

## d) AMPLIACIÓN DE TERMODINÁMICA Y TRANSFERENCIA DE CALOR

### 1. CAMBIOS DE FASE

#### 1.1. INTRODUCCIÓN

El uso eficiente de la energía es uno de los grandes retos a que nos enfrentamos. El sector residencial es una gran demandante de energía para ofrecer tanto enfriamiento como calentamiento. En el desarrollo de los proyectos arquitectónicos se incluyen dispositivos y sistemas que permitan un ambiente confortable y por otro un ahorro substancial en el consumo de energía.

La climatización de un espacio se refiere en términos generales a crear y mantener un ambiente, cuyas condiciones de temperatura, humedad y circulación y pureza del aire produzcan un efecto tal, que el ocupante o ocupantes de dicho espacio, puedan desarrollar eficientemente sus actividades. Lo anterior se conoce como condiciones de confort o de bienestar. La climatización se aplica en general al tratamiento del aire, actuando sobre los parámetros ya mencionados, provocando efectos de enfriamiento o de calentamiento no sólo sobre la fisiología humana sino también, para crear condiciones para conservar, transformar o manejar algunos productos o materiales sin perjudicar su apariencia y propiedades como el caso de los alimentos.

El aire seco al nivel del mar contiene aproximadamente un 78% de  $N_2$  y el 21% de  $O_2$  en volumen. El 1% restante está compuesto principalmente de argón, junto con una variedad de otros gases ( $CO_2$ , gases nobles.....). La composición local de la atmósfera puede ser ligeramente distinta a causa de condiciones naturales o provocadas por el hombre. En las grandes ciudades la combustión de petróleo hace que la que proporción de  $CO_2$  tome valores elevados. Una componente variable muy importante de la atmósfera es el vapor de agua. Su proporción varía grandemente con el tiempo y de un punto a otro de la tierra. En los climas húmedos y cálidos puede existir hasta un 4% de nivel de agua, mientras que en las regiones árticas muy frías y secas puede alcanzar valores tan bajos como el 0.01%. En el intervalo normal de las condiciones atmosféricas el vapor de agua es el único gas condensable en la atmósfera. El intercambio de agua entre la superficie de la tierra y la atmósfera desempeña un papel importante en el desarrollo de las condiciones climáticas, ya que durante la evaporación se absorbe calor y durante la condensación se libera.

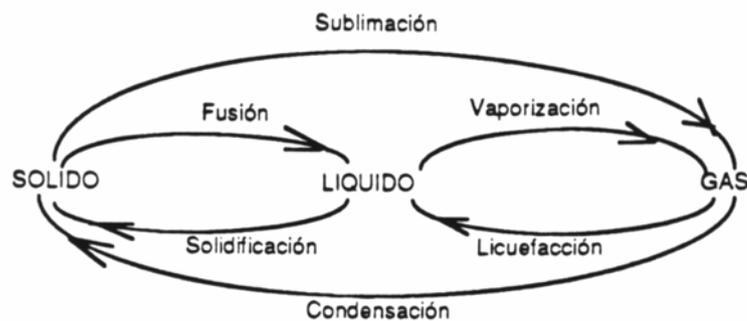
Nuestro siguiente objeto de estudio es la Psicometría, que estudia las propiedades del aire húmedo, la mezcla aire y vapor de agua, así como el empleo de dichas propiedades para analizar las condiciones y procesos que afectan al aire húmedo. Dicho estudio aparece bajo distintos nombres dependiendo del texto: Aire húmedo, Higrometría o Termodinámica del Aire Húmedo. Se hace necesario iniciar el estudio que pretendemos revisando algunos conceptos de Termodinámica relativos a los cambios de fase.

Un local acondicionado es aquel que reúne la temperatura y humedad relativa óptimas para el bienestar del organismo. Si, por ejemplo, deseamos tener una temperatura de 20 °C y una humedad del 75% y las condiciones exteriores de 3°C y humedad del 30% hay que disponer de una instalación que lleve a cabo del acondicionamiento requerido. El estudio de las propiedades del aire húmedo no permitirá deducir los procesos que debe verificar dicha instalación.

## 1.2. DEFINICIÓN DE CAMBIOS DE FASE

Una fase es un sistema de composición química y estructura física homogéneas. Un cuerpo puro en un estado de agregación determinado (sólido, líquido o gas) constituye una fase. El agua y el alcohol mezclados constituyen una fase, porque son perfectamente miscibles; en cambio, el agua y el aceite constituyen dos fases. Cuando un sistema puede presentarse en dos fases distintas para diversos valores de la presión y de la temperatura, es posible observar el paso de una fase a otra modificando continuamente el valor de dichos parámetros. Entonces se dice que hay *cambio de fase*.

Los cambios de fase clásicos se representan en la figura, también se les denomina transiciones o cambios de fase de primer orden:



En estos cambios de fase más conocidos y en algunos menos conocidos, tales como el pasar de una forma cristalina a otra, la temperatura y la presión permanecen constantes, mientras que varían la entropía y el volumen. Se realizan siempre con absorción o cesión de calor y la cantidad de calor transferida por unidad de masa se llama *calor latente*.

De los fluidos termodinámicos de importancia a estudiar, el agua y vapor de agua es uno de los esenciales porque transporta importantes cantidades de energía si hay cambio de fase. El vapor de agua tiene una gran capacidad de absorción y transmisión de radiación, dependiendo del dominio de longitudes de onda, pudiéndose convertir en un gran absorbedor y poder transmitir y permitir el paso de la radiación.

## 1.3. DIAGRAMAS PVT

En Física y Termodinámica una es una relación matemática entre dos o más funciones de estado asociadas a la materia como pueden ser la temperatura, la presión o *el volumen específico*. La forma de la ecuación de estado para un sistema formado por una sustancia pura que relaciona la presión, la temperatura y el volumen será de la forma:

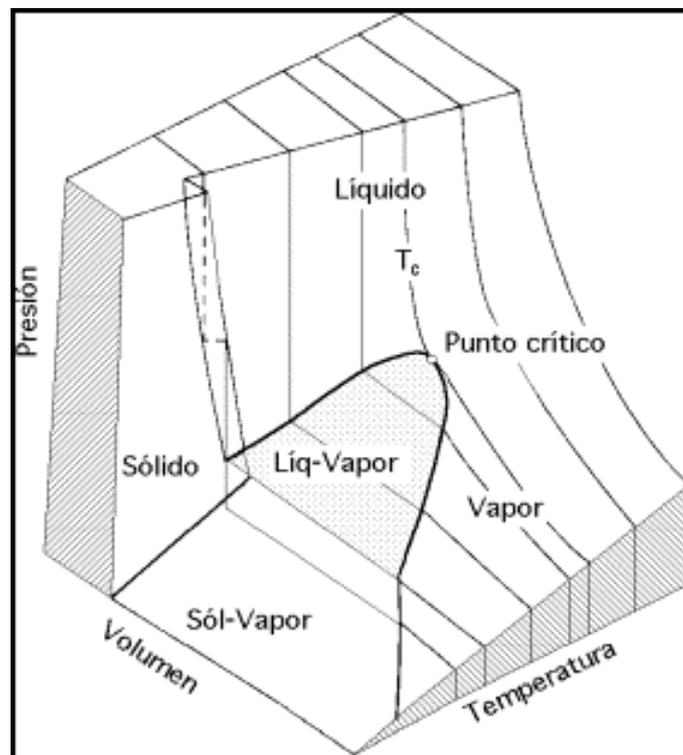
$$f(P, v, T) = 0$$

El uso más importante que se hace de la ecuación de estado es para predecir el estado de gases y líquidos bajo unas determinadas condiciones. En general, el comportamiento de una sustancia pura al variar temperatura, presión o volumen específico resulta muy complejo, lo que no permite determinar su

ecuación de estado. De hecho, es imposible expresar el comportamiento de una sustancia en todo el dominio de valores  $PvT$  mediante una sola ecuación. Se han propuesto más de setenta ecuaciones de estado para representar las regiones líquido, vapor (gas) y líquido-vapor. Una de las ecuaciones de estado más simples para este propósito es la ecuación de estado del gas ideal,  $PV = nRT$  que describe el comportamiento de los gases a bajas presiones y altas temperaturas. En el tratamiento de gas ideal las moléculas ocupan un volumen despreciable y no existen fuerzas intermoleculares. Sin embargo, esta ecuación pierde mucha exactitud a altas presiones y bajas temperaturas y no es capaz de predecir la condensación de gas en líquido. Por ello existe una serie de ecuaciones de estado más precisas para gases y líquidos.

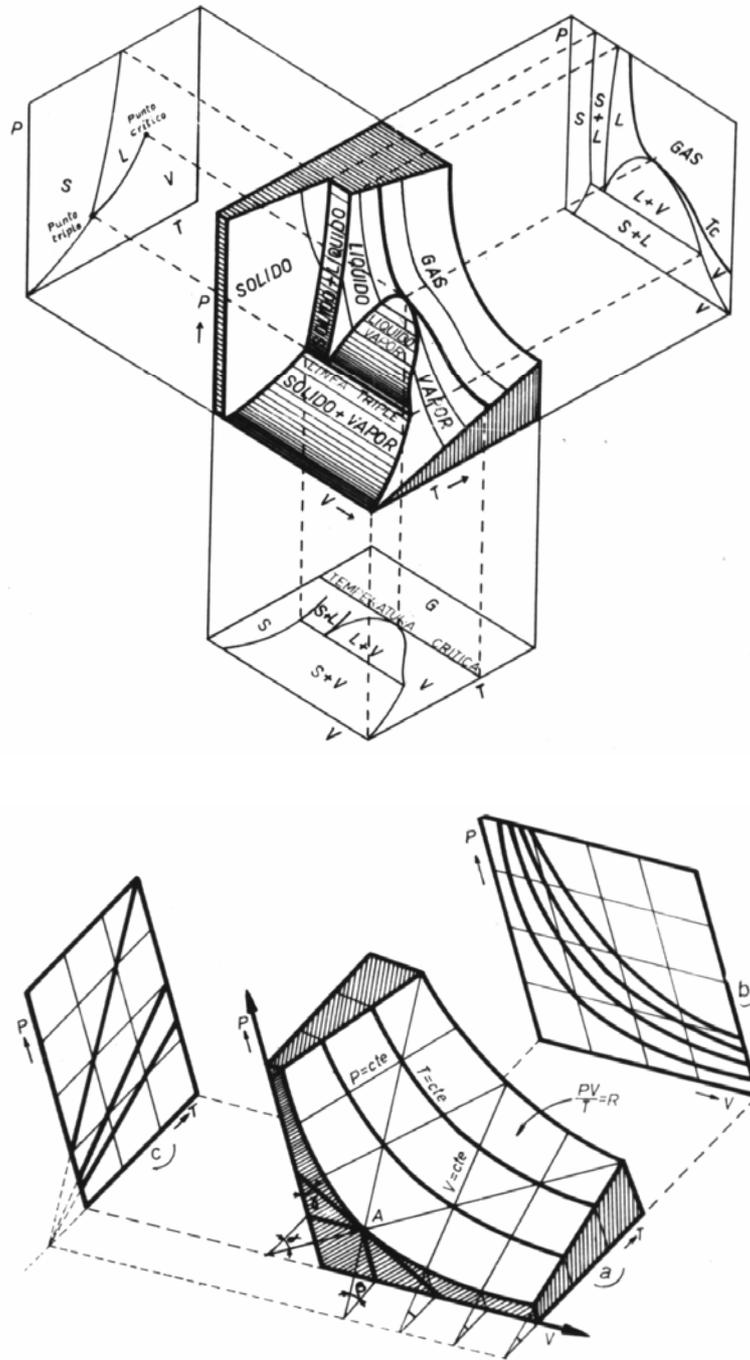
La representación gráfica de esta ecuación dependiente de tres variables en el espacio, da como resultado una superficie que recibe el nombre de superficie  $PvT$  del sistema. Algunas de las ecuaciones propuestas son empíricas, ideadas para representar con la mayor precisión posible los valores  $PvT$  medidos, mientras otras son teóricas obtenidas basándose en la teoría cinética de los gases. Una de las ecuaciones de estado teóricas más famosas basada en hipótesis sobre el comportamiento molecular es la ecuación de estado de Van der Waals que estudiaremos en detalle más adelante.

Cada estado de equilibrio de la sustancia corresponde a un punto de la superficie de coordenadas  $PvT$ . Si las propiedades de la sustancia no dictan un punto sobre la superficie, la sustancia se encontrará en un estado metaestable. La figura representa la superficie característica de una sustancia real con sus tres estados, sólido, líquido y gaseoso.



La complejidad de estas superficies hace que resulte más conveniente la utilización de sus proyecciones bidimensionales sobre los ejes P-T (presión – temperatura) también denominado diagrama de fases y sobre el eje P-v (presión – volumen específico).

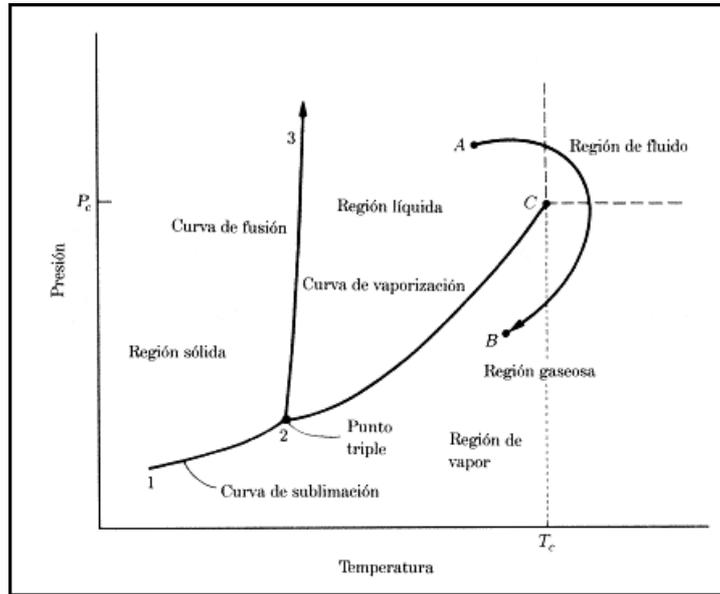
En la figura se indican con claridad las regiones de existencia de las distintas fases o de coexistencia de dos fases. Aparece la llamada **línea triple** o línea de coexistencia de los tres estados, cuya proyección en el diagrama P-T da lugar al llamado **punto triple**. En los diagramas se distingue la zona de vapor y la zona de gas que es la zona en que estamos sobre la temperatura crítica. Estudiaremos en detalle cada una de estas zonas. Se ha representado también la superficie correspondiente a un gas ideal.



#### 1.4. DIAGRAMAS P-T Y ECUACIÓN DE CLAPEYRON

En la proyección en el diagrama P-T aparecen tres curvas que representan las condiciones de P y T necesarias para la coexistencia de dos fases y son la frontera de las regiones de una sola fase. La línea 1-2 es la curva de sublimación que separa las regiones sólida y líquida. La línea 2-C es la curva de

vaporización que separa las regiones líquida y gaseosa. Las tres curvas convergen en el punto triple, que es el punto invariante donde las tres fases coexisten en equilibrio.

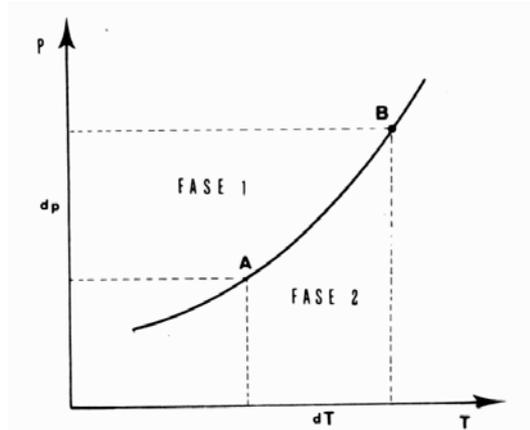


Si el sistema existe a lo largo de cualquiera de las líneas de dos fases, la presión y la temperatura no pueden variar independientemente la una de la otra, es decir basta una variable de estado para que el sistema quede determinado ya que la otra viene fijada. Sin embargo, en las regiones de una única fase (sólido, líquido o vapor) el estado del sistema queda determinado mediante dos variables de estado. La curva de vaporización 2-C termina en el punto C que es el punto crítico. Las coordenadas de este punto son la presión crítica  $P_C$  y la temperatura crítica  $T_C$ , que representan la mayor temperatura y presión para las que una especie química pura puede existir en equilibrio vapor-líquido. Este diagrama no proporciona ninguna información sobre el volumen específico.

Las pendientes de las curvas de equilibrio en el diagrama P-T vienen dadas por la fórmula de Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{L}{T\Delta v}$$

en donde L es el calor latente de la transición y  $\Delta v$  el cambio de volumen específico al pasar de la fase 1 a la fase 2. Esta ecuación solo se cumple a lo largo de la curva de equilibrio.

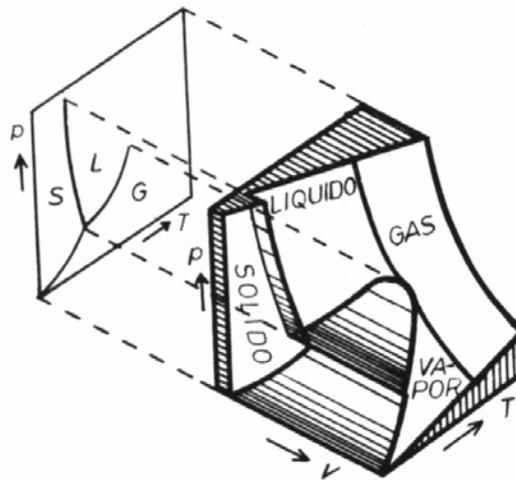


**Consecuencias de la fórmula de Clapeyron:**

- 1) En los procesos de vaporización o sublimación siempre  $v_2 \succ v_1$  y como  $L \succ 0$ , necesariamente  $\frac{dP}{dT} \succ 0$ : la pendiente de la curva será positiva, curva creciente. Esto significa que en los puntos de ebullición y de sublimación se incrementan siempre con la presión.
- 2) En el proceso de fusión  $v_2 \cong v_1$  y por tanto,  $\frac{dP}{dT} \cong \infty$ , es decir la pendiente de la curva es aproximadamente vertical, con una pendiente ligeramente positiva si  $v_2 \succ v_1$  (caso ordinario) y negativa si  $v_2 \prec v_1$ . El agua se expande al congelarse y por tanto la curva hielo-agua es de pendiente negativa.

En este sentido y de acuerdo con la ecuación de Clapeyron el diagrama estudiado corresponde a una sustancia cuyo volumen específico aumenta en la fusión, como es el caso ordinario, y la curva de fusión es de pendiente positiva.

En la siguiente figura se representa la superficie característica para un cuerpo cuyo volumen específico disminuye en la fusión, como es el caso del agua. La pendiente de la curva de fusión es ahora negativa, como se ve en la proyección en el plano P-T.



- 3) En la vaporización (y sublimación) lejos de la temperatura crítica,  $v_2 \succ \succ v_1$ , se tiene:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta v} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)} \Rightarrow L \cong \frac{Tv_2 dp}{dT}$$

Y aplicando la ley de los gases ideales ( $PV = nRT$ ):

$$L \cong \frac{Tv_2 dP}{dT} = \frac{T^2 Rn}{P} \frac{dP}{dT} \Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T^2} \frac{L}{Rn}$$

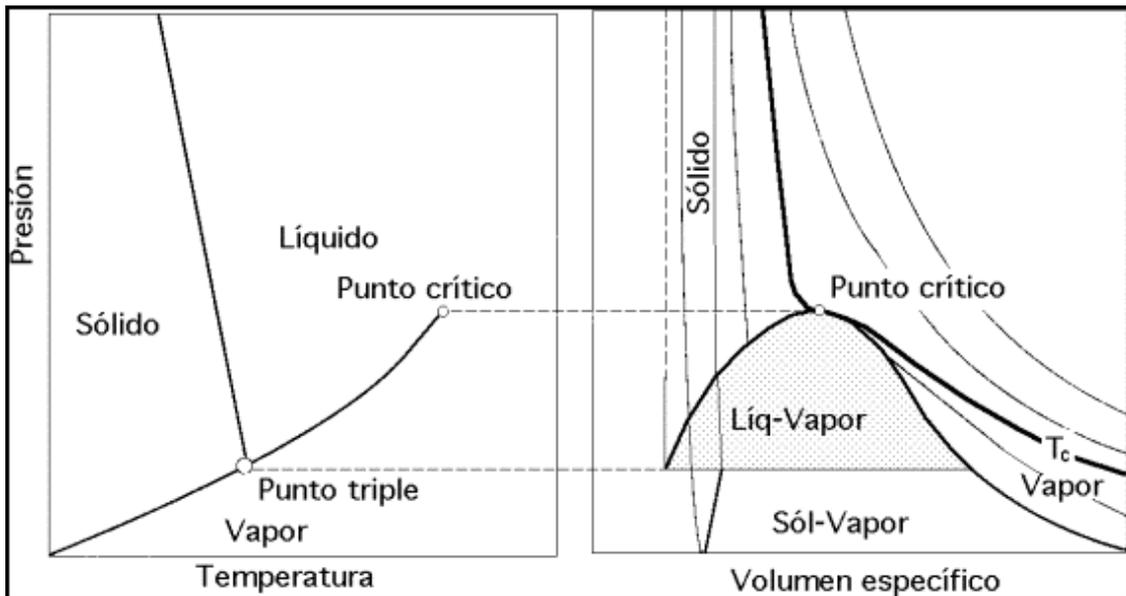
Si en una primera aproximación  $L$  se supone constante, se obtiene por integración:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{L}{Rn} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

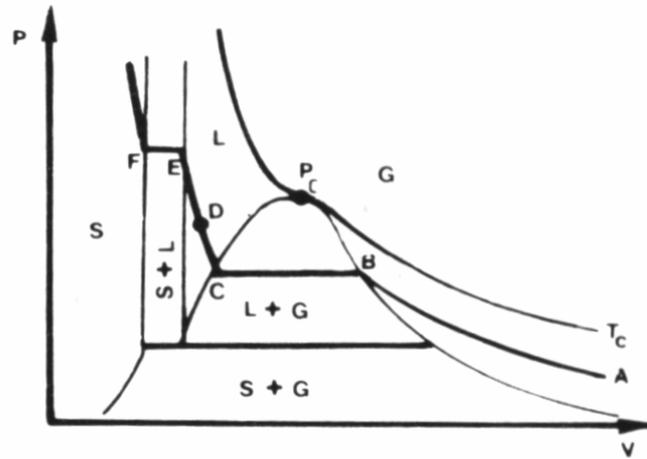
que es la ecuación integrada de Clapeyron que a pesar de las aproximaciones realizadas puede aplicarse satisfactoriamente a la medida de presiones de vapor. La ecuación no puede utilizarse en las proximidades del punto crítico donde la variación de  $L$  con  $T$  es muy grande y el vapor dista mucho del comportamiento ideal.

### 1.5. DIAGRAMAS P-V: ISOTERMAS DE ANDREWS

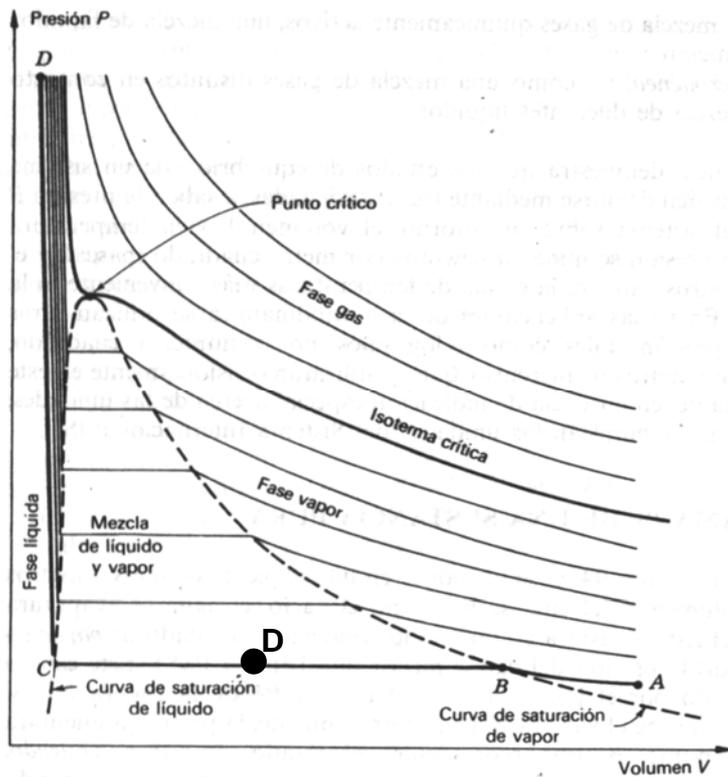
La siguiente figura es la proyección de la superficie característica de una sustancia real sobre el plano P-V. Se obtienen una serie curvas a temperatura constante, las isothermas y las fases ahora coexisten en regiones para una presión y temperatura dadas. El volumen específico depende de las cantidades relativas de las fases presentes. El punto triple del diagrama P-T se convierte en una línea horizontal donde coexisten las tres fases para una sola temperatura y presión.



En el siguiente diagrama se ven más en detalle todas las fases y sus regiones de coexistencia en el diagrama P-v:



En la siguiente figura se representan las isothermas del diagrama P-v que representan, exclusivamente las regiones de líquido, líquido-vapor y vapor, hemos eliminado las regiones de coexistencia de las fases líquida y sólida y la fase sólida que retomaremos más tarde:



Si escogemos una isoterma por debajo de la isoterma crítica comenzando en A y la recorremos comenzando por la fase gaseosa, al aumentar la presión el volumen disminuye siguiendo aproximadamente la ley de Boyle ( $PV = cte$ ) hasta alcanzar un determinado punto B. En ese momento aparecen las primeras gotas de un fluido más denso, comienza el cambio de fase de condensación. Los estados del tramo horizontal de la isoterma corresponden a mezclas de ambos fluidos: vapor y líquido, aumentando la proporción de líquido a medida que nos movemos a estados situados más a la izquierda. A

esta presión constante se la llama **presión de saturación o de vapor**. En este intervalo el volumen disminuye hasta alcanzar el estado en el que todo el vapor ha pasado a la fase líquida. A partir de dicho estado los incrementos de presión consiguen disminuciones muy pequeñas del volumen. La fase líquida es poco compresible (recordad el tratamiento de mecánica de fluidos) respecto de la fase gaseosa.

El estado correspondiente al punto B se le denomina “**estado de vapor saturado**” y a su presión “**presión de vapor saturado a la temperatura T**”. Los estados de la isoterma T situados a la derecha de B se llaman “**estados de vapor no saturados**” y su presión es menor que la de B. Los estados de vapor saturado para las distintas isothermas forman la **curva de saturación de vapor** y los estados en los que toda la sustancia se transforma en líquido, la **curva de saturación de líquido**. Y a toda la curva en forma de campana se le llama **campana de Andrews**. Como curiosidad conviene mencionar que el nombre de isothermas de Andrews proviene de que fue Andrews en 1869 quien estudio sistemáticamente el diagrama P-v para el CO<sub>2</sub>. Para ello comprimió este gas en un tubo a temperatura constante midiendo la presión y el volumen y repitiendo la experiencia a diferentes temperaturas.

Para temperaturas superiores las isothermas son del mismo tipo salvo que cuanto mayor sea la temperatura los tramos rectos del equilibrio líquido + vapor se reducen hasta convertir en un punto correspondiente a la **temperatura crítica**, cuya isoterma es la **isoterma crítica**. La presión y volumen correspondientes a este punto son la **presión y el volumen crítico**. A estos parámetros se les conoce también como **constantes críticas**. En el punto crítico la transición de gas a líquido se verifica sin variación de volumen y con calor latente nulo.

En el punto crítico la isoterma presenta un punto de inflexión con pendiente horizontal de modo que tanto la primera como la segunda derivada de la presión respecto al volumen a temperatura constante e igual a  $T_C$  deben ser nulas:

$$\text{Pendiente horizontal: } \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T_C} = 0$$

$$\text{Punto de inflexión: } \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T_C} = 0$$

A modo de ejemplo vamos como es posible a partir del diagrama P-v calcular la proporción de vapor líquido que hay en la mezcla en un punto intermedio D en el tramo recto entre B (100% vapor, volumen específico  $v_B$ ) y C (0% de vapor, volumen específico  $v_C$ ). Sea  $v$  el volumen específico de la mezcla en D y  $x$  la proporción de líquido en la mezcla. Se verificará:

$$v = v_B \cdot x + v_C \cdot (1 - x) \Rightarrow x = \frac{v - v_C}{v_C - v_B} = \frac{CD}{CB}$$

Cuando la isoterma corresponde a una temperatura suficientemente baja, después de alcanzar el gas un punto de la curva de saturación de vapor, aparecen cristales (sólido) de la sustancia que aumentan de tamaño conforme disminuye el volumen hasta que en un determinado punto desaparece la fase gaseosa quedando únicamente la sólida. Este cambio de fase es el opuesto al de la sublimación. A una temperatura  $T_p$  la isoterma es la isoterma frontera entre los dos fenómenos estudiados (líquido+vapor, sólido+vapor) y corresponde a la línea triple que aparece como punto triple en el diagrama P – T. En la línea triple ya no

está definida la proporción entre las tres fases como en el caso anterior, es necesario algún otro dato, como por ejemplo la cantidad de calor transferido en el proceso para resolverlo.

## 1.6. DIAGRAMA PVT Y ECUACIONES DE ESTADO

La forma de las superficies PvT estudiadas sugiere la dificultad matemática que se puede encontrar para describir su comportamiento mediante una ecuación matemática (ecuación de estado). Sin embargo, para la región gaseosa, a menudo es suficiente con el empleo de las ecuaciones relativamente sencillas: ecuaciones del virial, del gas ideal, Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave y Peng-Robinson....

La ecuación de estado de los gases ideales no considera el tamaño de las moléculas ni la presencia de fuerzas de interacción entre ellas. Una ecuación de estado de un gas real debe tener en cuenta estas consideraciones, explicar las variaciones del volumen con la presión y la temperatura y el distinto comportamiento de gases diferentes. Sin embargo, no existen dos gases reales que posean la misma conducta y por tanto, se comprende que no sea problema fácil idear una ecuación simple de estado que se ajuste en todos los casos con gran precisión. En el transcurso del tiempo se han propuesto muchas ecuaciones para describir el comportamiento de los gases reales con más exactitud que la ecuación de estado del gas ideal. Las ecuaciones propuestas más que escribir el comportamiento de cada gas real describen las divergencias de su conducta respecto a un gas ideal. Entre ellas podemos citar la **ecuación de Van der Waals**:

En 1873, el físico holandés J. D. Van der Waals, dedujo la siguiente ecuación:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

en donde  $v$  es el volumen molar  $\left(\frac{V}{n}\right)$  y  $a$  y  $b$  son dos constantes positivas características de cada gas.

Cuando estas constantes son cero, lo que se obtiene es la ecuación del gas ideal. Van der Waals trata a las moléculas como partículas con volumen y no como puntos en el espacio y considera que unas moléculas atraen a otras dentro de una distancia equivalente al radio de varias moléculas.

La presencia de las moléculas de tamaño finito significa que del volumen total ocupado por el gas hay que excluir el volumen propio de las moléculas. Por otro lado, toda molécula situada junto a las paredes del recinto que contiene el gas está sometida a una fuerza resultante neta hacia el interior cuyo efecto es disminuir el impacto de la molécula sobre la pared y por tanto, reducir la presión. La fuerza ejercida sobre esta molécula es proporcional a  $\frac{n}{V}$ , número de moléculas por unidad de volumen. Por otra

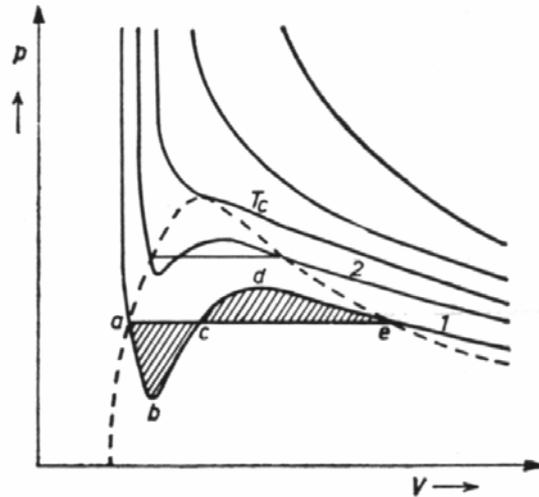
parte el número de moléculas que chocan contra la pared es proporcional a  $\frac{n}{V}$ . Por tanto la presión

cohesiva molecular será proporcional a  $\frac{n^2}{V^2}$  y se escribe de la forma  $\frac{an^2}{V^2}$ , por tanto la ecuación de

estado de los gases ideales se transforma bajo estas consideraciones de la siguiente manera:

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{RT}{v} \Rightarrow p = \frac{RT}{v-b} - \frac{an^2}{V^2} \Rightarrow p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$

Si representamos gráficamente la ecuación de Van der Waals se observa que la discrepancia más importante con los resultados experimentales es que a bajas temperaturas las isothermas presentan siempre un tramo rectilíneo que dicha ecuación no puede interpretar:



Si usando la ecuación de Van der Waals aplicamos que en el punto crítico  $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0$  y

$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$  se pueden obtener las coordenadas críticas en función de los parámetros  $a$  y  $b$ :

$$P_c = \frac{a}{27b^2} \quad v_c = 3b \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

o también si se conocen experimentalmente las coordenadas del punto crítico determinar los valores de los parámetros  $a$  y  $b$ :

$$a = 3P_c v_c^2 \quad b = \frac{v_c}{3}$$

Las ecuaciones para gases perfectos pueden usarse en la mayoría de problemas de preparación de aire acondicionado, ya que la parte que nos interesa es el vapor de agua de la superficie PvT, incrementando sustancialmente la fiabilidad, rapidez y economía de cálculos, con únicamente una pequeña pérdida de precisión. Por ejemplo, se ha demostrado que al aplicar las ecuaciones de los gases perfectos, en el cálculo del contenido de humedad, entalpía y volumen de aire saturado a una presión de 101,325kPa son inferiores al 0,7% en el rango de temperaturas de -50 a 50°C. Para aplicaciones en las que se requiere una mayor precisión, o cuando se trabaja a altas presiones y bajas temperaturas, hay que utilizar formulaciones más rigurosas como por ejemplo la ecuación de Van der Waals.