

# GEOMETRIA DEL CAMBIO DE FASE VAPOR-LIQUIDO

Eduardo Piña Garza

Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa  
División de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Apdo. Postal 55-532. Código Postal 09340

y

Oscar Mata Méndez

Departamento de Física. Escuela Superior de Física y Matemáticas  
Instituto Politécnico Nacional  
Apdo. Postal 75-702. Código Postal 07300

(recibido agosto 12, 1981; aceptado octubre 8, 1981)

## RESUMEN

Se estudia la geometría del cambio de fase vapor-líquido de las sustancias puras en el espacio de Gibbs tridimensional de variables entropía, volumen y energía. Se encuentra la discontinuidad cubierta por rectas que conectan los estados de coexistencia y son tangentes a una curva del espacio de Gibbs. Se deducen algunas desigualdades entre exponentes al contemplar la discontinuidad en la vecindad del punto crítico.

## ABSTRACT

Geometry of the vapor-liquid phase change of pure substances is studied at Gibbs' entropy, volume and energy space. Discontinuity of coordinates is filled by rulers connecting the coexistence states and tangents to the edge of regression in Gibbs' space. Some inequalities among exponents are deduced when discontinuity is regarded near the critical point.

## 1. INTRODUCCION

Estudiaremos algunas propiedades del cambio de fase vapor-líquido en el espacio de Gibbs<sup>(1)</sup>. Este espacio es euclidiano y se le asocia un sistema cartesiano cuyas coordenadas son la entropía  $S$ , el volumen  $V$  y la energía  $E$ . Dado el carácter extensivo de estas tres cantidades, consideraremos que corresponden siempre a un mol de alguna sustancia pura. Asociamos a los ejes coordenados tres vectores ortonormales  $\hat{i}$ ,  $\hat{j}$ ,  $\hat{k}$ , correspondientes respectivamente a la entropía, el volumen y la energía.

Sea la ecuación entre estas coordenadas

$$E = U(S,V) \quad , \quad (1.1)$$

donde  $U(S,V)$  es la función de estado que expresa la energía interna como función de la entropía y el volumen. La Ec. (1.1) es una superficie en el espacio de Gibbs, la que representa los estados de equilibrio termodinámico de la sustancia considerada. Cualquier punto sobre esta superficie es un estado posible del equilibrio termodinámico.

Consideramos a la función  $f(S,V,E) = U(S,V) - E$ . El conjunto de puntos  $S,V,E$ , donde  $f(S,V,E)$  es nula, forma la superficie (1.1). Esta constituye una superficie de nivel de valor cero de la función  $f(S,V,E)$ , así que el gradiente

$$\nabla f(S,V,E) = \hat{i} \frac{\partial f}{\partial S} + \hat{j} \frac{\partial f}{\partial V} + \hat{k} \frac{\partial f}{\partial E} \quad (1.2)$$

es un vector perpendicular a la superficie y normal al plano tangente. Llamaremos  $\vec{n}$  a este vector normal.

Por definición de  $f$ , este gradiente toma la forma

$$\vec{n} = \nabla f(S,V,E) = \hat{i} \frac{\partial U}{\partial S} + \hat{j} \frac{\partial U}{\partial V} - \hat{k} \quad . \quad (1.3)$$

Se tiene además la relación de Gibbs que resume muchas propiedades termodinámicas:

$$dU = TdS - pdV \quad . \quad (1.4)$$

Esta relación asegura que la temperatura y la presión son deri-

vadas parciales de la función  $U$ ; por ello, el gradiente (1.3) se puede expresar en función de estas cantidades físicas:

$$\vec{n} = \nabla f = \hat{i}T - \hat{j}p - \hat{k} \quad .$$

O sea, la temperatura y la presión determinan la dirección de la normal a la superficie de estados de equilibrio termodinámico en el espacio de Gibbs.

Consideramos además otra variable termodinámica, el potencial químico o energía libre de Gibbs molar:

$$\mu = U + pV - TS \quad . \quad (1.6)$$

Según (1.4) esta función satisface la relación de Gibbs-Duhem:

$$d\mu = Vdp - Sdt \quad . \quad (1.7)$$

En las secciones 5 y 6 usaremos otras funciones termodinámicas de uso común.

Las dos fases vapor y líquido de una sustancia tienen diferentes entropía, volumen y energía, y se representan en la superficie (1.1) como una rotura o discontinuidad. El borde de esta discontinuidad se separa en dos lados. Uno de estos lados es del estado líquido, y el otro del estado vapor. Los estados de coexistencia vapor-líquido están representados por dos puntos del borde, uno de cada lado de esta discontinuidad.

## 2. EL CAMBIO DE FASE

Cuando en un mol de una sustancia pura se encuentran simultáneamente las fases líquido y vapor, éstas coexisten en equilibrio con la misma temperatura, presión y potencial químico<sup>(2)</sup>.

Si rotulamos con el subíndice 1 a las cantidades termodinámicas del líquido y con el subíndice 2 las del vapor, se tendrán las igualdades

$$T_1 = T_2 \quad , \quad (2.1)$$

$$P_1 = P_2 \quad (2.2)$$

y

$$\mu_1 = \mu_2 \quad . \quad (2.3)$$

En presencia de vapor y líquido, usaremos estas letras sin sub-índices ya que son iguales en ambas fases.

Se encuentra, como ya se dijo, una diferencia característica en los valores molares de entropía, volumen y energía de vapor y líquido

$$S_1 \neq S_2 \quad , \quad (2.4)$$

$$V_1 \neq V_2 \quad (2.5)$$

y

$$E_1 \neq E_2 \quad . \quad (2.6)$$

De acuerdo a la regla de las fases de Gibbs<sup>(2)</sup>, para todos los estados de coexistencia vapor-líquido de una sustancia pura hay una sola variable independiente y podemos elegir a la temperatura como tal.

Para una sustancia dada si T es conocida, las demás variables termodinámicas están determinadas en los estados de equilibrio que presentan vapor y líquido simultáneamente.

Tendremos entonces las notaciones

$$T_1 = T_2 = T \quad , \quad (2.7)$$

$$p_1(T) = p_2(T) = p(T) \quad , \quad (2.8)$$

$$\mu_1(T) = \mu_2(T) = \mu(T) \quad . \quad (2.9)$$

Sean  $\vec{R}_1(T)$  y  $\vec{R}_2(T)$  los dos puntos diferentes del espacio de Gibbs donde pueden estar presentes vapor y líquido.

$$\vec{R}_1(T) = \hat{i} S_1(T) + \hat{j} V_1(T) + \hat{k} E_1(T) \quad (2.10)$$

y

$$\vec{R}_2(T) = \hat{i} S_2(T) + \hat{j} V_2(T) + \hat{k} E_2(T) \quad . \quad (2.11)$$

Al variar la temperatura de los estados de coexistencia, estos vectores de posición trazan dos curvas del espacio de Gibbs, y se unen en un punto, llamado crítico, donde desaparece la distinción de las fases. Supondremos estas curvas continuas y lisas.

El vector que une los puntos  $\vec{R}_1(T)$  y  $\vec{R}_2(T)$  a la misma temperatura  $T$ ,

$$\Delta\vec{R}(T) = \vec{R}_2(T) - \vec{R}_1(T) \quad , \quad (2.12)$$

representa la discontinuidad de las coordenadas en las dos fases.

### 3. ESTUDIO GEOMETRICO DE LA DISCONTINUIDAD

Analizamos ahora las propiedades del vector gradiente (1.5) en los bordes de la superficie termodinámica que presentan vapor y líquido.

Sean  $\vec{n}_1(T)$  y  $\vec{n}_2(T)$  las normales a la superficie (1.1), sobre las curvas de coexistencia  $\vec{R}_1(T)$  y  $\vec{R}_2(T)$ . De las igualdades de presión y temperatura resulta el mismo vector normal para ambos puntos:

$$\vec{n}_1(T) = \vec{n}_2(T) \quad . \quad (3.1)$$

En adelante la normal a la superficie en  $\vec{R}_1(T)$  y  $\vec{R}_2(T)$  será denotada por  $\vec{n}(T)$ . Esta, es normal a los planos tangentes de la superficie  $E = U(S,V)$  en los puntos  $\vec{R}_1(T)$  y  $\vec{R}_2(T)$ ; por tanto, los dos planos tangentes son paralelos o coincidentes. Se demuestra ahora que los planos coinciden.

Tomamos el producto escalar del vector  $\Delta\vec{R}$  en (2.12) con el vector normal  $\vec{n}(T)$ . Se encuentra que

$$\vec{n}(T) \cdot \Delta\vec{R}(T) = TS_2(T) - TS_1(T) - p(T) V_2(T) + pV_1(T) - U_2(T) + U_1(T) \quad , \quad (3.2)$$

pero el miembro derecho de esta ecuación vale cero por ser la diferencia del potencial químico en ambas fases, el que se anula según se dijo en (2.3). Por lo tanto

$$\Delta\vec{R} \cdot \vec{n} = 0 \quad , \quad (3.3)$$

y por ser la línea  $\Delta\vec{R}$  ortogonal a la dirección  $\vec{n}$ , el mismo plano tangente

a la superficie pasa por los dos puntos de coexistencia  $\vec{R}_1(T)$  y  $\vec{R}_2(T)$ .

Consideramos ahora la familia de planos tangentes a la superficie termodinámica en los puntos  $\vec{R}_1(T)$  y  $\vec{R}_2(T)$ . Sea  $\vec{r} = \hat{i}S + \hat{j}V + \hat{k}E$  el vector de posición de uno de estos planos. La ecuación vectorial de dicho plano es

$$\left[ \vec{r} - \vec{R}_1(T) \right] \cdot \vec{n}(T) = 0 \quad . \quad (3.4)$$

Esta ecuación da lugar a

$$ST - Vp(T) - E + \mu(T) = 0 \quad , \quad (3.5)$$

que representa a un plano del espacio de Gibbs para cada valor de T. La Ec. (3.5) corresponde pues a una familia monoparamétrica de planos con parámetro T.

Toda familia monoparamétrica de planos<sup>(3)</sup> tiene una envolvente, la cual puede ser un cono, un cilindro o una superficie formada por rectas tangentes a una curva alabeada.

La envolvente es una superficie reglada formada por las rectas tangentes a un plano de la familia. Estas rectas se encuentran<sup>(3)</sup> en la intersección del plano (3.5) con el plano obtenido al tomar la derivada parcial de (3.5) respecto del parámetro T:

$$S - Vp'(T) + \mu'(T) = 0 \quad , \quad (3.6)$$

donde la prima representa la derivada con respecto a la temperatura.

La relación Gibbs-Duhem (1.7) asegura que los puntos  $\vec{R}_1(T)$  y  $\vec{R}_2(T)$  sobre la superficie termodinámica satisfacen la Ec. (3.6), y por lo tanto la envolvente de la familia monoparamétrica de planos está formada por las rectas que unen los estados de coexistencia  $\vec{R}_1(T)$  y  $\vec{R}_2(T)$ .

Los cosenos directores de los planos (3.5) y (3.6) determinan los cosenos directores de la recta en la dirección  $\vec{\Delta R}$  que se encuentra así:

$$\vec{\Delta R} = \Delta V \{ p'(T)\hat{i} + \hat{j} + [-p(T) + p'(T)T]\hat{k} \} \quad , \quad (3.7)$$

la cual resulta equivalente a la ecuación de Clausius Clapeyron<sup>(2)</sup>.

Este resultado es interesante porque la superficie envolvente

de una familia monoparamétrica de planos es de un tipo muy particular llamado desarrollable (porque se puede aplanar sin necesidad de estirar la superficie). Estas superficies son tangentes a una curva alabeada, o son conos o cilindros. Encontraremos en la sección siguiente que la superficie es del primer tipo y determinaremos la ecuación de la curva alabeada. De antemano sabíamos que esta superficie era reglada, formada por las rectas que unen los puntos  $\vec{R}_1(T)$  y  $\vec{R}_2(T)$ , pero no toda superficie reglada es desarrollable.

#### 4. ESTUDIO DE LA SUPERFICIE DESARROLLABLE

Demostramos primero que la superficie desarrollable no es un cilindro.

Los cilindros tienen la propiedad de que sus normales son ortogonales a una dirección constante de sus generatrices. Si  $\vec{a}$  es un vector constante en esta dirección se tendrá

$$\vec{a} \cdot \vec{n}(T) = 0 \quad (\text{cilindro}) \quad , \quad (4.1)$$

pero esta ecuación implica, según (1.5), que la línea de presión de vapor es una recta

$$p'(T) = \text{constante} \quad (\text{cilindro}) \quad , \quad (4.2)$$

lo cual contradice al experimento y por consiguiente la superficie no es un cilindro.

Analicemos ahora si la superficie desarrollable puede ser un cono.

De ser un cono, cada plano de la familia monoparamétrica (3.5) pasaría por el vértice del cono y esto daría una relación lineal entre el potencial químico, la presión y la temperatura:

$$AT - Bp(T) - C + \mu(T) = 0 \quad (\text{cono}) \quad , \quad (4.3)$$

donde A, B y C son las coordenadas del vértice del cono en el espacio de Gibbs.

La derivada respecto a la temperatura de la Ec. (4.3) se puede

escribir en la forma

$$p'(T) = \frac{A - S_1(T)}{B - V_1(T)} \quad (\text{cono}) \quad , \quad (4.4)$$

donde hicimos uso de la relación de Gibbs-Duhem en el punto 1.

La Ec. (4.4) se comparó con datos experimentales del agua<sup>(6)</sup> y no se satisface, concluyendo que la superficie no es un cono, al menos en todos los casos.

La superficie desarrollable es pues tangente a una curva que llamaremos  $\vec{\Gamma}(T)$ . Esta curva<sup>(3)</sup> tiene sus puntos en la intersección de los planos (3.7) y (3.6) y en el plano derivada parcial respecto a la temperatura del plano (3.6),

$$-Vp''(T) + u''(T) = 0 \quad . \quad (4.5)$$

Hacemos simultáneas las ecuaciones de estos tres planos y se obtiene

$$\begin{aligned} \vec{\Gamma}(T) = & \left[ \frac{u''(T)}{p''(T)} p'(T) - u'(T) \right] \hat{i} + \frac{u''(T)}{p''(T)} \hat{j} \\ & + \left\langle \left[ T_p'(T) - p(T) \right] \frac{u''(T)}{p''(T)} - T_u'(T) + u(T) \right\rangle \hat{k} \quad . \quad (4.6) \end{aligned}$$

Esta curva tiene su tangente en la dirección  $\vec{\Delta R}$  y su binormal en la dirección  $\vec{n}$ . Los valores de la curvatura y la torsión pueden encontrarse en la Ref. 7.

## 5. EL PUNTO CRITICO

Los vectores de posición  $\vec{R}_1(T)$  y  $\vec{R}_2(T)$  se pueden expresar como la suma de  $\vec{\Gamma}(T)$  y de un múltiplo del vector tangente (3.7). Se demuestran así las ecuaciones

$$\begin{aligned} \vec{R}_i(T) = & -u'(T)\hat{i} + [u(T) - T_u'(T)]\hat{k} \\ & + V_i(T) \left[ p'(T)\hat{i} + \hat{j} + \left( T_p'(T) - p(T) \right)\hat{k} \right] \quad , \quad (i = 1, 2). \end{aligned} \quad (5.1)$$

Derivamos respecto a la temperatura esta ecuación para obtener los vectores tangentes a las curvas de coexistencia  $\vec{R}_1(T)$  y  $\vec{R}_2(T)$ :

$$\begin{aligned} \vec{R}_i'(T) = & \left[ V_i(T)p''(T) - \mu''(T) \right] (\hat{i} + \hat{k}T) \\ & + V_i'(T) \left[ p'(T)\hat{i} + \hat{j} + \left( T p'(T) - p(T) \right) \hat{k} \right] \quad , \quad (i=1,2). \end{aligned} \quad (5.2)$$

Se ha encontrado que diversas cantidades termodinámicas divergen al acercarse al punto crítico<sup>(4)</sup>. Si nos acercamos al punto crítico por la dirección (5.2) de las curvas de coexistencia se encuentra<sup>(4)</sup> que divergen las cantidades  $p''(T)$ ,  $\mu''(T)$ ,  $V_i'(T)$ ,  $S_i'(T)$ ,  $C_p$ ,  $C_v$ ,  $K_T$ ; donde  $C_p$ ,  $C_v$ ,  $K_T$  son respectivamente los calores molares a presión y volumen constante y la compresibilidad isotérmica.

Por otra parte, el experimento parece indicar que en el límite en que nos acercamos al punto crítico se mantienen finitas las cantidades  $v(T)$ ,  $\mu(T)$ ,  $p'(T)$ ,  $\mu'(T)$ ,  $V_i(T)$ ,  $S_i(T)$ .

Como resultado de esta afirmación se encuentra que el vector (5.2) diverge en la cercanía del punto crítico. Si dividimos entre  $V_i'(T)$ , obtenemos un vector finito en la misma dirección:

$$\begin{aligned} \frac{d\vec{R}_i}{dV_i} = & \frac{\vec{R}_i'(T)}{V_i'(T)} = \frac{V_i(T)p''(T) - \mu''(T)}{V_i'(T)} (\hat{i} + \hat{k}T) \\ & + \left[ p'(T)\hat{i} + \hat{j} + \left( T p'(T) - p(T) \right) \hat{k} \right] \quad , \quad (i=1,2). \end{aligned} \quad (5.3)$$

Esta dirección tangente a la curva  $\vec{R}_i(T)$  debe coincidir con la del vector tangente a la curva  $\vec{\Gamma}(T)$  en el límite en que se alcance la temperatura crítica  $T_c$ .

Obtenemos de ahí los siguientes resultados:

$$\lim_{T \rightarrow T_c} p'(T) = \frac{S_i'(T)}{V_i'(T)} \quad (i=1 \text{ ó } 2) \quad (5.4)$$

y

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \frac{V_i(T)p''(T) - \mu''(T)}{V_i'(T)} = 0 \quad (i=1,2) \quad (5.5)$$

Si derivamos la relación Gibbs-Duhem respecto a la temperatura, sobre la curva  $\vec{R}_i(T)$  se obtiene

$$V_i(T) p''(T) - \mu''(T) = S_i'(T) - p'(T) V_i'(T); \quad (5.6).$$

que enseña que los límites (5.4) y (5.5) no son independientes.

Podemos obtener otra expresión útil para (5.6) que proviene de derivar  $S_i(T)$  y  $p(T)$  por medio de la regla de la cadena con  $T$  y  $V$  como variables independientes. Encontramos así la identidad termodinámica

$$\frac{V_i(T) p''(T) - \mu''(T)}{V_i'(T)} = \frac{C_V}{TV_i'(T)P} + \frac{V_i'(T)}{V_i(T) K(T)} \quad (i = 1, 2) \quad (5.7)$$

donde se hizo uso de una relación de Maxwell.

El límite (5.5) se convierte ahora en la anulación, cuando  $T \rightarrow T_c$ , del miembro derecho de esta ecuación.

Pero como ambos sumandos de (5.7) tienen el mismo signo, resulta que se anulan independientemente:

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \frac{C_V}{TV_i'(T)P} = 0 \quad (5.8)$$

y

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \frac{V_i'(T)}{V_i(T)K_T} = 0; \quad (5.9)$$

estos indican que la divergencia de  $C_V$  es menor que la de  $V_i'(T)$ , mientras que la de  $K_T$  es mayor que la de  $V_i'(T)$ . Si suponemos<sup>(5)</sup> que  $K_T$  diverge con  $\Delta T = T_c - T$  como  $\Delta T^{-\gamma'}$ ,  $V_i'(T)$  diverge como  $\Delta T^{\beta-1}$  y  $C_V(T)$  como  $\Delta T^{-\alpha''}$ , se encontrarían las desigualdades entre exponentes críticos

$$1 - \beta - \alpha'' \geq 0 \quad (5.10)$$

y

$$1 - \beta - \gamma' \leq 0. \quad (5.11)$$

Los valores reportados<sup>(4)</sup> de  $\alpha''$ ,  $\beta$  y  $\gamma'$  concuerdan con estas desigualdades. La desigualdad (5.11) fue obtenida también por J. Stephenson<sup>(8)</sup>

## 6. LA ISOCORA CRITICA

En el estudio del punto crítico se define la isocora crítica como la intersección de la superficie desarrollable considerada aquí con el plano coordenado  $V = V_c$ , donde  $V_c$  es el volumen molar crítico. Si parametrizamos esta curva con la temperatura, la derivada de la entropía multiplicada por la temperatura da el calor molar a volumen constante, el cual diverge como  $\Delta T^{-\alpha'}$ .

Llamando  $S_I(T)$  a la entropía de la isocora crítica, se demuestra fácilmente que

$$S_I(T) = V_c p'(T) - \mu'(T). \quad (6.1)$$

Definimos las fracciones molares con ayuda de las ecuaciones

$$X_1(T) + X_2(T) = 1 \quad (6.2)$$

y

$$V_c = X_1(T) V_1(T) + X_2(T) V_2(T). \quad (6.3)$$

A partir de estas ecuaciones se pueden demostrar con Fisher<sup>(9)</sup> las propiedades

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' \geq 2 \quad (6.4)$$

y

$$\alpha' \geq \alpha'' \quad (6.5)$$

Es importante señalar que la demostración de Fisher exige que al menos una de estas dos relaciones sea una igualdad.

Combinando esta propiedad con las desigualdades de la sección anterior encontramos que

$$0 > \alpha' + \beta - 1 \geq 1 - \gamma' - \beta \quad (6.6)$$

y

$$0 > \alpha' + \beta - 1 \geq \alpha'' + \beta - 1. \quad (6.7)$$

## REFERENCIAS

1. J.W. Gibbs, The Scientific Papers, Vol. I, Dover Publ., New York(1961).
2. E. Piña, Termodinámica, Limusa, México(1978).
- 3.-J.D. Struik, Geometría Diferencial Clásica, Aguilar, Madrid(1961).
4. J.M. Levelt-Sengers, Proceedings of the Van der Waals Centennial Conference on Statistical Mechanics, Amsterdam 27-31 August 1973, C. Prins editor, North Holland, Amsterdam(1974).
5. Stanley H.E., Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Oxford University Press, New York(1971).
6. E.F. Obert and R.L. Young, Thermodynamics and Heat Transfer, Mc Graw Hill, New York(1962).
7. O.R. Mata, "Geometría del Cambio de Fase Líquido-Vapor", Tesis, Escuela Superior de Física y Matemáticas del IPN, México(1975).
8. J. Stephenson, J. Chem. Phys., 54(1971)890.
9. M.E.Fisher, J. Math. Phys., 5(1964)944.