

Tema-08: SISTEMAS MONARIOS POLIFÁSICOS

8.1 SUPERFICIE ($P - v - T$) DE UNA SUSTANCIA PURA

8.1.1 Proceso isóbaro: $P = \text{cte}$

8.1.2 Diagrama: $P - v$ (diagrama de Clapeyron)

8.1.3 Diagrama: $P - T$

8.2 EC. CLAPEYRON

8.2.1 Ec. Clapeyron

8.2.2 Ec. Clapeyron-Clausius

8.3 PROPIEDADES EN LA LÍNEA DE TRANSICIÓN DE FASES

8.3.1 Sistema monario en equilibrio de fases

8.3.2 Sistema monario en equilibrio de fases: "L-V"

8.1 SUPERFICIE (P – v – T) DE UNA SUSTANCIA PURA

Sistema monario

- sustancia pura o, sistema monocomponente.

Estado de agregación

- estados en los que puede presentarse la materia: “sólido, líquido y gaseoso”

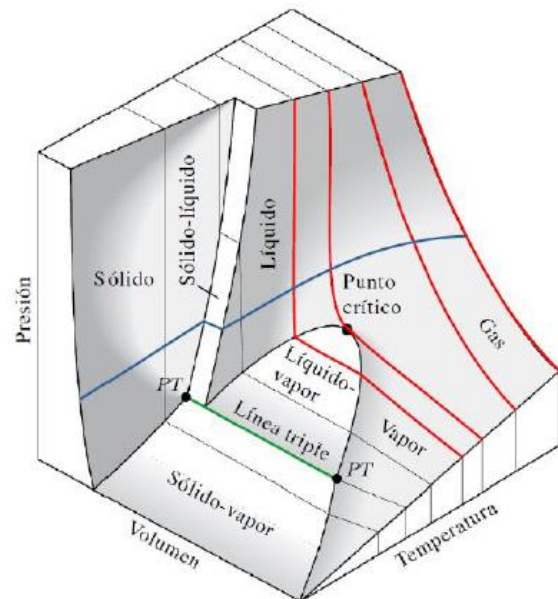
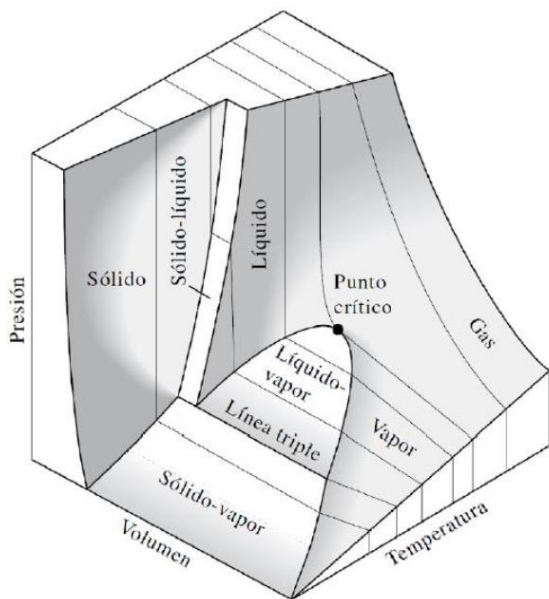
Fase:

- concepto más restringido, ya que pueden existir distintas fases para el mismo estado de agregación (p.e.: hielo-I, hielo-II, etc., “varias fases” de hielo, con diferentes estructuras y propiedades termodinámicas pero, todas ellas “sólido”)
- pese a ello y salvo que se indique lo contrario: “cambio de fase” \equiv “cambio de estado de agregación”

Superficie: P – v – T (ver figura)

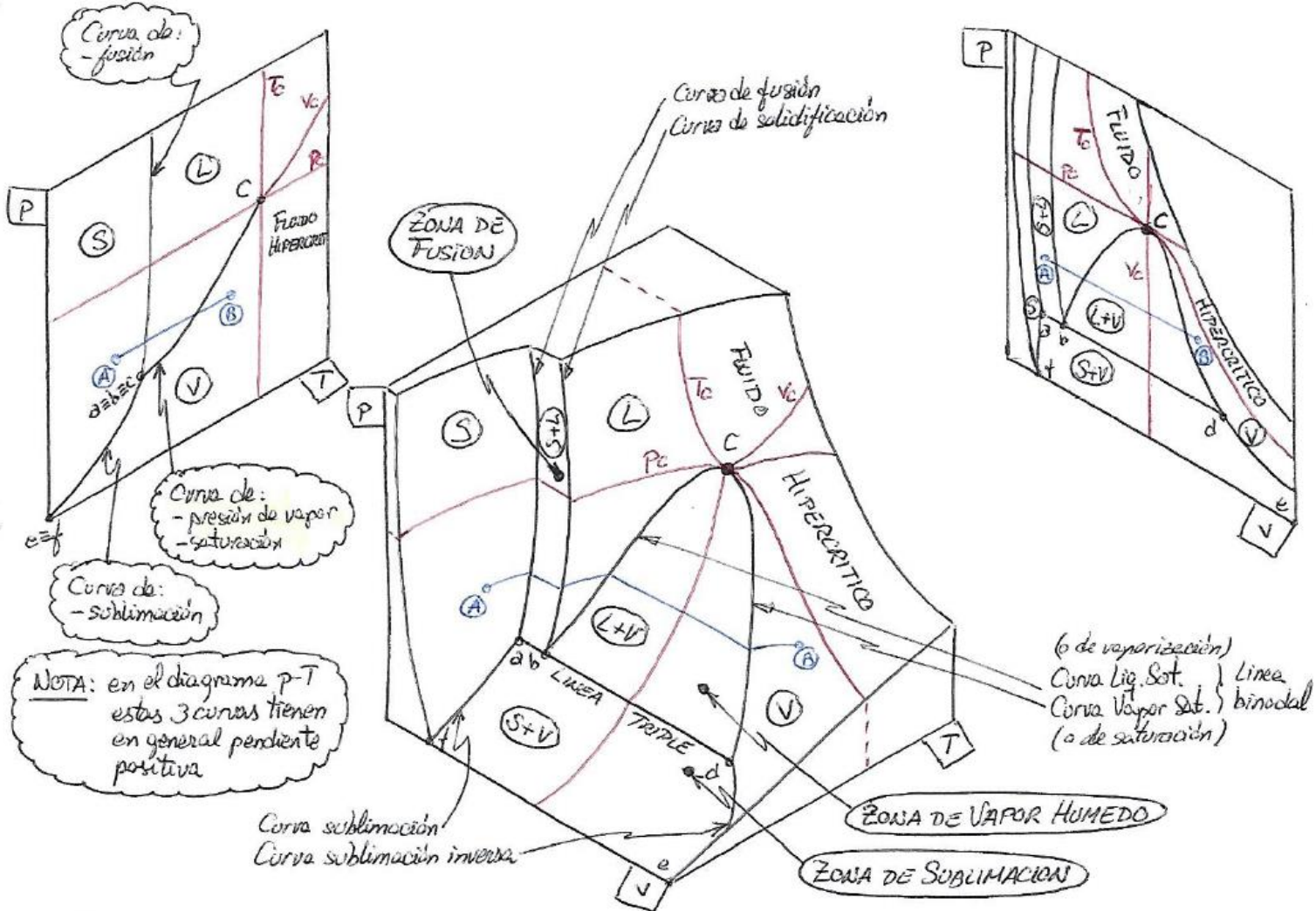
- representa los estados de equilibrio de los tres estados de agregación de una sustancia pura.
- se obtiene experimentalmente.
- sea:

- un sist. monario
(monocomponente) } \Rightarrow 2 grados de libertad \Rightarrow { los estados de equilibrio vienen dados por una ec. de estado del tipo: $f(P, v, T) = 0$



Cambios de fase:

- Fusión \Rightarrow sólido \rightarrow líquido
- Solidificación \Rightarrow líquido \rightarrow sólido
- Vaporización \Rightarrow líquido \rightarrow vapor
- Condensación \Rightarrow vapor \rightarrow líquido
- Sublimación \Rightarrow sólido \rightarrow vapor
- Sublimación inversa \Rightarrow vapor \rightarrow sólido



NOTA: en el diagrama p-T estas 3 curvas tienen en general pendiente positiva

(S+L) ZONA DE FUSION: (equil. sólido-líquido)
 Delimitado por:
 * línea de fusión
 * línea de solidificación

(S+L+V) RECTA TRIPLE:
 (equil. sólido-líquido-vapor)

(S+V) ZONA DE SUBLIMACION:
 (equil. sólido-vapor)
 Delimitada por:
 * curvas de sublimación

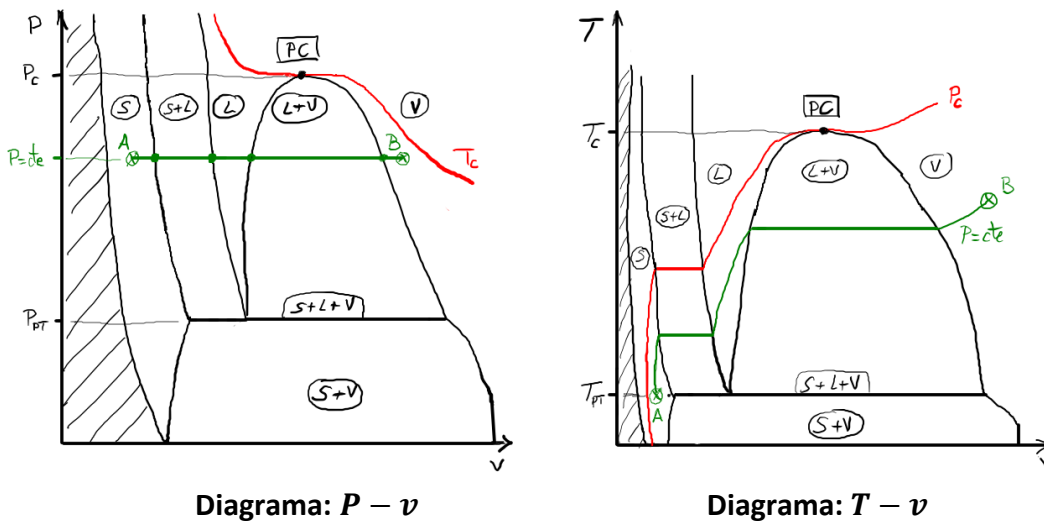
(C) PTO. CRITICO: Pto. inflex., t_p horiz.
 * Diagr. p-v: $\frac{\partial p}{\partial v} = 0$; $\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0$
 * Diagr. T-v: $\frac{\partial T}{\partial v} = 0$; $\frac{\partial^2 T}{\partial v^2} = 0$

(L+V) ZONA DE VAPOR HUMEDO: (equil. líquido-gas)
 Coexisten liq. en ebullición y vapor saturado (gas) en equilibrio termal. a la misma
 Delimitada por:
 * curva de liq. saturado } línea binodal
 * curva de vapor saturado }
 * pto. crítico = C \rightarrow coinciden ambas curvas por el pasan \rightarrow $\left. \begin{matrix} T_c \equiv \text{Isoterma Crítica} \\ p_c \equiv \text{Isobara Crítica} \\ v_c \equiv \text{Isocora Crítica} \end{matrix} \right\}$ son magnitudes de cada sustancia

- Diagrama p-v
- ⊗ Líquido comprimido o subenfriado: aquel cuyo estado esté a la izqda. de la curva de vaporización: o bien: $T < T_{SAT}$ (a igual p); $p > p_{SAT}$ (a igual T)
 - ⊗ Vapor seco o sobrecalentado: aquel cuyo estado esté a la dcha. de la curva de saturación: o bien: $T > T_{SAT}$ (a igual p); $p < p_{SAT}$ (a igual T)
 - ⊗ Líquido saturado: aquel cuyo estado está en la curva de vaporización. (línea binodal)
 - ⊗ Vapor saturado: " " " " " " " " saturación (línea binodal)

8.1.1 Proceso isóbaro: $P = cte$

Lo analizamos para estudiar el comportamiento de una sustancia:



I A presión media:

- ① partimos de un punto A en la zona "S"
 - (2.16) \rightarrow (si: $\alpha = \frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P > 0$) \leftarrow [coef. expansión isobárico (o dilatación cúbica):
en la mayoría de las sustancias: si $T \uparrow \rightarrow v \uparrow \Rightarrow \alpha > 0$]
- ② si calentamos ($Q > 0$) $\Rightarrow T \uparrow \Rightarrow v \uparrow$; hasta alcanzar la línea de fusión
(aparece la 1ª gota de líquido en eq. con el sólido)
- ③ como en este sistema: (1.1): $L = C + 2 - F - R - R'$ ($C = 1; F = 2; R = R' = 0$) \Rightarrow **$L = 1$**
y como: $P = cte \Rightarrow T = cte$ también; hasta alcanzar la línea de solidificación
(toda la sustancia ha pasado a líquido)
- Nota: dado que T y v son siempre independientes entre sí y sólo hay 1 grado de libertad
 $\Rightarrow T$ es dependiente de P , solo v es independiente
 \Rightarrow puede variar mientras que $P = cte$ y $T = cte$
- ④ si seguimos calentando ($Q > 0$) $\Rightarrow T \uparrow \Rightarrow v \uparrow$; hasta alcanzar la curva de líquido saturado
(si: $\alpha > 0$) (aparece la 1ª burbuja de vapor en eq. con líquido)
- ⑤ ídem ③: $P = cte \Rightarrow T = cte$ también; hasta alcanzar la curva de vapor saturado
(toda la sustancia ha pasado a vapor)
- Nota: solo es posible existencia de equilibrio L-V a T y P inferiores a las críticas: $T < T_c$ y $P < P_c$
si: $T > T_c \Rightarrow$ solo existe una fase fluida
- ⑥ si seguimos calentando ($Q > 0$) $\Rightarrow T \uparrow \Rightarrow v \uparrow$; aumenta muy rápido el volumen específico
(si: $\alpha > 0$)

Nota: en el Punto Crítico (C):

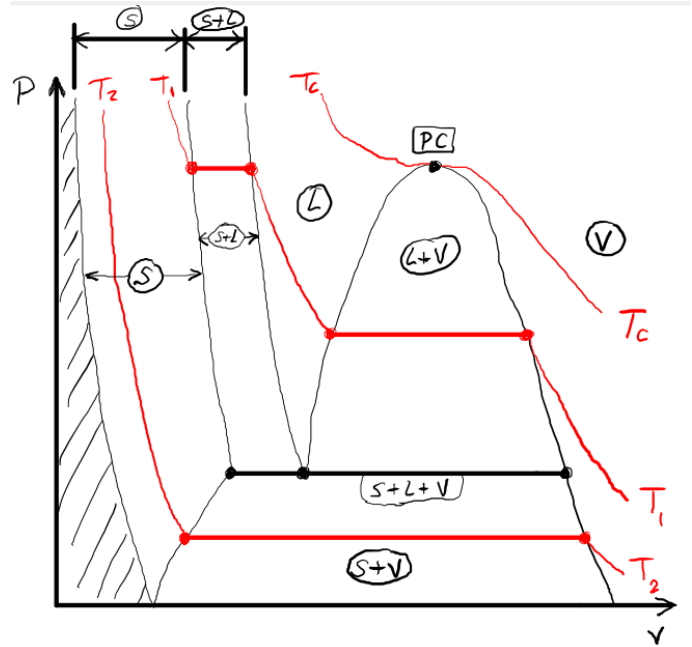
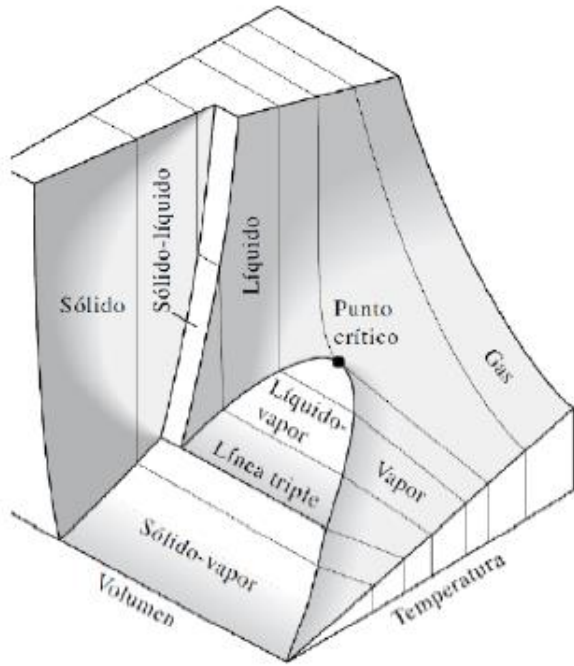
- las curvas de líquido saturado y vapor saturado, coinciden

$-\frac{\partial P}{\partial v} \Big _T^{Crit} = 0$	$;$	$\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \Big _T^{Crit} = 0$	{	Diagrama ($P - v$):	para una sustancia dada, la isoterma crítica T_c es la única que tiene punto de inflexión con tangente horizontal en (C) (8.1)
$-\frac{\partial T}{\partial v} \Big _P^{Crit} = 0$	$;$	$\frac{\partial^2 T}{\partial v^2} \Big _P^{Crit} = 0$		{	Diagrama ($T - v$):

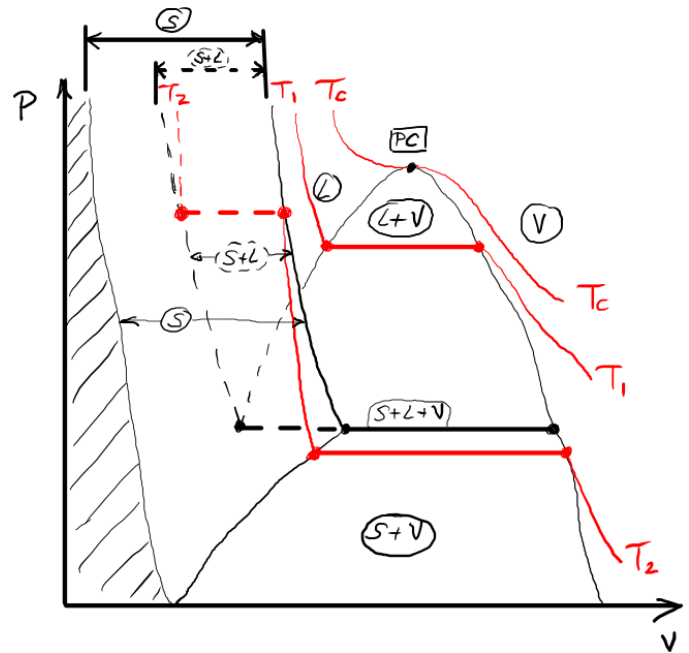
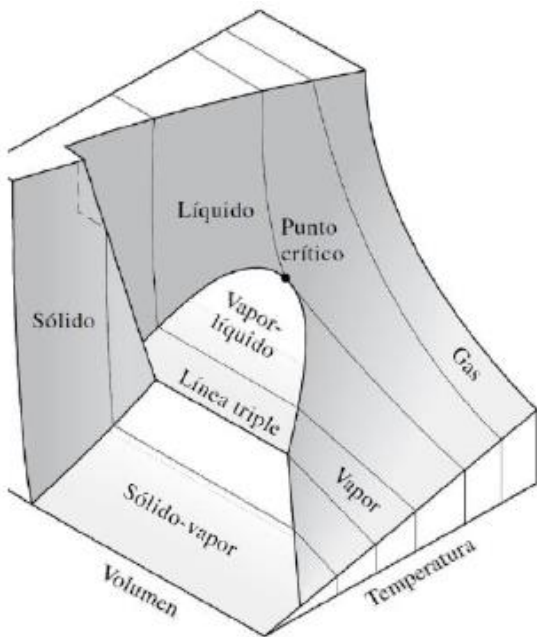
8.1.2 Diagrama: $P - v$ (de Clapeyron):

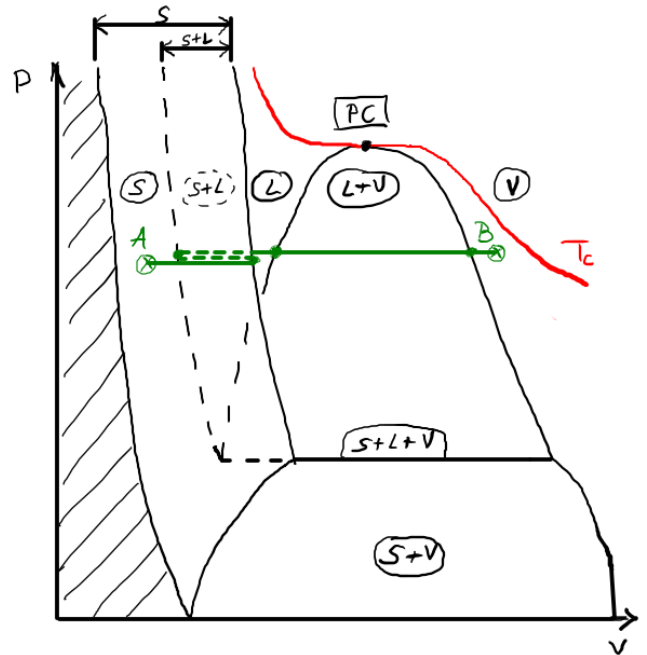
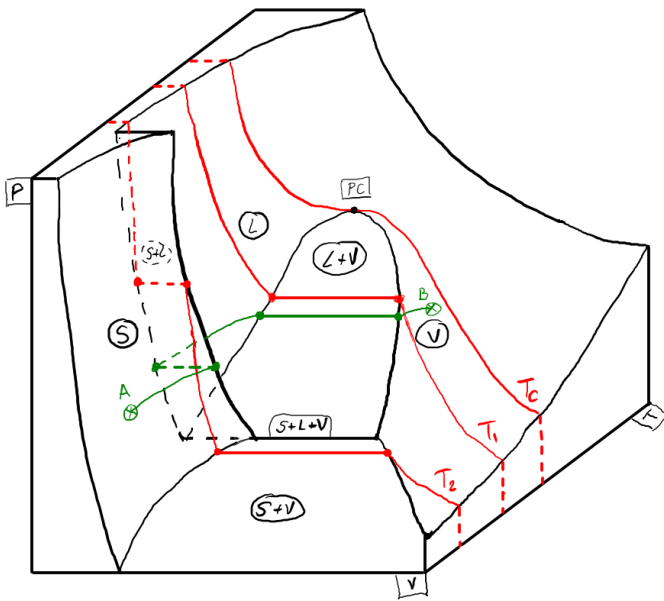
Se pueden dar dos casos de sustancias, que al congelarse:

a/ **se contraen** (la mayoría de las sustancias) \Rightarrow a igual: T y $P \rightarrow v^{sol} < v^{liq}$



b/ **se expanden** (agua, bismuto, etc.) \Rightarrow a igual: T y $P \rightarrow v^{sol} > v^{liq}$

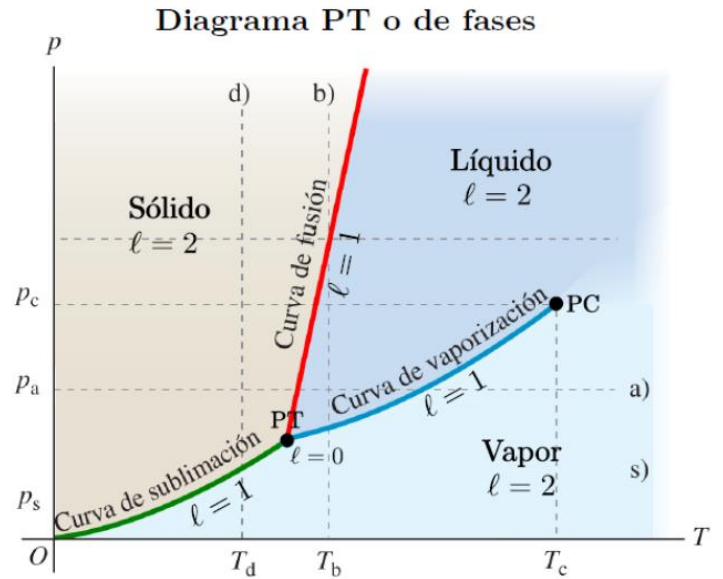
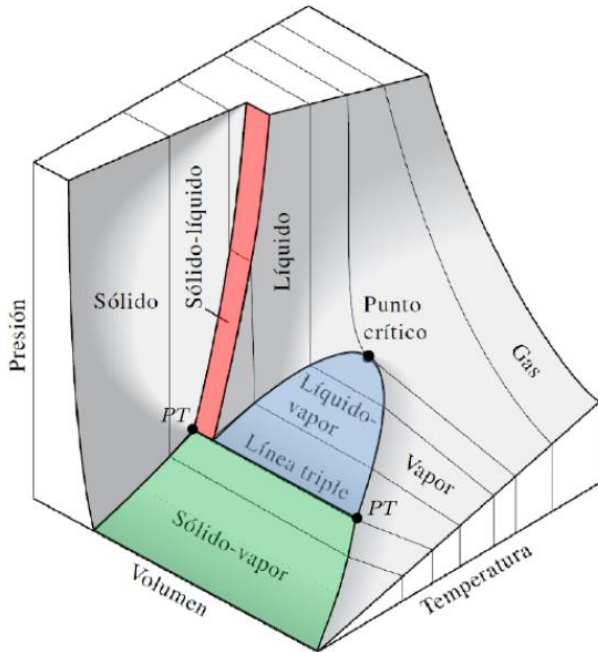




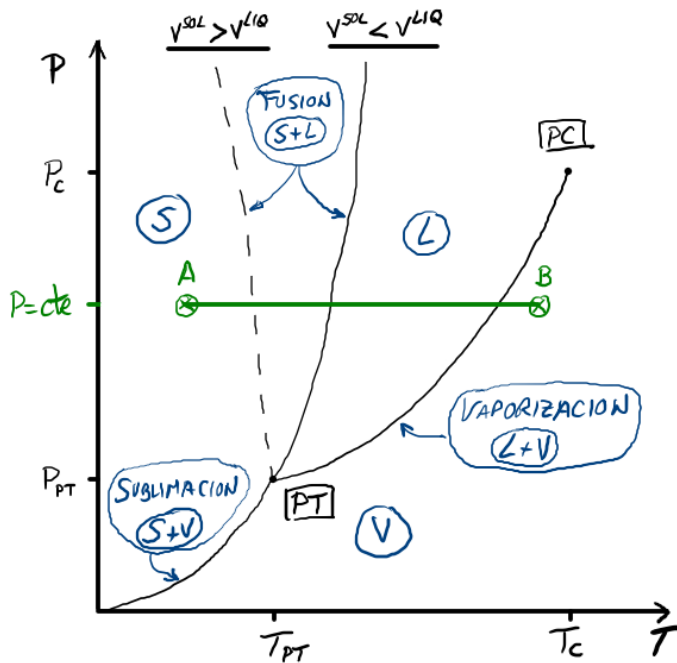
Si: $v^{sol} > v^{liq}$: en diagramas $(P - v)$ un punto puede representar más de un estado, ya que dos isotermas (o isoentrópicas, etc.) pueden cruzarse pero, no hay contradicción ya que se trata de dos estados diferentes.

Nota: (2.16) $\alpha = \frac{1}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_P < 0 \rightarrow$ concepto análogo a $\alpha < 0$ pero, con cambio de fase.

8.1.3 Diagrama: $P - T$:



Sustancia que se contrae al congelarse



- $v^{sol} < v^{liq} \Rightarrow$ la sustancia se contrae al pasar de líquido a sólido.
- $v^{sol} > v^{liq} \Rightarrow$ la sustancia se expande al pasar de líquido a sólido.

¡IMPORTANTE!:

la T a la que se producen los distintos cambios de fase dependen de la P a la que se encuentra el sistema.

- Sublimación: si: $P \uparrow \Rightarrow T \uparrow$ es decir: $dP > 0 \Rightarrow dT > 0 \rightarrow$ siempre pendiente positiva
- Vaporización: si: $P \uparrow \Rightarrow T \uparrow$ " " : $dP > 0 \Rightarrow dT > 0 \rightarrow$ " " "
- Fusión: si: $P \uparrow \begin{cases} T \uparrow \\ T \downarrow \end{cases}$ " " : $dP > 0 \Rightarrow dT > 0 \rightarrow$ pendiente positiva (resto casos)
- " " : $dP > 0 \Rightarrow dT < 0 \rightarrow$ pendiente negativa (agua, etc.)

justifica casos como:

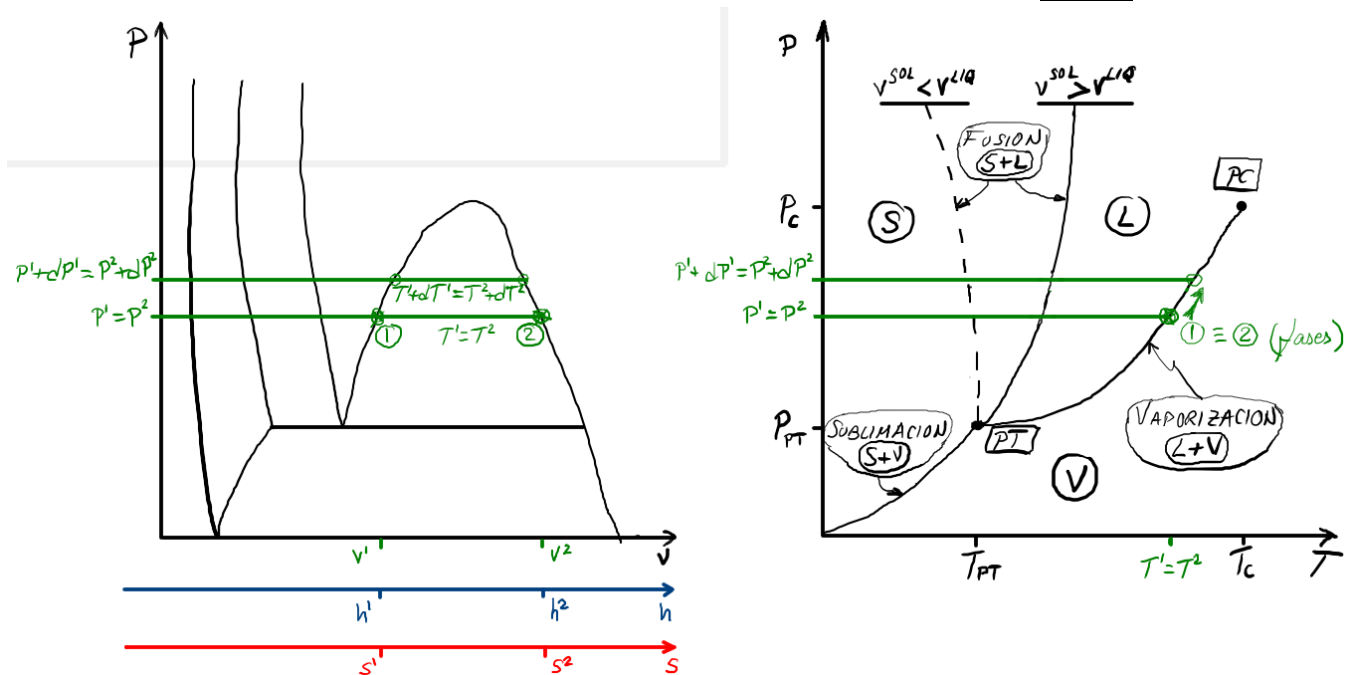
- lubricación hidrodinámica patinaje sobre hielo
- soldadura por presión de dos bloques de hielo recién cortados
- movimiento de glaciares
- rehecho al pasar un alambre por una barra de hielo, sin modificarla

Nota: excepción $\rightarrow He$: no tiene punto triple y la curva de equilibrio L-V va hasta 0 [K]

8.2 ECUACIÓN DE CLAPEYRON

Como hemos visto para un sistema monario (monocomponente), las zonas de coexistencia de dos fases en equilibrio tienen 1 grado de libertad, o bien: en un diagrama ($P - T$) estos estados aparecen representados por una línea ($\Rightarrow T$ es dependiente de P): curvas de fusión, vaporización y sublimación.

(1.1): $L = C + 2 - F - R - R'$ y como: $C = 1 ; F = 2 \Rightarrow L = 1$



8.2.1 Ec. Clapeyron (¡OJO!: aplica a las tres curvas de cambio de fase)

Se desea analizar como son las pendientes de esas curvas de coexistencia de dos fases:

- partimos de un punto cualquiera de las curvas de coexistencia de 2 fases: ① y ②
- al ser un punto de equilibrio, se cumple:

$$\begin{cases} T^1 = T^2 = T_{sat} \\ P^1 = P^2 = P_{sat} \\ g^1 = g^2 \end{cases} \quad \begin{matrix} (6.26) \text{ 4ª Gibbs} \\ \rightarrow h^1 - T^1 \cdot s^1 = h^2 - T^2 \cdot s^2 \end{matrix} \Rightarrow s^2 - s^1 = \frac{h^2 - h^1}{T} = \frac{l_{12}}{T} \quad \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right] \quad (8.2)$$

- **Calor latente (o entalpía) de cambio de estado** $\Rightarrow l_{12} = h^2 - h^1 \quad \left[\frac{J}{mol} \right] \quad (8.3)$

representa el calor por ud. de materia (kg o mol) suministrado al sistema durante el proceso de cambio de estado a: $P = cte$

Si el sist. evoluciona sobre la curva de coexistencia de fases a otro estado de equilibrio próximo, queda:

$$\begin{aligned} dT^1 = dT^2 & ; & dP^1 = dP^2 & ; & dg^1 = dg^2 \\ \text{- por otra parte } & \left. \begin{aligned} dg^1 &= -s^1 \cdot dT^1 + v^1 \cdot dP^1 \\ dg^2 &= -s^2 \cdot dT^2 + v^2 \cdot dP^2 \end{aligned} \right\} (6.27) \text{ 4ª Gibbs} \\ \text{- desarrollando:} & -s^1 \cdot dT^1 + v^1 \cdot dP^1 = -s^2 \cdot dT^2 + v^2 \cdot dP^2 \quad \rightarrow \text{con: (8.2) y (8.3)} \end{aligned}$$

- **Ec. Clapeyron** $\left. \frac{dP}{dT} \right|_{sat} = \frac{s^2 - s^1}{v^2 - v^1} = \frac{h^2 - h^1}{T \cdot (v^2 - v^1)} = \frac{l_{12}}{T \cdot (v^2 - v^1)} \quad \left[\frac{Pa}{K} \right] \quad (8.4)$

- esta ec. relaciona:
 - la pendiente de la curva de coexistencia de 2 fases en el diagrama ($P - T$)
 - el calor latente de cambio de fase l
 - la temperatura T
 - la variación del volumen específico de la sustancia al pasar de una fase a otra

• Curva L-V: $s_V > s_L$ $\Rightarrow l_{LV} > 0$ (siempre) } $\Rightarrow \left. \begin{matrix} s_V > s_L \\ v_V > v_L \end{matrix} \right\} \Rightarrow \frac{dP}{dT}\Big|_{sat} > 0$ (siempre)

$v_V > v_L$ $\Rightarrow v_V - v_L > 0$ (")

• Curva S-V: $s_V > s_S$ $\Rightarrow l_{SV} > 0$ (siempre) } $\Rightarrow \frac{dP}{dT}\Big|_{sat} > 0$ (siempre)

$v_V > v_S$ $\Rightarrow v_V - v_S > 0$ (")

• Curva S-L: $s_L > s_S$ $\Rightarrow l_{SL} > 0$ (siempre) \rightarrow dos posibilidades:

$\left\{ \begin{matrix} \text{a/ } v_L > v_S & \Rightarrow v_L - v_S > 0 & \Rightarrow \frac{dP}{dT}\Big|_{sat} > 0 & \text{(resto de casos)} \\ \text{b/ } v_L < v_S & \Rightarrow v_L - v_S < 0 & \Rightarrow \frac{dP}{dT}\Big|_{sat} < 0 & \text{(agua, etc.)} \end{matrix} \right.$

• Pto. Triple S-L-V: - como: $v_V \gg v_S \rightarrow (8.4) \Rightarrow l_{SV} = T \cdot (v_V - v_S) \cdot \frac{dP}{dT}\Big|_{SV} \cong T \cdot v_V \cdot \frac{dP}{dT}\Big|_{SV}$

$v_V \gg v_L \rightarrow (8.4) \Rightarrow l_{LV} = T \cdot (v_V - v_L) \cdot \frac{dP}{dT}\Big|_{LV} \cong T \cdot v_V \cdot \frac{dP}{dT}\Big|_{LV}$

- y como: $h_V - h_S = (h_L - h_S) + (h_V - h_L) \Rightarrow l_{SV} = l_{SL} + l_{LV}$ $\left[\frac{J}{mol} \right]$ (8.5)

- o sea. $l_{SV} > l_{LV} \Rightarrow \frac{dP}{dT}\Big|_{SV} > \frac{dP}{dT}\Big|_{LV}$

- conclusión: la pendiente de la curva de vaporización es menor que la de la curva de sublimación.

- la relación exacta es: $\Rightarrow T \cdot (v_V - v_S) \cdot \frac{dP}{dT}\Big|_{SV} = l_{SL} + T \cdot (v_V - v_L) \cdot \frac{dP}{dT}\Big|_{LV}$

$\Rightarrow \frac{dP}{dT}\Big|_{SV} = \frac{dP}{dT}\Big|_{LV} \cdot \frac{v_V - v_L}{v_V - v_S} + \frac{l_{SL}}{T \cdot (v_V - v_S)}$ $\left[\frac{Pa}{K} \right]$ (8.6)

8.2.2 Ec. Clapeyron-Clausius (¡OJO!: aplica solo al cambio de fase "L-V")

En la práctica se asume para el cambio de fase L-V:

1º/ $v_V \gg v_L \Rightarrow v_V - v_L \cong v_V$

2º/ al vapor se comporta \approx G.I. $\Rightarrow v_V \cong \frac{R \cdot T}{P}$

3º/ l_{LV} no es función de $T \Rightarrow l_{LV} \neq f(T)$

- con estas aprox., integrando (8.4) para el cambio de fase L-V y usando como ref.: T^0 ; $P^0 = P_{sat}(T^0)$

- (8.4) queda: $\frac{dP}{dT}\Big|_{sat} = \frac{l_{LV}}{T \cdot (v_V - v_L)} \cong \frac{l_{LV}}{T \cdot v_V} = \frac{l_{LV}}{T \cdot \frac{R \cdot T}{P}} = \frac{P \cdot l_{LV}}{R} \cdot \frac{1}{T^2} \rightarrow \int_{P^0}^P \frac{dP}{P}\Big|_{sat} = \int_{T^0}^T \frac{l_{LV}}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$

- **Ec. Clapeyron-Clausius** $\boxed{\ln\left(\frac{P}{P^0}\Big|_{sat}\right) = -\frac{l_{LV}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right)}$ $[-]$ (8.7)

Notas:

- normalmente se elige: $T^0 =$ temp. normal de ebullición, por lo que: $P^0 = 101.325 [Pa] = 1[atm]$

- si se elige otra temp. ref.: $T^0 = T^1 \Rightarrow$ la presión de ref. será: $P^0 = P_{sat}(T^1) \rightarrow$ presión vapor a esa T^1

8.3 PROPIEDADES EN LA LÍNEA DE TRANSICIÓN DE FASES

8.3.1 Sistema monario en equilibrio de fases

Sea: - un sistema polifásico en equilibrio

- Y = cualquier variable extensiva (p.ej.: $Y = V, U, H, S$)

- $y = \frac{Y}{m}$ = su correspondiente propiedad específica asociada por ud. masa (p.ej.: $y = v, u, h, s$)
(siendo: m = masa total del sistema)

El valor de cualquier propiedad extensiva será:

$$a/ \quad m = \sum_{k=1}^{k=F} m^k = m^S + m^L + m^V \quad \Rightarrow \quad Y = y \cdot m = \sum_{k=1}^{k=F} m^k \cdot y^k \quad (8.8a)$$

$$b/ \quad n = \sum_{k=1}^{k=F} n^k = n^S + n^L + n^V \quad \Rightarrow \quad Y = y \cdot n = \sum_{k=1}^{k=F} n^k \cdot y^k \quad (8.8b)$$

Por lo que la variable específica media será: $\Rightarrow y = \frac{Y}{m} = \frac{\sum_{k=1}^{k=F} m^k \cdot y^k}{\sum_{k=1}^{k=F} m^k} \Rightarrow y = \sum_{k=1}^{k=F} x^k \cdot y^k \quad (8.9)$

Título de la fase k : $x^k = \frac{m^k}{\sum_{k=1}^{k=F} m^k}$ y $\sum_{k=1}^{k=F} x^k = 1 \quad (8.10)$

x^k = proporción, en tanto por uno, de la masa de la fase k presente en el sistema monario polifásico.

8.3.2 Sistema monario en equilibrio de fases: "L-V"

En este caso: $Y = Y_L + Y_V \rightarrow m \cdot y = m_L \cdot y_L + m_V \cdot y_V = (m - m_V) \cdot y_L + m_V \cdot y_V$
 $y = \left(1 - \frac{m_V}{m}\right) \cdot y_L + \frac{m_V}{m} \cdot y_V \quad [-] \quad (8.11)$

Título de vapor (o calidad): $\rightarrow x = \frac{m_V}{m}$ (válido solo para sistemas bifásicos L-V) $[-] \quad (8.12)$
(m_V = masa de vapor [kg]; m = masa total del sistema [kg])

(8.11) queda: $\rightarrow y = (1 - x) \cdot y_L + x \cdot y_V \quad y = y_L + x \cdot (y_V - y_L) \quad [-] \quad (8.13)$

Particularizando (8.13) para: v, u, h, s ; se obtienen las prop. medias del sist. monario en equilibrio "L-V":

$$V = m \cdot v = m_L \cdot v_L + m_V \cdot v_V \rightarrow v = v_L + x \cdot (v_V - v_L) \quad \left[\frac{m^3}{kg}\right] \quad (8.13a)$$

$$U = m \cdot u = m_L \cdot u_L + m_V \cdot u_V \rightarrow u = u_L + x \cdot (u_V - u_L) \quad \left[\frac{J}{kg}\right] \quad (8.13b)$$

$$H = m \cdot h = m_L \cdot h_L + m_V \cdot h_V \rightarrow h = h_L + x \cdot (h_V - h_L) \quad \left[\frac{J}{kg}\right] \quad (8.13c)$$

$$S = m \cdot s = m_L \cdot s_L + m_V \cdot s_V \rightarrow s = s_L + x \cdot (s_V - s_L) \quad \left[\frac{J}{kg \cdot K}\right] \quad (8.13d)$$

Por lo que: $\rightarrow x = \frac{v-v_L}{v_V-v_L} = \frac{u-u_L}{u_V-u_L} = \frac{h-h_L}{h_V-h_L} = \frac{s-s_L}{s_V-s_L} \quad [-] \quad (8.14)$

Los coef. termodinámicos: α, κ_T, c_p se hacen "∞" en la línea de transición de fases, ya que: $T = cte$, $P = cte$, mientras que: V y S experimentan cambios finitos:

$$(2.16): \quad \alpha = \frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (2.17): \quad \kappa_T = -\frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad (6.53b): \quad c_p = T \cdot \left.\frac{\partial s}{\partial T}\right|_p$$

Notas:

- los cambios de fase estudiados hasta ahora son los llamados cambios de fase de primer orden, que se caracterizan porque en la línea de saturación (fusión, vaporización, sublimación) las primeras derivadas del potencial de Gibbs "g", dadas por las derivadas parciales: $s = -\frac{\partial g}{\partial T}\bigg|_P$ y $v = \frac{\partial g}{\partial P}\bigg|_T$, experimentan un cambio finito durante el proceso de una fase a otra.
- los valores de: v, u, h, s para el líquido y vapor saturados pueden obtenerse:
 - a/ de las tablas de prop. termod. de las sustancias (si se dispone de ellas)
 - b/ de los diagramas: $(h - s)$ de Mollier o, $(P - h)$ de las sustancias (si se dispone de ellos)
 - c/ fase vapor: haciendo uso del modelo de G.I.
 - fase líquido: " " " " " líquido incompresible, caloríficamente perfecto
 (cuando estos modelos sean de aplicación)

Para que sean intercambiables los valores obtenidos por estos tres métodos, es necesario que los tres tengan el mismo estado de referencia:

Ejemplo: tanto en tablas como en el diagrama $(h - s)$ del agua, tomar como referencia: el estado de líquido saturado "L" a la:

- temperatura triple: $\theta_T = 0,01$ [°C]
 - presión: $P_T = P_{sat}(\theta_T) = 611,3$ [Pa]
- } asignando a este estado, los valores: $u_L = 0$ $\left[\frac{J}{mol}\right]$; $s_L = 0$ $\left[\frac{J}{mol.K}\right]$