

# Transiciones de fase y agua subenfriada

Martín González,<sup>1</sup> Pablo Piñero,<sup>1</sup> Raúl Civeira,<sup>1</sup> Xian Rodríguez,<sup>1</sup> Claudio A. Cerdeiriña<sup>2</sup>

<sup>1</sup>I.E.S. Eduardo Blanco Amor, Ourense

<sup>2</sup>Escuela de Ingeniería Aeronáutica y del Espacio, campus de Ourense

## 1. Introducción

En Física, los cambios entre los estados de agregación de la materia (sólido, líquido y gas) reciben el nombre de transiciones de fase. Durante una transición de fase de una sustancia pura, las propiedades físicas varían en función de la temperatura  $T$ , la presión  $p$  o el volumen  $V$ . Por ejemplo, un gas puede convertirse en líquido al enfriarse hasta su temperatura de condensación, lo que provoca un descenso de su volumen. Las transiciones de fase ocurren espontáneamente en la naturaleza y se emplean en muchas tecnologías.

La transición líquido-gas de una sustancia pura es una de las más conocidas e implica que dicha sustancia pueda existir en fase líquida, gaseosa o en un sistema bifásico con ambas en coexistencia. Esta transición se puede estudiar de manera experimental, de forma teórica empleando las ecuaciones de estado que proporcionan la Termodinámica y la Mecánica Estadística [1,2] y, también, mediante las técnicas computacionales de altas prestaciones de la simulación molecular [3].

Uno de los aspectos más destacables de la transición líquido-gas es que, a diferencia de las transiciones sólido-líquido o sólido-gas, termina en un punto con coordenadas  $T_c$ ,  $p_c$  y  $V_c$ : véase Fig. 1. Este punto se denomina punto crítico y fue detectado experimentalmente por Andrews en 1869 para el dióxido de carbono [4]. Un aspecto muy sorprendente de los experimentos de Andrews fue que el fluido adquiriría al paso de la luz un aspecto turbio (opaco) para valores de temperatura, presión y volumen próximos a  $T_c$ ,  $p_c$  y  $V_c$ . Hoy sabemos que esta “opalescencia crítica” forma parte de un conjunto de comportamientos anómalos o peculiares que responden al nombre de “fenómenos críticos” [5].

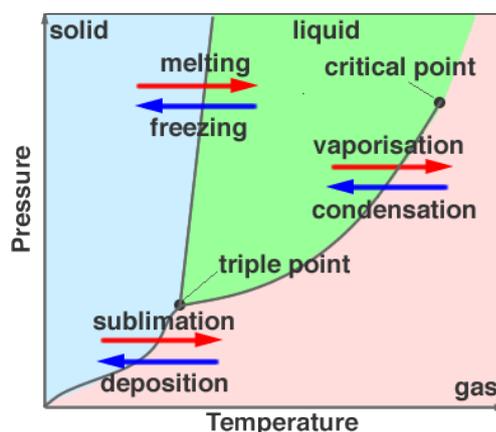


Figura 1: Diagrama de fases de una sustancia pura en el plano presión-temperatura.

El primer paso en nuestra comprensión de las transiciones de fase y los fenómenos críticos fue dado por van der Waals en 1873. Teniendo en cuenta las fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas de un fluido, van der Waals obtuvo una ecuación de estado que da cuenta semicuantitativamente los resultados de Andrews para el dióxido de carbono. La teoría de van der Waals es una “teoría de campo medio” que mereció el Premio Nobel de Física de 1910 y constituye la base

de métodos más elaborados desarrollados por, entre otros, por Fisher, Kadanoff, Widom y Wilson bajo el nombre de “Teoría Moderna de Fenómenos Críticos” (Premio Nobel de Física de 1982) [6,7].

Las transiciones de fase no solo se restringen a los cambios de estado de las sustancias puras, sino que se observan en sistemas y situaciones de interés físico muy diferentes. Uno de los aspectos más fascinantes de esto es la universalidad de las transiciones de fase, que implica que transiciones de naturaleza muy diversa exhiben características comunes. Así, la transición ferromagnético-paramagnético de un sólido muestra similitudes con la transición líquido-gas de un fluido o con la transición líquido-líquido de una mezcla binaria.

En este contexto, hay que señalar que el agua exhibe, al igual que todas las sustancias, un punto crítico líquido-gas. Sus coordenadas son  $T_c \approx 647$  K y  $p_c \approx 220$  bar y cerca de este punto las propiedades físicas presentan, como cualquier otro fluido cerca de su punto crítico, “anomalías críticas”. Por otra parte, a presiones moderadas y temperaturas inferiores a  $0$  °C a las que el agua puede existir como “líquido subenfriado” aparecen anomalías que recuerdan a las del punto crítico líquido-gas. Sobre esta base, en 1992 Stanley y colaboradores [8] formularon la hipótesis de que el comportamiento físico anómalo del agua subenfriada es el preludio de una transición de fase caracterizada por la coexistencia de los líquidos de diferente estructura y por un punto crítico líquido-líquido. Aunque la idea de que una sustancia pura puede existir como líquido en dos formas o fases diferentes es muy sugerente, desafortunadamente no se ha podido contrastar experimentalmente porque el hipotético punto crítico líquido-líquido se encontraría a temperaturas a las que no se puede evitar la cristalización rápida del agua subenfriada. Mientras no se superen estas dificultades, es imperativo abordar este problema desde un punto de vista teórico.

En este trabajo presentamos un estudio teórico-experimental de la transición líquido-gas del hexafluoruro de azufre ( $\text{SF}_6$ ) y extendemos lo que nos enseña al análisis teórico de la transición líquido-líquido hipotetizada para el agua subenfriada. En la sección 2 presentamos una descripción de los métodos experimentales utilizados. En la sección 3 se muestran los resultados obtenidos, que se discuten y contrastan con los que proporciona la ecuación de van der Waals. En la sección 4 se introduce una ecuación análoga a la de van der Waals que da cuenta de la transición líquido-líquido del agua subenfriada y se discuten las posibilidades desde un punto de vista teórico. Las conclusiones del trabajo se resumen en la sección 5.

## 2. Métodos experimentales



*Figura 2: Montaje experimental.*

La Fig. 2 muestra el dispositivo experimental usado para estudiar la transición de fase líquido-gas del hexafluoruro de azufre. El fluido se encuentra en el interior de un capilar rodeado por un fluido termostático cuya temperatura se controla con un baño termostático de agua. El  $\text{SF}_6$  está

en contacto con una columna de mercurio con la que se controlan la presión y el volumen del fluido. La temperatura del SF<sub>6</sub> se determina con un termómetro digital de resistencia de platino en contacto con el fluido termostático cerca del capilar, de forma que transcurrido un tiempo con una señal estable estaremos seguros de que dicho termómetro proporciona una indicación real de la temperatura del SF<sub>6</sub>. La presión se determina mediante un barómetro analógico y el volumen mediante una escala marcada en el capilar. Las incertidumbres en las medidas de  $T$ ,  $p$  y  $V$  son, respectivamente,  $\pm 0.1$  K,  $\pm 0.3$  bar y  $\pm 0.05$  cm<sup>3</sup>.

La toma de datos consiste en la determinación de parejas de valores ( $p$ ,  $V$ ) para cada temperatura. Así, se fija la temperatura mediante el baño termostático y cuando se está seguro de que el fluido del capilar está en equilibrio térmico con el fluido termostático que lo rodea se llevan a cabo medidas de  $p$  y  $V$  hasta que se completa la isoterma. Entonces, se fija una nueva temperatura y se vuelven a medir nuevas parejas de valores ( $p$ ,  $V$ ). Y así sucesivamente hasta que se completan las medidas para todas las isotermas.

*Tabla 1: Resultados experimentales.*

V (L)	p (bar)			
	298.15 K	308.15 K	318.15 K	328.15 K
3,5	14,25	14,5	15	16
3,35	15	15	15,5	17
3,2	15,5	16	16,25	17,5
3,05	16	16,5	17	18,5
2,9	16,75	17,25	17,75	19,5
2,75	17,5	18	18,5	20,5
2,6	18,5	18,75	19,5	21,5
2,45	19,25	19,5	20,5	22,5
2,3	20	20,5	21,5	23,75
2,15	21	21,5	22,5	25,25
2	22	22,5	24	27,75
1,85	23	24	25,5	28,5
1,7	23,25	25,5	27	30
1,55	23,5	26,5	28,5	32
1,4	23,5	28	30,25	34,25
1,25	23,75	29,5	32,25	36,5
1,1	24	30	33,75	39
0,95	24,25	30,25	35,5	41,5
0,8	24,25	30,5	37	44
0,65	24,5	31	38	47
0,5	24,5	32	38,5	
0,45	26	33,25	40	
0,4	31,75	38,5		
0,35	38	50		

### 3. Transición líquido-gas

#### 3.1. Isotermas del SF<sub>6</sub>

La Tabla 1 muestra los datos obtenidos para las isotermas  $T = 298.15$ ,  $308.15$ ,  $318.15$  y  $328.15$  K, representados gráficamente en la Fig. 3a. Como se puede observar, las isotermas correspondientes a  $T = 298.15$  y  $308.15$  K muestran un tramo horizontal. Hemos comprobado visualmente que dicha sección horizontal corresponde a estados en los que las fases líquido y gas del fluido coexisten en equilibrio: véase Fig. 4a. De todo ello se deduce que la presión correspondiente al tramo horizontal es aquella a la que se produce la transición de fase a la temperatura dada. A esta presión se la conoce también como “presión de vapor”.

La Fig. 4b muestra que en una parte de la isoterma correspondiente a 318.15 K el fluido adquiere el comportamiento turbio característico de la opalescencia crítica. Esto sugiere que la temperatura crítica  $T_c$  del SF<sub>6</sub> está próxima a 318.15 K. Pero el punto crítico se manifiesta también en la forma de la isoterma  $p$ - $V$ , tal y como se infiere de la Fig. 3a. Concretamente, a 318.15 K se observa claramente que la sección horizontal correspondiente a las temperaturas más bajas ha desaparecido. En estricto rigor, en la isoterma crítica, la sección horizontal se reduce a un punto de inflexión con tangente horizontal y ese punto es el punto crítico. Los resultados experimentales de la Fig. 3a son consistentes con  $T_c \approx 318.15$  K y dan una estimación para la presión crítica de  $p_c \approx 37$  bar. Estas estimaciones de las coordenadas concuerdan razonablemente bien con los valores medidos por otros autores.

Para la isoterma correspondiente a 328.15 K hemos observado visualmente que no hay ni coexistencia de fases ni opalescencia crítica. El fluido consta de una sola fase en un estado que se denomina “fluido supercrítico”. La curva  $p(V)$  es una función monótona en la que la sección horizontal y el punto de inflexión con tangente horizontal que caracterizan las isotermas de baja temperatura han desaparecido.

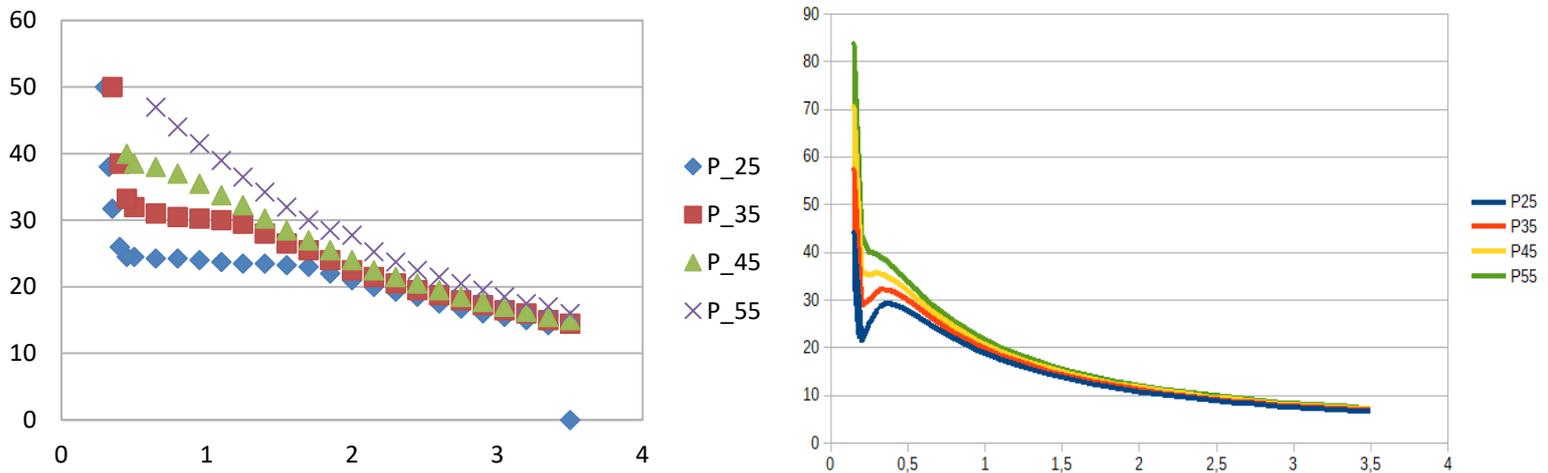


Figura 3: Datos experimentales (izquierda) y valores de la Ec. (1) para las isotermas del SF<sub>6</sub>.

### 3.2. Ecuación de van der Waals

La Fig. 3b muestra los valores de las isotermas del SF<sub>6</sub> predichos por la ecuación de van der Waals:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (1)$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes características de la sustancia cuyos valores bibliográficos se muestran en la Tabla 2,  $R \approx 8.314 \text{ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  es la constante universal de los gases y  $v = V/n$  denota el volumen molar del fluido. Como se puede observar, la concordancia entre el comportamiento observado experimentalmente y el predicho por la ecuación de van der Waals es excelente desde un punto de vista cualitativo. Esto da cuenta de la fiabilidad de la teoría de van der Waals.

La idea básica de dicha teoría es que a distancias intermoleculares cortas dominan las fuerzas repulsivas, mientras que a distancias más largas entran en juego las distintas fuerzas atractivas. Las fuerzas repulsivas están caracterizadas por la constante  $b$  y las atractivas suponen un término de corrección  $a/v^2$ . Cuando estos términos son despreciables, la ecuación (1) se reduce a la ecuación de estado de gas ideal,  $pV = nRT$ , que describe el comportamiento de un fluido de densidad suficientemente baja como para que las distancias intermoleculares sean, en promedio, lo suficientemente grandes para que las fuerzas intermoleculares sean despreciables.

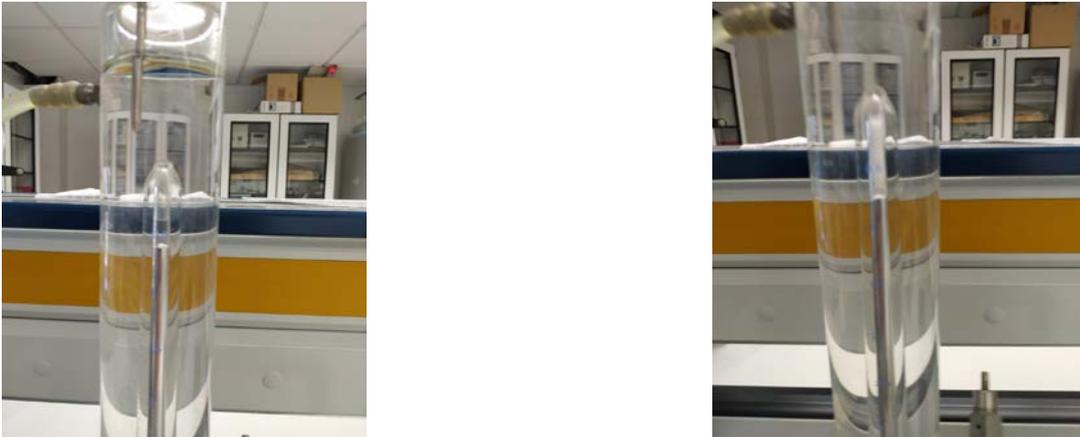


Figura 4: Aspecto de la coexistencia de fases (izquierda) y del fluido opalescente (derecha) observados para  $SF_6$  en el laboratorio.

Tabla 2: Parámetros de la Ec. (1).

$a$	7.857 bar L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup>
$b$	0.08786 L/mol
$p_c$	37.1 atm
$T_c$	318.5 K

#### 4. Transición líquido-líquido en agua subenfriada

En la línea del trabajo de van der Waals para la transición líquido-gas, se ha propuesto recientemente una ecuación de estado para la transición líquido-líquido hipotetizada para el agua pura [9-10]. Dicha ecuación tiene la forma:

$$p = \frac{RT}{\delta v} \ln \left( \lambda \frac{v_0 + \delta v - v}{v - v_0} \right) + c \frac{\delta \varepsilon}{\delta v} \frac{v - v_0}{\delta v} \quad (2)$$

donde  $c$ ,  $\delta \varepsilon$ ,  $\delta v$  y  $v_0$  son parámetros característicos. La base microscópica de la Ec. (2) reside en la superposición de distintas fuerzas intermoleculares que, como resultado, producen una “repulsión suave”. Así, por un lado tenemos que las fuerzas dispersivas se combinan con las que producen los enlaces de hidrógeno para simular un potencial intermolecular de dos escalas que da cuenta de las anomalías del agua subenfriada a través de las fluctuaciones locales de volumen que sirven para distinguir entre el agua y los líquidos convencionales.

En la Tabla 3 se presentan valores de los parámetros de la Ec. (2), que conducen a las isothermas de la Fig. 5. Como se puede observar, estas isothermas contienen tramos para los que  $p_c$  crece a medida

que lo hace  $v$ . Como vimos para la ecuación de van der Waals (Figura 3b), la Segunda Ley de la Termodinámica exige sustituir estas secciones por tramos horizontales que, como tales, son la huella dactilar de una transición de fase. En este caso y a diferencia de la transición líquido-gas, las fases coexistentes están caracterizadas por valores de  $v$  relativamente próximos entre sí que se corresponden con los valores típicos para los líquidos. Desde esta perspectiva, es natural asumir que, del mismo modo que la Ec. (1) representa un modelo para la transición líquido-gas, la Ec. (2) lo es para la transición líquido-líquido de una sustancia pura. De hecho, recientemente [11] se ha desarrollado la teoría que incorpora de manera unificada el contenido físico que subyace a las Ecs. (1) y (2), observándose de forma significativa que esta teoría es consistente con los experimentos y las simulaciones moleculares que caracterizan el "escenario de dos puntos críticos" en el que el comportamiento anómalo del agua líquida se explica bajo la hipótesis de que esta sustancia exhibe un punto crítico líquido-líquido en condiciones de temperatura y presión en torno a 200 K y 1000 bar.

Tabla 3: Parámetros de la Ec. (2)

C	6
$\delta\epsilon$	1000 J/mol
$\delta v$	$0.5 \cdot 10^{-5}$ m <sup>3</sup> /mol
$v_0$	$2 \cdot 10^{-5}$ m <sup>3</sup> /mol

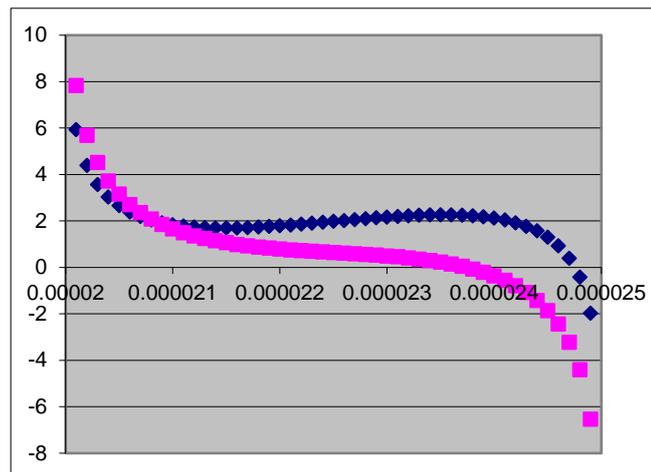


Figura 5: Isotermas de la Ec. (2).

## 5. Conclusiones

Hemos estudiado la transición líquido-gas de una sustancia pura desde un punto de vista teórico-experimental. La parte experimental ha consistido en la determinación en el laboratorio de las isotermas del hexafluoruro de azufre, a partir de las cuales se han estimado valores de las coordenadas del punto crítico consistentes con las bibliográficas y con el comportamiento cualitativo que proporciona la teoría de van der Waals. Las ideas de van der Waals inspiran un marco teórico que contempla la posibilidad de que una sustancia pura pueda existir como líquido en dos formas diferentes, al mismo tiempo que predice que la línea de coexistencia de esas dos fases líquidas coexistentes termina en un punto crítico. Así se obtiene una explicación teórica del comportamiento del agua subenfriada a partir de primeros principios.

Estas ideas podrían servir de base para el desarrollo de la teoría de las transiciones de fase líquido-líquido en sistemas monocomponentes, que como tal debe complementar la teoría

desarrollada para la transición líquido-gas. Una formulación consistente de dicha teoría le proporcionaría un soporte sólido a la hipótesis de segundo punto crítico del agua subenfriada, que en todo caso quedaría a expensas de su verificación experimental. La situación recuerda a la de la Condensación de Bose-Einstein, un fenómeno de temperatura ultrabaja predicho en 1925 por Einstein como consecuencia teórica directa de la estadística cuántica y observado en el laboratorio por primera vez en 1995 (Premio Nobel de Física de año 2001) gracias a avances técnicos que permitieron alcanzar las temperaturas próximas al cero absoluto requeridas (del orden de  $10^{-9}$  K). Igualmente, la observación del punto crítico líquido-líquido del agua presenta problemas técnicos que tardarán tiempo en ser superados, por lo que el desarrollo de una buena teoría que dé cuenta de esta fenomenología debe ser el mejor estímulo para desarrollar los métodos que permitan dilucidar su existencia real.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Escuela de Ingeniería Aeronáutica y del Espacio del campus de Ourense haber permitido el uso de su Laboratorio de Termodinámica para la realización de la parte experimental de este trabajo.

## Bibliografía

- [1] B. Widom. *Statistical Mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2002.
- [2] C. A. Cerdeiriña y B. Widom. *Osmotic Second Virial Coefficients of Aqueous Solutions from Two-Component Equations of State*. J. Phys. Chem. B **120**, 13144 (2016).
- [3] D. Frenkel y B. Smit. *Understanding Molecular Simulation*. Elsevier, Orlando, 2002.
- [4] J. V. Sengers y J. M. H. Levelt-Sengers, en *Progress in Liquid Physics* (103-174). Wiley, Nueva York, 1978.
- [5] M. E. Fisher. *The Theory of Equilibrium Critical Phenomena*. Rep. Prog. Phys. **30**, 615 (1967).
- [6] L. P. Kadanoff, W. Götze, D. Hamblen, R. Hetch, E. A. S. Lewis, V. V. Palciauskas, M. Rayl, J. Swift, D. Aspnes y J. Kane. *Static Phenomena Near Critical Points: Theory and Experiment*. Rev. Mod. Phys. **39**, 395 (1967).
- [7] K. G. Wilson. *Problems in Physics with Many Scales of Length*. Sci. Amer. 158 (1979).
- [8] P. H. Poole, F. Sciortino, U. Essmann y H. E. Stanley. *Phase Behavior of Metastable Water*. Nature **360**, 324 (1992).
- [9] C. A. Cerdeiriña, G. Orkoulas y M. E. Fisher. *Soluble Model Fluids with Complete Scaling and Yang-Yang Features*. Phys. Rev. Lett. **116**, 040601 (2016).
- [10] C. A. Cerdeiriña y H. E. Stanley. *Ising-like Models with Energy-Volume Coupling*. Phys. Rev. Lett. **120**, 120603 (2018).
- [11] C. A. Cerdeiriña, J. Troncoso, D. González-Salgado, P. G. Debenedetti y H. E. Stanley. *Water's Two-Critical-Point Scenario in the Ising Paradigm*. J. Chem. Phys. **150**, 244509 (2019).