

CAMBIOS DE FASE DE ORDEN SUPERIOR. FENOMENOS CRITICOS

13.1. EFECTO JOULE-KELVIN

En este capítulo estudiaremos el comportamiento de sustancias puras durante el paso de una fase a otra. En los cambios de fase de primer orden, los mejor conocidos, es decir, la fusión del hielo y la vaporización de agua, las regiones de temperatura y presión, son fácilmente accesibles sin aparatos especiales. Sin embargo, algunas de las sustancias más interesantes, tales como nitrógeno, hidrógeno y helio, en cuyos cambios de fase siguen existiendo problemas no resueltos, deben observarse a bajas temperaturas. Por consiguiente, es importante saber cómo se alcanzan y mantienen estas bajas temperaturas. El primer paso consiste en licuar el aire, y el modo más económico de realizarlo se obtiene utilizando *el efecto Joule-Kelvin o experimento del tapón poroso*, como se llamaba anteriormente.

En esta experiencia un gas se somete a un proceso continuo de estrangulación. Por medio de una bomba se mantiene una presión constante a un lado del tapón poroso, y otra presión, también constante pero más baja, al otro lado. En los experimentos originales de Joule y Kelvin se utilizó un tapón de algodón y el gas fluía a través de él paralelamente al eje del tubo. En las mediciones actuales se utiliza una copa de un material poroso resistente, capaz de soportar grandes esfuerzos, que permite el paso del gas a su través en dirección radial. Se toman rigurosas precauciones para conseguir un buen aislamiento térmico para el tapón y la porción de tubo próxima al mismo. La presión y temperatura del gas a ambos lados del tapón se miden con manómetros y termómetros apropiados.

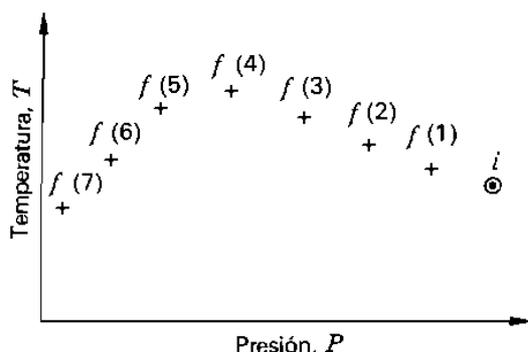


Figura 13.1. Estados isoentálpicos de un gas.

La experiencia se realiza del siguiente modo. Se eligen arbitrariamente la presión P_i y la temperatura T_i del lado de alta presión. Se fija la presión del otro lado en un cierto valor P_f menor que P_i y se mide la temperatura T_f del gas. Se mantienen constantes P_i y T_i ; se varía P_f y se mide el valor correspondiente de T_f . Esto se realiza para un cierto número de valores distintos de P_f , midiendo en cada caso la correspondiente T_f . En la experiencia, P_f es la variable independiente y T_f la variable dependiente. Así se obtiene un conjunto de puntos sobre un diagrama TP , siendo uno de ellos $P_i T_i$ y los otros los distintos P_f y T_f , que en la Figura 13.1 se indican con los números del (1) al (7). Aunque los puntos representados en la figura no se refieren a un gas particular, son característicos de la mayor parte de gases. Puede observarse que si entre los estados $P_i T_i$ y $P_f T_f$ (3) tiene lugar un proceso de estrangulación, se produce una elevación de temperatura. Sin embargo, entre $P_i T_i$ y $P_f T_f$ (7) existe un descenso de temperatura. En general, el cambio de temperatura de un gas al pasar por un tabique poroso depende de las tres magnitudes P_i , T_i y P_f y puede ser un aumento, una disminución o no producirse cambio alguno.

De acuerdo con los principios desarrollados en la Sección 9.1, los ocho puntos de la Figura 13.1 representan estados de equilibrio de cierta masa constante de gas (por ejemplo, 1 kg) en los cuales el gas tiene la misma entalpía. Todos los estados de equilibrio del gas correspondiente a esta entalpía deben estar situados sobre una curva determinada, y es razonable suponer que esta curva puede obtenerse dibujándola de modo que pase por estos puntos. Tal curva se denomina *isoentálpica*. El lector deberá comprender que *una curva isoentálpica no es la gráfica de un proceso de estrangulación*. Tal gráfica no es posible dibujarla debido a que en cualquier proceso de estrangulación los estados intermedios por los que pasa el gas no pueden definirse por medio de coordenadas termodinámicas. Una curva isoentálpica es el lugar de todos los puntos que representan estados de equilibrio de la misma entalpía. El experimento del tabique poroso se realiza para conseguir algunos de estos puntos, y los restantes se obtienen por interpolación.

Cambiamos ahora la temperatura T_i del lado de alta presión, manteniendo P_i constante. Variemos de nuevo P_f , midiendo las correspondientes T_f . Al representar el nuevo $P_i T_i$ y los nuevos $P_f T_f$ se obtiene otro conjunto de

puntos que determinan otra isoentálpica a la que corresponde una entalpia distinta. De este modo se obtienen una serie de curvas isoentálpicas. En la Figura 13.2 se indica tal serie para el nitrógeno.

El valor numérico de la pendiente en un punto cualquiera de una isoentálpica sobre un diagrama TP se denomina *coeficiente Joule-Kelvin* y se designará por μ . Así,

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h \quad (13-1)$$

El lugar de todos los puntos para los cuales el coeficiente Joule-Kelvin es nulo, es decir, el lugar de los máximos de las curvas isoentálpicas, se llama *curva de inversión* y en la Figura 13.2 se dibuja, para el N_2 , con trazo grueso. La región interior de la curva de inversión, donde μ es positivo, se denomina

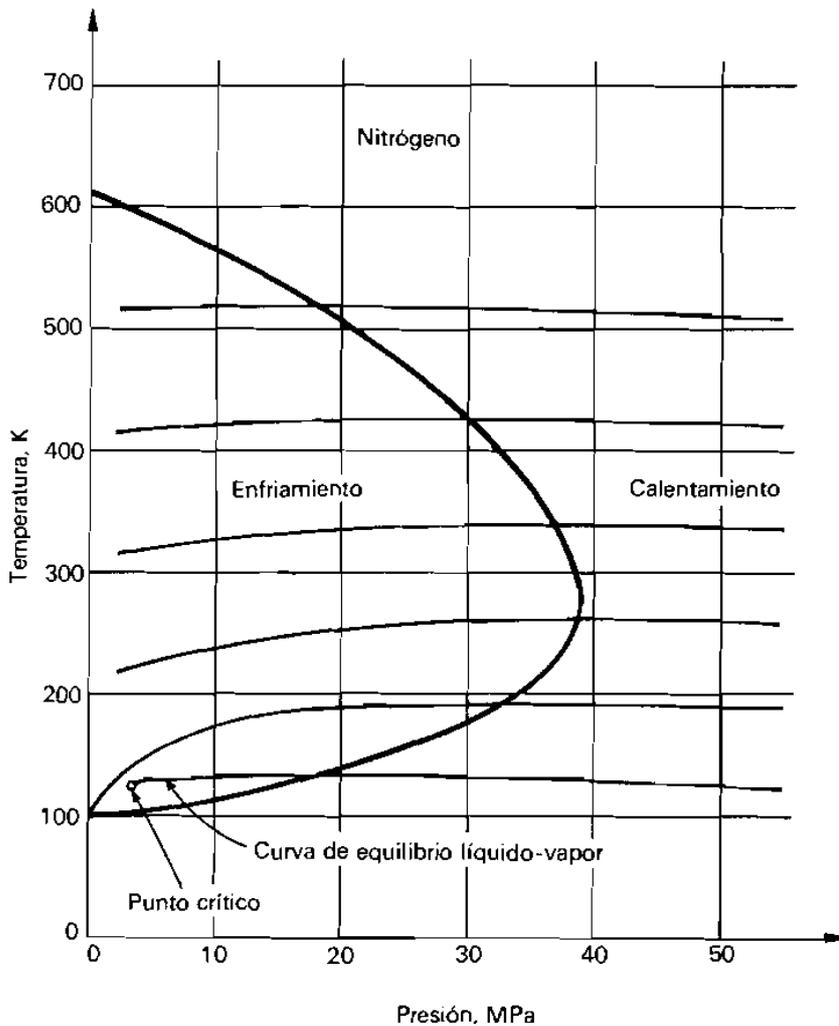


Figura 13.2. Isoentálpicas y curvas de inversión para el nitrógeno.

región de enfriamiento, mientras que la región exterior, donde μ es negativo, es la región de calentamiento.

Dado que en el coeficiente Joule-Kelvin intervienen T , P y h , tratemos de hallar una relación entre sus diferenciales. En general, la diferencia de entalpía molar entre dos estados de equilibrio próximos es

$$dh = T ds + v dP,$$

y, de acuerdo con la segunda ecuación $T ds$,

$$T ds = c_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP.$$

Sustituyendo este valor de $T ds$, resulta

$$dh = c_p dT - \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right] dP,$$

o

$$dT = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right] dP + \frac{1}{c_p} dh.$$

Dado que $\mu = (\partial T / \partial P)_h$,

$$\boxed{\mu = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right]} \quad (13-2)$$

Esta es la ecuación termodinámica del coeficiente Joule-Kelvin. Para un gas ideal, evidentemente,

$$\mu = \frac{1}{c_p} \left(T \frac{R}{P} - v \right) = 0.$$

La aplicación más importante del efecto Joule-Kelvin está en la licuación de gases.

13.2. LICUACION DE GASES POR EFECTO JOULE-KELVIN

El examen de las curvas isoentálpicas y de la curva de inversión de la Figura 13.2 muestra que, para que el efecto Joule/Kelvin produzca enfriamiento, la temperatura inicial del gas debe ser inferior a la del punto en que la curva de inversión corta al eje de temperaturas, es decir, inferior a la máxima temperatura de inversión. Para muchos gases, la temperatura ambiente está ya por debajo de la máxima temperatura de inversión, de modo que no es

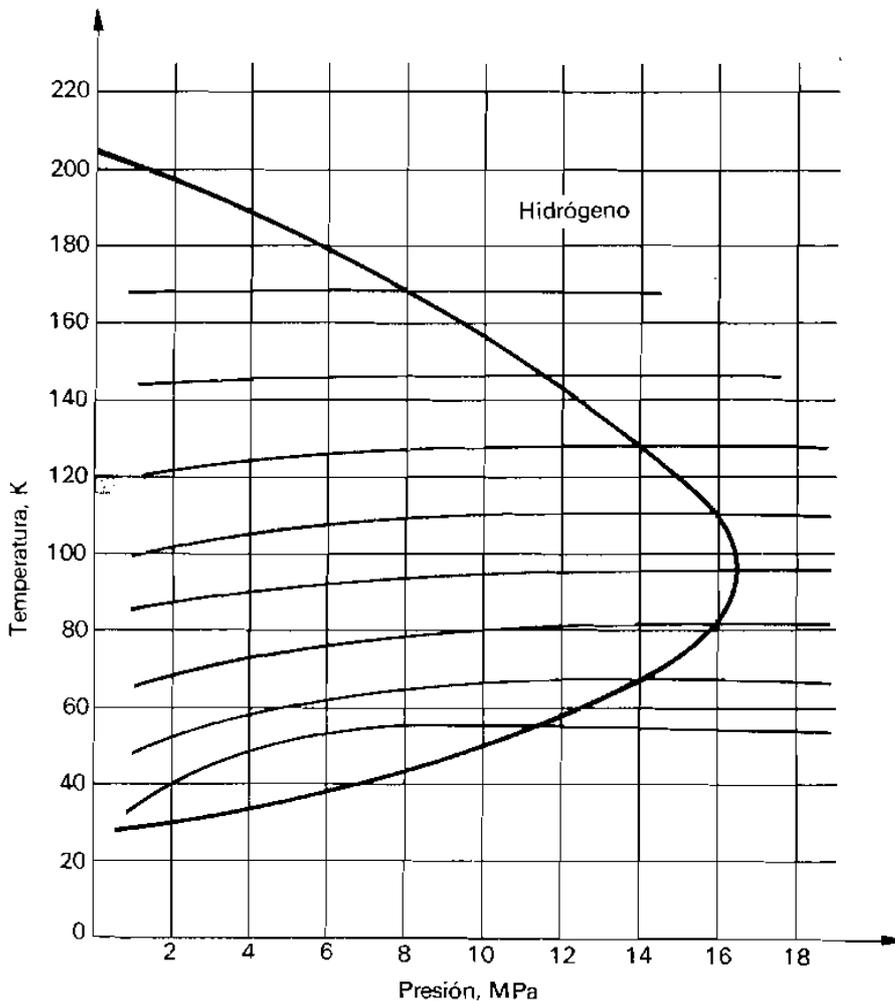


Figura 13.3. Isoentálpicas y curva de inversión para el hidrógeno.

necesario enfriamiento previo. Así, si se comprime aire hasta una presión de 200 atm y una temperatura de 52°C , al someterlo a un proceso de estrangulación hasta una presión de 1 atm, se enfriará hasta 23°C . Por el contrario, si se somete al mismo proceso el helio desde unas condiciones iniciales de 200 atm y 52°C hasta 1 atm, su temperatura se elevará a 64°C .

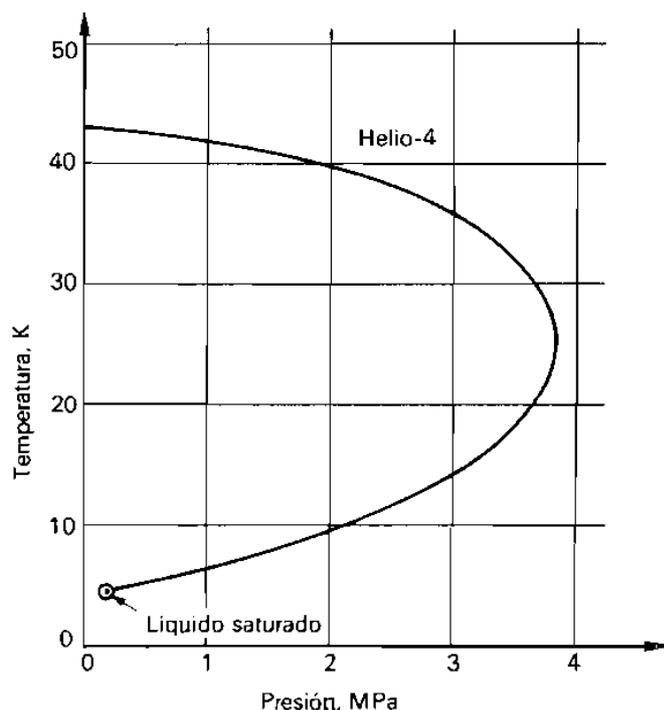
La Figura 13.3 indica que para que el efecto Joule-Kelvin produzca enfriamiento en el hidrógeno, éste debe enfriarse por debajo de 200 K. Con este objeto se utiliza nitrógeno líquido en la mayoría de laboratorios. Para producir enfriamiento por efecto Joule-Kelvin en el helio, se le enfría previamente con hidrógeno líquido. La Tabla 13.1 da la máxima temperatura de inversión de algunos gases utilizados frecuentemente en trabajos a bajas temperaturas. En la Figura 13.4 se indica la curva de inversión del helio.

De las Figuras 13.2, 13.3 y 13.4 resulta evidente que, una vez que el gas ha sido previamente enfriado a una temperatura inferior a la máxima

Tabla 13.1. Temperaturas de inversión máximas

Gas	Temperatura de inversión máxima, K
Xe	1486
CO ₂	1275
Kr	1079
Ar	794
CO	644
N ₂	607
Ne	228
H ₂	204
⁴ He	43

temperatura de inversión, la presión óptima para iniciar el proceso de estrangulación corresponde a un punto sobre la curva de inversión. Partiendo de esta presión y finalizando a la presión atmosférica se produce el máximo descenso de temperatura. Sin embargo, éste no es suficientemente grande para producir la licuación. En consecuencia, el gas que se ha enfriado por estrangulación se utiliza para enfriar el gas entrante que una vez experimenta la estrangulación estará aún más frío. Tras muchas repeticiones de estos enfriamientos sucesivos, la temperatura del gas ha descendido de tal forma que, después de la estrangulación, se licúa parcialmente. El dispositivo

**Figura 13.4.** Isoentálpicas y curvas de inversión para el helio.

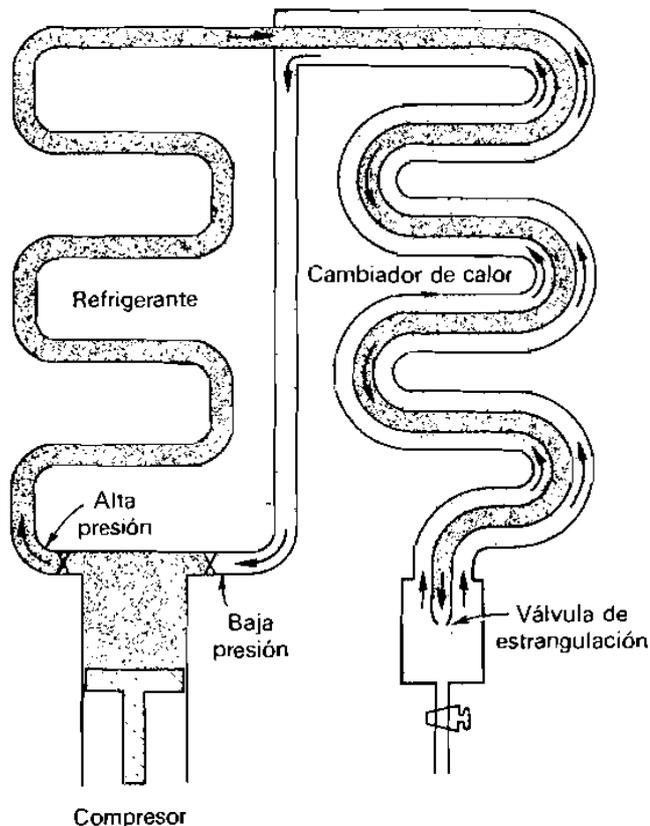


Figura 13.5. Licuación de un gas mediante el efecto Joule-Kelvin.

utilizado con este fin, un *cambiador de calor a contracorriente*, se muestra en la Figura 13-5.

El gas, después del enfriamiento previo, se envía a través del tubo central de un largo serpentín construido con un tubo de doble pared. Después de la estrangulación, pasa por el espacio anular exterior que rodea al tubo central. Para que el cambiador de calor sea eficaz, la temperatura del gas al salir de él sólo ha de diferir ligeramente de su temperatura a la entrada. Para conseguir esto, el cambiador de calor deberá ser de gran longitud y estar bien aislado, y el gas ha de circular por él con velocidad suficiente para que el régimen sea turbulento, con el fin de que haya un buen contacto térmico entre ambas corrientes opuestas de gas.

Cuando, finalmente, se alcanza el estado estacionario, se forma líquido en proporción constante: por cada unidad de masa de gas suministrado se licúa una cierta fracción y , volviendo a bombearse la fracción $1 - y$. Considerando sólo el cambiador de calor y la válvula de estrangulación completamente aislados, como indica la Figura 13.6, se tiene un proceso en el cual la entalpia del gas entrante es igual a la entalpia de y unidades de líquido saliente más la entalpia de $1 - y$ unidades de gas saliente. Si

$$h_i = \text{entalpia del gas entrante a } (T_i, P_i),$$

$$h_L = \text{entalpia del líquido saliente a } (T_L, P_L),$$

y

$$h_f = \text{entalpia del gas saliente a } (T_f, P_f),$$

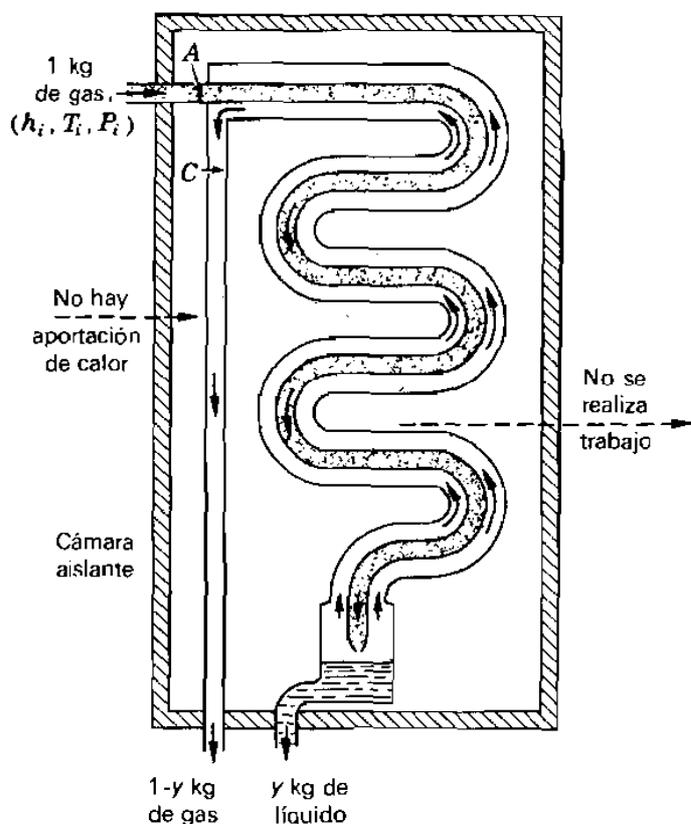


Figura 13.6. Válvula de estrangulación y cambiador de calor en estado estacionario.

entonces

$$h_i = yh_L + (1 - y)h_f,$$

o sea,

$$y = \frac{h_f - h_i}{h_f - h_L}. \quad (13-3)$$

Ahora bien, en estado estacionario, h_L viene determinada por la presión sobre el líquido, la cual fija la temperatura y , por tanto, es constante. h_f viene determinada por la caída de presión en el tubo de retorno y la temperatura en C , que es sólo un poco menor que en A ; por tanto, permanece constante. h_i corresponde a una temperatura T_i fijada, pero a una presión que puede elegirse a voluntad. Por consiguiente, la fracción y de licuada sólo puede variarse modificando h_i . Dado que

$$y = \frac{h_f - h_i}{h_f - h_L},$$

y será máxima cuando h_i sea mínima, y como h_i sólo puede variarse modificando la presión la condición para que sea mínima es

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial P}\right)_{T=T_i} = 0.$$

$$\text{Pero} \quad \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = -c_p \mu;$$

por tanto, para que y sea máxima,

$$\mu = 0 \quad \text{en } T = T_i,$$

o sea, el punto (T_i, P_i) debe estar situado sobre la curva de inversión.

En el proyecto de una unidad de licuación de gases resulta particularmente útil un diagrama TS que muestre las isóbaras y las isoentálpicas. Por ejemplo, para calcular la fracción y licuada en estado estacionario, las tres entalpías h_i , h_f y h_L pueden obtenerse directamente a partir del diagrama. Las Figuras 13.7 y 13.8 son diagramas TS para el hidrógeno y para el helio.

La utilización del efecto Joule-Kelvin para la licuación de gases tiene dos ventajas: (1) No hay partes móviles a bajas temperaturas, lo cual dificultaría su lubricación. (2) Cuanto más baja es la temperatura, mayor es su descenso para una caída de presión dada, como se deduce observando las isoentálpicas de las Figuras 13.2 y 13.3. Sin embargo, cuando se trata de licuar hidrógeno y helio, se plantea un serio inconveniente: el gran enfriamiento previo necesario. El hidrógeno debe ser preenfriado con nitrógeno líquido, y el helio con hidrógeno líquido, lo cual encarece la licuación de estos gases.

Una expansión adiabática, aproximadamente reversible, contra un pistón o contra el álabe de una turbina produce siempre un descenso de temperatura, cualquiera que sea la temperatura inicial. Por consiguiente, si es posible conseguir que un gas como el helio realice adiabáticamente trabajo exterior por medio de un motor o una turbina, podrá entonces licuarse con ayuda de un cambiador de calor sin preenfriamiento. Pero este método tiene el inconveniente de que el descenso de temperatura en la expansión adiabática disminuye al bajar la temperatura.

Se ha utilizado con éxito una combinación de ambos métodos. Así se utiliza una expansión adiabática reversible para conseguir una temperatura dentro de la curva de inversión, y luego, el efecto Joule-Kelvin completa la licuación. Kapitza fue el primero en licuar helio de este modo, con ayuda de un pequeño motor de expansión que era lubricado por el propio helio. Más tarde licuó aire con ayuda de una turbina centrífuga sólo un poco mayor que un reloj de bolsillo.

El avance más importante en el campo de la licuación de gases lo constituye el licuador de helio de Collins, en el cual el helio experimenta una expansión adiabática en un motor alternativo. El gas expandido se utiliza para enfriar el gas que entra en un cambiador de calor ordinario. Cuando la temperatura es suficientemente baja, el gas pasa a través de una válvula de estrangulación, y la licuación se completa mediante enfriamiento por efecto Joule-Kelvin. La unidad se compone de un compresor de cuatro etapas, un gasómetro, un purificador y un criostato que contiene los motores, cambiadores de calor, vasos Dewar, bombas de vacío y manómetros.

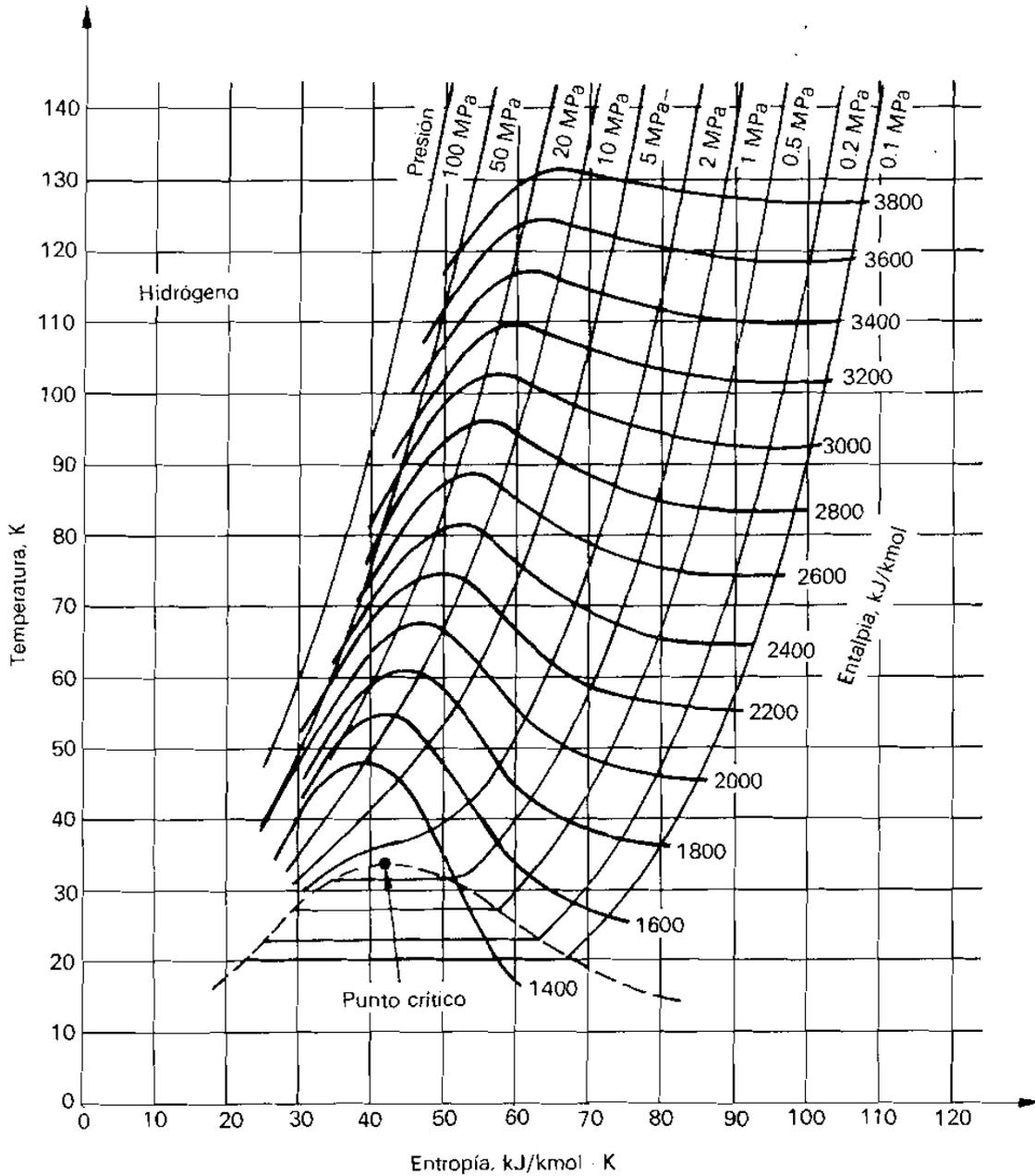


Figura 13.7. Diagrama temperatura-entropía para el hidrógeno.

Los dispositivos de laboratorio más sencillos para producir pequeñas cantidades de aire líquido son los frigoríficos Stirling, descritos en la Sección 6.6.

13.3. ESTADO CRITICO

Las fases líquido y vapor de una sustancia pueden coexistir en equilibrio a temperatura y presión constantes dentro de un amplio intervalo de volúme-