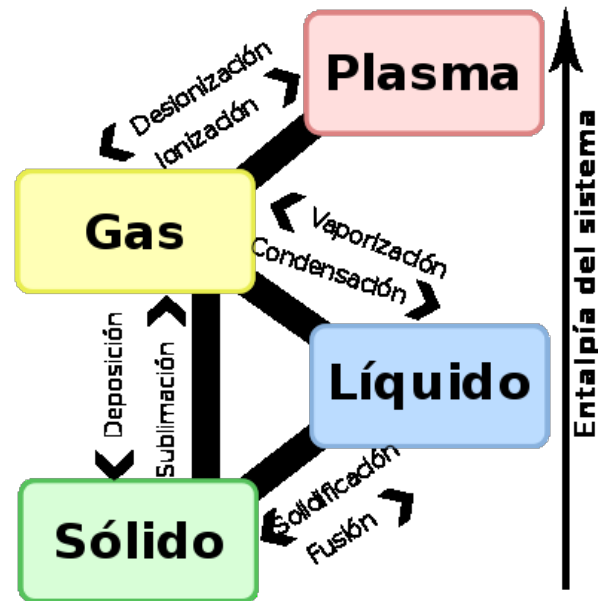


# 1 Estados de la materia

En física y química se observa que, para cualquier **sustancia** o **mezcla**, modificando sus condiciones de **temperatura** o **presión**, pueden obtenerse distintos estados o fases, denominados **estados de agregación de la materia**, en relación con las **fuerzas de unión** de las partículas (moléculas, átomos o iones) que la constituyen.

Todos los estados de agregación poseen propiedades y características diferentes; los más conocidos y observables **cotidianamente** son cuatro, llamados fases **sólida**, **líquida**, **gaseosa** y **plasmática**. También son posibles otros estados que no se producen de forma natural en nuestro entorno, por ejemplo: **condensado de Bose-Einstein**, **condensado fermiónico** y estrellas de neutrones. Se cree que también son posibles otros, como el plasma de quark-gluón.



**Figura 1.** Este diagrama muestra la nomenclatura para las diferentes transiciones de fase su reversibilidad y relación con la variación de la entalpía.



**Figura 2.** Diagrama de los cambios de estado entre los estados sólido, líquido y gaseoso.

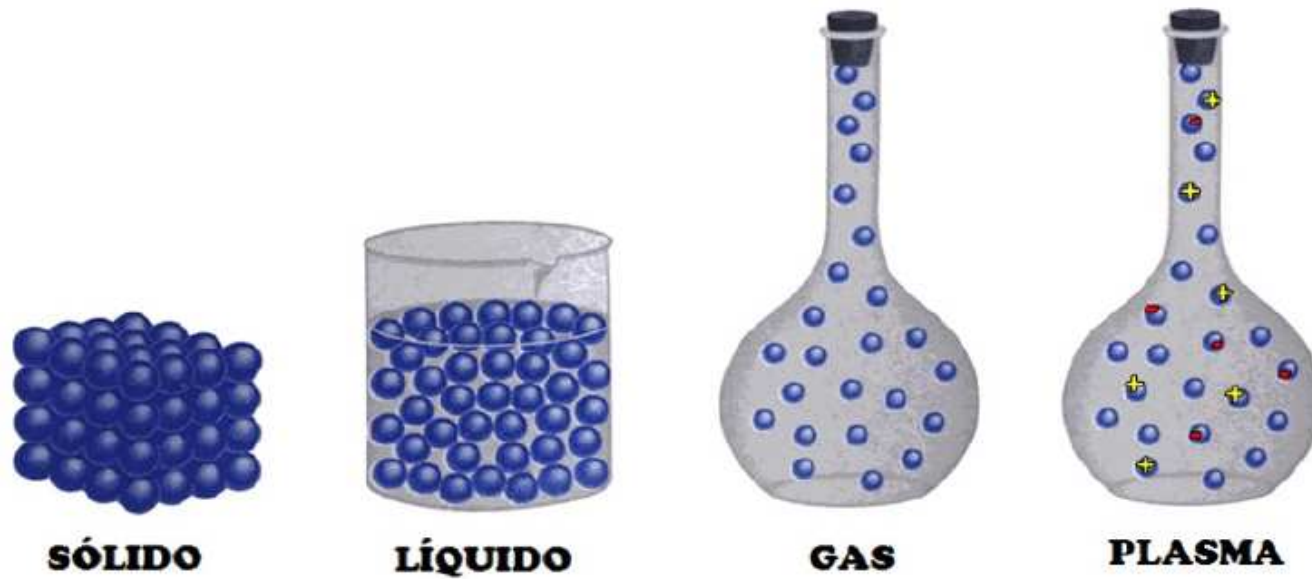


Figura 3.

- Es necesario entregar o retirar calor del sistema para que ocurra el cambio de estado.

- Los cambios de estados ocurren a determinadas temperaturas que dependen de la presión (ej: temperatura de fusión, temperatura de vaporización).
- Los cambios de estado ocurren a temperatura constante, pero implican cambios en la energía interna.

## 2 Transición líquido-vapor

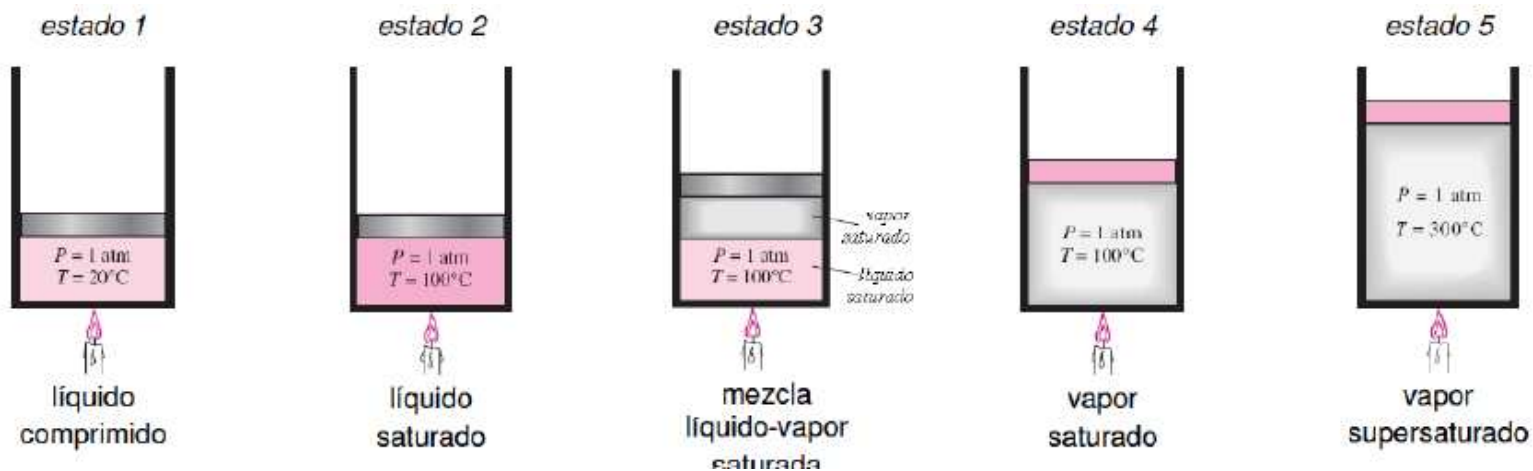
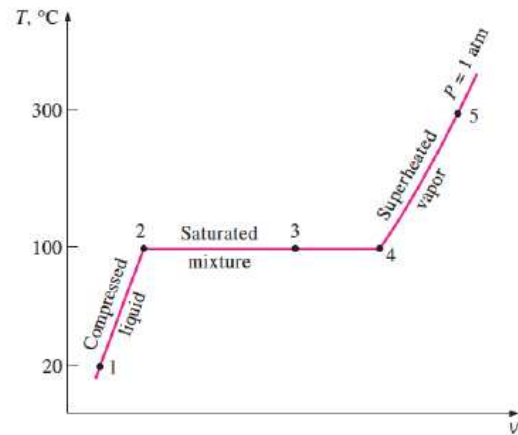


Figura 4.

Cambio de líquido a vapor requiere entregar calor al sistema.

$$Q = m L_v$$

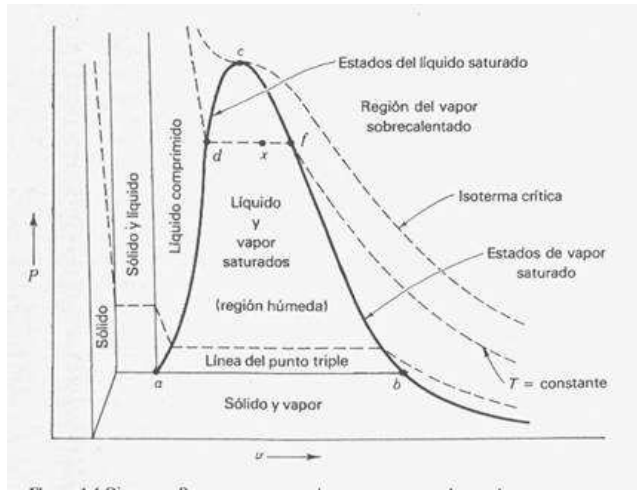
$L_v$ : Calor latente de vaporización.



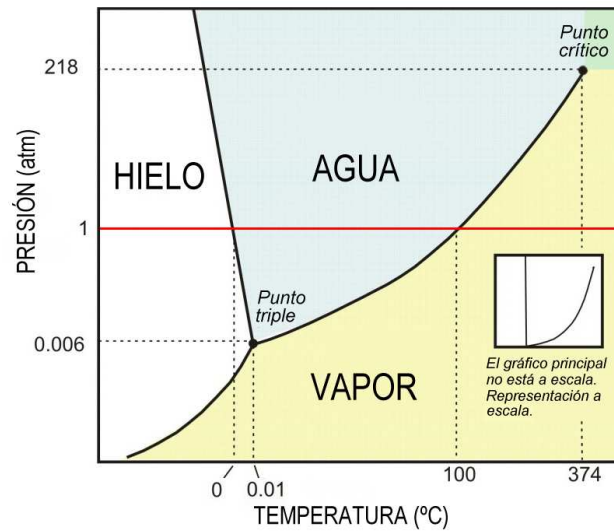
**Figura 5.** Diagrama  $T - v$  en el proceso de calentamiento a presión constante.

$v = \frac{1}{\rho}$ :volumen específico

| Substance name | Density           | Specific volume    |
|----------------|-------------------|--------------------|
|                | kg/m <sup>3</sup> | m <sup>3</sup> /kg |
| Air            | 1.29              | 0.77               |
| Ice            | 916.7             | 0.00109            |
| Water (liquid) | 1000              | 0.00100            |
| Salt Water     | 1030              | 0.00097            |
| Mercury        | 13546             | 0.00007            |
| R-22*          | 3.66              | 0.273              |
| Ammonia        | 0.769             | 1.30               |
| Carbon dioxide | 1.977             | 0.506              |
| Chlorine       | 2.994             | 0.334              |
| Hydrogen       | 0.0899            | 11.12              |
| Methane        | 0.717             | 1.39               |
| Nitrogen       | 1.25              | 0.799              |
| Steam*         | 0.804             | 1.24               |



**Figura 6.** Diagrama de fase vapor-líquido



**Figura 7.** Diagrama de fase del agua: Hielo, agua, vapor, y fluido supercrítico.



### 3 SUSTANCIA PURA

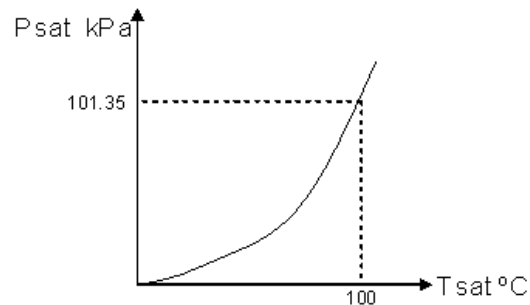
Es toda sustancia que tiene su composición química homogénea e invariante. Ejemplo: el agua, el nitrógeno, el oxígeno, el amoníaco y muchos más. La sustancia pura puede presentarse en distintas fases: sólido, líquido y gaseosa. Dependiendo de los valores de presión y temperatura una sustancia puede estar como sólido, líquido o vapor o presentarse en dos o tres fases a la vez.

### 4 CAMBIOS DE FASE

Existen en la naturaleza muchas situaciones en que dos fases de una sustancia pura coexisten en equilibrio. El agua existe como líquido y vapor dentro de una olla de presión. El agua sólida o hielo a la temperatura y presión normales del ambiente comienza su proceso de condensación. A pesar de que todas las fases de las sustancias son importantes, solo se estudiarán las fases líquido y vapor y su mezcla. En el estudio de la sustancia pura se toma como ejemplo el agua por ser una sustancia muy familiar.

## 4.1 TEMPERATURA DE SATURACIÓN Y PRESIÓN DE SATURACIÓN

La temperatura y presión de saturación son aquellas en donde ocurre la ebullición de una sustancia pura. Para una presión de saturación existe un único valor de temperatura de saturación y viceversa. Para el agua, a una presión de 101.35 kPa la temperatura de saturación es 100°C. En sentido inverso, a una temperatura de 100°C la presión de saturación es 101.35 kPa. La gráfica de  $P_{\text{sat}}$  contra  $T_{\text{sat}}$  da una curva característica para cada sustancia pura y se conoce como curva de saturación de líquido-vapor.



**Figura 8.** Curva de saturación líquido-vapor de una sustancia pura (los valores numéricos corresponden al agua).

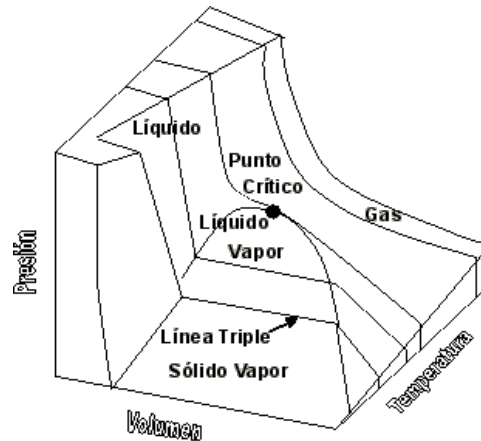
- La temperatura de saturación aumenta con un incremento de la presión.
- Cuando se cocina, las temperaturas de ebullición más altas implican tiempos de cocción más cortos y ahorros de energía.
- Cuando se cocina en una olla de presión la temperatura de ebullición es superior a los  $100^{\circ}\text{C}$  ya que la presión que se consigue en una olla de presión es superior a los 101.35 kPa.
- La presión atmosférica disminuye con la altura, así como la temperatura de saturación por lo que el tiempo de cocción en estos sitios es mayor.

## 4.2 DIAGRAMAS DE ESTADO Y DIAGRAMA DE FASE

- Los diagramas de estado permiten representar los distintos cambios de estado que experimentan las sustancias. Estos son los diagramas P-v y T-v.
- El diagrama de fase únicamente representa las tres fases para cualquier sustancia. Este es el diagrama P-T.

Diagrama T-v

El diagrama T-v se obtiene de la proyección de la superficie PvT (Figura 9) en el plano T-v. La proyección resultante sobre un plano paralelo a los ejes T-v se muestra en la Figura 10. En este diagrama tanto las regiones de una y dos fases aparecen como áreas.

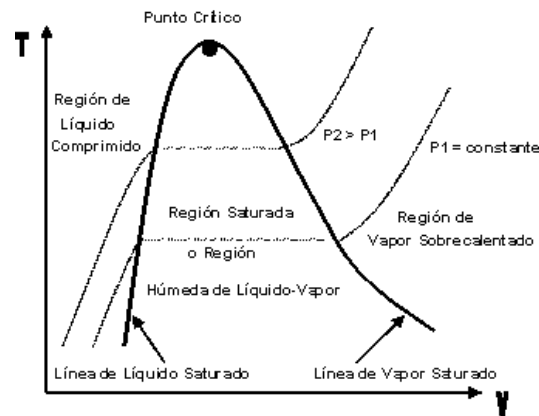


**Figura 9.** Superficie P-v-T de una sustancia que se expande al congelarse (como el agua).

- Es común que dos fases estén en equilibrio, pero en algunas condiciones las tres fases de una sustancia pura coexisten en equilibrio.
- En los diagramas P-v, estos estados de fase triple forman la línea triple.

Los estados de una sustancia sobre la línea triple tienen la misma presión y temperatura, pero diferentes volúmenes específicos.

- La línea triple aparece como un punto sobre los diagramas P-T y, por tanto, suele denominarse punto triple.



**Figura 10.** Diagrama T-v de una sustancia pura.

Los estados de líquido saturado en la Figura 10 pueden conectarse mediante una línea, línea de líquido saturado, y los estados de vapor saturado en la misma figura

pueden conectarse mediante la línea de vapor saturado. Estas dos líneas se alcanzan en el punto crítico, formando un domo como muestra la Figura 10. El punto crítico se define como el punto al cual los estados de líquido saturado y de vapor saturado son idénticos. La temperatura, la presión y el volumen específico de una sustancia en el punto crítico se denominan, temperatura crítica  $T_{cr}$ , presión crítica  $P_{cr}$  y volumen específico crítico  $v_{cr}$ . Las propiedades del punto crítico del agua son  $P_{cr}=22.09$  Mpa,  $T_{cr}=374.14$  °C y  $v_{cr}=0.003155$  m<sup>3</sup>/kg.

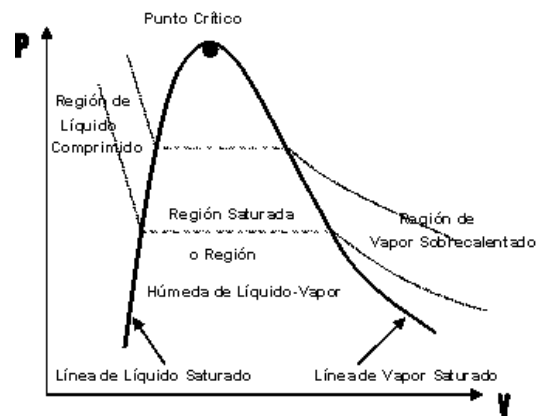
## Diagrama P-v

El diagrama P-v se obtiene de la proyección de la superficie P-v-T (Figura 9) en el plano P-v (Figura 11). La forma general del diagrama P-v de una sustancia pura es similar al diagrama T-v, pero las líneas de T=constante sobre este diagrama presentan una tendencia hacia abajo, como muestra la Figura 11. Tanto en el diagrama T-v como en el diagrama P-v las regiones de una y dos fases aparecen como áreas.

- La línea de líquido saturado representa los estados de la sustancia tales que

cualquier adición infinitesimal de energía a la sustancia a presión constante cambiará una pequeña fracción de líquido en vapor.

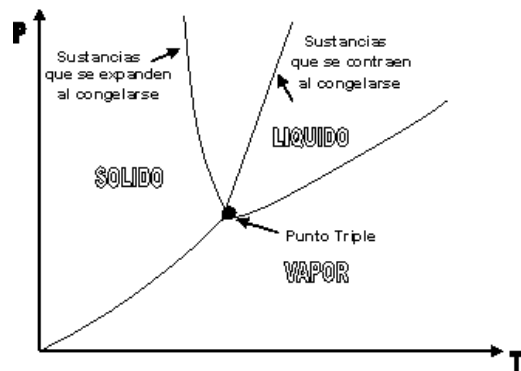
- Al sustraer energía de la sustancia en cualquier estado que cae dentro de la línea de vapor saturado origina una condensación del vapor, mientras que la adición de energía sobrecalienta al vapor.
- La región de dos fases, que se denomina líquido y vapor saturados y que queda entre las líneas de líquido saturado y vapor saturado, generalmente se llama región húmeda o bóveda húmeda.



**Figura 11.** Diagrama P-v de una sustancia pura.

## Diagrama P-T

La Figura 12 muestra el diagrama P-T de una sustancia pura, llamado diagrama de fase puesto que las tres fases se separan entre sí mediante tres líneas.



**Figura 12.** Diagrama P-T de sustancias puras.

Resulta de la proyección de la superficie  $PvT$  de una sustancia sobre el plano P-T. La línea de sublimación separa las regiones sólida y de vapor, la línea de vaporización divide las regiones líquida y de vapor, y la línea de fusión separa las regiones sólida y líquida. Estas tres líneas convergen en el punto triple, donde las



tres fases coexisten en equilibrio. La línea de vaporización finaliza en el punto crítico porque no se pueden distinguir las fases líquida y de vapor arriba del punto crítico. Las sustancias que se expanden y contraen al congelarse difieren solo en la línea de fusión en el diagrama P-T.

## LA SUPERFICIE P-v-T

Desde el punto de vista matemático, cualquier ecuación con dos variables independientes en la forma  $z=z(x,y)$  representa en un espacio tridimensional una superficie rectangular, por tanto, es posible representar el comportamiento P-v-T de una sustancia como una superficie en el espacio, como muestra la Figura 9. Todos los puntos sobre la superficie representan estados de equilibrio. La totalidad de los estados a lo largo de la trayectoria de un proceso yacen sobre la superficie P-v-T, puesto que tal proceso debe pasar por estados de equilibrio. Las regiones de una fase aparecen como superficies curvas sobre la superficie P-v-T, y las regiones de dos fases como superficies perpendiculares al plano P-T. Era de esperarse puesto que las proyecciones de las regiones de dos fases sobre el plano P-T son líneas. Todos los diagramas bidimensionales vistos hasta ahora, sólo son proyecciones de

esta superficie tridimensional sobre los planos apropiados.

## 4.3 TABLAS DE PROPIEDADES DE SUSTANCIAS PURAS

Para la mayoría de las sustancias las relaciones entre las propiedades termodinámicas son demasiado complejas, como para expresarse por medio de ecuaciones simples. Por tanto, las propiedades se presentan en la forma de tablas. Algunas propiedades termodinámicas pueden medirse con facilidad pero con otras no es posible hacerlo de manera directa y se calculan mediante las relaciones que las vinculan con propiedades medibles. Los resultados de estas mediciones y los cálculos se presentan en tablas con un formato conveniente. En el siguiente análisis, se utilizarán tablas de vapor, para mostrar el uso de tablas con propiedades termodinámicas. Las tablas de propiedades de otras sustancias se utilizan de la misma manera. Para cada sustancia, las propiedades termodinámicas se listan en más de una tabla. Se prepara una tabla para cada región, como las de vapor sobrecalentado, líquido comprimido y saturada (región húmeda).

### a) Líquido Saturado y Vapor Saturado: Tablas de Saturación

El subíndice f se emplea para denotar propiedades de un líquido saturado y el subíndice g, para las propiedades de vapor saturado. Otro subíndice utilizado es fg, el cual denota la diferencia entre los valores de vapor saturado y líquido saturado de la misma propiedad. Ej.:

- $v_f$  : volumen específico del líquido saturado
- $v_g$  : volumen específico del vapor saturado
- $v_{fg}$  : diferencia entre  $v_g$  y  $v_f$

## b) Mezcla Saturada de Líquido-Vapor

En el proceso de evaporación, una sustancia pasa de su condición de líquido saturado a vapor saturado por lo que la sustancia existe como parte líquida y como parte vapor. Esto es, es una mezcla de líquido y vapor saturados. Figura 10 y 11. Para analizar esta mezcla de manera apropiada, es necesario conocer las proporciones de las fases líquida y de vapor en la mezcla.

$$\text{Calidad: } x = \frac{m_{\text{vapor}}}{m_{\text{total}}}, m_{\text{total}} = m_{\text{líquido}} + m_{\text{vapor}} = m_f + m_g$$

- La calidad tiene importancia sólo dentro de la campana. No tiene significado en las regiones de líquido comprimido o vapor sobrecalentado.
- Su valor se encuentra entre 0 y 1.
- En una mezcla saturada de líquido-vapor, el volumen ocupado por la mezcla se puede expresar como:

$$V = V_f + V_g = m_f v_f + m_g v_g$$
$$v = \frac{m_f v_f + m_g v_g}{m_f + m_g} = (1 - x)v_f + x v_g \quad (1)$$

- Humedad:  $\frac{m_f}{m_f + m_g} = 1 - x$
- La ecuación (1) se puede generalizar para calcular cualquier propiedad  $y$  específica dentro de la región líquido-vapor:

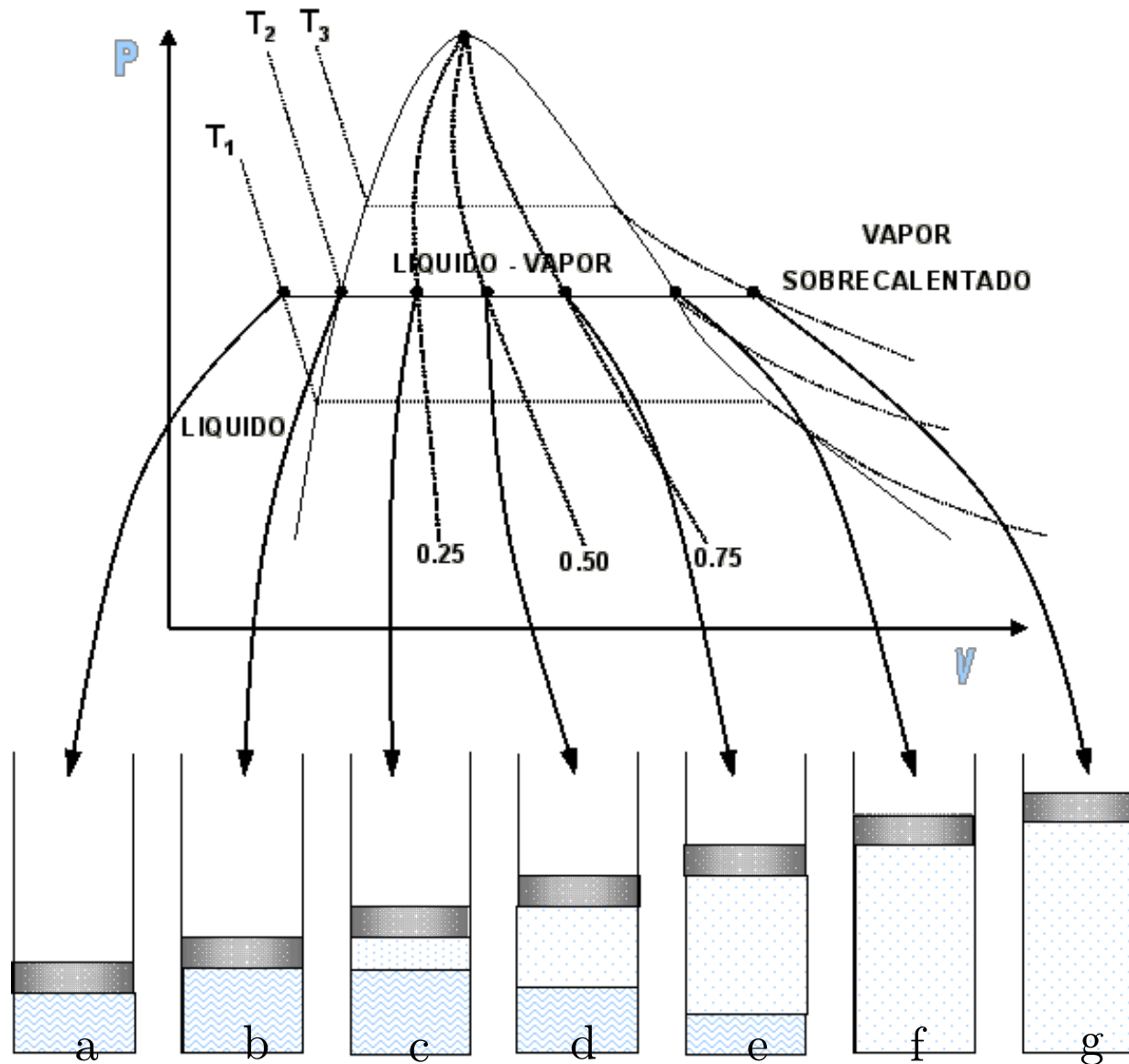
$$y = (1 - x)y_f + x y_g$$

### c) Vapor sobrecalentado

El vapor sobrecalentado se encuentra en la región derecha de la línea de vapor saturado. Figura 10 y 11. Como la región de sobrecalentamiento es de una sola fase, se necesitan dos propiedades intensivas par fijar o definir el estado de equilibrio. Las tablas de vapor sobrecalentado presentan el volumen específico y otras propiedades específicas como función de la presión y la temperatura.

### d) Líquido subenfriado o comprimido

El líquido comprimido se encuentra en la región izquierda de la línea de líquido saturado. Figura 10 y 11. La literatura no ofrece gran cantidad de datos en forma de tablas para los líquidos comprimidos o subenfriados. La variación de las propiedades del líquido comprimido debido a la presión es muy ligera, mientras que con la temperatura muestran mayor dependencia. En la mayoría de los casos, cuando no se dispone de tablas de líquido comprimido para una sustancia pura, los datos sobre el líquido comprimido se pueden aproximar bastante al usar valores de las propiedades del estado líquido saturado a la temperatura dada. Esto implica que los datos del líquido comprimido dependen más de la temperatura que de la presión.



**Figura 13.** Cambio de fase líquida a fase vapor, a presión constante, de una sustancia pura. (a) **Líquido Comprimado** o subenfriado, (b) Líquido saturado, (d) Mezcla líquido vapor, (f) Vapor saturado, (g) Vapor sobrecalentado.

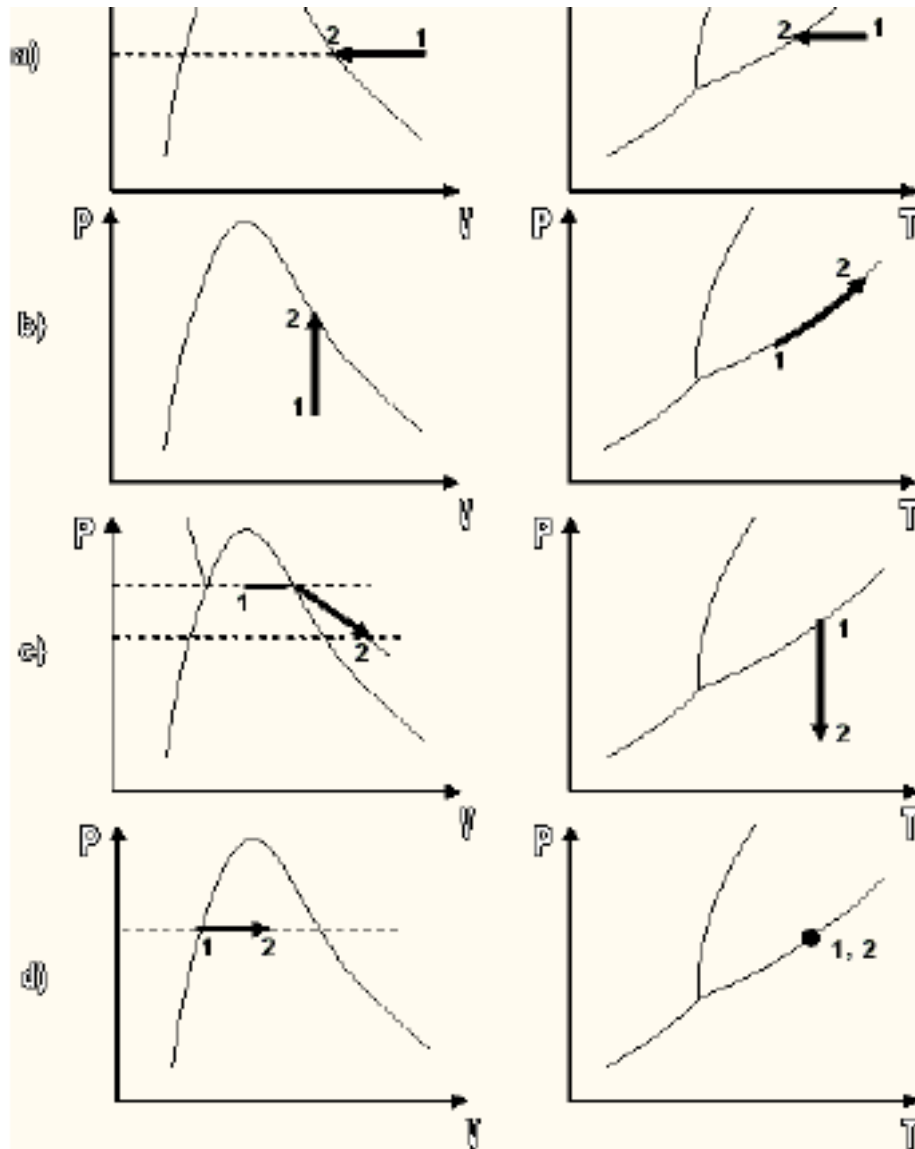
## REPRESENTACIONES DE $P_v$ Y DE $P_T$

Los diagramas del proceso son una ayuda importante en la resolución de problemas. En la Figura 14 se muestran las gráficas para cuatro procesos diferentes en los

## diagramas Pv y PT

- a) Vapor sobrecalentado se enfría a presión constante hasta que empiece a formarse líquido.
- b) Una mezcla de vapor y líquido con calidad 60% se calienta a volumen constante hasta que su calidad sea de 100%.
- c) Una mezcla de líquido y vapor con calidad 50% se calienta a temperatura constante de 200° C hasta que su volumen es 5 veces el volumen inicial.
- d) El refrigerante 12 se calienta a presión constante desde líquido saturado hasta que su calidad es 50%

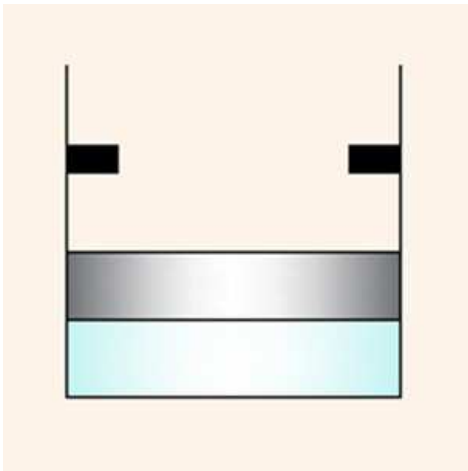




**Figura 14.** Diagrama Pv y PT para los procesos de los ejemplos.

## 5 Problemas

**Problema 1.** Cinco kilogramos de agua a  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$  están contenidos en un cilindro vertical equipado con un pistón sin fricción con una masa tal que la presión del agua es  $700\text{ kPa}$ . Se transfiere calor lentamente al agua, provocando que el émbolo suba hasta los topes punto en el cual el volumen interior del cilindro es de  $0.5\text{ m}^3$ . Se continúa el suministro de calor al agua hasta que se convierte en vapor saturado.



- Encuentre la presión final del cilindro.
- Represente el proceso en los diagramas P-v, T-v y P-T.

R:  $P_1 = 700\text{ kPa}$ ,  $T_1 = 15^{\circ}\text{C}$ ,  $V_2 = 0.5\text{ m}^3$ ,  $m = 5\text{ kg}$ ,  $v_3 = v_{g3}$

Estado 1:  $v_1 = 10^{-3} \frac{m^3}{kg}$ ,  $V_1 = 5 \times 10^{-3} m^3$

Estado 2:  $v_2 = 0.1 \frac{m^3}{kg}$ ,  $P_2 = 700 \text{ kPa}$ ,  $P_s = 700$ ,  $T_s = 164.95$ ,  $v_f = 0.001108$ ,  $v_g = 0.27278$ ,  $v_f < v_2 < v_g$

Estado 3:  $v_3 = v_2 = 0.1 \frac{m^3}{kg}$ ,  $v_3 = v_g$ . Usando las tablas:  $P_s = 1750$ ,  $T_s = 205.72$ ,  $v_f = 0.001166$ ,  $v_g = 0.11344$ ;  $P_s = 2000$ ,  $T_s = 212.38$ ,  $v_f = 0.001177$ ,  $v_g = 0.099587$

Interpolando se tiene:  $P_3 = 1.9933 \text{ kPa}$ .

