

Ecuación de Clapeyron

Una sustancia pura que se encuentre con dos fases en equilibrio, presenta igualdad de potenciales químicos, y tiene un grado de libertad, de modo que una variación en la presión o en la temperatura obliga a una variación en la otra variable para conservar el equilibrio.

En el estado inicial, se tiene: $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta$, tras un pequeño cambio que conserve el equilibrio:

$$\mu_1^\alpha + d\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta + d\mu_1^\beta, \text{ entonces } d\mu_1^\alpha = d\mu_1^\beta.$$

Como $d\mu = -S_m dT + V_m dP$, se tendrá:

$$d\mu^\alpha = -S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dP = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dP = d\mu^\beta$$

De esta expresión se puede despejar la relación entre P y T:

$$dP(V_m^\alpha - V_m^\beta) = (S_m^\alpha - S_m^\beta)dT \quad \Delta V_m dP = \Delta S_m dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \text{ Ecuación de Clapeyron.}$$

Frontera Líquido – Sólido

Al fundirse una sustancia pura sólida se absorbe calor a temperatura constante. El calor absorbido es $\Delta H_{fus,m}$, y el cambio de entropía es $\Delta H_{fus,m} / T_{fus}$.

$$\text{La ecuación de Clapeyron queda } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_{fus,m}}{T_{fus} \Delta V_{fus,m}}$$

El cambio en la entalpía de fusión es positivo y el cambio de volumen de fusión también es casi siempre positivo (agua), y siempre es pequeño, lo que hace que la pendiente dP/dT sea grande y casi siempre positiva. Como aproximación se puede considerar la relación $\Delta H_{fus,m} / \Delta V_{fus,m}$ independiente de la presión y la temperatura, permitiendo integrar la ecuación (exacta) de Clapeyron:

$$dP = \left(\frac{\Delta H_{fus,m}}{\Delta V_{fus,m}} \right) \frac{dT}{T_{fus}} \text{ Integrando entre una condición 1 y una 2,}$$

$$P_2 - P_1 = \left(\frac{\Delta H_{fus,m}}{\Delta V_{fus,m}} \right) \ln \frac{T_{fus,2}}{T_{fus,1}}. \text{ Ecuación de Thomson.}$$

Una segunda aproximación es posible si T2 es cercana a T1, porque:

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) = \ln \left(1 + \frac{T_2 - T_1}{T_1} \right) \approx \frac{T_2 - T_1}{T_1}, \text{ entonces } P_2 - P_1 = \left(\frac{\Delta H_{fus,m}}{T_{fus,1} \Delta V_{fus,m}} \right) (T_{fus,2} - T_{fus,1})$$

Ejemplo:

Determinar la temperatura de fusión del agua a 10 y 100 bar si a 1 bar es 273.15 K. El $\Delta H_{fus,m} = 6.008$ kJ/mol y el $\Delta V_{fus,m} = -1.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

$$T_{fus,2} = T_{fus,1} + (P_2 - P_1) \left(\frac{T_{fus,1} \Delta V_{fus,m}}{\Delta H_{fus,m}} \right) \text{ ó } T_{fus,2} = T_{fus,1} \exp \left(\frac{(P_2 - P_1) \Delta V_{fus,m}}{\Delta H_{fus,m}} \right)$$

Frontera Líquido – Vapor (Antoine)

$$\text{La ecuación de Clapeyron queda } \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap,m}}{T_{eb} \Delta V_{vap,m}}$$

El cambio en la entalpía de vaporización es positiva y el cambio de volumen de fusión también es siempre positivo y grande, lo que hace que la pendiente dP/dT no sea tan grande como el caso anterior y siempre sea positiva. La aproximación que puede hacerse en este caso es que $\Delta V_{vap,m} = V_{vap,m} - V_{liq,m} \approx V_{vap,m}$. Si además se asume comportamiento ideal para el vapor:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap,m}}{T_{eb} \Delta V_{vap,m}} = \frac{P \Delta H_{vap,m}}{RT_{eb}^2} \quad \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{vap,m}}{RT_{eb}^2} \text{ Ecuación de Clausius – Clapeyron.}$$

Si se integra considerando $\Delta H_{vap,m}$ independiente de la temperatura, se tiene:

$$\ln \frac{P_2^o}{P_1^o} = - \frac{\Delta H_{vap,m}}{R} \left(\frac{1}{T_{eb,2}} - \frac{1}{T_{eb,1}} \right)$$

Como una buena aproximación se puede emplear la correlación de Watson para estimar el cambio de la entalpía de vaporización para sustancias puras:

$$\frac{\Delta H_{vap,m,2}}{\Delta H_{vap,m,1}} = \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^{0.38}$$

Ejemplo:

Calcular la presión de vapor del agua a 60, 80 y 100 °C. Tomando como punto de referencia el punto triple del agua (6.11 mbar, 273.16K). $\Delta H_{vap,m}$ (273.15) = 45.05 kJ/mol. $T_c = 647.3$ K.

Otro tratamiento que puede dársele a la ecuación de Clapeyron consiste en reemplazar para el vapor, $V_{vap,m} = zRT/P$, entonces: Si se reemplaza para el volumen $V_m = zRT/P$, entonces $\Delta V_{vap,m} = V_{v,m} - V_{l,m} = (z_{v,m} - z_{l,m}) RT/P = \Delta z_{vap,m} RT/P$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{vap,m}}{T_{eb} \Delta V_{vap,m}} = \frac{\Delta H_{vap,m}}{\Delta z_{vap,m}} \frac{P^o}{RT_{eb}^2} \quad \frac{d \ln P^o}{dT} = \frac{\Delta H_{vap,m}}{\Delta z_{vap,m}} \frac{1}{RT_{eb}^2}$$

Se puede aproximar $\Delta H_{vap,m} / \Delta z_{vap,m}$ como independiente de la temperatura, e integrando, se tiene:

$$\ln P^o = - \frac{\Delta H_{vap,m}}{R \Delta z_{vap,m}} \frac{1}{T_{eb}} + C_1 \text{ equivalente a: } \ln P^o = A - B \frac{1}{T_{eb}}, \text{ forma precursora de la Ecuación de}$$

Antoine.