

Sobre la obtención de la ecuación de Clapeyron-Clausius

S. Velasco y C. Fernández-Pineda

La ecuación de Clapeyron-Clausius es la ecuación fundamental en el estudio de las transiciones de fase de primer orden. Esta ecuación proporciona la pendiente de la curva de coexistencia de dos fases en equilibrio en el diagrama PT. Se presentan en este trabajo once posibles formas de obtener dicha ecuación, discutiendo su nivel de aplicabilidad en cursos de Termodinámica.

Un cambio de fase de primer orden de una sustancia pura viene caracterizado por discontinuidades en la entropía y en el volumen, teniendo lugar tal cambio de fase a una temperatura T_e fijada, que a su vez fija la presión, $P_e = P(T_e)$. La transición sólido-líquido es un ejemplo de transición de este tipo. Experimentalmente, la discontinuidad en la entropía viene reflejada por la existencia de un cambio (medible) en la entalpía de la sustancia manifestado por una transferencia de energía en forma de calor (la entalpía actúa como un potencial para el calor en los procesos isobaros; antiguamente tal cambio de entalpía se conocía como calor latente de cambio de fase). La pendiente de la curva de coexistencia, $(dP/dT)_e$, entre dos fases 1 y 2 viene entonces dada por la denominada ecuación de Clapeyron-Clausius [1-3],

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_e = \frac{\bar{S}_2 - \bar{S}_1}{\bar{V}_2 - \bar{V}_1} = \frac{\Delta\bar{H}_{12}}{T_e(\bar{V}_2 - \bar{V}_1)}, \quad (1)$$

donde (\bar{S}_1, \bar{S}_2) y (\bar{V}_1, \bar{V}_2) son las entropías y los volúmenes molares de cada una de las fases en equilibrio, y $\Delta\bar{H}_{12}$ la entalpía molar de cambio de fase. La ec. (1) es probablemente la ecuación de la Termodinámica que se puede obtener con un mayor número de métodos. Se presentan en este trabajo once de estos métodos, algunos de ellos con diferentes variantes, indicando su grado de dificultad y el nivel del curso en el que pueden ser utilizados.

1. Métodos del ciclo infinitesimal de Carnot

1.A) Supóngase que n moles de una sustancia pura realizan un ciclo infinitesimal de Carnot entre las temperaturas T_e y $T_e - dT_e$ en el interior de la curva de coexistencia o binodal, tal y como se indica en la fig. 1 en un diagrama $P\bar{V}$ o diagrama del indicador (La invención del diagrama del indicador fue debida a James Watt, manteniéndose durante muchos años como un secreto industrial [4]. Clapeyron utilizó por primera vez este diagrama para representar gráficamente el ciclo de Carnot por lo que frecuentemente, e incorrectamente, se le denomina como diagrama de Clapeyron). El estado a corresponde a un estado saturado de la fase 1 y el estado b a un estado saturado de la fase 2.

En tal ciclo los procesos isoterms son también isobaros. El rendimiento de este ciclo viene dado por:

$$\eta \equiv \frac{|W_{\text{ciclo}}|}{|Q_{\text{abs}}|} = 1 - \frac{T_e - dT_e}{T_e} = \frac{dT_e}{T_e}, \quad (2)$$

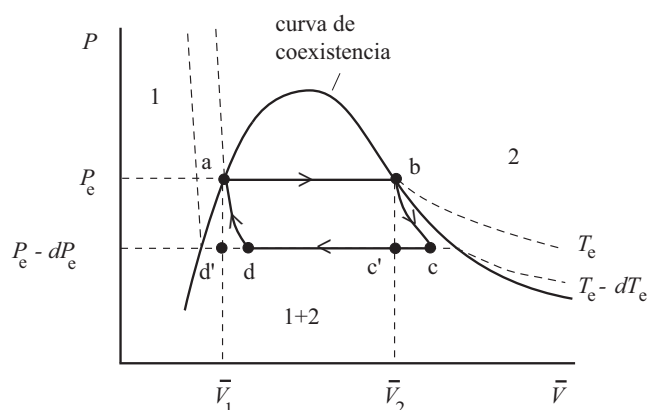


Figura 1. Ciclo infinitesimal de Carnot dentro de la curva de coexistencia en un diagrama $P\bar{V}$ (método 1.A).

donde W_{ciclo} y Q_{abs} son, respectivamente, el trabajo realizado y el calor absorbido en el ciclo. Por otra parte se tiene que

$$|Q_{\text{abs}}| = |Q(a \rightarrow b; P = P_e)| = n\Delta\bar{H}_{12} \quad (3)$$

$$|W_{\text{ciclo}}| \approx n(\bar{V}_2 - \bar{V}_1)dP_e, \quad (4)$$

donde $\Delta\bar{H}_{12}$ se ha tomado, por definición, como positivo y se ha efectuado la aproximación $\text{Área}(abcd) \approx \text{Área}(abc'd')$. La sustitución de la ec. (3) y de la aproximación (4) en la ec. (2) conduce a la ecuación de Clapeyron-Clausius (1).

1.B) Una versión alternativa del método utiliza el ciclo infinitesimal de Carnot en un diagrama $T\bar{S}$, tal y como se muestra en la fig. 2. En este diagrama el calor neto intercambiado en el ciclo viene dado por el área del ciclo, es decir,

$$|Q_{\text{ciclo}}| = n(\bar{S}_2 - \bar{S}_1)dT_e > 0, \quad (5)$$

mientras que el trabajo realizado en el ciclo viene dado aproximadamente por la ec. (4). Por otra parte, la aplicación a este ciclo del Primer Principio conduce a

$$\oint dU = |Q_{\text{ciclo}}| - |W_{\text{ciclo}}| = 0 \quad (6)$$

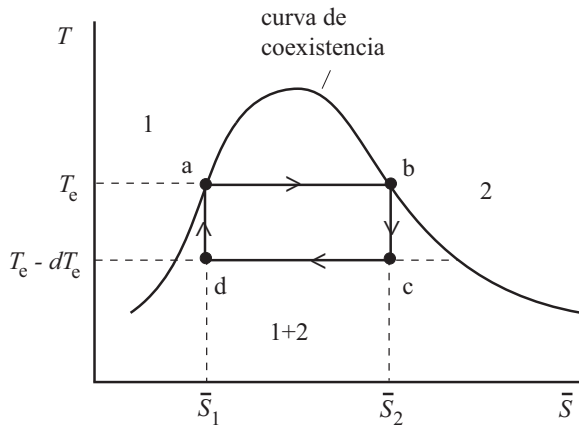


Figura 2. Ciclo infinitesimal de Carnot dentro de la curva de coexistencia en un diagrama $T\bar{S}$ (método 1.B).

La sustitución de las ecs. (4) y (5) en la ec. (6) permite obtener

$$(\bar{S}_2 - \bar{S}_1)dT_e \approx (\bar{V}_2 - \bar{V}_1)dP_e. \quad (7)$$

de donde se obtiene la ecuación de Clapeyron-Clausius (1).

El método (1.A) es esencialmente el utilizado por Clapeyron [5] sobre la base del trabajo de Carnot, aunque la forma de la ec. (1) fue propuesta por Clausius [6-8]. Estos métodos requieren únicamente conocimientos básicos de Termodinámica, por lo que son recomendables en cursos introductorios de Termodinámica.

2. Métodos de las áreas

2.A) La aplicación de los Principios Primero y Segundo a un ciclo reversible de un mol de un sistema hidrostático cerrado conduce a

$$\oint Td\bar{S} = \oint Pd\bar{V}. \quad (8)$$

De esta forma, el área encerrada por un ciclo en el diagrama $T\bar{S}$ es igual al área encerrada por dicho ciclo en el diagrama $P\bar{V}$. La ec. (7) se obtiene al aplicar la ec. (8) al ciclo infinitesimal de Carnot representado en las figs.1 y 2. Pero el método también se puede aplicar a otros ciclos en el interior de la curva de coexistencia entre fases. En particular, supóngase que un mol de una sustancia pura realiza un ciclo infinitesimal entre dos procesos isoterms entre los estados saturados de las dos fases que coexisten completándose el ciclo mediante procesos a lo largo de la curva de coexistencia, tal y como se indica en la fig.3. Despreciando infinitésimos de orden superior al primero, la ec. (8) conduce a [9]

$$(\bar{S}_2 - \bar{S}_1)dT_e = (\bar{V}_2 - \bar{V}_1)dP_e. \quad (9)$$

de donde se obtiene la ecuación de Clapeyron-Clausius (1).

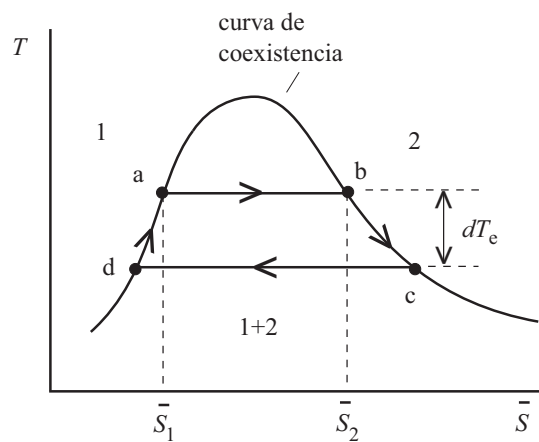
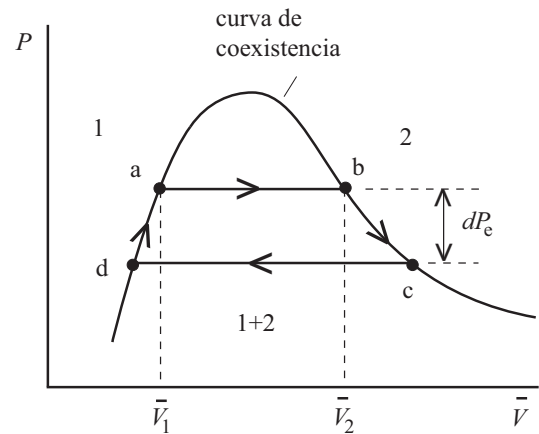


Figura 3. Ciclo infinitesimal formado por dos procesos isoterms y dos procesos a lo largo de la curva de coexistencia en un diagrama $P\bar{V}$ y en un diagrama $T\bar{S}$ (método 2).

2.B) Una forma alternativa de proceder a partir de la preservación de áreas en los diagramas $P\bar{V}$ y $T\bar{S}$ es usar que dicha preservación equivale a que el jacobiano de la transformación $(P, \bar{V}) \rightarrow (T, \bar{S})$ es igual a la unidad, es decir, [10, 11]

$$\frac{\partial(P, \bar{V})}{\partial(T, \bar{S})} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\bar{S}} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \bar{S}}\right)_T - \left(\frac{\partial P}{\partial \bar{S}}\right)_T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_{\bar{S}} = 1 \quad (10)$$

Puesto que para las transiciones de fase de primer orden la presión de equilibrio P_e depende únicamente de T_e , $P_e = P_e(T_e)$, se tiene que $(\partial P / \partial T)_{\bar{S}} = (dP/dT)_e$ y $(\partial P / \partial \bar{S})_T = 0$, por lo que la ec. (10) toma la forma

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_e \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial \bar{S}}\right)_T = 1. \quad (11)$$

de donde se obtiene que

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_e = \left(\frac{\partial \bar{S}}{\partial \bar{V}}\right)_T \approx \frac{\bar{S}_2 - \bar{S}_1}{\bar{V}_2 - \bar{V}_1}, \quad (12)$$

que es la ecuación de Clapeyron-Clausius (1).

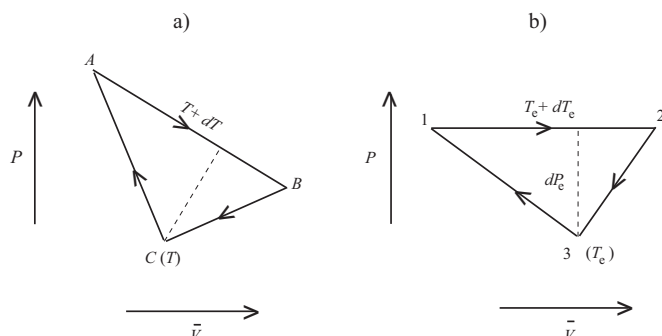


Figura 4.

a) Ciclo infinitesimal triangular con base isoterma.

b) Ciclo infinitesimal triangular dentro de la curva de coexistencia (método 3).

Estos métodos son también muy sencillos y pueden considerarse como equivalentes a los métodos anteriores. La segunda variante requiere el conocimiento de jacobianos y de que en un cambio de variables si el jacobiano de la transformación es la unidad se mantiene el tamaño del elemento de *volumen*, por lo que resulta más adecuado en un curso más avanzado de Termodinámica.

3. Método del ciclo infinitesimal triangular

Sobre la base del teorema de Carnot se demuestra el denominado *teorema del ciclo triangular de base isoterma* [12]. Este teorema establece que dados, en un diagrama PV, un estado de equilibrio C de temperatura T y un arco de isoterma AB, próximo a dicho punto, que corresponde a la temperatura T + dT (fig. 4a), entonces el calor Q (A → B) recibido en el proceso AB en el sentido tal que el ciclo ABC realiza trabajo para dT > 0, cumple la expresión (salvo infinitésimos de segundo orden)

$$-2dW_{\text{ciclo}} = \frac{1}{T} Q(A \rightarrow B; T = \text{cte}) dT, \quad (13)$$

donde dW_{ciclo} es el trabajo realizado en el ciclo (área del triángulo).

Supóngase que n moles de una sustancia pura realizan un ciclo infinitesimal triangular 123 entre las temperaturas T_e y T_e + dT_e en el interior de la curva de coexistencia, tal y como se indica en la fig. 4b (los puntos 1 y 2 se encuentran en la curva de coexistencia). Para tal ciclo, el trabajo realizado viene dado por

$$dW_{\text{ciclo}} = -\frac{1}{2} n(\bar{V}_2 - \bar{V}_1) dP_e, \quad (14)$$

mientras que el calor absorbido en el proceso isoterma (que es a la vez isobaro) es

$$Q(1 \rightarrow 2; T = \text{cte}, P = \text{cte}) = n\Delta\bar{H}_{12} \quad (15)$$

Sustituyendo las ecs. (14) y (15) en la expresión (13), se obtiene

$$(\bar{V}_2 - \bar{V}_1) dP_e = \frac{\Delta\bar{H}_{12}}{T_e} dT_e, \quad (16)$$

que conduce a la ecuación de Clapeyron-Clausius (1).

Este método es similar a los anteriores métodos de las áreas, aunque es algo más complicado al requerir demostrar previamente el teorema del ciclo triangular.

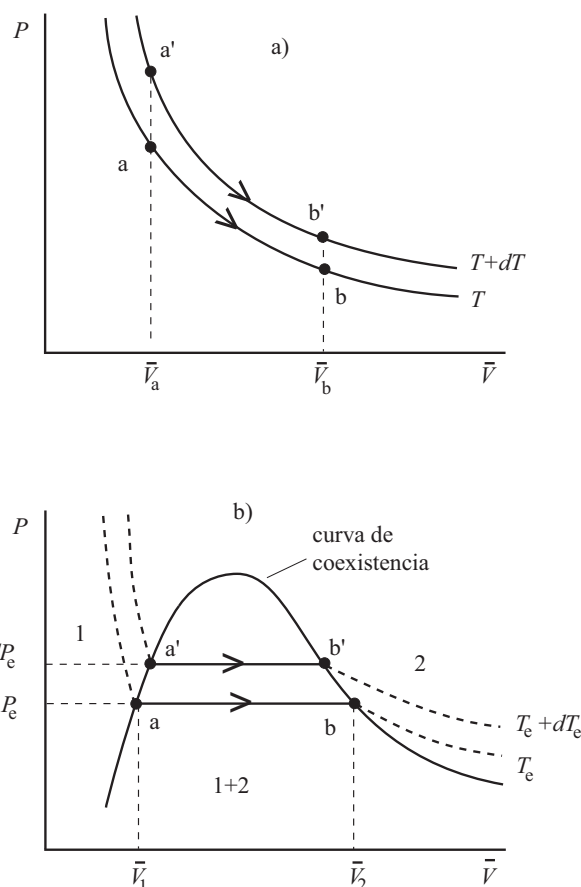


Figura 5.

a) Procesos isotermos infinitesimalmente próximos utilizados para demostrar la ec. (17).

b) Procesos isotermos infinitesimalmente próximos dentro de la curva de coexistencia a los que se aplica la ec. (17) (método 4).

4. Método de la isocora de van't Hoff

Supónganse los dos procesos isotermos infinitesimalmente próximos representados en la fig. 5a, de forma que $V_a = V_{a'}$ y $V_b = V_{b'}$. Si W_T y $W_T + dW_T$ son los trabajos correspondientes a los procesos isotermos de temperatura T y T + dT, respectivamente, teniendo en cuenta que la función de Helmholtz F actúa como un potencial para el trabajo en los procesos isotermos reversibles, $\Delta F \equiv F_b - F_a = W_T$, se demuestra que [13, 14]

$$W_T - T \frac{dW_T}{dT} = \Delta U, \quad (17)$$

donde $\Delta U \equiv U_b - U_a$. Esta ecuación fue obtenida por primera vez por Lord Kelvin y utilizada por Horstman, Hemholtz y

Nernst en aplicaciones de Termodinámica Química. La ec. (17) no es más que una variante de las denominadas *ecuaciones de Gibbs-Helmholtz*.

Fermi [14] denominó a la ec. (17) la *isocora de van't Hoff*, e hizo uso de ella para obtener la ecuación de Clapeyron. Para ello aplicó la ec. (17) a dos procesos isotermos infinitesimalmente próximos dentro de la curva de coexistencia extendidos entre los estados saturados de las dos fases que coexisten, tal y como se muestra en la fig. 5b. Suponiendo que $\bar{V}_1 = \bar{V}_a \approx \bar{V}_a'$ y $\bar{V}_2 = \bar{V}_b \approx \bar{V}_b'$ y teniendo en cuenta que $W_{T_e} = -P_e(V_2 - V_1)$, la ec. (17) permite obtener [15],

$$T_e \frac{dP_e}{dT_e} (V_2 - V_1) = (U_2 - U_1) + P_e(V_2 - V_1) = H_2 - H_1, \quad (18)$$

de donde, dividiendo ambos miembros por n , se obtiene la ecuación de Clapeyron-Clausius (1).

Este método es más complicado que los anteriores al requerir demostrar la ec. (17). No parece adecuado para un curso introductorio de Termodinámica pero puede presentarse como una aplicación de la ec. (17) en un curso más avanzado.

5. Metodo de las diferenciales exactas

Considérense dos fases, 1 y 2, de una sustancia pura en equilibrio a una temperatura T_e . La regla de la palanca permite escribir para la energía interna molar, el volumen molar y la entropía molar del sistema las expresiones:

$$\bar{U} = (1 - x)\bar{U}_1(T_e) + x\bar{U}_2(T_e) \equiv \bar{U}(T_e, x), \quad (19)$$

$$\bar{V} = (1 - x)\bar{V}_1(T_e) + x\bar{V}_2(T_e) \equiv \bar{V}(T_e, x), \quad (20)$$

$$\bar{S} = (1 - x)\bar{S}_1(T_e) + x\bar{S}_2(T_e) \equiv \bar{S}(T_e, x), \quad (21)$$

donde $x = n_2 / n$ es la fracción molar de la fase 2, siendo n_2 los moles en la fase 2 y n los moles totales del sistema. De esta manera puede interpretarse que, conocidos los moles totales, las variables (T_e, x) determinan el estado del sistema total. Considérese ahora un proceso infinitesimal reversible caracterizado por un cambio infinitesimal (dT_e, dx) de estas variables manteniéndose el equilibrio entre las fases. El trabajo y el calor transferidos por mol en este proceso vendrán dados por:

$$\begin{aligned} \bar{d}w = -P_e d\bar{V} = -P_e \left[(1 - x) \frac{d\bar{V}_1}{dT_e} + x \frac{d\bar{V}_2}{dT_e} \right] dT_e - \\ - P_e (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) dx, \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \bar{d}q = T_e d\bar{S} = T_e \left[(1 - x) \frac{d\bar{S}_1}{dT_e} + x \frac{d\bar{S}_2}{dT_e} \right] dT_e + \\ + T_e (\bar{S}_2 - \bar{S}_1) dx, \end{aligned} \quad (23)$$

donde las derivadas están calculadas a lo largo de la correspondiente curva de coexistencia entre fases. Definiendo los coeficientes de dilatación y los calores molares para cada fase a lo largo de la curva de coexistencia como:

$$\alpha_1^{(e)} \equiv \frac{1}{\bar{V}_1} \left(\frac{d\bar{V}_1}{dT} \right)_{eq}, \quad \alpha_2^{(e)} \equiv \frac{1}{\bar{V}_2} \left(\frac{d\bar{V}_2}{dT} \right)_{eq}, \quad (24)$$

$$\bar{C}_1^{(e)} \equiv T \left(\frac{d\bar{S}_1}{dT} \right)_{eq}, \quad \bar{C}_2^{(e)} \equiv T \left(\frac{d\bar{S}_2}{dT} \right)_{eq}, \quad (25)$$

respectivamente, las ecs. (22) y (23) toman la forma:

$$\begin{aligned} \bar{d}w = -P_e \left[(1 - x) \bar{V}_1 \alpha_1^{(e)} + x \bar{V}_2 \alpha_2^{(e)} \right] dT - \\ - P_e (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) dx, \end{aligned} \quad (26)$$

$$\bar{d}q = \left[(1 - x) \bar{C}_1^{(e)} + x \bar{C}_2^{(e)} \right] dT + \Delta \bar{H}_{12} dx, \quad (27)$$

donde se ha tenido en cuenta que $\Delta \bar{H}_{12} = T_e (\bar{S}_2 - \bar{S}_1)$. A partir de las ecs. (26) y (27) se obtienen, para los cambios de energía interna molar y de entropía molar en el proceso de transición, las expresiones:

$$\begin{aligned} d\bar{U} = \bar{d}w + \bar{d}q = \left[(1 - x) (\bar{C}_1^{(e)} - P_e \bar{V}_1 \alpha_1^{(e)}) + \right. \\ \left. + x (\bar{C}_2^{(e)} - P_e \bar{V}_2 \alpha_2^{(e)}) \right] dT_e + \\ + [\Delta \bar{H}_{12} - P_e (\bar{V}_2 - \bar{V}_1)] dx, \end{aligned} \quad (28)$$

$$d\bar{S} = \frac{\bar{d}q}{T_e} = \frac{1}{T_e} \left[(1 - x) \bar{C}_1^{(e)} + x \bar{C}_2^{(e)} \right] dT_e + \frac{\Delta \bar{H}_{12}}{T_e} dx, \quad (29)$$

Al ser las diferenciales (28) y (29) exactas debe cumplirse la condición de igualdad para las derivadas cruzadas de los correspondientes factores de las diferenciales independientes [16]. A partir de la ec. (28) resulta:

$$\begin{aligned} (\bar{C}_2^{(e)} - P_e \bar{V}_2 \alpha_2^{(e)}) - (\bar{C}_1^{(e)} - P_e \bar{V}_1 \alpha_1^{(e)}) = \\ = \frac{d\Delta \bar{H}_{12}}{dT_e} - \frac{dP_e}{dT_e} (\bar{V}_2 - \bar{V}_1) - P_e (\bar{V}_2 \alpha_2^{(e)} - \bar{V}_1 \alpha_1^{(e)}), \end{aligned} \quad (30)$$

de donde

$$\frac{d\Delta \bar{H}_{12}}{dT_e} = (\bar{C}_2^{(e)} - \bar{C}_1^{(e)}) + \frac{dP_e}{dT_e} (\bar{V}_2 - \bar{V}_1), \quad (31)$$

mientras que a partir de la ec. (29) se obtiene:

$$\frac{(\bar{C}_2^{(e)} - \bar{C}_1^{(e)})}{T_e} = \frac{1}{T_e} \frac{d\Delta \bar{H}_{12}}{dT} - \frac{\Delta \bar{H}_{12}}{T_e^2}. \quad (32)$$

ecuación que puede escribirse en la forma:

$$\frac{d\Delta \bar{H}_{12}}{dT_e} = \frac{\Delta \bar{H}_{12}}{T_e} + (\bar{C}_2^{(e)} - \bar{C}_1^{(e)}), \quad (33)$$

que recibe el nombre de *ecuación de Clausius* y que proporciona la variación de la entalpía molar del cambio de fase con la temperatura. La sustitución de la ec. (33) en la ec. (31) permite obtener la ecuación de Clapeyron-Clausius (1).

Este método es algo largo y complicado para desarrollar en clase por lo que puede ser más conveniente dejarlo como problema [17]. Presenta la ventaja de obtener simultáneamente la ecuación de Clausius (33).

6. Método del ciclo infinitesimal en la curva de coexistencia entre fases.

Considérese [18, 19] un mol de una sustancia pura que realiza un ciclo, representado en la fig. 6, consistente en los cuatro procesos siguientes:

- desde un estado saturado a de la fase 1 experimenta a la temperatura T_e una transición a un estado saturado b de la fase 2;
- se disminuye su temperatura hasta $T_e - dT_e$ a lo largo de la curva de saturación de la fase 2, desde el estado b al estado c ;
- a la temperatura $T_e - dT_e$ experimenta una transición desde el estado saturado c de la fase 2 al estado saturado d de la fase 1;
- se regresa al estado inicial a a lo largo de la curva de saturación de la fase 1.

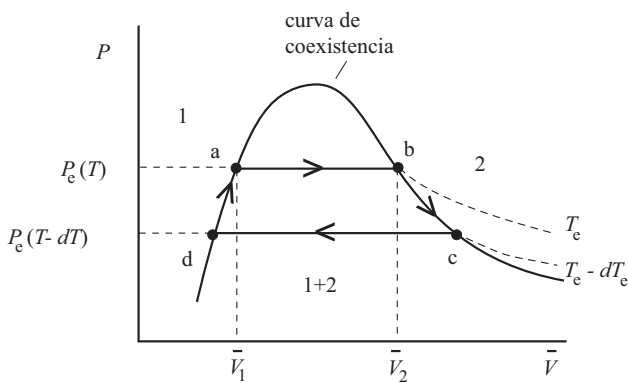


Figura 6. Ciclo infinitesimal dentro de la curva de coexistencia (método 6).

El calor transferido durante este ciclo viene dado por:

$$dq = \Delta \bar{H}_{12}(T_e) - \bar{C}_2^{(e)} dT_e - \Delta \bar{H}_{12}(T_e - dT_e) + \bar{C}_1^{(e)} dT_e, \quad (34)$$

siendo $\Delta \bar{H}_{12}(T_e)$ y $\Delta \bar{H}_{12}(T_e - dT_e)$ los cambios de entalpía molar de cambio de fase a las temperaturas T_e y $T_e - dT_e$, respectivamente, y $\bar{C}_1^{(e)}$ y $\bar{C}_2^{(e)}$ los calores molares de las fases 1 y 2 en equilibrio mutuo o en saturación, respectivamente [véanse las ecs. 25]. El trabajo transferido durante el ciclo será:

$$\begin{aligned} dw = & -P_e(T_e)[\bar{V}_2(T_e) - \bar{V}_1(T_e)] - \\ & -P_e(T_e)[\bar{V}_2(T_e - dT_e) - \bar{V}_2(T_e)] - \\ & -P_e(T_e - dT_e)[\bar{V}_1(T_e - dT_e) - \bar{V}_2(T_e - dT_e)] - \\ & -P_e(T_e - dT_e)[\bar{V}_2(T_e) - \bar{V}_1(T_e - dT_e)], \end{aligned} \quad (35)$$

siendo $P_e(T_e)$ y $P_e(T_e - dT_e)$ las presiones de equilibrio de fases a las temperaturas T_e y $T_e - dT_e$, respectivamente. En primer orden en dT_e y dP_e las ecs. (34) y (35) toman la forma:

$$dq = (\bar{C}_1^{(e)} - \bar{C}_2^{(e)}) dT_e + \frac{d\Delta \bar{H}_{12}}{dT_e} dT_e, \quad (36)$$

$$dw = dP_e [\bar{V}_1(T_e) - \bar{V}_2(T_e)]. \quad (37)$$

Haciendo uso de las ecs. (36) y (37), el cambio de energía interna a lo largo del ciclo viene dado por:

$$\begin{aligned} d\bar{U} = dw + dq = & [\bar{V}_1(T_e) - \bar{V}_2(T_e)] dP_e + \\ & + (\bar{C}_1^{(e)} - \bar{C}_2^{(e)}) dT_e + \frac{d\Delta \bar{H}_{12}}{dT_e} dT_e. \end{aligned} \quad (38)$$

Por otra parte, el cambio de entropía a lo largo del ciclo será:

$$d\bar{S} = \frac{\Delta \bar{H}_{12}(T_e)}{T_e} - \frac{\Delta \bar{H}_{12}(T_e - dT_e)}{T_e - dT_e} + \frac{\bar{C}_1^{(e)} - \bar{C}_2^{(e)}}{T_e} dT_e, \quad (39)$$

que en primer orden en dT toma la forma:

$$d\bar{S} = -\frac{\Delta \bar{H}_{12}}{T_e^2} dT_e + \frac{1}{T_e} \frac{d\Delta \bar{H}_{12}}{dT_e} dT_e + \frac{\bar{C}_1^{(e)} - \bar{C}_2^{(e)}}{T_e} dT_e. \quad (40)$$

Ahora bien, por ser \bar{S} y \bar{U} funciones de estado, sus cambios en un ciclo son nulos. Igualando la ec. (40) a cero, se obtiene:

$$\frac{d\Delta \bar{H}_{12}}{dT_e} = \frac{\Delta \bar{H}_{12}}{T_e} + (\bar{C}_2^{(e)} - \bar{C}_1^{(e)}), \quad (41)$$

que es la ecuación de Clausius (33), mientras que igualando la ec. (38) a cero y haciendo uso de la ec. (41) se obtiene la ecuación de Clapeyron-Clausius (1).

Este método es de dificultad similar al anterior. También parece más adecuado para proponer como problema.

7. Método geométrico de Gibbs

En 1873 Gibbs [20] propuso un método para obtener la ecuación de Clapeyron-Clausius (1) sobre la base de simples consideraciones geométricas de la superficie de los estados de equilibrio para una sustancia pura en el espacio termodinámico $(\bar{U}, \bar{S}, \bar{V})$. Considérese, tal y como se muestra en la fig. 7, el plano tangente que toca a dicha superficie en los puntos A_1 y A_2 , con coordenadas $(\bar{U}_1, \bar{S}_1, \bar{V}_1)$ y $(\bar{U}_2, \bar{S}_2, \bar{V}_2)$, que se supone que representan a dos fases en equilibrio. Considérese el plano que, perpendicular al eje \bar{V} , pasa por el punto A_1 , y el plano que, perpendicular al eje \bar{S} , pasa por el punto A_2 . Estos dos planos son perpendiculares entre sí y se cortan en la recta AB paralela al eje \bar{U} . Tracemos las rectas A_1B y A_2C perpendiculares a AB . Puesto que $T = (\partial \bar{U} / \partial \bar{S})_{\bar{V}}$ y $P = -(\partial \bar{U} / \partial \bar{V})_{\bar{S}}$, la temperatura y la presión de coexistencia vienen dadas por: $T_e = \overline{AB} / \overline{BA_1}$ y $P_e = \overline{AC} / \overline{A_2C}$, respectivamente. Supóngase que el plano tangente rueda sobre la superficie girando alrededor del eje A_1A_2 un ángulo infinitesimal de forma que corte a la recta AB en el punto A' (véase la fig. 7). La temperatura y la presión habrán cambiado a $T_e + dT_e$ y $P_e + dP_e$, siendo $dT_e = \overline{A'A} / \overline{BA_1}$ y $dP_e = \overline{A'A} / \overline{A_2C}$.

9. Métodos de las relaciones de Maxwell

Considérense dos fases, 1 y 2, de una sustancia pura en equilibrio a una temperatura T_e y a una presión P_e . Para cada una de las fases se cumplen las ecuaciones de Gibbs

$$dU_1 = T_1 dS_1 - P_1 dV_1 + \mu_1 dn_1, \quad (54)$$

y

$$dU_2 = T_2 dS_2 - P_2 dV_2 + \mu_2 dn_2, \quad (55)$$

siendo n_1 y n_2 los moles de las fases 1 y 2, respectivamente. Puesto que en el equilibrio se cumplen las relaciones

$$T_1 = T_2 \equiv T_e, \quad P_1 = P_2 \equiv P_e, \quad \mu_1 = \mu_2 \equiv \mu_e \quad (56)$$

la suma de las ecuaciones (54) y (55) conduce a

$$dU = dU_1 + dU_2 = T_e(dS_1 + dS_2) - P_e(dV_1 + dV_2) + \mu_e(dn_1 + dn_2) = T_e dS - P_e dV + \mu_e dn, \quad (57)$$

siendo $U = U_1 + U_2$, $S = S_1 + S_2$, $V = V_1 + V_2$ y $n = n_1 + n_2$ la energía interna, la entropía, el volumen y los moles, respectivamente, del sistema bifásico. Efectuando transformadas de Legendre de la ecuación (57) se obtienen las expresiones diferenciales de los potenciales F y H ,

$$dF = -SdT_e - P_e dV + \mu_e dn, \quad (58)$$

y

$$dH = T_e dS + V dP_e + \mu_e dn. \quad (59)$$

A partir de las ecuaciones (57), (58) y (59) se obtienen las siguientes relaciones de Maxwell para el sistema bifásico

$$\left(\frac{\partial T_e}{\partial V}\right)_{S,n} = -\left(\frac{\partial P_e}{\partial S}\right)_{V,n}, \quad (60)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T_e,n} = \left(\frac{\partial P_e}{\partial T_e}\right)_{V,n}, \quad (61)$$

$$\left(\frac{\partial T_e}{\partial P_e}\right)_{S,n} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P_e,n}, \quad (62)$$

A continuación se exponen los diferentes métodos de obtención de la ecuación de Clapeyron-Clausius que hacen uso de las relaciones de Maxwell anteriores para un sistema bifásico:

9.A) Método de la entropía

Este método se basa en que el proceso de transición desde el estado a (fase 1) al estado b (fase 2) en la fig. 1 es un proceso isoterma, para el que es particularmente sencillo el cálculo del cambio de entropía. Tomando (V, T_e, n) como variables independientes, el cambio de entropía en un proceso infinitesimal de transición de fase isoterma y a n constante viene dado por

$$(dS)_{T_e,n} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T_e,n} dV = \left(\frac{\partial P_e}{\partial T_e}\right)_{V,n} dV, \quad (63)$$

donde se ha hecho uso de la relación de Maxwell (61) obtenida del potencial de Helmholtz F . Como en un cambio de fase de primer orden $P_e = P_e(T_e)$, se tiene que $(\partial P_e / \partial T_e)_{V,n} = (dP / dT)_e$, por lo que la integración de la ec. 63) a lo largo del proceso $a \rightarrow b$ en la fig. 1 permite obtener:

$$S_2 - S_1 = \left(\frac{dP}{dT}\right)_e (V_2 - V_1), \quad (64)$$

de donde, dividiendo ambos miembros por n , se obtiene la ecuación de Clapeyron-Clausius (1).

9.B) Método de la entalpía

Este método se basa en que el proceso de transición de fase $a \rightarrow b$ en la fig. 1 es un proceso isobaro. Usando la expresión diferencial (59) para la entalpía y cambiando a las variables independientes (V, P_e, n) , el cambio de entalpía en un proceso infinitesimal de transición de fase isobaro y con n constante viene dado por

$$(dH)_{P_e,n} = T_e \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{P_e,n} dV = T_e \left(\frac{\partial P_e}{\partial T_e}\right)_{S,n} dV, \quad (65)$$

donde se ha hecho uso de la inversa de la relación de Maxwell (62) correspondiente a la función H . A partir de aquí se procede de forma análoga al método anterior. La integración de la ec. (65) a lo largo del proceso $a \rightarrow b$ de cambio de fase permite obtener:

$$\Delta H_{12} \equiv H_2 - H_1 = T_e \left(\frac{dP}{dT}\right)_e (V_2 - V_1) \quad (66)$$

que, después de dividir ambos miembros por n , coincide con la ec. (1).

Este método es similar al anterior. Permite incidir sobre el hecho de que la entalpía actúa como un potencial para el calor en los procesos isobaros.

9.C) Método de la energía interna

Usando la expresión diferencial (57) para la energía interna y cambiando a las variables independientes (V, T_e, n) , el cambio de energía interna en un proceso infinitesimal de transición de fase isoterma y con n constante viene dado por

$$(dU)_{T_e,n} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T_e,n} dV = \left[T_e \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T_e,n} - P_e\right] dV, \quad (67)$$

de donde

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T_e,n} = T_e \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T_e,n} - P_e = T_e \left(\frac{\partial P_e}{\partial T_e}\right)_{V,n} - P_e, \quad (68)$$

donde se ha hecho uso de la relación de Maxwell (61) correspondiente a la función F .

La definición de entalpía conduce en un proceso a P_e constante a

$$\bar{U}_2 - \bar{U}_1 = \Delta \bar{H}_{12} - P_e (\bar{V}_2 - \bar{V}_1). \quad (69)$$

donde \bar{U}_1 y \bar{U}_2 son las energías internas molares de cada una de las fases. Además, por ser la transición de fase un proceso isoterma puede escribirse

$$\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{V}}\right)_{T_e} = \left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial x}\right)_{T_e} \left(\frac{\partial x}{\partial \bar{V}}\right)_{T_e} = \frac{\bar{U}_2 - \bar{U}_1}{\bar{V}_2 - \bar{V}_1} = \frac{\Delta \bar{H}_{12}}{\bar{V}_2 - \bar{V}_1} - P_e, \quad (70)$$

donde se ha hecho uso de las ecs. (19) y (20) y de la ec. (69). La comparación de las ecs. (68) y (70), teniendo en cuenta que $(\partial P_e / \partial T_e)_{\bar{V}} = (dP/dT)_e$, permite obtener la ec. (1).

Este método es de dificultad parecida a los dos anteriores. Este método es utilizado, por ejemplo, por Fermi [26].

Los métodos basados en el uso de las relaciones de Maxwell son apropiados para un curso de Termodinámica de primer ciclo y aparecen con frecuencia en libros básicos de Termodinámica [27]. Sin embargo, no es usual encontrar textos de Termodinámica en los que estos métodos se apliquen de forma rigurosa, al no precisar la validez de las relaciones de Maxwell para sistemas heterogéneos en equilibrio.

10. Método de Baylin

Baylin [28] ha demostrado que la ecuación de Clapeyron-Clausius puede también obtenerse, entre otras cosas, a partir de las propiedades del potencial de Gibbs G para un sistema bifásico. Para ello supóngase que en el diagrama TP existe la curva de coexistencia $T_e = T_e(P_e)$ de forma que en el lado de bajas temperaturas se encuentra la fase 1 con potencial de Gibbs $G_1(T, P)$ y en el lado de altas temperaturas se encuentra la fase 2 con potencial de Gibbs $G_2(T, P)$, de forma que para cualquier valor de T y P se puede escribir

$$G(T, P) = [1 - \theta(t)]G_1(T, P) + \theta(t)G_2(T, P), \quad (71)$$

donde

$$t \equiv T - T_e(P_e), \quad (72)$$

y $\theta(t)$ es la función paso

$$\theta(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < 0; \\ 1 & \text{si } t > 0. \end{cases} \quad (73)$$

Si t es negativo, entonces $T < T_e$ y el punto (T, P) está en la fase 1; si, por el contrario, t es positivo entonces $T > T_e$ y el punto (T, P) está en la fase 2. Además, la función de Gibbs es continua en la curva de transición

$$G_1(T_e(P_e), P_e) = G_2(T_e(P_e), P_e). \quad (74)$$

Por otra parte, a partir de la definición (72), teniendo en cuenta que la derivada de la función paso es la delta de Dirac, $d\theta/dt = \delta(t)$, se tiene que

$$\left(\frac{\partial \theta(t)}{\partial T}\right)_P = \delta(t), \quad (75)$$

$$\left(\frac{\partial \theta(t)}{\partial P}\right)_T = -\frac{dT_e}{dP_e} \delta(t). \quad (76)$$

Entonces, para las derivadas parciales de primer orden de la función (71) resulta

$$-S \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -\delta(t)(G_1 - G_2) + (1 - \theta)\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_P + \theta\left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P = -(1 - \theta)S_1 - \theta S_2, \quad (77)$$

$$V \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = \delta(t)(G_1 - G_2)\frac{dT_e}{dP} + (1 - \theta)\left(\frac{\partial G_1}{\partial P}\right)_T + \theta\left(\frac{\partial G_2}{\partial P}\right)_T = (1 - \theta)V_1 + \theta V_2, \quad (78)$$

donde los términos en $\delta(t)$ han desaparecido debido a la condición de equilibrio (74). A partir de las ecuaciones (77) y (78) las derivadas cruzadas de segundo orden de la función G vienen dadas por

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} = -(1 - \theta)\left(\frac{\partial S_1}{\partial P}\right)_T - \theta\left(\frac{\partial S_2}{\partial P}\right)_T + \delta(t)(S_2 - S_1)\frac{dT_e}{dP_e}, \quad (79)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = (1 - \theta)\left(\frac{\partial V_1}{\partial T}\right)_P + \theta\left(\frac{\partial V_2}{\partial T}\right)_P + \delta(t)(V_2 - V_1), \quad (80)$$

donde se ha hecho de nuevo uso de las ecuaciones (75) y (76). Igualando la derivadas cruzadas dadas por las ecuaciones (79) y (80) resultan las igualdades entre los correspondientes coeficientes de $1 - \theta$, θ y $\delta(t)$. Las igualdades entre los coeficientes de $1 - \theta$ y de θ conducen a las relaciones de Maxwell para G_1 y G_2 , mientras que la igualdad entre los coeficientes de $\delta(t)$ conduce directamente a la ecuación de Clapeyron-Clausius (1).

Como el método anterior, este método es muy elegante, sobre todo desde un punto de vista matemático, y apropiado también para un curso de Termodinámica de primer ciclo.

11. Metodo de la constante de equilibrio

Una transición de fase puede considerarse como una reacción química gobernada por la ecuación

$$B_1 = B_2, \quad (81)$$

en la que la fase inicial B_1 juega el papel de *reactivo* y la fase final B_2 juega el papel de *producto* de la reacción. Es usual escribir la reacción (81) en la forma

$$0 = -B_1 + B_2, \quad (82)$$

con coeficientes estequiométricos $\nu_1 = -1$ y $\nu_2 = 1$. La afinidad de la reacción viene entonces dada por

$$A \equiv -\sum_{i=1}^2 \nu_i \mu_i(T_e, P_e) = \mu_1(T_e, P_e) - \mu_2(T_e, P_e). \quad (83)$$

La condición de equilibrio químico (equilibrio de fases) $A_{eq} = 0$ conduce a la condición (44). De esta forma la constante de equilibrio para la reacción (81) satisface la relación

$$\ln K_{eq}(T_e, P_e) \equiv \frac{A_{eq}}{RT_e} = 0, \quad (84)$$

o bien

$$K_{eq}(T_e, P_e) = 1, \quad (85)$$

que es otra forma de expresar el hecho de que en el equilibrio de fases existe una relación única entre la temperatura y la presión. Teniendo en cuenta que para una reacción química

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta_r \bar{V}}{RT}, \quad (86)$$

donde $\Delta_r \bar{V}$ es el cambio de volumen molar en la reacción, y que

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta_r \bar{H}}{RT^2}, \quad (87)$$

donde $\Delta_r \bar{H}$ es el cambio de entalpía molar en la reacción, a partir de la ecuación (84) resulta que

$$\begin{aligned} d \ln K_{eq} &= \left(\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial T_e}\right)_{P_e} dT_e + \left(\frac{\partial \ln K_{eq}}{\partial P_e}\right)_{T_e} dP_e = \\ &= \frac{\Delta \bar{H}_{12}}{RT_e^2} dT_e - \frac{\Delta \bar{V}_{12}}{RT_e} dP_e = 0, \end{aligned} \quad (88)$$

donde se han usado las ecs. (86) y (87) particularizadas para el cambio de fase. De la ec. (88) se obtiene de forma directa la ecuación de Clapeyron-Clausius (1).

Este método es utilizado, por ejemplo, por Planck [29] y por Kestin [30]. El método necesita conocimientos de la Termodinámica de las reacciones químicas por lo que parece más adecuado plantearlo como un problema cuando se realice el estudio de los sistemas reactivos.

Conclusiones

Se han presentado once métodos, algunos de ellos con diferentes variantes, para la obtención de la ecuación de Clapeyron-Clausius de las transiciones de fase de primer orden. Los cuatro primeros métodos, numerados del 1) al 4) en dificultad creciente, utilizan conocimientos básicos de Termodinámica. Los métodos 5) y 6) permiten también obtener la ecuación de Clausius para el estudio de la variación con la temperatura de la entalpía molar del cambio de fase. El método 7) tiene un carácter marcadamente geométrico y puede resultar algo abstracto. Los métodos del 8) al 11) utilizan el concepto de potencial químico y las condiciones de equilibrio para dos sistemas que intercambian materia. En particular, el método 8.A), con sus variantes, es el más utilizado en los libros de Termodinámica. Los métodos 9) están basados en la utilización, de forma correcta, de las relaciones de Maxwell para un sistema bifásico, mientras que el método 10) utiliza las propiedades del potencial G para este tipo de sistemas. El método 11) considera una transición de fase como un caso particular de una reacción química. Como se ha comentado a lo largo del trabajo algunas de las formas aquí presentadas (es probable que existan algunas más) son equivalentes entre sí pero, en cualquier caso, muestran cómo la obtención de la ecuación de Clapeyron-Clausius propor-

ciona un ejemplo de la riqueza y flexibilidad de los métodos de la Termodinámica. El origen de todo se encuentra en la enorme versatilidad de cálculo termodinámico que proporciona la combinación de los principios Primero y Segundo.

Referencias Bibliográficas

- [1] La ecuación para la pendiente de la curva de coexistencia entre dos fases fue primero propuesta por el ingeniero francés Émile Clapeyron en 1834 y establecida sobre una base termodinámica firme en la forma (1) por el alemán Rudolf Clausius 30 años más tarde. Por ello esta ecuación aparece frecuentemente en la literatura simplemente como *ecuación de Clapeyron*, aún cuando la denominación más extendida, y la que aquí se utiliza, es la de *ecuación de Clapeyron-Clausius*. También aparece a veces denominada como *ecuación de Clausius-Clapeyron*, pero es más usual reservar este nombre para la ecuación que se obtiene al aplicar la ec. (1) a la transición de fase líquido-vapor lejos de punto crítico donde el volumen molar del líquido es despreciable frente al del vapor y se considera a éste como un gas ideal ($\bar{V}_v = RT_e/P_e$): $(dP/dT)_e = \Delta \bar{H}_v P_e / RT_e^2$, siendo $\Delta \bar{H}_v$ la entalpía molar de vaporización.
- [2] J. WISNIAK, *Benoit Paul Emile Clapeyron: A Short Bibliographical Sketch*, Chem. Educator **5**, 83-87 (2000).
- [3] J. WISNIAK, *Historical Development of the Vapor Pressure Equation from Dalton to Antoine*, J. Phase Equilibria **22**, 622-630 (2001).
- [4] M. J. KLEIN, *Carnot's contribution to thermodynamics*, Physics Today **27**, 23-28 (1974).
- [5] É. CLAPEYRON, *Memoir on the Motive Power of Heat* en *Reflections on the Motive Power of Fire*, by Sadi Carnot, and other Papers on the Second Law of Thermodynamics by É. Clapeyron and R. Clausius (Dover, New York, 1960) E. Mendoza Ed., pp. 88-91.
- [6] R. CLAUDIUS, *On the Motive Power of Heat, and the Laws which can be deduced from it for the Theory of Heat* en *Reflections on the Motive Power of Fire*, by Sadi Carnot, and other Papers on the Second Law of Thermodynamics by É. Clapeyron and R. Clausius (Dover, New York, 1960) E. Mendoza Ed., pp. 136-138.
- [7] M. BAILYN, *A Survey of Thermodynamics* (AIP Press, New York, 1994), pp. 100-101.
- [8] R. BECKER, *Theory of Heat* (Springer-Verlag, Berlin, 1967), pp. 39-40.
- [9] G. N. HATSOPoulos y J. H. KEENAN, *Principles of General Thermodynamics* (John Wiley & Sons, New York, 1965), pp. 207-208.
- [10] J. AGUILAR, J. DE LA RUBIA y C. FERNÁNDEZ PINEDA, *Problemas de termodinámica y mecánica estadística* (Saber, Valencia, 1971), problema 13.8, pp. 100-101.
- [11] J. KESTIN, *A Course in Thermodynamics* (Hemisphere, Washington, 1979), Vol. I, pp. 544-546.
- [12] G. BRUHAT, *Course de Physique Générale. Thermodynamique* (Masson, Paris, 1947) 4ª Ed., pp. 167-170.
- [13] J. R. PARTINGTON, *Chemical Thermodynamics* (Constable & Co., London, 1940) 3ª Ed., pp. 34-35.
- [14] E. FERMI, *Notes on Thermodynamics and Statistics* (Phoenix Science Series, The University of Chicago Press, Chicago, 1966) pp. 43-44.
- [15] Véase, también, Ref. [13] p. 54.
- [16] Si una forma diferencial del tipo $A(x,y)dx + B(x,y)dy$ es exacta, se cumple la relación: $(\partial A / \partial y)_x = (\partial B / \partial x)_y$.
- [17] J. P. MAURY, *Thermodynamique et électrostatique* (Librairie Armand Colin, Paris, 1970) 3ª Ed., problema VII, pp. 57-58.

- [18] M.W. ZEMANSKY Y R.H. DITTMAN, *Calor y Termodinámica* (McGraw-Hill España, Madrid, 1984) 6ª Ed., problema 10.9, p. 289.
- [19] M. HULIN, *Thermodynamique* (Librairie Armand Colin, Paris, 1974), problema 10.1, p. 67.
- [20] J. W. GIBBS, *A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of Substances by means of surfaces*, Transactions of the Connecticut Academy **II**, 382-404 (1873). En el libro *The Scientific Papers of J. W. Gibbs* (Dover, New York, 1961) Vol. I, Thermodynamics, aparece en la página 38.
- [21] J. W. GIBBS, *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*, Trans. Conn. Acad., **III**, 108-248 (Oct. 1875-May, 1876) y 343-524 (May, 1877- July, 1878). En el libro *The Scientific Papers of J. W. Gibbs* (Dover, New York, 1961) Vol. I, Thermodynamics, aparece en la página 98.
- [22] H. B. CALLEN, *Termodinámica* (AC, Madrid, 1981), pp. 156-157.
- [23] W. J. MOORE, *Physical Chemistry* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1972) 5-th Ed., pp. 211.
- [24] Ref. [8], p. 62.
- [25] E. FERMI, *Thermodynamics* (Dover, New York, 1956), p. 84-86.
- [26] Ref. [25], pp. 62-63.
- [27] Ref. [18], pp. 264-265.
- [28] M. BAILYN, *Lambda versus first-order transitions*, Am. J. Phys. **56**, 147-153 (1988).
- [29] M. PLANCK, *Treatise on Thermodynamic* (Dover, New York, 1945) 3ª Ed., pp. 242-243.
- [30] J. KESTIN, *A Course in Thermodynamics* (Hemisphere, Washington, 1979), Vol. II, pp. 330-331.

S. Velasco

Departamento de Física Aplicada,
Universidad de Salamanca.

C. Fernández-Pineda

Departamento de Física Aplicada I (Termología),
Universidad Complutense de Madrid.