

# Fabricación de una celda de punto triple en casa

Iván Galinskiy<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México,  
Ciudad Universitaria, 04510, México, D.F.*

22 de agosto de 2014

## Resumen

En este texto se muestra cómo fabricar una celda de punto triple en condiciones caseras sin gastar más de un salario mínimo diario. Esta celda es un ejemplo muy ilustrativo de varios fenómenos estudiados durante un curso de termodinámica, tales como ebullición, sobrecalentamiento y sobreenfriamiento, equilibrio termodinámico y calor latente. El proceso de fabricación no lleva más de una hora de trabajo.

## 1. Introducción

Una celda de punto triple es, por definición, un recipiente que cumple con las siguientes propiedades:

- Adentro de él existe una y sola una sustancia pura.
- Esta sustancia está simultáneamente en sus tres fases. Aunque es posible que estas tres fases correspondan, por ejemplo, a tres estructuras cristalinas distintas de la fase sólida de la sustancia (las cuales en el caso del agua serían, por ejemplo, hielo II, hielo V y hielo VI a  $-55\text{ °C}$  y a  $6.2 \times 10^8\text{ Pa}$ ), normalmente se escoge el punto de la triple coexistencia de líquido-sólido-vapor. Esto es debido a que este punto es el que ocurre a la menor presión posible, lo cual hace mucho más fácil su manejo.

¿Por qué el punto triple es el que se usa en la calibración de termómetros? Para responder esta pregunta, estudiemos la estabilidad de este punto.

### 1.1. Estabilidad térmica del punto triple

Veamos la figura 1. Supongamos que nuestra celda se encuentra justo en el punto triple (marcado como “Triple point”). ¿Qué es necesario hacer para que el sistema se salga de este punto? Si hacemos un movimiento *infinitesimal* en el diagrama de fase, ocurrirá alguno de los dos casos [4]:

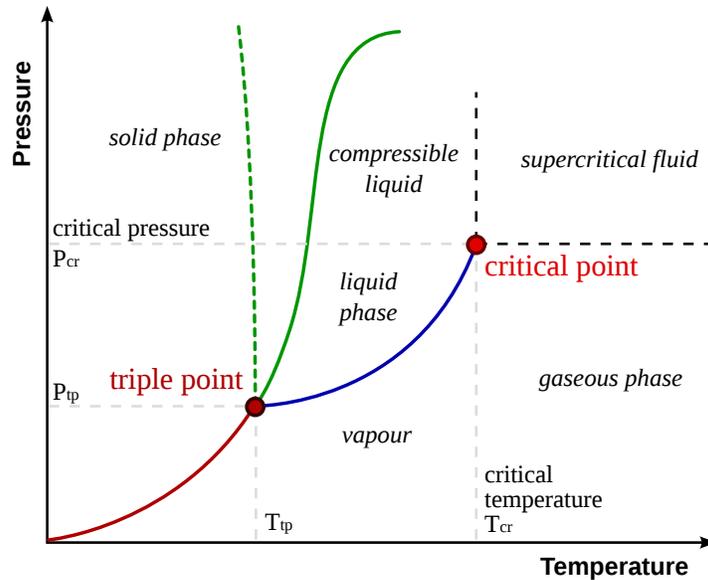


Figura 1: Diagrama de fase del agua

1. El sistema se encontrará sobre una curva de coexistencia. En este caso, tendremos dos fases en lugar de tres.
2. El sistema se encontrará fuera de una curva de coexistencia, así que tendremos solo una fase.

Entonces es fácil ver que un movimiento, por pequeño que sea, en el diagrama de fase, lleva a la desaparición de una o dos fases. Pero sabemos que el cambio de fase de una cantidad de materia, aunque ocurre a una temperatura constante, *siempre* requiere de una cantidad *finita* de energía externa (positiva o negativa). Por lo tanto, para remover el sistema del punto triple, es necesario suministrarle (o quitarle) una cantidad de energía finita. Por esto, ante cambios de energía interna infinitesimales, el sistema permanece en el punto triple. Finalmente:

*La temperatura de una celda de punto triple no cambia ante cambios pequeños de energía interna.*

## 1.2. Posición del punto triple en el diagrama de fase

Como ya mencionamos, este punto se usa para calibrar termómetros. Pero más aun, las escalas de las temperaturas mismas están definidas a través del punto triple: su temperatura es *exactamente* 273.16 K o 0.01 °C [3]. La presión, claro, no está definida de esta manera, así que su valor para el punto triple no se define: se mide. Es igual a 611.657 Pa [1].

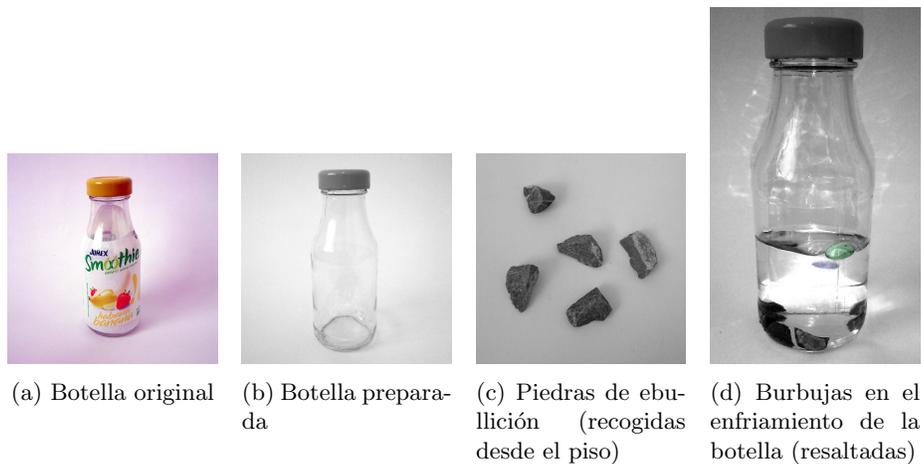


Figura 2: Diferentes etapas de la fabricación. Note la ausencia de la cinta adhesiva - la tapa resultó ser hermética

## 2. Fabricación

Describiremos ahora los aspectos prácticos de la fabricación de una celda de punto triple, dejando la discusión teórica para después.

### 2.1. Materiales

#### 2.1.1. Recipiente

El ingrediente principal de una celda de punto triple es, claro, el mismo recipiente. En nuestro caso le vamos a pedir un conjunto de propiedades específicas:

1. Rigidez estructural. Ya que el punto triple del agua tiene una presión de menos de 1 kPa, el recipiente tendrá que soportar casi toda la presión atmosférica.
2. Hermeticidad. Tanto el mismo recipiente como su tapa tienen que ser lo suficientemente herméticos para poder mantener la presión baja por un tiempo lo suficientemente largo.
3. Resistencia térmica. En el proceso de fabricación, el recipiente estará en un rango de temperaturas de -10 a 100 grados centígrados aproximadamente.
4. Resistencia química. Queremos que el único componente que contribuya a la formación del vapor sea el agua.

La práctica muestra que el mejor candidato para el papel del recipiente es una botella pequeña de Schweppes ya que:

1. Está hecha de vidrio bastante grueso y transparente (qué es resistente al calor y químicamente inerte).
2. La etiqueta está térmicamente sellada a la botella en lugar de estar pegada con un pegamento, por lo que es muy fácil de remover.
3. La tapa tiene rosca de muchas vueltas, así que crea una unión hermética, especialmente al reforzarla con cinta de aislar.

El experimento también se hizo exitosamente con una botella de jugo (figura 2a).

### 2.1.2. Agua

El segundo ingrediente es el agua. Para fines ilustrativos es mas que suficiente con usar el agua de garrafón ya que es lo suficientemente limpia químicamente.

### 2.1.3. Piedras de ebullición

Podría parecer que con los dos ingredientes anteriores es suficiente para fabricar la celda, pero siempre suelen aparecer efectos indeseables durante el trabajo real. En este caso, tenemos un recipiente de paredes lisas, lleno con agua limpia y puesto a calentarse homogéneamente (en un horno de microondas). Esto es la receta perfecta para obtener un liquido sobrecalentado. En el mejor caso, el liquido empieza a hervir espontáneamente mientras está en el horno y lo cubre completamente de agua y en el peor, empieza a ebullicir cuando uno mueve la botella. Para evitar esta clase de cosas, en la química se usa un objeto llamado *piedra de ebullición*. Cumple con las siguientes propiedades:

1. Resistencia química y térmica.
2. Superficie muy irregular para favorecer la formación de burbujas (nucleación).

La práctica muestra que las piedras de ebullición en nuestro caso pueden ser:

1. Pequeños fragmentos de roca volcánica. Cuando son limpias, son casi inertes en contacto con el agua y su superficie porosa es perfecta para estimular la nucleación.
2. Pedazos de vidrio roto. Son aun mejores en términos de inercia química, pero son mucho mas peligrosos para el ser humano, especialmente a la hora de ponerlos en un horno de microondas, así que el autor no recomienda su uso.
3. Simplemente grava pequeña (figura 2c).

#### 2.1.4. Miscelánea

También se necesitará cinta de aislar para hermetizar aun mas la unión tapa-botella y equipo de seguridad como guantes a prueba de calor y anteojos de seguridad.

### 2.2. Procedimiento

El procedimiento es relativamente sencillo y se puede seguir paso a paso:

#### 2.2.1. Preparación de los materiales

1. Lave las piedras de ebullición en agua, posiblemente usando un poco de abrasión. No use detergente ya que la porosidad de las piedras hará que sea difícil removerlo después. Si usa vidrio, lávelo *antes* de romperlo para no cortarse después.
2. Una vez lavadas, hierva las piedras de ebullición varias veces por 3 minutos, cambiando el agua cada vez. Esto es necesario para remover cualquier componente químico soluble en agua de ellas. Póngalas aparte.
3. Quite la etiqueta de la botella de Schweppes (o de jugo: figura 2b). También quite el anillo plástico que se queda en la botella tras quitar la tapa.
4. Lave la botella muy bien, de preferencia con agua caliente. No olvide lavar la tapa también.
5. Ponga las piedras de ebullición limpias en la botella.
6. Llene la botella hasta la mitad de su capacidad con agua de garrafón.
7. Enrosque la tapa **muy ligeramente**. Esto quiere decir que la tapa está enroscada **solo lo suficiente como para no caerse, pero no más**. Esto es muy importante ya que una tapa demasiado enroscada reventará cuando la ebullición dentro de la botella llegue a ser demasiado fuerte. Una tapa que no está lo suficientemente enroscada se caerá de la botella bajo la presión del vapor.

#### 2.2.2. Evacuación de la botella y el sellado

A partir de este momento hay que ser muy atento al proceso y tratar de no quemarse.

1. Prepare la cinta de aislar y use el equipo de protección.
2. Ponga la botella en su horno de microondas.
3. Encienda su horno. Observe atentamente la botella. Si se cae la tapa, apague el horno, enrósquela un poco más y repita.

4. Cuando empiece la ebullición activa, espere 30 segundos más.
5. Después de los 30 segundos, apague el horno de microondas.
6. Saque rápidamente la botella, **enrosque su tapa hasta el final y apriete**.
7. Selle la unión tapa-botella con varias vueltas de cinta de aislar, tratando de estirarla para mayor hermeticidad.

¡Listo! La botella está sellada. Colóquela en un lugar cerrado fuera de alcance de cualquier cosa viva para que se enfríe. Puede implosionar, así que espere un par de horas hasta que esté a temperatura ambiente.

### 2.2.3. Formación del hielo

Ahora que la botella está a la temperatura ambiente, póngala en el refrigerador y espere el tiempo suficiente para la formación del hielo. Teóricamente, es suficiente con la cantidad mínima del hielo para estar en el punto triple, pero es más conveniente congelar casi todo el agua para evitar una descongelación rápida.

Una vez formado el hielo, el agua está en su punto triple y se pueden hacer las mediciones o experimentos.

## 3. Teoría

Finalmente, en esta sección describiremos de forma más detallada, pero cualitativa, lo que pasó durante la fabricación.

### 3.1. Piedras de ebullición: nucleación

Usamos piedras de ebullición para evitar el sobrecalentamiento del agua. ¿Pero cual es el mecanismo según el cual funcionan? Para saber esto, necesitamos ver cómo hierve el líquido. Omitiremos los detalles de cálculo que se pueden consultar en bibliografía especializada, como libros de crecimiento de cristales. Uno de los conceptos más importantes para explicar las transiciones de fase es el de la **nucleación**. Esta puede ser de dos tipos [2]:

- Nucleación homogénea. Es el proceso con el cual se forman porciones muy pequeñas de una fase nueva en medio de (en nuestro caso) un medio homogéneo, llamadas **núcleos**.
- Nucleación heterogénea. Es similar a la homogénea, pero en este caso los núcleos se forman en una *interfaz* de diferentes medios. En nuestro caso es la interfaz agua-roca.

Los dos tipos de nucleación son procesos estocásticos, es decir que se deben a fluctuaciones de la temperatura, densidad o presión que ocurren inherentemente en un medio. ¿Pero por que la heterogénea ocurre con mucha mas facilidad? Veamos algunos de los resultados importantes de la termodinámica que lo explican:

Primero, un proceso como la nucleación puede pasar solo cuando hay una disminución de la energía libre de Gibbs, es decir que  $\Delta G < 0$ . Pero la transición de fase de un estado metaestable a uno estable siempre cumple con esta condición. ¿Por que los núcleos no se forman al primer momento?

Resulta que la formación de una burbuja (núcleo) requiere no solo la formación de un volumen de nueva fase, sino que requiere formar una interfaz con esta burbuja, i.e. su superficie. La energía libre de Gibbs *por unidad de área de la superficie* coincide con la tensión superficial y ¡es positiva! Es decir, en la formación de la superficie  $\Delta G_s > 0$ . Es aquí el detalle importante. En caso de un núcleo esférico, cualitativamente:

$$G = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot G_v + 4\pi r^2 \cdot G_s$$

donde  $G_s$  y  $G_v$  son energías de Gibbs específicas por unidad de área y volumen respectivamente.

Se ve que la derivada respecto a  $r$  de esta función polinomial tiene un cero ya que los coeficientes tienen signos opuestos. Más aún, estos coeficientes dependen del sobrecalentamiento del líquido. Por esto, para ciertos radios menores a un radio crítico, el aumento del radio lleva al aumento de  $G$ , así que el proceso no puede ocurrir y el núcleo colapsa. Para los radios mayores al radio crítico, el aumento del radio lleva a la disminución de  $G$ , así que el núcleo crece y empieza la ebullición. A mayor temperatura, menor es el radio crítico.

La nucleación heterogénea es mas sencilla porque *parte de la superficie ya está formada por la interfaz heterogénea*. Entonces, el radio crítico para la nucleación heterogénea es mucho menor y hay mayor probabilidad de que una fluctuación lleve a la formación de un núcleo supercrítico. Esto explica el uso de piedras de ebullición.

### 3.2. Eliminación del aire

Aunque esta subsección es bastante ingenieril, es necesaria para la fabricación. Para que la celda sea una celda de punto triple, se necesita sacar todo el aire del envase. Como la mayoría de las personas no tiene una bomba de vacío en su casa, se usa otro método. Cuando el agua llega al punto de ebullición, empieza a convertirse rápidamente al vapor. Entonces, en la botella casi cerrada (según las recomendaciones anteriores) ocurren tres procesos:

1. El agua se convierte en vapor.
2. Este vapor se mezcla constantemente con el aire del envase.

3. Por la ebullición se crea una presión mayor a la de la atmósfera adentro de la botella y esta diferencia expulsa constantemente la mezcla aire-vapor de la botella.

Por la mezcla y la expulsión continuas, la cantidad de aire dentro del envase se reduce constantemente. Después de un tiempo queda muy poco aire y es allí cuando se saca el envase del horno y se cierra herméticamente.

### 3.3. Enfriamiento

Esta fase de la fabricación podría parecer la menos interesante, pero también ocurren fenómenos curiosos en ella. Notará que durante los primeros minutos de enfriamiento, el líquido *hierve*, aunque lentamente (figura 2d). Primero recuerde el hecho de que un sistema líquido-vapor **cerrado** estará en equilibrio, i.e. no hervirá. Un sistema en el cual **solo el líquido se enfría** tampoco hervirá ya que el enfriamiento del líquido llevará a la sobresaturación del vapor y su condensación. Esto quiere decir que en nuestro caso, la ebullición ocurre debido al **enfriamiento del vapor**. En efecto:

1. Su capacidad calorífica es pequeña y las paredes no son diatérmicas.
2. El vapor se enfría y se condensa en las paredes. Su presión baja.
3. El sistema ya no está en equilibrio porque la presión ya no es igual a la presión de coexistencia.
4. El líquido se vuelve sobrecalentado y, gracias a las piedras de ebullición, hierve.
5. El vapor liberado reestablece el equilibrio.
6. Todo el proceso se repite. Conforme baja la temperatura, se vuelve mas lento y se detiene eventualmente.

## 4. Experimentos

El lector podría dudar de la validez del proceso de fabricación. En efecto, ¿como podemos confirmar que tenemos una celda de punto triple y no fallamos a la hora de sacar el aire? Hay dos experimentos similares que permiten ver fenómenos característicos de una celda triple:

### 4.1. Sobrecalentamiento local

Sostenga la botella del cuello y golpéela con la mano por arriba (no exagere!). En el fondo, cerca de las piedras de ebullición, se formarán burbujas muy brevemente (lo cual hace difícil capturar una imagen de estas burbujas). Esto se debe a que el movimiento brusco de la botella junto con la inercia del agua crean zonas de presión baja en el líquido, es decir, zonas de líquido sobrecalentado. Estas

zonas empezarán a hervir y se crearán burbujas. Pero como el movimiento de la botella es corto, pronto las zonas de baja presión desaparecerán y las burbujas tendrán que colapsar.

## 4.2. Sobrecalentamiento general

Caliente la botella por abajo un poco (no mas de 10 segundos) con un encendedor o con una estufa. Repita el experimento anterior. Observará ebullición mas generalizada. Como sobrecalentamos todo el líquido a la vez, pero por muy poco, no hubo ebullición inicialmente por metaestabilidad [4]. El golpe llevó el sistema a un estado estable a través de la ebullición.

## 4.3. Medición de temperatura

Para medir la temperatura, el sistema tiene que estar en equilibrio, i.e. hay que evitar cualquier intercambio de energía con los alrededores. En nuestro caso, esto se reduce a aislar térmicamente la celda, lo cual se puede hacer con muchos materiales como la tela o el unicel. El termómetro, claro, tiene que estar en contacto térmico con la celda.

**N.B.** La diferencia entre la temperatura del punto triple y la temperatura de la congelación del agua a presión ambiente es de 0.01 K [3], que es muy difícil de detectar con la mayoría de los termómetros. Además, los efectos de las impurezas siempre presentes en un experimento casero podrían fácilmente superar esta diferencia.

## Referencias

- [1] D. P. Johnson L. A. Guildner and F. E. Jones. Vapor pressure of water at its triple point. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1976.
- [2] Nucleation. Nucleation — Wikipedia, the free encyclopedia. <https://en.wikipedia.org/wiki/Nucleation>, 2014. [En línea; accesado el 21 de agosto de 2014].
- [3] General Conference on Weights and Measures. Definition of the thermodynamic temperature scale. [http://www1.bipm.org/en/si/si\\_brochure/chapter2/2-1/2-1-1/kelvin.html](http://www1.bipm.org/en/si/si_brochure/chapter2/2-1/2-1-1/kelvin.html). [En línea; accesado el 22 de agosto de 2014].
- [4] V. Romero. Notas de termodinámica. <http://www.fisica.unam.mx/personales/romero/TERMO2014/TERMO-NOTAS-2014.pdf>. [En línea; accesado el 21 de agosto de 2014].