Cálculo de la temperatura de ebullición del agua en el Aconcagua

Por Pablo Etchemendy

Variación de la presión atmosférica con la altura

Calcularemos primero la variación de la temperatura con la altura. (Ver Fermi, Enrico: Thermodynamics, Dover Publications, Inc., New York, 1956). La principal razón para esa variación son las corrientes que transportan aire de las regiones bajas hacia las altas. Cuando el aire sube, se expande. Como el aire es un mal conductor del calor, podemos suponer una expansión adiabática. Como consecuencia, la temperatura disminuye a medida que la masa de aire se eleva.

Consideramos una columna de aire de altura dh, cuya base se encuentra a una altura h del suelo. Si p es la presión en la parte inferior, la presión en la parte superior será p + dp, donde dp es la diferencia de presión debida al peso contenido entre h y dh. Si g es la aceleración de la gravedad, y ρ la densidad del aire, entonces el peso contenido es $\rho g dh$. Luego, un incremento en la altura produce una disminución de la presión:

$$dp = -\rho g dh \qquad (1)$$

La densidad para un gas ideal es:

$$\rho = m / V = Mp / (RT) \qquad (2)$$

donde M es el peso molecular del aire. Entonces nos queda:

$$dp = -gMp / (TR)\, dh \qquad (3)$$

Una transformación adiabática de un gas ideal cumple con:

$$T = cte\ p^{(K-1)/K} \qquad (4)$$

donde K es igual a $1 + R / C_v$.

Usando 3 y 4, obtenemos:

$$dT / dh = -(1 - 1/K)\, gM / R \qquad (5)$$

Tomando K = 7/5, g = 9,80665 m / seg^2, M = 28,88 gr / mol y R = 8,214 J / (mol K), obtenemos:

$$dT / dh = -9{,}8 \text{ grados / km} = B \qquad (6)$$

$$T(h) = T_o + Bh \qquad (7)$$

Insertando esto en 3 nos queda:

$$dp / p = -gM/R\, dh / (T_o + Bh) \qquad (8)$$

$$LN\,(p/p_o) = -gM/(RB)\, LN\,(1 + (B/T_o)\, h) \qquad (9)$$

$$p / p_0 = (1 + B h / T_0)^{K/(K-1)} \qquad (10)$$

$$p / p_0 = (1 - (1 - 1/K)\, gM / (RT_0)\, h)^{K/(K-1)} \qquad (11)$$

Donde p_0 y T_0 son, respectivamente, la presión y temperatura cuando h = 0. Gracias a éste análisis podemos conocer la presión atmosférica a una determinada altura sobre el nivel del mar.

Presión de vapor y temperatura. Ecuación de Clausius-Clapeyron.

Nos interesa conocer la temperatura del punto de ebullición para el agua en la altura del Aconcagua (6959 m). El punto de ebullición es aquél en el que la presión de vapor del fluido iguala a la presión externa. Cuando se lleva un líquido a una temperatura suficientemente alta, se empiezan a formar burbujas bajo la superficie. Cuando llegan a la superficie, estallan y liberan el vapor. El vapor liberado ejerce una presión sobre el líquido. (Si se encuentra en un recipiente cerrado, esa presión será la del vapor liberado solamente y se incrementará a medida que más líquido se convierte en vapor. Si el recipiente se encuentra abierto, la presión ejercida sobre el líquido será la atmosférica, y no variará a medida que ocurre la transformación). Si la presión de vapor de las burbujas es menor que la aplicada sobre el líquido, las burbujas colapsan y no se produce la ebullición. Por lo tanto la ebullición se produce cuando la presión de vapor es igual a la presión externa.

La ecuación de Clausius-Clapeyron nos da la pendiente de la curva de coexistencia en un diagrama de presión vs. temperatura. La expresión es:

$$dp_{AB} / dT = L_{AB} / (T(v_B - v_A)) \qquad (12)$$

El calor latente del cambio de fase es L (40,7 kJ / mol para H_2O en estado líquido), v_B y v_A son los volúmenes específicos de la fase final e inicial respectivamente, y p es la presión a la que ocurre el cambio de fase (constante durante el proceso).

Podemos integrar la ecuación de Clausius-Clapeyron si despreciamos las variaciones del calor latente, si el vapor es un gas ideal y si el volumen específico del líquido es despreciable frente al del vapor. Clausius-Clapeyron queda.

$$dp / dT = L / (RT / p) \qquad (13)$$

$$dp / p = L / R \; dT / T \qquad (14)$$

$$p = C \, e^{-L/(RT)} \qquad (15)$$

Sabiendo que el punto de ebullición del agua a nivel del mar (1 atmósfera) ocurre a los 273 K, y calculando la presión a la altura de 6959 m, dada por la ecuación 10, podemos determinar a qué temperatura hierve el agua en el Aconcagua.

Tomando en la ecuación 10 un valor de 1 atmósfera y 293° K para presión y temperatura a nivel del mar respectivamente, obtenemos una presión de 0,393 atm a la altura de 6959 metros. Luego, sabiendo que a 1 atmósfera el agua hierve a 373° K, podemos hallar en la ecuación 15 el valor de la constante C, que es de 587752,7 atmósferas. Luego, despejando T en 15 para una presión de 0,393 atm obtenemos una temperatura para el punto de ebullición del agua a 6959 m igual a 75,5° C.

Acerca de la ecuación de Clausius-Clapeyron

Pensemos en un ciclo de Carnot que trabaja entre dos temperaturas muy cercanas (T y T - dT). Durante el ciclo, la sustancia que lo realiza sufre un cambio de fase (supongamos, de líquido a vapor). En el estado inicial, tenemos líquido y vapor en equilibrio, a temperatura T y presión p_{AB}. Los volúmenes específicos del líquido y el vapor son, respectivamente, v_A y v_B. La primera parte del ciclo consiste en una expansión isotérmica, en la cual una masa m (arbitraria) de líquido se convierte en vapor. La presión permanece constante. La masa que cambió de fase, que en estado líquido ocupaba un volumen mv_A, pasa a ocupar un volumen mv_B. El incremento de su volumen es $m(v_B - v_A)$. El calor Q absorvido es el producto entre m y el calor latente de vaporización L_{AB}. A continuación se realiza una expansión adiabática (aislando convenientemente el sistema). La temperatura cae a T - dT y la presión a p_{AB} - dp_{AB}. No hay intercambio de calor, y despreciamos el trabajo realizado. El siguiente paso es compresión isotérmica e isobárica a temperatura T - dT y presión p_{AB} - dp_{AB}, seguida de una compresión adiabática hasta volver a la situación inicial.

La eficiencia de un ciclo de Carnot es:

$$\varepsilon = W / Q_2 = 1 - T_1 / T_2 \qquad (16)$$

Para un ciclo infinitesimal, esto se convierte en:

$$\varepsilon = d'W / Q = dT / T \qquad (17)$$

donde $Q = mL_{AB}$.

Si los cambios de volumen de los procesos adiabáticos son despreciados (ya hemos despreciado el trabajo debido a esos cambios de volumen), el trabajo total realizado en el ciclo es:

$$d'W = m(v_B - v_A)dp_{AB} \qquad (18)$$

Entonces:

$$d'W / W = m(v_B - v_A)dp_{AB} / (mL_{AB}) = dT / T \qquad (19)$$

y así llegamos a la ecuación de Clausius-Clapeyron, que nos da la pendiente de la curva de presión de vapor en un diagrama p-T:

$$dp_{AB} / dT = L_{AB} / (T(v_B - v_A)) \qquad (20)$$