

aplicaciones novedosas y creativas del temario que están aprendiendo. Esto les puede ayudar a ser conscientes de que lo que se les explica en clase es parte de los fundamentos necesarios para científicos, técnicos y médicos, lo cual puede servirles de motivación.

La resolución de estos problemas utiliza ecuaciones y razonamientos que los alumnos conocen o que se encuentra un pequeño paso por delante. En este sentido, sus enunciados podrían interpretarse como una continuación del enfoque de los enunciados que PISA ha realizado en cursos inferiores.

Finalmente, creemos que los problemas de Física de Materiales y Física Médica pueden constituir un material didáctico especialmente valioso para aquellos estudiantes que cursan los bachilleratos de excelencia o el Bachillerato Internacional.

Perspectivas

Estos dos problemas son un ejemplo de un proyecto más amplio. La propuesta consiste en la elaboración de boletines de problemas relacionados con las más novedosas áreas de la investigación en la que actualmente trabajan los científicos. Actualmente se han desarrollado, junto con los dos problemas tratados en este artículo, otros siete problemas, cuyas versiones actualizadas se pueden consultar en la página web de la Sección Local de Alicante de la RSEF, la cual es de libre acceso [8].

En la columna 1 de la tabla 1 se relacionan los temas a los que se refieren estos siete problemas, con el campo del que proceden: Física de Materiales* o Física Médica**. En la columna 2 se citan los principales conceptos del currículum de Bachillerato que refuerzan.

Tabla 1. Lista de problemas y conceptos de física de Bachillerato que refuerzan

Tema	Conceptos reforzados
Efecto fotoeléctrico (*)	Efecto fotoeléctrico, niveles electrónicos en un metal
Difracción de electrones (*)	Dualidad onda-partícula, interferencia
Láser (*)	Principio de incertidumbre de Heisenberg, ondas estacionarias
Efecto Hall (* y **)	Electricidad y magnetismo
Fuerza de Lorentz (**)	Efecto de los campos magnéticos sobre cargas en movimiento
Ecografía Doppler (**)	Efecto Doppler
Desintegración radiactiva (**)	Ley de decaimiento exponencial, cadenas de desintegración

Nuestra intención es seguir trabajando en enriquecer su contenido y que éste se utilice en las aulas por los profesores de Bachillerato.

Agradecimientos

Los autores quieren agradecer a Manuel Alonso Sánchez por facilitar la difusión del material elaborado [8] y por sus consejos durante su realización.

Referencias

- [1] R. D. 1105/2014, BOE de 3 de enero de 2015.
- [2] B. C. STIPE, M. A. REZAEI y W. HO, "Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy", *Science* 280, 1732-1735 (1998).

- [3] W. HO, "Spectroscopy of Materials at the Spatial Limit," *Frontiers Science Series* 321-330 (2000).
- [4] D. JUMEAU, M. YUSTE, L. TAUREL y M. BILLARDON, "Infrared absorption spectrum of U centers in BaClF", *Phys. Lett. A* 44, 189 (1973).
- [5] J. K. GIMZEWSKI y C. JOACHIM, "Nanoscale science of single molecules using local probes", *Science* 283, 1683-1688 (1999).
- [6] K. S. COLE, *Membranes, Ions and Impulses: A Chapter of Classical Biophysics* (University of California Press, Berkeley, 1968).
- [7] E. B. MONTGOMERY, Jr., *20 things to know about Deep Brain Stimulation* (Oxford University Press, Oxford, 2015).
- [8] M. ALONSO ORTS y S. RONDA PEÑACOBIA, "Problemas de Física de Materiales y de Física Biomédica en bachillerato" en *Materiales para la Enseñanza y la Divulgación de la Física* (Web de la Sección Local de Alicante de la RSEF) <http://rsefalicante.umh.es/problemas-fisica-de-materiales-y-biomedica.htm>

A vueltas con la ecuación de Clausius-Clapeyron

Santiago Velasco

Dpto. de Física Aplicada. Universidad de Salamanca



Juan Antonio White

Dpto. de Física Aplicada. Universidad de Salamanca



La ecuación de Clausius-Clapeyron es la ecuación más sencilla posible para describir la dependencia de la presión de vapor con la temperatura a lo largo de la curva de coexistencia líquido-vapor. Esta ecuación se explica en todos los cursos de Termodinámica y es usual obtenerla con ayuda de hipótesis muy simples pero que, a su vez, parecen restringir su aplicabilidad a temperaturas lejanas de la temperatura crítica. Sin embargo, la comparación con datos experimentales muestra que la ecuación de Clausius-Clapeyron permite describir sorprendentemente bien la presión de vapor a lo largo de toda la curva de coexistencia incluyendo temperaturas próximas a la crítica, lo que proporcionó a Guggenheim la posibilidad de escribir dicha ecuación en el esquema del principio de estados correspondientes. En este artículo se discute este hecho y se presenta la ecuación de Clausius-Clapeyron dentro de la teoría de estados correspondientes de Pitzer, la cual permite caracterizar a un fluido por su factor acéntrico. Se utiliza dicha ecuación para el análisis de algunas funciones características de la curva de presión de vapor, aportando información que puede ser útil en la elaboración de una clase de Termodinámica sobre este tema.

Introducción

La ecuación de Clapeyron para la vaporización

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{T \Delta_{\text{vap}} \bar{V}} \quad (1)$$

proporciona la pendiente de la curva de coexistencia líquido-vapor en un diagrama *PT* en términos de la entalpía molar de vaporización, $\Delta_{\text{vap}} \bar{H}$, y del cambio del volumen molar, $\Delta_{\text{vap}} \bar{V} = \bar{V}^v - \bar{V}^l$, siendo \bar{V}^v y \bar{V}^l los volúmenes molares del vapor y líquido saturados, respectivamente. La Ec. (1) es el punto de partida natural para la obtención de la ecuación de la presión de vapor, $P = P(T)$, de un fluido, es decir, la ecuación que describe la curva de coexistencia líquido-vapor en un diagrama *PT*. Esta curva se extiende, para cualquier fluido, desde el punto triple, punto de menor temperatura y presión de la curva, en el que coexisten en equilibrio las fases sólida, líquida y vapor, hasta el punto crítico, punto de mayor temperatura y presión de la curva, en el que las fases líquida y vapor se hacen indistinguibles. Para la mayoría de los fluidos las presiones de los puntos triple y crítico difieren en varios órdenes de magnitud y son, en general, difíciles de medir experimentalmente, la del punto triple por su pequeño valor y la del punto crítico por las conocidas dificultades de estabilidad térmica y mecánica del fluido en este punto y su enorme sensibilidad a la presencia de impurezas. Experimentalmente se comprueba además que la pendiente de la curva de presión de vapor es siempre positiva y finita en cualquier punto de la curva, incluido el punto crítico. El que la pendiente sea positiva se deduce de la Ec. (1) al ser, para cualquier fluido, $\Delta_{\text{vap}} \bar{H} > 0$ y $\Delta_{\text{vap}} \bar{V} > 0$, mientras que el hecho de que la pendiente en el punto crítico sea finita implica que $\Delta_{\text{vap}} \bar{H}$ y $\Delta_{\text{vap}} \bar{V}$ deben tender a cero con la misma ley cuando uno se aproxima al punto crítico.

Si para un determinado fluido se conociese la dependencia con la temperatura de $\Delta_{\text{vap}} \bar{H}$ y $\Delta_{\text{vap}} \bar{V}$, la integración de la Ec. (1) permitiría obtener la ecuación de la presión de vapor de dicho fluido. Desafortunadamente, tales dependencias no se conocen a lo largo de toda la curva de coexistencia. Por ello, la obtención de la ecuación de presión de vapor se aborda usualmente mediante el uso de: 1) ecuaciones de estado; 2) hipótesis sobre la dependencia con la temperatura de $\Delta_{\text{vap}} \bar{H}$ y $\Delta_{\text{vap}} \bar{V}$; y 3) ecuaciones fenomenológicas con coeficientes a determinar mediante ajuste con datos experimentales o el conocimiento de algunos puntos de referencia (punto crítico, punto triple, punto de ebullición normal, punto acéntrico, etc.) o condiciones que se imponen a la ecuación o a sus derivadas.

La ecuación de presión de vapor es probablemente la ecuación de la física para la que se han propuesto un mayor número de formas analíticas diferentes. La más simple de ellas es la ecuación de Clausius-Clapeyron, que proporciona el logaritmo neperiano de la presión de vapor como una función lineal del inverso de la temperatura Termodinámica. Esta ecuación aparece en todos los cursos de Termodinámica en los que, en general, se la presenta como un ejemplo sencillo de integración de la Ec. (1) pero con poco interés práctico debido a las limitaciones de validez de las hipótesis empleadas para su obtención. En este trabajo presentamos dos aspectos que, a nuestro juicio, pueden contribuir a un mejor uso y conocimiento de esta ecuación. Uno de ellos

es su forma en términos de variables reducidas dentro del esquema de estados correspondientes de Pitzer y el otro su interés para el estudio de algunas propiedades y funciones características de la curva de presión de vapor.

La ecuación de Clausius-Clapeyron

En la mayoría de libros de texto de Termodinámica, la curva de presión de vapor viene dada por la denominada ecuación de Clausius-Clapeyron [1]

$$\ln P = A - \frac{B}{T} \quad (2)$$

donde A y B son constantes características del fluido. La Ec. (2) suele obtenerse a partir de la integración de la Ec. (2) suponiendo que: 1) el volumen molar del líquido es despreciable frente al del vapor ($\bar{V}^l \ll \bar{V}^v$), 2) el vapor se comporta como un gas ideal ($\bar{V}^v \approx RT/P$, siendo R la constante de los gases), y 3) $\Delta_{\text{vap}} \bar{H}$ es independiente de la temperatura. Estas aproximaciones son razonables a bajas temperaturas, cuando la presión de vapor es pequeña. La ecuación de Clausius-Clapeyron suele también escribirse en la forma [2]

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}_{12}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3)$$

donde $\Delta_{\text{vap}} \bar{H}_{12}$ es la entalpía molar media de vaporización en el intervalo (T_1, T_2) [3].

Sorprendentemente, la ecuación de Clausius-Clapeyron es capaz de predecir la presión de vapor de algunos fluidos a lo largo de toda la curva de coexistencia con una aproximación bastante buena, incluso cerca del punto crítico donde las hipótesis realizadas para la obtención de la Ec. (3) no son consistentes. Con objeto de comprender este hecho es conveniente usar el factor de compresibilidad $Z = P\bar{V}/RT$ y reescribir la Ec. (1) en la forma [4]

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{R \Delta_{\text{vap}} Z} \quad (4)$$

donde $R \Delta_{\text{vap}} Z$ es la diferencia entre las compresibilidades de las fases vapor y líquida. Suficientemente lejos del punto crítico las aproximaciones anteriormente realizadas son razonables, de forma que $\Delta_{\text{vap}} Z \approx 1$ y $\Delta_{\text{vap}} \bar{H} \approx \text{constante}$, y la integración de la Ec. (4) conduce a la Ec. (3).

Sin embargo, aunque $\Delta_{\text{vap}} \bar{H}$ y $\Delta_{\text{vap}} Z$ dependen de la temperatura, debido a un efecto de compensación, el cociente $\Delta_{\text{vap}} \bar{H} / \Delta_{\text{vap}} Z$ en la Ec. (4) permanece bastante constante para algunos fluidos en todo el intervalo de temperaturas desde el punto triple al punto crítico. Esto sugiere definir un valor aparente del cociente, $\Delta_{\text{vap}} \bar{H} / \Delta_{\text{vap}} Z$, por

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{\Delta_{\text{vap}} Z} \right)^{\text{ap}} = \text{constante} \quad (5)$$

Comparando entonces las Ecs. (4) y (5) se tiene

$$\Delta_{\text{vap}} \bar{H}(T) = \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{\Delta_{\text{vap}} Z} \right)^{\text{ap}} \Delta_{\text{vap}} Z(T) \quad (6)$$

que puede utilizarse para calcular la entalpía molar de vaporización, $\Delta_{\text{vap}} \bar{H}(T)$, en términos de $\Delta_{\text{vap}} Z(T)$, o viceversa.

Tomando el punto crítico como referencia, la integración de la Ec. (5) conduce a

$$\ln P_r = \frac{1}{RT_c} \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{\Delta_{\text{vap}} Z} \right)^{\text{ap}} \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \quad (7)$$

que es la ecuación de Clausius-Clapeyron en términos de las variables reducidas $P_r = P/P_c$ y $T_r = T/T_c$. Mediante un ajuste de datos experimentales para la presión de vapor de un conjunto de siete fluidos (argón (Ar), kriptón (Kr), xenón (Xe), monóxido de carbono (CO), nitrógeno (N_2), metano (CH_4), y oxígeno (O_2)), Guggenheim propuso la ecuación de presión de vapor [5, 6]

$$\ln P_r = 5.3 \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \quad (0.55 < T_r < 1) \quad (8)$$

es decir, la Ec. (7) con un valor de $(\Delta_{\text{vap}} \bar{H} / \Delta_{\text{vap}} Z)^{\text{ap}} = 5.3RT_c$. La Ec. (8) no contiene ningún parámetro característico del fluido, siendo por tanto, una ecuación dentro del principio de estados correspondientes.

La discusión anterior se puede apreciar en las gráficas de la Fig. 1. En la Fig. 1(a) se representa $\ln P_r$ frente a $1/T_r$ para el argón. Los símbolos corresponden a datos tomados del *National Institute of Standards and Technology* (NIST) [7] y la línea continua corresponde a la ecuación de Clausius-Clapeyron en la forma de Guggenheim, Ec. (8). En la Fig. 1(b) se representan, también para el argón, la dependencia con T_r de $\Delta_{\text{vap}} \bar{H} / RT_c$, línea a trazos, y de $\Delta_{\text{vap}} \bar{H} / RT_c \Delta_{\text{vap}} Z$, línea continua, junto con el valor constante 5.3 en línea de puntos. Nótese en la Fig. 1(b) que es la aproximación $(\Delta_{\text{vap}} \bar{H} / \Delta_{\text{vap}} Z)^{\text{ap}} \approx 5.3RT_c$, aún cuando $\Delta_{\text{vap}} \bar{H}$ varíe apreciablemente con la temperatura reducida, la que justifica el buen acuerdo entre la ecuación de Clausius-Clapeyron, Ec. (8), y los datos del NIST para la presión de vapor del argón mostrados en la Fig. 1(a).

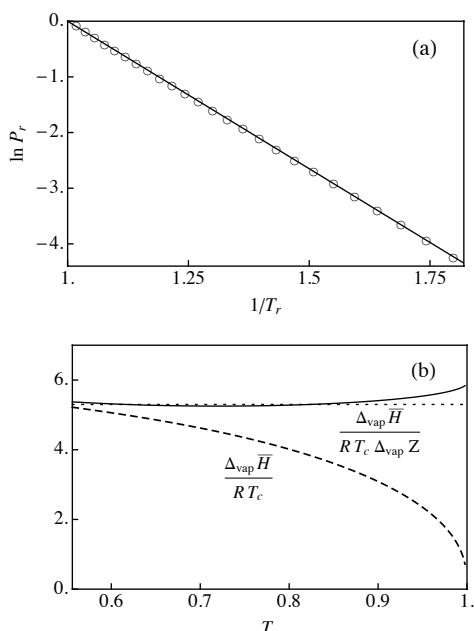


Fig. 1. (a) Curva de presión de vapor para el argón (Ar). Los símbolos representan datos del NIST [7] mientras que la línea continua representa la ecuación de Guggenheim, Ec. (3). (b) Variación con la temperatura reducida de $\Delta_{\text{vap}} \bar{H} / RT_c$ (línea a trazos) y $\Delta_{\text{vap}} \bar{H} / RT_c \Delta_{\text{vap}} Z$ (línea continua) a partir de datos del NIST. La línea de puntos representa el valor de Guggenheim $A = B = 5.3$.

La ecuación de Clausius-Clapeyron en la teoría de estados correspondientes de Pitzer

La Ec. (8) no contiene ningún parámetro característico del fluido y satisface el principio de estados correspondientes. Este principio constituyó un bello intento de unificar la conducta Termodinámica de los fluidos. Pitzer [8] y, posteriormente, Guggenheim [9] establecieron sus bases mecánico-estadísticas. Los fluidos que satisfacían este principio estaban formados por moléculas esféricas no polares con interacciones intermoleculares similares. Los gases nobles son fluidos paradigmáticos dentro de este principio. Analizando datos de presión de vapor para gases nobles, Pitzer encontró que $P_r = 0.1$ a $T_r = 0.7$. Entonces, tomando estos gases como referencia, definió el factor acéntrico [10]

$$\omega \equiv -1 - \log_{10} P_r \text{ a } T_r = 0.7 \quad (9)$$

como una medida de la desviación del fluido respecto de la conducta de estados correspondientes. Los fluidos con $\omega \approx 0$ se denominan fluidos *simples*. Aunque originalmente el factor acéntrico se asociaba a la desviación de las moléculas de la forma esférica, hoy día se utiliza como una medida de la complejidad de la molécula con respecto a su tamaño, forma y polaridad. En cualquier caso, es el principal factor de correlación para diversas magnitudes asociadas a la curva de presión de vapor y está tabulado para muchos fluidos [11].

En la extensión de Pitzer del principio de estados correspondientes, una ecuación de presión de vapor tiene la forma

$$\ln P_r = f(T_r, \omega) \quad (10)$$

con $f(1, \omega) = 0$. Además, teniendo en cuenta la definición (9), la función $f(T_r, \omega)$ debe satisfacer la condición

$$f(0.7, \omega) = -(1 + \omega) \ln 10 \quad (11)$$

con objeto de ser autoconsistente [12]. Aplicando la condición (11) a la ecuación de Clausius-Clapeyron, Ec. (7), se obtiene

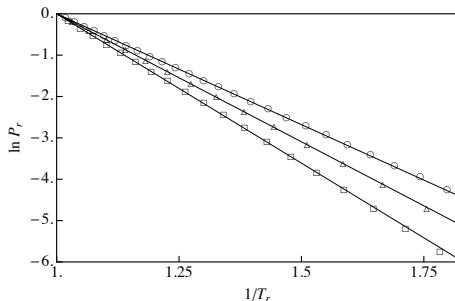
$$P_r = A(\omega) \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \quad (12)$$

con

$$A(\omega) = \frac{1}{RT_c} \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}}{\Delta_{\text{vap}} Z} \right)^{\text{ap}} = \frac{7 \ln 10}{3} (1 + \omega) \quad (13)$$

En particular, para $\omega = 0$, la Ec. (13) da $A(0) = 7 \ln(10/3) \approx 5.37$ y la Ec. (12) se convierte en la ecuación empírica de Guggenheim, Ec. (8), es decir, la Ec. (12) amplía la Ec. (8) dentro del esquema de estados correspondientes de Pitzer. La Fig. 2 muestra una representación de $\ln P_r$ frente a $1/T_r$ para el argón, el propano y el agua con datos tomados del NIST [7] y donde las líneas continuas representan la Ec. (12) con el correspondiente valor de ω para estos fluidos.

Mucho antes de que Guggenheim propusiese la Ec. (8), ya se habían establecido varias reglas empíricas dentro del principio de estados correspondientes. Las dos más conocidas son las reglas de Trouton y de Guldberg. La primera de ellas, formulada por Trouton en 1884 [13], establece que, para mu-



chos fluidos, la entropía molar de vaporización a la temperatura de ebullición normal T_b es prácticamente constante,

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{S}_b}{R} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}_b}{RT_b} \approx 10.5 \quad (14)$$

La segunda, formulada simultáneamente por Guldberg [14] y por Guye [15] en 1890, establece que el cociente entre la temperatura de ebullición normal T_b y la temperatura crítica T_c es muy similar para una gran variedad de fluidos,

$$T_{\text{br}} = \frac{T_b}{T_c} \approx \frac{2}{3} \quad (15)$$

Aún cuando las reglas de Trouton y Guldberg se habían obtenido sobre la base de datos experimentales para un buen número de fluidos, otros muchos presentaban desviaciones significativas de las mismas. Por ello, Guggenheim [16] puntualizó que dichas reglas no se ajustaban a la idea del principio de estados correspondientes y, sobre la base de datos experimentales obtenidos para sus siete fluidos *ideales*, propuso las reglas

$$T_{\text{sr}} = \frac{T_s}{T_c} \approx 0.58 \quad (16)$$

y

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{S}_s}{R} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}_s}{RT_s} \approx 9.05 \quad (17)$$

donde T_s es la temperatura a la cual la presión de vapor es $P_s = P_c/50$. Los fluidos *ideales* de Guggenheim son los fluidos que Pitzer denominó como *simples* y que en su esquema de estados correspondientes se pueden identificar con fluidos con valores de ω próximos a 0. Tomando en la Ec. (12) el valor $P_{\text{sr}} = 1/50$ se obtiene

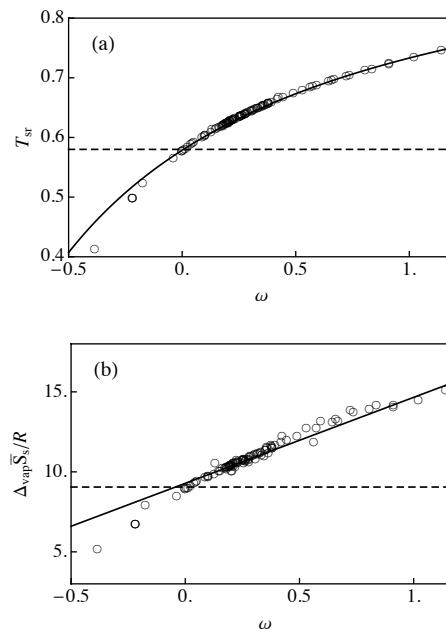
$$T_{\text{sr}}(\omega) = \frac{A(\omega)}{A(\omega) + \ln 50} = \frac{(7 \ln 10)(1 + \omega)}{(7 \ln 10)(1 + \omega) + 3 \ln 50} \quad (18)$$

que proporciona la temperatura reducida T_{sr} en función del factor acéntrico ω . En particular, para $\omega = 0$, la Ec. (18) da

$$T_{\text{sr}}(0) = \frac{7 \ln 10}{7 \ln 10 + 3 \ln 50} \approx 0.58 \quad (19)$$

es decir, el valor de Guggenheim (16) para los fluidos *ideales*. La Fig. 3(a) muestra una representación de T_{sr} frente a ω . Los símbolos corresponden a datos tomados del NIST [7] para 105 fluidos, la línea continua representa la Ec. (18) y la línea discontinua el valor de Guggenheim dado por la Ec. (19).

Puede observarse un buen acuerdo entre los datos del NIST y los proporcionados por la ecuación de Clausius-Clapeyron excepto para valores negativos de ω que corresponden a fluidos cuánticos.



Haciendo uso de las Ecs. (6), (13) y (18), la entropía molar de vaporización a T_s viene dada por

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{S}_s}{R} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}_s}{RT_s} = [A(\omega) + \ln 50] \Delta_{\text{vap}} Z \approx A(\omega) + \ln 50 \quad (20)$$

donde se ha realizado la aproximación $\Delta_{\text{vap}} Z \approx 1$, razonable al estar la temperatura T_s lejos de la temperatura crítica T_c y, por tanto, suponer que el volumen molar del líquido a dicha temperatura es mucho menor que el volumen molar del vapor y que éste se comporta como

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{S}_s}{R} \approx A(0) + \ln 50 = \frac{7 \ln 10}{3} + \ln 50 \approx 9.28 \quad (21)$$

es decir, próximo al valor de Guggenheim (17) para los fluidos *ideales*. La Fig. 3(b) muestra una representación de $\Delta_{\text{vap}} \bar{S}_s / R$ frente a ω . Los símbolos corresponden a datos tomados del NIST [7] para 105 fluidos, la línea continua representa la Ec. (20) y la línea discontinua el valor de Guggenheim dado por la Ec. (17). El acuerdo entre los datos del NIST y los proporcionados por la ecuación de Clausius-Clapeyron es ahora un poco peor que en el caso de T_{sr} (véase la Fig. 3(a)), pero bastante bueno en el intervalo $0 < \omega < 0.5$.

Las Ecs. (18) y (20) pueden utilizarse para predecir la entalpía reducida de vaporización en el punto de Guggenheim. En efecto, a partir de dichas ecuaciones se obtiene

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{H}_s}{RT_c} = \frac{\Delta_{\text{vap}} \bar{S}_s}{R} T_{\text{sr}} \approx \frac{7 \ln 10}{3} (1 + \omega) \quad (22)$$

que para $\omega = 0$ toma el valor $\Delta_{\text{vap}} \bar{H}_s / RT_c \approx 5.37$ muy próximo al valor $\Delta_{\text{vap}} \bar{H}_s / RT_c \approx 5.25$ propuesto por Guggenheim [16] para los fluidos *ideales*. La Fig. 4 muestra una representación de la entalpía molar reducida de vaporización $\Delta_{\text{vap}} \bar{H}_s / RT_c$ frente a ω . Los símbolos corresponden a datos tomados del NIST [7], la línea continua representa la Ec. (22) y la línea discontinua el valor de Guggenheim para esta entalpía. Por ejemplo, para el agua ($\omega = 0.3443$ y $T_c = 647.1$ K) la Ec. (22) da el valor de 7.22 ($\Delta_{\text{vap}} \bar{H}_s \approx 38.8$ kJ/mol) mientras que el valor proporcionado por el NIST es de 7.11 ($\Delta_{\text{vap}} \bar{H}_s \approx 38.2$ kJ/mol), lo que supone una desviación del 1.5%.

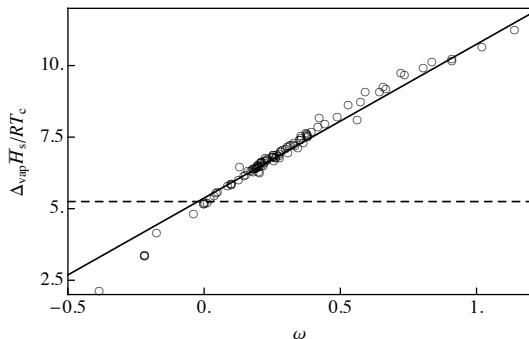


Fig. 4. Entalpía molar reducida de vaporización $\Delta_{\text{vap}} \bar{H}_s / RT_c$ vs. ω . Los símbolos representan datos del NIST [7], la línea continua representa la Ec. (22) y la línea a trazos el valor de Guggenheim.

La función de Srinivasan para la curva de presión de vapor

En 1994, Khan y Srinivasan [17] analizando los datos de presión de vapor para el metano observaron que la función

$$\varphi_1 = (1 - T_r)P_r \quad (23)$$

presenta un máximo a una temperatura reducida $T_{1r} \approx 0.86$. En 2002, Srinivasan [18] analizó esta función para 55 fluidos, desde gases monoatómicos hasta fluidos polares con alto punto de ebullición, encontrando la presencia en todos los casos de un máximo con una temperatura reducida en el intervalo $T_{1r} \approx 0.85 - 0.90$ que iba aumentando con la complejidad molecular. Algunos años más tarde, Velasco *et al.* [19] ampliaron el análisis de Srinivasan a más de 1200 fluidos y analizaron la correlación de este punto con el factor acéntrico ω , escogido como una medida de la complejidad molecular del fluido. Además de su interés intrínseco como un punto característico de la curva de presión de vapor de un fluido, el punto de Srinivasan puede utilizarse como referencia para comparar ecuaciones de presión de vapor.

El hecho de que la función φ_1 presente un máximo a la temperatura T_{1r} viene expresado por la relación

$$\left(\frac{d\varphi_1}{dT_r} \right)_{T_r=T_{1r}} = -P_r + (1 - T_{1r}) \left(\frac{dP_r}{dT_r} \right)_{T_r=T_{1r}} = 0 \quad (24)$$

con $P_{1r} = P_r(T_{1r})$. A partir de la Ec. (24) resulta

$$\left(\frac{d \ln P_r}{dT_r} \right)_{T_r=T_{1r}} = \frac{1}{1 - T_{1r}} \quad (25)$$

que permite obtener la derivada con respecto de la temperatura reducida T_r del logaritmo neperiano de la presión de vapor en el punto de Srinivasan en términos de la temperatura de dicho punto. En particular, aplicando la Ec. (25) a la ecuación de Clausius-Clapeyron, Ec. (12), se obtiene

$$\frac{T_{1r}^2}{1 - T_{1r}} = A(\omega) \quad (26)$$

con $A(\omega)$ dada por la Ec. (13), y de donde

$$T_{1r}(\omega) = \frac{A(\omega)}{2} \left[\left(1 + \frac{4}{A(\omega)} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (27)$$

que proporciona la dependencia con ω de la temperatura de Srinivasan, T_{1r} , para la ecuación de Clausius-Clapeyron en el esquema de Pitzer. En la Fig. 5(a) se muestra la variación de la función de Srinivasan (23) con T_r para el argón, el propano y el agua. Los símbolos corresponden a valores de φ_1 obtenidos a partir de datos de la presión de vapor tomados del NIST, mientras que las líneas continuas corresponden a la función $\varphi_1(T_r)$, dada por la Ec. (23), obtenida a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron, Ec. (12), con los correspondientes valores de ω para dichos fluidos. Como puede verse, las curvas teóricas reproducen muy bien los datos del NIST. Este hecho se refuerza en la Fig. 5(b), en la que se muestra una representación de T_{1r} frente a ω . Los símbolos corresponden a valores obtenidos a partir de datos tomados del NIST [7] para 105 fluidos y la línea continua representa la Ec. (27). Se puede observar un buen acuerdo entre los datos del NIST y los proporcionados por la ecuación de Clausius-Clapeyron, especialmente en el intervalo $0 < \omega < 0.5$.

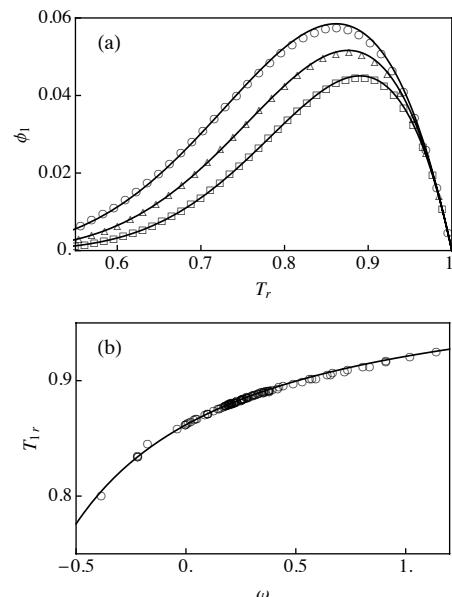


Fig. 5. (a) Variación con la temperatura reducida T_r de la función de Srinivasan $\varphi_1 = (1 - T_r)P_r$ para el argón (círculos), el propano (triángulos) y el agua (cuadrados) con datos del NIST [7]. Las líneas continuas representan la función φ_1 con P_r dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron, Ec. (12), con $\omega = -0.0022$ (argón), 0.1521 (propano) y 0.3443 (agua). (b) Temperatura reducida de Srinivasan T_{1r} vs. ω . Los símbolos representan datos del NIST [7] y las líneas continuas corresponden a la Ec. (27).

Curvatura de la presión de vapor

La curva de presión de vapor es monótona creciente desde el punto triple al punto crítico sin ningún punto especial de referencia, salvo los puntos de ebullición normal (punto de presión de vapor igual a la presión estándar, $P_b = 101325 \text{ Pa}$), el punto de Guggenheim (punto a una presión $P_s = P_b/50$) y el punto acéntrico (punto de temperatura reducida $T_r = 0.7$), puntos que, aparte de su interés práctico, no presentan ninguna peculiaridad de tipo matemático. Hace algunos años, Srinivasan [20] propuso el estudio de la curvatura (inverso del radio de curvatura) como una forma de caracterizar la curva de presión de vapor. Esta curvatura se define como

$$k = \frac{d^2 P_r / d T_r^2}{\left[1 + (d P_r / d T_r)^2\right]^{3/2}} \quad (28)$$

en donde la derivada primera puede obtenerse experimentalmente a partir de la ecuación de Clapeyron-Clausius, Ec. (2), y la derivada segunda a partir de la ecuación de Yang-Yang [21]

$$\frac{d^2 P}{dT^2} = \frac{\bar{C}_{V2}^v - \bar{C}_{V2}^l}{T(\bar{V}^v - \bar{V}^l)} \quad (29)$$

donde \bar{C}_{V2}^v y \bar{C}_{V2}^l son los calores molares a volumen constante de las fases vapor y líquida en la región bifásica. Alternativamente, las derivadas primera y segunda de la presión de vapor pueden obtenerse a partir de datos de la presión de vapor bien numéricamente o bien a partir de una forma funcional dada para la ecuación de presión de vapor.

Analizando datos de presión de vapor para un grupo de 17 fluidos (entre los que se encontraban algunos refrigerantes, dióxido de carbono, algunos líquidos criogénicos y agua), Srinivasan [20] observó la existencia de un máximo en la curvatura, dada por la Ec. (28), para todos los fluidos considerados (excepto para el dióxido de carbono), en el intervalo de temperaturas reducidas $T_r = 0.6 - 0.7$, y también la existencia de un mínimo cerca del punto crítico para la mayoría, pero no para todos, los fluidos considerados. Recientemente [22], hemos extendido el trabajo de Srinivasan analizando la curvatura de la curva de presión de vapor de 105 fluidos a partir de datos obtenidos del NIST. Nuestro trabajo corroboró las observaciones de Srinivasan, a la vez que justificó teóricamente la existencia de los puntos máximo y mínimo de la curvatura. En particular, el máximo puede describirse de forma bastante adecuada a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron en la forma de la Ec. (12). En efecto, un sencillo cálculo permite obtener para la curvatura de Clausius-Clapeyron la forma

$$k_c^{CC}(T_r; \omega) = A(\omega) P_r T_r^2 \frac{A(\omega) - 2T_r}{[T_r^4 + A(\omega)^2 P_r^2]^{3/2}} \quad (30)$$

con P_r y $A(\omega)$ dadas por las Ecs. (12) y (13), respectivamente. La curvatura dada por la Ec. (30) presenta solo un máximo cuya posición depende de ω y no presenta ningún mínimo, tiendiendo a un valor finito en el punto crítico ($P_r = 1$ y $T_r = 1$),

$$k_c^{CC} = \frac{A(\omega)[A(\omega) - 2]}{[1 + A(\omega)^2]^3} \quad (31)$$

En la Fig. 6(a) se muestra la variación con T_r de la curvatura (28) de la curva de presión de vapor para el propano. Los símbolos corresponden a valores de $k(T_r)$ obtenidos a partir

de datos tomados del NIST, mientras que la línea continua corresponde a la función $k_c^{CC}(T_r; \omega)$, dada por la Ec. (30), con el factor acéntrico del propano, $\omega = 0.1521$. Como puede verse, la curva teórica reproduce muy bien el máximo que se obtiene de los datos del NIST. Este hecho se refuerza en la Fig. 6(b), en la que se muestra una representación de la temperatura de máxima curvatura $T_{r,\max}$ frente a ω . Los símbolos corresponden a valores obtenidos a partir de datos tomados del NIST [7] para 105 fluidos y la línea continua representa la dependencia con ω de la temperatura reducida correspondiente al máximo de la Ec. (30). De nuevo, se puede observar un buen acuerdo entre los datos del NIST y los proporcionados por la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Sin embargo, la presencia de un mínimo en las proximidades del punto crítico requiere el análisis de las derivadas primera y segunda de la presión de vapor en las proximidades de dicho punto. Mientras que la derivada primera permanece finita en el punto crítico, la teoría del grupo de renormalización establece que la derivada segunda, y por tanto la curvatura, diverge en dicho punto siguiendo la ley de escala [23, 24]

$$k \sim \frac{d^2 P}{dT^2} \sim (1 - T_r)^{-\alpha} \quad (32)$$

cuando T_r se aproxima a 1 (punto crítico) y donde $\alpha (\approx 0.11)$ es el exponente crítico asociado a la divergencia del calor molar a volumen constante, \bar{C}_v , en el punto crítico. En otras palabras, la existencia de un mínimo de la curvatura cerca del punto crítico solo se puede obtener a partir de ecuaciones de presión de vapor Termodinámicamente consistentes con la ley de escala dada por la Ec. (32), lo que no es el caso de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

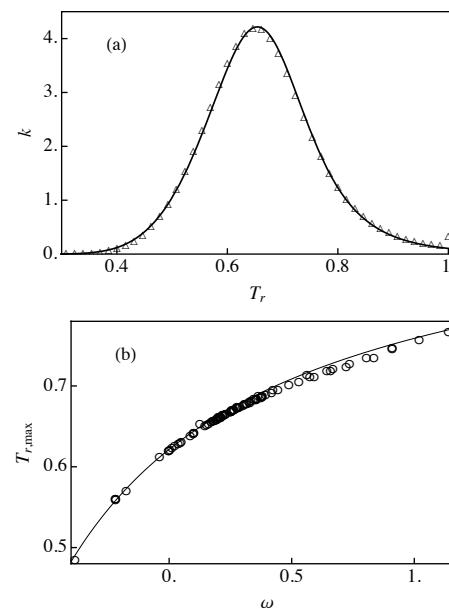


Fig. 6. (a) Variación con la temperatura reducida T_r de la curvatura k de la curva de presión de vapor para el propano. Los símbolos representan datos del NIST [7] mientras que la línea continua representa la Ec. (30) con $\omega = 0.1521$. (b) Temperatura reducida de máxima curvatura $T_{r,\max}$ vs. ω . Los símbolos representan datos del NIST [7], mientras que la línea continua corresponde a la temperatura reducida del máximo de la Ec. (30).

Conclusiones

La ecuación de Clausius-Clapeyron proporciona el logaritmo neperiano de la presión de vapor como una función lineal del

inverso de la temperatura Termodinámica. Es probablemente la ecuación más conocida en la Termodinámica de las transiciones de fase de primer orden. En los cursos de Termodinámica es usual obtenerla a partir de la ecuación de Clapeyron para la vaporización haciendo uso de hipótesis muy simples sobre las fases líquida y vapor que permiten la integración de esta ecuación de forma sencilla. Tales hipótesis parecen limitar fuertemente la aplicabilidad de tal ecuación a la región de bajas temperaturas de la curva de presión de vapor. Sin embargo, una de las ecuaciones paradigmáticas de presión de vapor, la ecuación de Guggenheim, es una ecuación del tipo de Clausius-Clapeyron escrita en términos de variables reducidas y que pasa por el punto crítico. El poder extender la ecuación de Clausius-Clapeyron hasta el punto crítico no se basa en las hipótesis usuales sino en un hecho afortunado: el cociente entre la entalpía de vaporización y el cambio del factor de compresibilidad en la transición no varía mucho con la temperatura y permanece finito en el punto crítico. La ecuación de Guggenheim es una ecuación dentro del principio de estados correspondientes pero que se aplica a un conjunto reducido de fluidos ideales. Su aplicación puede ampliarse de forma significativa mediante su extensión al esquema de estados correspondientes de Pitzer mediante el uso del factor acéntrico, característico de cada fluido. Esta extensión hace mucho más práctica la ecuación de Clausius-Clapeyron para su aplicación en clases de Termodinámica. La re-obtención y ampliación de las reglas empíricas de Guggenheim, el criterio de la función de Srinivasan y el análisis de la curvatura de la curva de presión de vapor son algunos ejemplos de tales aplicaciones.

Referencias

- [1] M. BAYLIN, *A Survey of Thermodynamics* (A.I.P. Press, New York, 1994) p. 265.
- [2] J. AGUILAR, *Curso de Termodinámica* (Alhambra, Madrid, 1981) p. 273.
- [3] S. VELASCO, J. FARO y F. L. ROMÁN, "An experiment for measuring the low temperature vapor line of water", *Am. J. Phys.* 68, 1154-1157 (2000).
- [4] W. WARING, "Form of a Wide-Range Vapor Pressure Equation", *Ind. Eng. Chem.* 46, 762-763 (1954).
- [5] E. A. GUGGENHEIM, *Thermodynamics* (North-Holland, Amsterdam, 1967) pp. 135-140.
- [6] M. W. ZEMANSKY y R. H. DITTMAN, *Calor y Termodinámica* (McGraw-Hill: Madrid, 1981) 6a ed., p. 274.
- [7] NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, P. J. LINSTRUM y W. G. MALLARD, Eds., 2005 (<http://webbook.nist.gov>).
- [8] K. S. PITZER, "Corresponding States for Perfect Liquids", *J. Chem. Phys.* 7, 583-590 (1939).
- [9] E. A. GUGGENHEIM, *Thermodynamics* (North-Holland, Amsterdam, 1967) pp 135-140.
- [10] K. S. PITZER, "The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. I. Theoretical Basis and Virial Coefficients", *J. Am. Chem. Soc.* 77, 3427-3433 (1955).
- [11] B. E. POLING, J. M. PRAUSNITZ y J. P. O'CONNELL, *The Properties of Gases and Liquids* (McGraw-Hill, New York, 2001) 5a ed.
- [12] S. VELASCO y J. A. WHITE, "On the Self-Consistency of Three-Parameter Corresponding-States Equations for Vapor Pressure", *J. Chem. Eng. Data.* 56, 1163-1166 (2011).
- [13] F. TROUTON, "On Molecular Latent Heat", *Phil. Mag.* 18, 54-57 (1884).
- [14] C. M. GULDBERG, "Über die Gesetze der Molekularvolumen und der Siedepunkte", *Z. Phys. Chem.* 5, 374-380 (1890).
- [15] P. A. GUYE, "A propose de la température critique", *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4, 262-266 (1890).
- [16] E. A. GUGGENHEIM, "The Principle of Corresponding States", *J. Chem. Phys.* 13, 253-261 (1945).
- [17] S. KHAN y K. SRINIVASAN, "A Correlation Method for Data on Saturation Thermodynamic Properties and its Application to Methane", *High Temp.-High Pressures.* 26, 427-438 (1994).
- [18] K. SRINIVASAN, "An Interesting Feature of the Vapor Pressure Curve", *Z. Phys. Chem.* 216, 1379-1387 (2002).
- [19] S. VELASCO, F. L. ROMÁN y J. A. WHITE, "On Srinivasan's Criterion for the Vapor Pressure Curve", *J. Chem. Eng. Data.* 55, 4244-4247 (2010).
- [20] K. SRINIVASAN, "Curvature of the vapour pressure curve", *Chem. Eng. J.* 81, 63-67 (2000).
- [21] C. N. YANG y C. P. YANG, "Critical Point in Liquid-Gas Transition", *Phys. Rev. Lett.* 13, 303-305 (1964).
- [22] S. VELASCO, M. J. SANTOS y J. A. WHITE, "The Curvature of the Liquid-Vapor Reduced Pressure Curve and its Relation with the Critical Region", *J. Chem. Therm.* 60, 41-45 (2013).
- [23] J. M. H. LEVELT-SENGERS, "Thermodynamic Properties near the Critical State" en *Experimental Thermodynamics* (Butterworths, London, 1975) Volumen II, B. LE NEINDRE y B. VODAR, Eds., pp. 657-724.
- [24] H. E. STANLEY, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford U. Press, New York, 1971) p. 51.