



APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE CLAPEYRON CON ECUACIONES DE ESTADO PARA DETERMINAR LA ENTALPÍA DE VAPORIZACIÓN

Miguel Ángel Vaca Hernández

*Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, División de Ingeniería Química y
Bioquímica
mvaca@tese.edu.mx*

Mariana Bárcenas Castañeda

*Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, División de Ingeniería Química y
Bioquímica
m.barcenas.c@gmail.com*

María de la Luz Delgadillo Torres

*Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, División de Ingeniería Química y
Bioquímica
luzma8280@yahoo.com.mx*

Resumen

El propósito de este trabajo es presentar un procedimiento para aplicar la ecuación de Clapeyron en combinación con ecuaciones de estado para determinar la entalpía de vaporización de líquidos puros. Se determinan simultáneamente los volúmenes del líquido y del vapor saturados, la presión de vapor y la derivada de la presión de vapor para un caso de estudio mediante la ecuación de van der Waals. Se concluye que ecuaciones de estado más confiables proporcionarán valores de entalpía de vaporización más acordes con los valores experimentales.

Abstract

The purpose of this paper is to present a procedure to apply the Clapeyron equation together with equations of state to determine the vaporization enthalpy of pure liquids. The volumes of saturated vapor and liquid, the vapor pressure and the derivative of the vapor pressure with respect to temperature are simultaneously determined for one case of study by means of van der Waals equation of state. It is concluded that more reliable equations of state will provide values of vaporization enthalpy that agree better with experimental values.

Palabras clave: entalpía de vaporización, regla de Maxwell, ecuación de Clapeyron, ecuaciones de estado, equilibrio vapor-líquido



La ecuación de Clapeyron es una relación termodinámica entre propiedades de una sustancia pura en equilibrio bifásico. En el caso del equilibrio líquido-vapor, se usa para obtener la entalpía y la entropía de vaporización (Smith y col., 2007), propiedades útiles para determinar necesidades energéticas en sistemas y procesos que involucran transformaciones líquido-vapor de sustancias puras. En el cálculo de la entalpía de vaporización mediante la ecuación de Clapeyron normalmente se emplean distintos modelos termodinámicos o fuentes de información para los volúmenes del líquido y del vapor saturados y para la derivada de la presión de vapor del líquido. Se utilizan, por ejemplo, valores experimentales para los volúmenes o se predicen mediante correlaciones generalizadas (Smith y col., 2007). La derivada de la presión de vapor se obtiene a partir de la ecuación de Antoine o de otras ecuaciones de presión de vapor.

Se puede evitar el uso de modelos de distinta naturaleza empleando ecuaciones de estado, que pueden proporcionar de manera simultánea y consistente valores de esas variables termodinámicas cuando se utiliza el criterio de igualdad de fugacidades de las fases en equilibrio o la regla de Maxwell (Walas, 1985). En este trabajo se presenta un procedimiento para aplicar la ecuación de Clapeyron en combinación con ecuaciones de estado como modelo termodinámico, y la regla de Maxwell. Se aplica a la determinación de la entalpía de vaporización, resultando en un método alternativo al uso de expresiones obtenidas a partir de ecuaciones para las entalpías residuales de líquido y del vapor en equilibrio. Se describe la ecuación de Clapeyron y el procedimiento para determinar la presión de vapor mediante la regla de Maxwell y una ecuación de estado; se detalla el procedimiento propuesto para obtener la derivada de la presión de vapor necesaria en la

ecuación de Clapeyron. Finalmente, el método se ilustra con un caso de estudio.

Ecuación de Clapeyron

La ecuación de Clapeyron es una importante relación termodinámica; permite la determinación de la entalpía de vaporización a partir de la temperatura (T), de los volúmenes del líquido y del vapor saturados (V_f , V_g), y de la pendiente de la curva de presión de vapor del líquido puro:

$$H_{fg} = T(V_g - V_f) \frac{dP^{sat}}{dT}$$

con $dP^{sat}/dT = P'$ la ecuación queda

$$H_{fg} = T(V_g - V_f)P'$$

Puede emplearse una ecuación de estado para determinar todas las variables termodinámicas que aparecen en la ecuación. El punto clave es la determinación de la derivada total de la presión de vapor con respecto de la temperatura, P' , aspecto para el que se presenta más adelante un método simple pero no bien conocido.

Presión de vapor a partir de la regla de Maxwell

La regla de Maxwell es una de las formas de establecer el criterio de equilibrio líquido-vapor en sustancias puras. Indica que a la presión de vapor del líquido (P), el área determinada por la isoterma que predice la ecuación de estado entre el líquido saturado y el vapor saturado debe ser equivalente al trabajo de expansión isotérmico e isobárico entre los mismos estados. Es decir:

$$P(V_g - V_f) = \int_{V_f}^{V_g} P^{ecn} dV \quad T = const$$

donde P^{ecn} es la presión calculada mediante una ecuación de estado (Walas, 1985). Si, para fines ilustrativos, se aplica la ecuación de van der Waals



$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

la regla de Maxwell queda

$$P(Vg - Vf) - RT \ln \left[\frac{Vg - b}{Vf - b} \right] - a \left[\frac{1}{Vg} - \frac{1}{Vf} \right] = 0$$

A una temperatura dada, se supone una presión P y se determinan los volúmenes Vf y Vg como las raíces menor y mayor de la forma ecuación cúbica de la ecuación de van der Waals

$$PV^3 - (bP + RT)V^2 + aV - ab = 0$$

Si la regla de Maxwell se satisface dentro de cierta tolerancia, la presión supuesta es la presión de vapor del líquido. De forma alterna, pueden resolverse simultáneamente las dos ecuaciones para los volúmenes y la regla de Maxwell para hallar las tres variables Vf, Vg y P.

Derivada de la presión de vapor del líquido

La derivada total de la presión de vapor del líquido (P') requerida en la ecuación de Clapeyron puede obtenerse como se propone a continuación. Derivando implícitamente la regla de Maxwell con respecto de la temperatura:

$$(Vg - Vf)P' + P(Vg' - Vf') - R \ln \left[\frac{Vg - b}{Vf - b} \right] -$$

$$RT \left[\frac{Vg'}{Vg - b} - \frac{Vf'}{Vf - b} \right] + a \left[\frac{Vg'}{Vg^2} - \frac{Vf'}{Vf^2} \right] = 0$$

donde Vf' y Vg' son derivadas totales respecto de la temperatura. Tales derivadas se obtienen de la ecuación de van der Waals, derivándola también con respecto de T:

$$P' = \frac{R}{V-b} + \left[\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2} \right] V'$$

Una vez calculada la presión de vapor del líquido P, como se describió en la sección anterior, se supone un valor de P' y se determinan tanto Vf' y Vg' con la ecuación de van der Waals. Si la sustitución de P', Vf' y

Vg' en la regla de Maxwell se cumple, dentro de cierta tolerancia, el valor P' supuesto es correcto. Si se prefiere, pueden resolverse las tres ecuaciones de forma simultánea. Uno u otro procedimiento pueden programarse en los modernos paquetes matemáticos de que se dispone hoy en día (Excel, Matlab u Octave, Mathematica, Mathcad, etc.).

Caso de estudio

El procedimiento anterior se aplica para determinar la presión de saturación y la entalpía de vaporización del benceno a temperatura de 505.9 K. Las propiedades críticas usadas para determinar las constantes de la ecuación de estado de van der Waals fueron Tc=562.1 K, Pc=4894 kPa (Walas, 1985). Para efectuar los cálculos, se implementó el procedimiento en el paquete de licencia libre Octave (Eaton, 2020), tal como se muestra en la Figura 1 (es un código sencillo que requiere intervención del usuario). El propósito aquí no es obtener resultados comparables a los experimentales sino proporcionar valores de referencia para la puesta en marcha del método.

```

1 clc
2 clear all
3 %Propiedades criticas, K hPa h3/(kmol K)
4 Tc=562.1
5 Pc=4894.0
6 R=8.314
7 %Constantes de ecn VDW
8 a = (27*R^2*Tc^2)/(64*Pc)
9 b = (R*Tc)/(8*Pc)
10 %Temperatura de saturación, K
11 T=505.9
12 %RegLa de Maxwell para Psat Vf Vg
13 Psup=3000.0 %Suponer para Lograr abs(Maxwell)<=10^(-4)
14 Coef=[Psup; -(b*Psup+R*T); a; -a*b];
15 Raices=roots(Coef)
16 Vf=min(Raices)
17 Vg=max(Raices)
18 Maxwell = Psup*(Vg-Vf)-R*T*log((Vg-b)/(Vf-b)) - a*(1/Vg-1/Vf)
19 %Derivadas dP/dT dVf/dT dVg/dT
20 dP=77.862077 %Suponer para Lograr abs(dMaxwell)<=10^(-4)
21 dVf=(dP-R/(Vf-b))/(-(R*T)/(Vf-b)^2 + (2*a)/Vf^3)
22 dVg=(dP-R/(Vg-b))/(-(R*T)/(Vg-b)^2 + (2*a)/Vg^3)
23 term1=(Vg-Vf)*dP + Psup*(dVg-dVf);
24 term2=-R*log((Vg-b)/(Vf-b));
25 term3=-(R*T)*(dVg/(Vg-b)-dVf/(Vf-b)) + a*(dVg/Vg^2- dVf/Vf^2)
26 dMaxwell=term1+term2+term3

```

Figura 1. Código Octave para presión de vapor y entalpía de vaporización de un líquido

Los resultados que se obtienen son presión de vapor de 3166.7 kPa, volúmenes de líquido y vapor saturados de 0.2161 y 0.8410 m³/kg,



respectivamente, entalpía de vaporización 8453.1 KJ/kmol. Walas (1985) proporciona el valor experimental de 18878 kJ/kmol. La presión de vapor es sobreestimada, mientras que la entalpía de vaporización es subestimada por la ecuación de van der Waals. Es conocido que tal ecuación no es la mejor ecuación cúbica para predecir propiedades de fluidos puros (Wilczek-Vera y Vera, 2015), razón de la desviación de los datos calculados y reportados. Si lo que se busca es una mejor predicción con respecto de valores experimentales, deberán emplearse otras ecuaciones de estado. Empleando la ecuación de Soave-Redlich-Kwong y ecuaciones de entalpía residual, se obtienen una presión de vapor de 2381.1 kPa y una entalpía de vaporización de 18442 kJ/kmol, valores también reportados por Walas (1985). El valor de entalpía de vaporización está en excelente acuerdo con el valor experimental de 18878 kJ/kmol ya citado.

Conclusiones

Se presenta un procedimiento para aplicar la ecuación de Clapeyron para el cálculo de la entalpía de vaporización de líquidos puros mediante una ecuación de estado y la regla de Maxwell de igualdad de áreas. Dado que utiliza la derivada de la presión de vapor del

líquido calculada con una ecuación de estado, el procedimiento puede considerarse un método diferencial y es alternativo al uso de ecuaciones o valores de entalpía de vaporización obtenidos a partir de expresiones de entalpías residuales del líquido y del vapor saturados, un método de tipo integral. Se aplicó utilizando la ecuación de van der Waals, pero pueden emplearse ecuaciones de estado más confiables como la de Soave, Peng-Robinson, etc. para mejorar la predicción respecto de los valores experimentales.

Referencias

- Eaton, J.W. (2020). GNU Octave. Recuperado de: www.gnu.org/software/octave/.
- Smith, J. M.; Van Ness H. C., Abbott, M. M. (2000). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*, México: McGraw-Hill.
- Walas, S. M. (1985). *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, New York: Butterworth Publishers.
- Wilczek-Vera, G.; Vera, J. H. (2015). Understanding cubic equations of state: A search for the hidden clues of their success. *AIChE Journal* 61 9 2824.