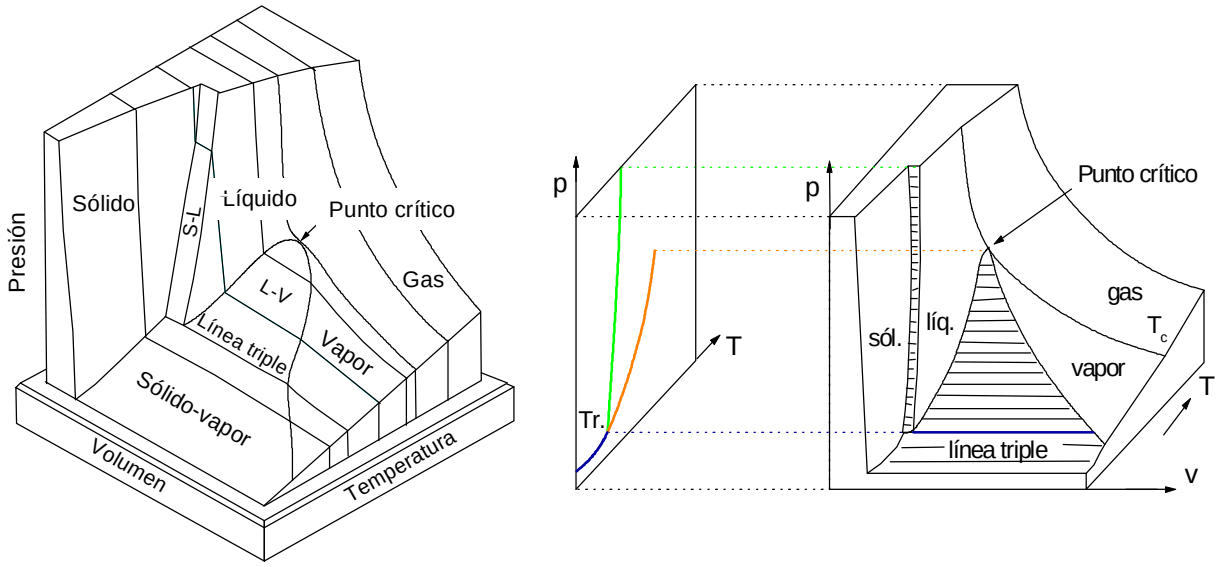


Figura 11: Isotermas completas sobre el plano p-v para el caso de sólidos que se contraen al solidificarse.

Superficie termodinámica de un cuerpo puro

Del estudio de los cuerpos puros se desprende que el comportamiento de las sustancias reales se aproxima al de los gases ideales a presiones suficientemente bajas y temperaturas suficientemente altas, mientras que a presiones elevadas y bajas temperaturas se separa cada vez más del comportamiento de un gas ideal. Cuando baja la temperatura y aumenta la presión, todas las sustancias presentan transiciones de fase. Sin embargo, para una masa fija de sustancia existe una relación definida entre la presión, temperatura y volumen. Es decir, existe una ecuación de estado y aunque su forma general es demasiado complicada para expresarla matemáticamente, sí es posible representarla en forma gráfica por una superficie pvT.

La forma general de la superficie pvT que se representa en la figura 12 corresponde a una sustancia como el dióxido de carbono, que se contrae al solidificarse. Los diagramas p-T y p-v correspondientes a las figuras 8 a) y b) son las proyecciones de esta superficie termodinámica sobre los respectivos planos.



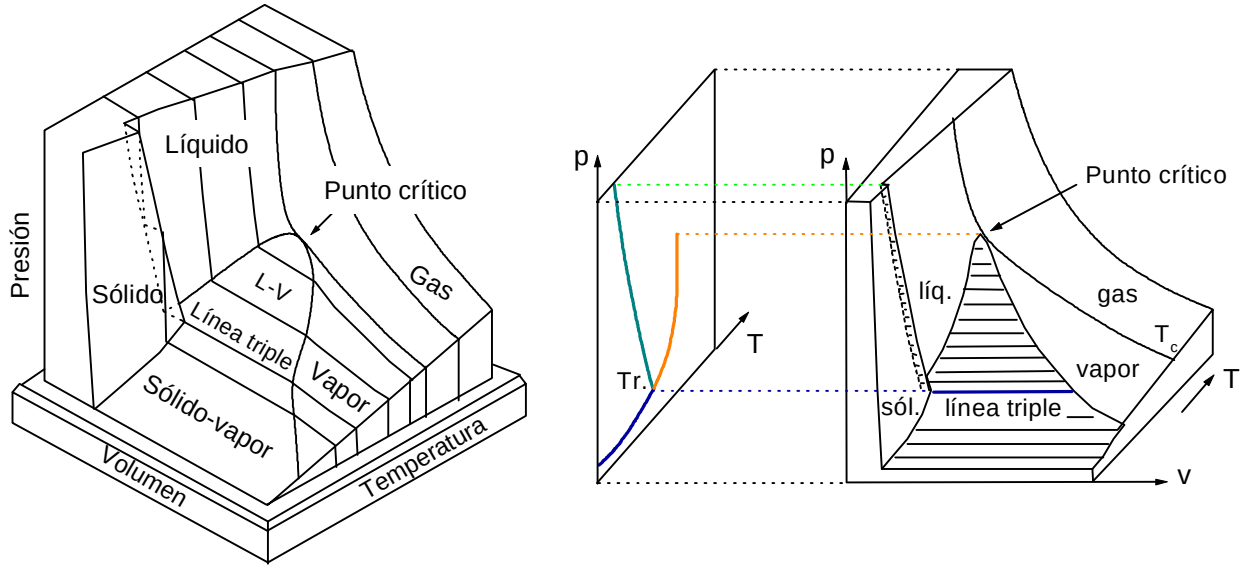
a) b)

Figura 12: Superficie p-v-T de una sustancia que se contrae al solidificarse.

Como se ve en la figura 12 b), las zonas de la superficie que corresponden al sistema formado por una fase homogénea (gas, líquido, vapor y sólido) se proyectan sobre el plano p-T, de modo que la región correspondiente a la fase líquida queda comprendida entre la curva de equilibrio sólido-líquido y la de líquido-vapor; la de fase sólida queda comprendida entre las curvas de equilibrio sólido-líquido y sólido-vapor. Finalmente la zona gaseosa aparece entre las curvas de equilibrio sólido-vapor y líquido-vapor, y por encima de la temperatura crítica. Toda la región sólido-vapor se proyecta sobre la curva de sublimación, la de líquido-vapor sobre la curva de vaporización y la sólido-líquido sobre la curva de fusión.

La línea triple es, en la superficie termodinámica, una línea perpendicular al plano presión-temperatura sobre la que se proyecta como un punto. El punto crítico es un punto y se proyecta como tal.

La superficie que se muestra en la figura 13 es la superficie termodinámica de una sustancia que se dilata al solidificarse, como el agua. Las figuras 9 a) y b) son las proyecciones de la misma sobre los planos p-T y p-v respectivamente.



a) b)

Figura 13: Superficie p-v-T de una sustancia que se dilata al solidificarse.

Evaporación y Ebullición

Se analizarán a continuación los cambios de fase en un proceso isobárico. Se tiene una vasija con un líquido, abierta a la atmósfera a una presión p_1 en el estado *a* de la figura 14.

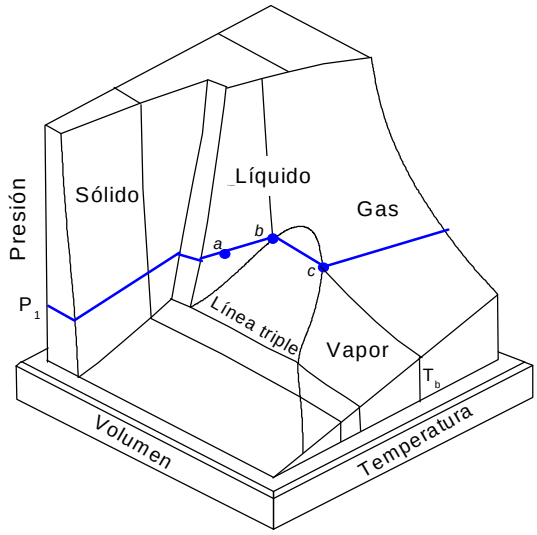


Figura.14: Cambios de fase en un proceso isobárico.

Si la temperatura del líquido aumenta a presión constante, se alcanza el punto *b*. Al llegar a este punto, el sistema se separa en dos fases, una representada por el punto *b* (líquido) y la otra por el punto *c* (vapor). El volumen específico del vapor es mucho mayor que el del líquido y el volumen del sistema aumenta considerablemente. Este es el fenómeno de *ebullición*. Si la vasija está abierta, el vapor se difunde en la atmósfera. La temperatura T_b a la cual hierve el líquido es pues la temperatura a la cual su presión de vapor es igual a la presión externa y la curva de presión de vapor de la figura 2-8 a) puede considerarse como la curva de puntos de ebullición (ver más adelante el caso del agua). La curva de presión de vapor siempre se inclina hacia la

derecha y hacia arriba, de modo que a un aumento en la presión externa corresponde siempre una elevación de la temperatura de ebullición y viceversa.

Desde el punto de vista microscópico se pueden pensar a los líquidos y gases como un conjunto de partículas idénticas moviéndose al azar con distintas velocidades. La diferencia entre ellos radica fundamentalmente en las interacciones que se ejercen entre las moléculas. La superficie de un líquido es un lugar de mucha actividad. Las moléculas del líquido están continuamente dejándolo como vapor y retornando a él como líquido. La **evaporación** resulta de un desbalance entre las moléculas que se evaporan (escapan del líquido) y las que se condensan (llegan al líquido).

Las moléculas que se evaporan son aquellas que tienen suficiente energía cinética para escapar a la atracción de las otras moléculas del líquido; éstas son entonces las más rápidas. Las moléculas que permanecen en el seno del líquido son las que tienen menores velocidades; por lo tanto el líquido tiene tendencia a enfriarse mientras se evapora. Nuestro cuerpo utiliza este efecto para mantenerse fresco en los días de verano, cuando la transpiración se evapora de nuestra piel saca el calor de ella y baja nuestra temperatura.

La velocidad de evaporación aumenta con la temperatura, si las moléculas de líquido tienen mayor agitación térmica se escapan más fácilmente. Cuando la temperatura alcanza un determinado valor, el fenómeno cambia de aspecto, el vapor en lugar de formarse en la superficie se forma en toda la masa de líquido en burbujas que se elevan hacia la superficie, el líquido entra en **ebullición.**

En un recipiente cerrado la ebullición de un líquido con aire es imposible. La presión total que soporta el líquido es la presión de vapor más la presión del aire. Por la ley de Dalton, la presión total nunca puede ser igual a la presión de vapor. Es así como el agua se puede calentar en un autoclave o en una olla a presión a más de 100ºC sin que entre en ebullición.

> **Aplicación**: Funcionamiento de la olla a presión
> Al mantener el volumen constante, toda la energía que se entrega se utiliza en aumentar la temperatura del sistema. Como aumenta la presión interior debido a la rigidez del recipiente, las temperaturas altas se alcanzan más fácilmente. La presión en el recipiente aumenta, porque aumenta el número de moléculas en el vapor. Llega un momento en que la válvula de seguridad salta; esto significa que la presión exterior sumada al peso de la válvula son vencidos por la presión interior $p_{interior}$, que será igual a la suma de las dos presiones: la presión atmosférica más el peso de la válvula. Si se sigue entregando energía, ésta se utiliza para mantener la temperatura constante y continuar el cambio de estado (mantener el agua en ebullición).

Humedad

El aire atmosférico es una mezcla de gases, compuesta aproximadamente por 80% de nitrogéno, 18% de oxígeno y pequeñas cantidades de dióxido de carbono, vapor de agua y otros gases. La masa de vapor de agua que hay por unidad de volumen se llama humedad absoluta. La presión total ejercida por la atmósfera es la suma de las presiones ejercidas por sus componentes gaseosos. Estas presiones se denominan presiones parciales de los componentes, y resulta que la presión parcial de cada uno de los componentes de una mezcla gaseosa es (aproximadamente) igual a la presión real que dicho componente ejercería si ocupase él solo el mismo volumen que ocupa la mezcla; como se mencionó anteriormente, este hecho constituye la ley de Dalton. Ocurre que cada uno de los gases de una mezcla actúa con independencia de los demás. La presión parcial del vapor de agua en la atmósfera es ordinariamente de algunos mmHg.

Es evidente que la presión parcial del vapor de agua atmosférico, a cualquier temperatura, nunca será mayor que la presión de vapor de agua a dicha temperatura particular. En la tabla 1 se ve que la presión de vapor de agua a 10 ^oC no puede ser superior a 8,94 mm Hg, y a 15 ^oC no puede ser superior a 12,67 mm Hg. Si la concentración de vapor de agua o humedad absoluta es

tal que la presión parcial iguala a la presión de vapor, el vapor está saturado. La razón de la presión parcial a la presión de vapor, a la misma temperatura, se denomina humedad relativa, y se expresa porcentualmente:

$$\text{Humedad relativa } (\%) = 100 \text{ x } \frac{\text{presión parcial del vapor de agua}}{\text{presión de vapor a la misma temperatura}}$$

La humedad relativa es 100% si el vapor está saturado, y cero si no hay vapor de agua presente.

Ejemplo: como la presión parcial del vapor de agua en la atmósfera es de 10 mm Hg, y como para una temperatura de 20 °C la presión de vapor es de 17,5 mmHg, la humedad relativa es igual a 57%.

Como el vapor de agua de la atmósfera está saturado cuando su presión parcial es igual a la presión de vapor a la temperatura del aire, se consigue la saturación aumentando el contenido de vapor de agua o haciendo descender la temperatura. Por ejemplo: si la presión parcial del vapor de agua es 10 mm Hg cuando la temperatura del aire es 20 °C, la saturación o humedad relativa 100% puede alcanzarse si se introduce bastante vapor de agua (manteniendo constante la temperatura) para aumentar la presión parcial hasta 17,5 mm Hg; o si se hace descender la temperatura hasta 11,4 °C, a la cual la presión de vapor es 10 mm Hg, como se puede deducir mediante una interpolación en la tabla 1.

Si se hiciese descender la temperatura por debajo de 11,4 °C, la presión de vapor sería inferior a 10 mm Hg. La presión parcial resultaría entonces superior a la presión de vapor, y éste se condensaría en cantidad suficiente para que la presión de vapor se redujese a la presión parcial correspondiente a la temperatura más baja. Este es el proceso que provoca la formación de nubes, niebla y lluvia. El fenómeno tiene lugar también con frecuencia durante la noche, cuando la superficie de la tierra se enfría por radiación. La humedad condensada se denomina rocío. Si la presión de vapor es tan baja que la temperatura ha de descender por debajo de 0 °C para producir la saturación, el vapor se condensa formando cristales de hielo en forma de escarcha. La temperatura a la cual el vapor de agua contenido en una porción dada de aire se convierte en vapor saturado se denomina punto de rocío.

Ejemplos

- **Dióxido de carbono**

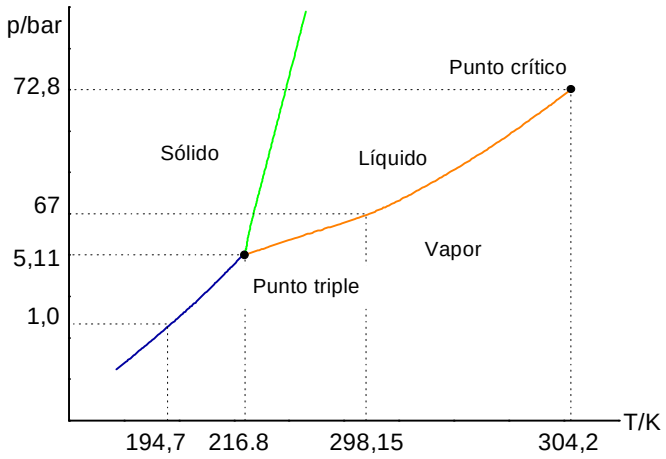


Figura 15: Diagrama presión-temperatura para el dióxido de carbono (escala no uniforme).

En la figura 15 se muestra el diagrama presión-temperatura del dióxido de carbono. La temperatura del punto triple es de –56,6 ºC y la presión correspondiente es de 5,11 atm. Por lo tanto, a la presión atmosférica el CO_2 sólo puede existir como sólido o vapor. Cuando se suministra calor al CO_2 sólido, en vasija abierta a la presión atmosférica, se transforma directamente en vapor (se sublima), sin pasar por la fase líquida, de ahí el nombre de "hielo seco". El CO_2 líquido sólo puede existir a una presión mayor de 5,11 atm. Las botellas de acero en las cuales se almacena corrientemente contienen líquido y vapor saturado. La presión en ellas es la presión de vapor del CO_2 a la temperatura de la botella. Si la temperatura es de 20 ºC la presión de vapor es de 56 atm.

- **Agua**

El agua en sus tres diferentes fases, agua (estado líquido), hielo (cristales sólidos) y vapor de agua (estado gaseoso) es la sustancia más conocida y estudiada a presión atmosférica . En este caso particular, la curva de sublimación se denomina línea de escarcha; la de vaporización o ebullición, línea de vapor y la de fusión, línea de hielo.

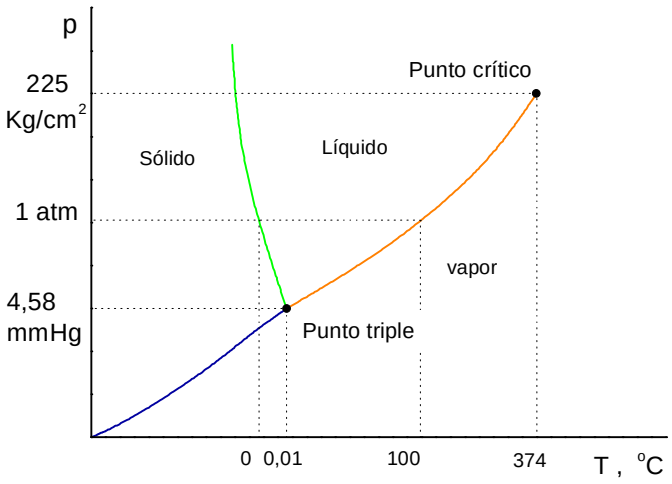


Figura 16: Diagrama presión-temperatura del agua (escala no uniforme)

En la figura 16 una recta horizontal a la presión de 1 atm corta a la línea de hielo en 0 ºC y a la ebullición en 100ºC. El punto de ebullición se eleva al aumentar la presión hasta la temperatura crítica de 374 ºC. Ésta es la razón por la cual la temperatura de ebullición baja a medida que nos alejamos de la superficie terrestre ya que la presión diminuye (ver tabla 1).

Sólido, líquido y vapor pueden permanecer en equilibrio en el punto triple, para el cual la presión de vapor es de 4,5 mm y la temperatura 0,016 ºC.

Si se reduce lo suficiente la temperatura de un vapor cuya presión está por debajo del punto triple el vapor se condensa directamente bajo la forma de sólido. Estas son las condiciones bajo las cuales se forma la escarcha y la nieve sobre la superficie terrestre y la atmósfera superior respectivamente. Si la presión parcial del vapor de agua en la atmósfera es menor de 4.6 mm Hg, entonces un descenso brusco de temperatura provocará la condensación directa del sólido.

Al igual que el vapor puede transformarse directamente en sólido, éste puede vaporizar (sublimación) completamente sin intervención de la fase líquida, siempre que no se permita que la presión de vapor exceda la correspondiente al punto triple.

Temperatura (ºC)	Presión de vapor (mm Hg)
T_t = 0,016	P_t = 4.58
5	6.51
10	8.94
15	12.67
20	17.5
30	31,86
40	55.1
60	149
80	355
100	**760**

Temperatura (ºC)	Presión de vapor (mm Hg)
120	1490
140	2710
160	4630
180	7510
200	11650
220	17390
250	29770
300	64300
350	132710
T_c = 374	P_c = 225kg/cm2

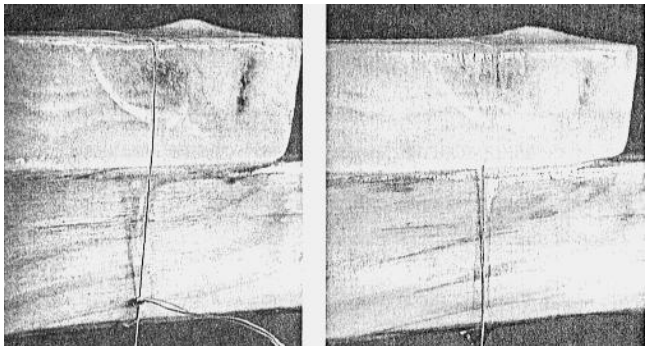
Tabla 1: Presión de vapor de agua

Ocasionalmente se observa la sublimación del hielo. Por ejemplo, la nieve desaparece gradualmente del piso sin pasar a la fase líquida (no queda un charco) y la comida se seca gradualmente cuando es guardada sin ningún tipo de protección en un congelador que no produce escarcha (nofrost). Si bien este efecto no es deseable en el hogar, el proceso de sublimación de la comida congelada es utilizado comercialmente para preparar comida congelada disecada.

El punto de fusión de las sustancias como el agua (figura 16), que se ditata al solidificarse, desciende al aumentar la presión. Cuando se ejerce presión sobre el hielo, su temperatura de fusión disminuye. Al aumentar la presión y mantener constante la temperatura, se funde la capa de hielo que está sobre la superficie.

Esta superficie acuosa hace al hielo extremadamente resbaladizo. Esto ocasiona que al transitar un camino helado o bajar esquiando una montaña, se produzca el desplazamiento sobre esa capa de agua líquida. Los patines para hielo concentran el peso e incrementan la presión de tal modo que deslicen sin esfuerzo.

La temperatura también afecta a la superficie líquida del hielo, haciéndola más gruesa a medida que el hielo se acerca a su temperatura de fusión. Esta es la razón por la cual el hielo es más resbaladizo cuando la temperatura ambiente está próxima a los 0 ºC. Cuando el clima es extremadamente frío tiene una superficie seca y es muy poco resbaloso. Las características de la superficie del hielo también permiten a los cristales de hielo fundirse entre ellos fácilmente, de modo que a partir de los copos de nieve se pueden hacer bolas de nieve. Aquí también el espesor de la superficie líquida es importante. Es difícil hacer bolas de nieve cuando el tiempo es muy frío y la nieve está seca, es mucho más fácil hacerlo cuando su temperatura está justo debajo de la de fusión.



Otra forma simple de mostrar el descenso del punto de fusión del agua es atravesando un bloque de hielo con un alambre fino del que se ha colgado un peso de algunos kilogramos, como se muestra en el dibujo precedente. El alambre va atravesando el hielo, que se funde a su paso por el aumento de presión, pero por sobre el alambre el agua vuelve a solidificarse, pues desapareció el aumento de presión y su punto de fusión vuelve ser 0 ºC.

Equilibrio metaestable

De la misma manera que en mecánica, en termodinámica se presentan varios tipos de equilibrio y se define la estabilidad del equilibrio de un modo semejante. Se tiene entonces que un sistema puede estar en los siguientes estados de equilibrio:

- equilibrio **estable**: si después de sufrir un pequeño desplazamiento de sus variables vuelve a su estado original, como por ejemplo, una esfera en una depresión (como se muestra en la figura 17-a) o cualquier punto sobre la superficie termodinámica (figura 18).
- equilibrio **metaestable**: si es estable para pequeños desplazamientos pero inestable para otros mayores, como por ejemplo, una esfera en una pequeña oquedad de una superficie (figura 17-b).

a) b)

Figura 17: Esquema de distintas situaciones de equilibrio mecánico: a) estable; b) metastable.

La figura 18 es un diagrama de la superficie pvT que representa estados de equilibrio estable de una sustancia pura. La misma se encuentra originalmente en la fase vapor en el punto ***a*** y se supone que la temperatura disminuye a presión constante.

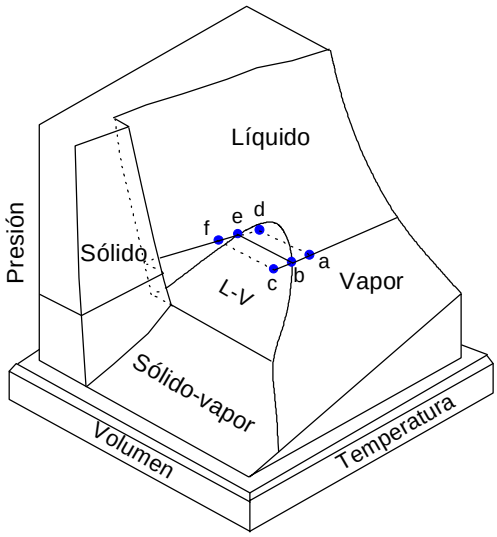


Figura 18: Superficie pvT que representa los estados de equilibrio estable para una sustancia pura.

En ausencia de núcleos de condensación, tales como impurezas (partículas de polvo), la temperatura puede reducirse considerablemente por debajo del punto ***b***. El estado de vapor se representa por el punto ***c***, el cual se encuentra por encima de la superficie pvT. Si no existen impurezas presentes permanecerá en este estado durante un largo período de tiempo (o por tiempo infinito hasta que alguna condición lo haga salir del punto de equilibrio metaestable) y estará en equilibrio metaestable (se encuentra en equilibrio mecánico y térmico pero no en equilibrio termodinámico completo). Este estado sufrirá una transformación espontánea al agregarle una cantidad de fase estable y se transformará en líquido en el punto ***f***. El vapor en el punto ***c*** se dice que está ***sobreenfriado***.

Si la sustancia se encuentra originalmente en la fase líquida en el punto ***f*** y la temperatura se incrementa a presión constante, puede ocurrir que la fase vapor no aparezca al alcanzar el punto ***e*** y el líquido pueda llevarse hasta el estado ***d*** por debajo de la superficie termodinámica. Éste es también un estado metaestable y se dice que el líquido está ***sobrecalentado***. Una ligera perturbación iniciará una vaporización espontánea y el sistema se transforma en vapor en el punto ***a***.

La temperatura de un líquido también puede reducirse por debajo de la que corresponde al equilibrio estable entre el sólido y el líquido, el líquido se denomina ***sobreenfriado***. Así cuando un metal fundido en un crisol se enfría lentamente, puede permanecer en la fase líquida a temperaturas muy inferiores a la del punto normal de solidificación. Lo mismo ocurre con las bebidas que se enfrían lentamente en la heladera, que al sacarlas el movimiento le produce la perturbación suficiente como para solidificar su contenido.

Bibliografía

- Física Estadística y Termodinámica - Bernard Jancovici
- Termodinámica, teoría cinética y termodinámica estadística. F.W. Sears y G.L. Salinger-Editorial Reverté (1980)
- Como funcionan las cosas-La Física de la vida diaria, Louis A. Bloomfield, John Wiley & Sons, Inc.(1997)
- Termodinámica del equilibrio, C.J.Adkins, Ed. Reverté (1997)
- Física, F.W. Sears - M.W. Zemansky, Editorial Aguilar (1973)
- Apunte de Física III - Fac. de Ccs Exactas, Ingeniería y Agrimensura – U.N.R. -R. Méndez 1973.