

# VII

## EQUILIBRIOS

### EXPERIMENTOS

17. Presión del vapor de un líquido puro
18. Diagrama de fases binario líquido-vapor
19. Diagrama de fases binario sólido-líquido
20. Equilibrio químico en las soluciones

#### Experimento 17. Presión del vapor de un líquido puro

Cuando se introduce un líquido puro en un bulbo evacuado, las moléculas salen de la fase líquida para entrar en la fase gaseosa hasta que la presión del vapor en el bulbo alcanza un valor definido que viene determinado por la naturaleza del líquido y su temperatura. Esta es la llamada presión del vapor del líquido a una temperatura dada. En el equilibrio, la presión del vapor es independiente de la cantidad de líquido y vapor presentes en tanto que ambas fases existen en equilibrio mutuo a la temperatura especificada. A medida que la temperatura aumenta, va aumentando la presión del vapor hasta llegar a un punto crítico en el cual el sistema de dos fases se convierte en un fluido homogéneo de una fase.

Si la presión sobre el líquido se mantiene invariable (por la admisión de aire en el bulbo que contiene el líquido), entonces puede calentarse el líquido hasta una temperatura a la que la presión del vapor iguala la presión externa. En este punto ocurrirá la vaporización por la formación de burbujas en el interior del líquido y en la superficie; éste es el punto de ebullición del líquido a la especificada presión externa. Evidentemente, la temperatura del punto de ebullición es función de la presión exterior; de hecho, la variación del punto de ebullición con la presión exterior es idéntica a la variación de la presión del vapor con la temperatura.

En este experimento, la variación de la presión del vapor con la temperatura será medida y utilizada para determinar el calor molar de vaporización.

### TEORIA

Aquí vamos a ocuparnos del equilibrio entre un líquido puro y su vapor:

$$X(l) = X(g) \quad (p, T) \quad (1)$$

Se puede demostrar por termodinámica <sup>1</sup> que existe una relación definida entre los valores de  $p$  y  $T$  en equilibrio que viene dada por

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (2)$$

En la ecuación (2),  $dp$  y  $dT$  significan variaciones infinitesimales en  $p$  y  $T$  para un sistema en equilibrio, compuesto de una sustancia pura existente siempre en ambas fases;  $\Delta S$  y  $\Delta V$  indican la variación en  $S$  y  $V$  cuando una fase se transforma en la otra a  $p$  y  $T$  constantes. Puesto que el cambio de estado (1) es isotérmico y  $\Delta G$  es cero,  $\Delta S$  puede ser substituido por  $\Delta H/T$ . El resultado es

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (3)$$

Las ecuaciones (2) o (3) se conocen como ecuación de Clapeyron, expresión exacta que puede ser aplicada a los equilibrios de fases de toda clase, si bien aquí ha sido presentada para el caso líquido-vapor de un componente. Puesto que el calor de vaporización  $\Delta H_v$  es positivo y  $\Delta V$  es positivo para la vaporización, se deduce que la presión del vapor debe crecer al aumentar la temperatura.

Para el caso de los equilibrios vapor-líquido en el intervalo de presiones de vapor inferiores a 1 atm., puede admitirse que el volumen molar de líquido  $\tilde{V}_l$  es despreciable en comparación con el de gas  $\tilde{V}_g$ , de suerte que  $\Delta \tilde{V} = \tilde{V}_g$ . Esta suposición es valedera en la región de las bajas presiones, puesto que  $\tilde{V}_l$  es de ordinario solamente unas décimas de uno por ciento de  $\tilde{V}_g$ . Así obtenemos

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \tilde{H}_v}{T \tilde{V}_g} \quad (4)$$

Puesto que  $d \ln p = dp/p$  y  $d(1/T) = -dT/T^2$ , podemos expresar la ecuación (4) en la forma

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta \tilde{H}_v}{R} \frac{RT}{p\tilde{V}_g} = -\frac{\Delta \tilde{H}_v}{Rz} \quad (5)$$

donde hemos introducido un *factor de compresibilidad*  $z$  para el vapor:

$$z = \frac{p\tilde{V}_g}{RT} \quad (6)$$

La ecuación (5) es una forma conveniente de la ecuación de Clapeyron. Es fácil ver que si el vapor fuera un gas perfecto ( $z \equiv 1$ ) y  $\Delta \tilde{H}_v$  fuera in-

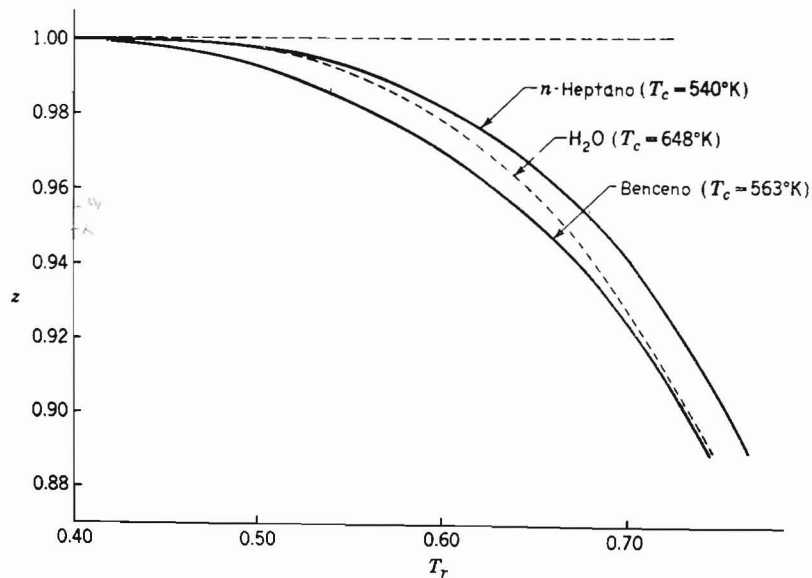


FIG. 1. Factor de compresibilidad  $z$  de vapores saturados como función de la temperatura reducida  $T_r$  para el agua, el benceno y el  $n$ -heptano.

dependiente de la temperatura, entonces una gráfica de  $\ln p$  vs.  $1/T$  sería una línea recta cuya pendiente determinaría  $\Delta \tilde{H}_v$ . Ciertamente, para muchos líquidos  $\ln p$  es casi una función lineal de  $1/T$ , lo cual implica que al menos  $\Delta \tilde{H}_v$ ,  $z$  es casi constante.

Consideremos ahora el problema del gas no perfecto: esto es: la conducta de  $z$  como función de la temperatura para el vapor saturado. Es difícil efectuar mediciones de  $p$ - $T$  sobre gases en las cercanías de la condensación y tales datos son escasos, pero se dispone de datos para el agua,<sup>2</sup> y se han hecho extrapolaciones teóricas<sup>3</sup> para el vapor de líquidos "normales" basadas en datos obtenidos a temperaturas más altas. La figura 1 muestra la variación del factor de compresibilidad  $z$  para un vapor saturado como

función de la temperatura en el caso del agua y de dos líquidos normales: benceno y  $n$ -heptano. Sobre el eje de la temperatura se lleva una temperatura "reducida"  $T_r$ :  $T_r = T/T_c$ , en donde  $T_c$  es la temperatura crítica. Esto casi se traduce en una superposición de curvas de muchas sustancias diferentes; en realidad, por la ley de los estados correspondientes tales curvas quedarían exactamente sobrepuestas. En general, es cierto que  $z$  disminuye al aumentar la temperatura. El agua, por su elevada temperatura crítica, es un gas razonablemente ideal incluso a 100° C., en que  $z$  vale 0.986; pero el  $n$ -heptano, con un punto de ebullición de 98° C. a 1-atm., tiene un valor de  $z$  igual a 0.95 y es relativamente no ideal. Para muchas sustancias, existen imperfecciones de gas de grado notable incluso a presiones inferiores a 1 atm.

A continuación vamos a considerar la variación de  $\Delta \tilde{H}_v$  con la temperatura. Para un cambio de estado tal como la ecuación (1),

$$\Delta \tilde{H}_{T_2} = \Delta \tilde{H}_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta \tilde{C}_p dT + \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial \Delta \tilde{H}}{\partial p} \right)_T dp \quad (7)$$

Puesto que el término final vale cero para un gas perfecto y es pequeño para la mayoría de los gases reales, es posible aproximar la ecuación (7) por

$$\Delta \tilde{H}_{T_2} \approx \Delta \tilde{H}_{T_1} + \overline{\Delta C_p}(T_2 - T_1) \quad (8)$$

donde se ha utilizado el valor medio  $\overline{\Delta C_p}$  en el intervalo de temperaturas.

Para que  $\Delta \tilde{H}_v$  sea independiente de la temperatura  $\overline{\Delta C_p}$  debe estar muy cercano a cero, lo que generalmente no es cierto. En la tabla adjunta se dan las capacidades caloríficas del agua, benceno y  $n$ -heptano como ejemplos típicos.<sup>4,5</sup> Para el  $n$ -heptano, el calor específico del gas y el del líquido cambian rápidamente con la temperatura; el uso de valores medios sólo dará un resultado en orden de magnitud. En general, el valor de  $\Delta \tilde{H}_v$  disminuye al aumentar la temperatura.

Tabla 1. Capacidad calorífica

Compuesto	Intervalo de temp., °C.	Valores medios, cal. grado <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>		
		$\tilde{C}_p(g)$	$\tilde{C}_p(l)$	$\Delta \tilde{C}_p$
Agua .....	25-100	8	18	-10
Benceno .....	25-100	22	35	-13
$n$ -Heptano .....	25-80	~47	~58	-11

Puesto que tanto  $\Delta \tilde{H}_v$  como  $z$  decrecen al aumentar la temperatura, se comprende por qué  $\Delta \tilde{H}_v/z$  puede ser casi constante y dar una gráfica aproximadamente lineal con  $\ln p$  vs.  $1/T$ .

## METODOS

Se dispone de varios métodos experimentales para medir la presión del vapor en función de la temperatura.<sup>6</sup> En el *método de saturación gaseosa* se hace burbujear lentamente un volumen conocido de un gas inerte a través del líquido, el cual se mantiene a temperatura constante en un termostato. La presión del vapor se calcula mediante una determinación de la cantidad de vapor contenida en el gas saliente o por la pérdida de peso del líquido. En el *método estático* se hace uso de un *isoteniscopio*, que consiste en un bulbo unido a un corto tubo en U. Se vierte el líquido en el bulbo y otra porción en el tubo en U. Cuando se hierve el líquido a presión reducida, todo el aire es arrastrado fuera del bulbo. Entonces se coloca el isoteniscopio en un termostato. A una temperatura determinada se ajusta la presión exterior de manera que ambas ramas del tubo queden a la misma altura. Conseguido esto, se mide la presión externa, que es igual a la presión del vapor en el isoteniscopio, con un manómetro de mercurio. En el *método dinámico* se mide la variación del punto de ebullición con la presión externa aplicada. La presión total sobre el líquido puede variarse y mantenerse a un valor dado mediante el uso de un balón de compensación de gran capacidad; entonces se mide esa presión con un manómetro de mercurio. El líquido objeto del estudio se calienta hasta que hierve; se mide la temperatura del vapor de reflujo con el fin de evitar los efectos de sobrecalentamiento. A continuación se da el procedimiento experimental para ambos métodos.

## PRACTICA DEL EXPERIMENTO

1. **Método del punto de ebullición.** El montaje del aparato es el mostrado en la figura 2. En este experimento se utiliza un matraz de destilación de Claissen cerrando el tubo lateral con un capuchón de caucho. Se usa tubo de caucho de presión para conectar el condensador y el manómetro con el balón. Se echa el líquido en el matraz hasta el tercio (un poco más arriba de la pantalla). Se agregan unos fragmentos de carborundo para aminorar los "sobresaltos". Procúrese la visibilidad de la escala termométrica al menos en  $50^{\circ}\text{C}$ . por debajo del punto de ebullición a 1 atm. Se calienta con un mechero de Bunsen o bien una camisa de calefacción eléctrica colocada directamente bajo el matraz *F*. La pantalla sirve para evitar el sobrecalentamiento del vapor.

Usese el manómetro con el mayor cuidado; procúrese que el líquido no se condense dentro. La llave *X* sólo debe abrirse para leer el manó-

metro y se cierra inmediatamente después de cada lectura. No debe abrirse cuando está abierta la llave *S*, ya sea para vacío o para aire.

Al hacer la lectura, ajústese la calefacción para lograr una ebullición tranquila del líquido, evitando un calentamiento demasiado fuerte. Es preferible calentar el matraz aplicando la llama a unos 25 mm del centro del fondo. Conseguida la estabilidad, se abre la llave *X* con cuidado y se

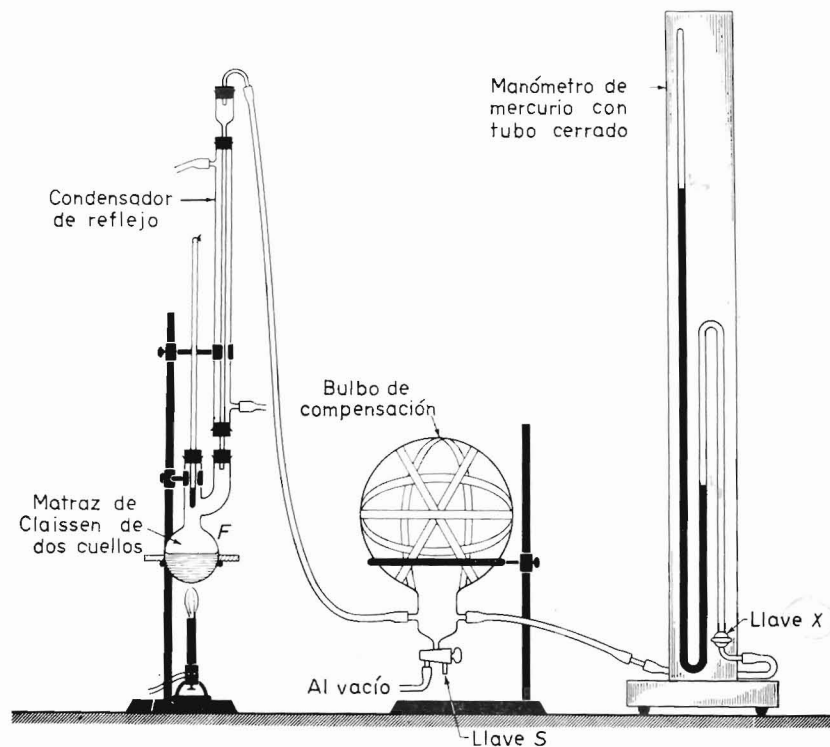


Fig. 2. Aparato para determinar puntos de ebullición.

observa el manómetro. Cuando manómetro y termómetro alcanzan la mayor estabilidad, se hacen las lecturas lo más simultáneamente posible. La escala del termómetro debe leerse con una aproximación de  $0.1^{\circ}\text{C}$ . y el vapor debe condensarse y gotear por el bulbo del termómetro, lo que indica que se ha alcanzado la temperatura de equilibrio. Al hacer la lectura del manómetro, anótese la posición de cada menisco ( $h_1$  y  $h_2$ ), manteniendo la visual al nivel del menisco para evitar errores de paralaje. Háganse las lecturas con una aproximación de 0.1 mm. Durante la prueba, tómese varias veces la temperatura del aire junto al manómetro.

Para cambiar la presión del sistema entre las mediciones, primero se quita la calefacción y luego se comprueba que la llave *X* está cerrada. Al poco rato se admite o expulsa algo de aire abriendo la llave *S* durante unos segundos. Póngase especial cuidado al quitar aire del bulbo de compensación para evitar sobresaltos. Luego se abre con cuidado la llave *X* para medir la presión en el manómetro. Repítase cuantas veces haga falta para obtener la presión deseada. Cíerrese la llave *X* y vuélvase a calentar como antes el matraz.

Tómense lecturas a las siguientes presiones aproximadas:

Presión descendente: 76, 60, 45, 35, 26, 20, 16, 13, 10, 8 cm

Presión ascendente: 9, 11, 14, 18, 23, 30, 40, 52, 67 cm

2. **Método isotenisκόpico.** En esta técnica se usa gran parte del material mostrado en la figura 2, pero el matraz de destilación y el condensador de reflujo son reemplazados por un isotenisκόpio montado en un termostato de vidrio (fig. 3). El calentador funciona por medio de un control de voltaje Variac, y el agua del baño es agitada vigorosamente a fin de asegurar el equilibrio térmico. Se introduce el líquido en el isotenisκόpio de manera que el bulbo se llene como a la mitad y queden alrededor de 3 cm de líquido en cada rama del tubo en U. Entonces se coloca el isotenisκόpio en el termostato (que debe estar a la temperatura ambiente) y se conecta con el bulbo de compensación y con el manómetro (los cuales se montan y conectan como en la figura 2).

El aire es extraído del bulbo del isotenisκόpio reduciendo *cautelosamente* la presión en el bulbo de compensación hasta que burbujea a través del líquido contenido en el tubo en U a una velocidad moderada; hay que evitar la evaporación excesiva del líquido en el tubo en U. Transcurridos dos o tres minutos se deja pasar el aire con cuidado por la llave *S* hasta que el líquido alcanza el mismo nivel en ambas ramas del tubo; entonces se lee la temperatura y la presión en el manómetro de mercurio. (La manera de operar y hacer la lectura de este manómetro se describe en la sección 1.) Para asegurar la eliminación de todo el aire, repítase el procedimiento anterior hasta lograr una concordancia aceptable en las sucesivas lecturas de la presión del vapor. Si la cantidad de líquido en el tubo en U llega a ser inadecuada, inclínese el isotenisκόpio para que una parte del líquido contenido en el bulbo pase al tubo en U.

Una vez que se ha expulsado el aire y se ha obtenido una buena lectura de la presión a la temperatura ambiente, se calienta el baño termostato hasta que la temperatura aumente unos 5° C. Manténganse en todo momento aproximadamente iguales los niveles de líquido en el tubo en U. Cuando la temperatura del baño se ha estabilizado en su nuevo valor, se

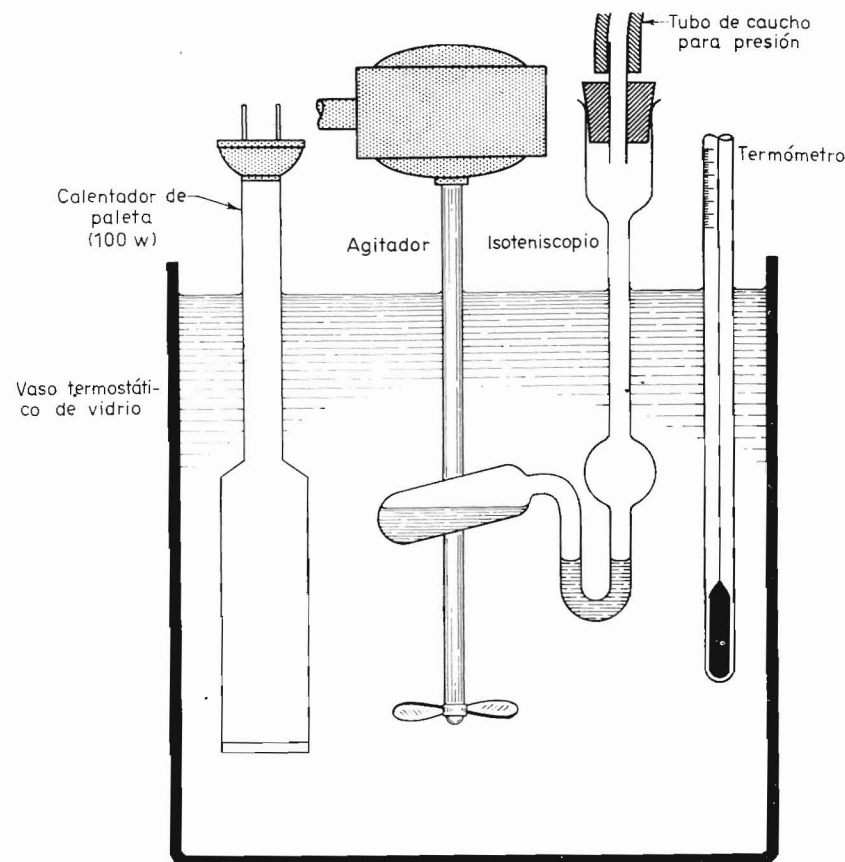


FIG. 3. Isotenisκόpio. Está conectado con el bulbo de compensación y el manómetro mostrados en la figura 2.

ajusta la presión en el globo de compensación hasta que se igualan los niveles en el tubo y entonces se anotan la temperatura y la presión.

Tómense lecturas a intervalos de 5° C., aproximadamente, hasta que el baño llega a unos 75° C., y luego tómnense lecturas a temperaturas decrecientes comprendidas entre los valores obtenidos al calentar.

## CALCULOS

Como el mercurio no está a 0° C., habrá que corregir todas las lecturas manométricas ( $h_2 - h_1$ ) multiplicando por  $(1 - 1.8 \times 10^{-4}t)$ , donde  $t$  es la temperatura centígrada del manómetro. Si  $t$  se ha mantenido razona-

blemente constante durante el experimento, tómesese un valor medio y aplíquese el mismo factor de corrección para todas las presiones.

Conviértanse todas las lecturas de temperatura en temperaturas absolutas  $T$  y constrúyase una gráfica con  $\log_{10} p$  vs.  $1/T$ . Si no hay curvatura sistemática, dibújese la mejor línea recta por entre los puntos. Si la curvatura es apreciable, constrúyase una curva uniforme por los puntos y trácese también una recta tangente a la curva hacia el punto medio.

Determinese la pendiente de la recta o de la tangente. De la ecuación (5) se deduce que esta pendiente vale  $-\Delta\tilde{H}_v/2.303Rz$ . Búsquese el valor de  $z$  para el vapor saturado a la temperatura apropiada en la figura 1 y calcúlese  $\Delta\tilde{H}_v$  en calorías por mol. Comuníquese en el informe el valor hallado para el calor de vaporización y presión del vapor del líquido y la temperatura aplicable (correspondiente al punto medio del intervalo estudiado).

## DISCUSION

Utilizando la figura 1 y la ecuación (8), calcular la variación en  $\Delta\tilde{H}_v/z$  para el intervalo de temperaturas estudiado. Indicar claramente si  $\Delta\tilde{H}_v/z$  debe aumentar o disminuir con el incremento de temperatura. ¿Presenta su gráfica del log  $p$  vs.  $1/T$  una curvatura de signo correcto?

Determinar cuantitativamente la incertidumbre del valor de  $\Delta\tilde{H}_v/z$  por el método de las "pendientes límites". Comentar esta incertidumbre relacionándola con la variación por temperatura antes calculada.

Discutir las causas posibles de errores sistemáticos.

## APARATO

Balón reforzado (5 litros); manómetro de tubo cerrado; matraz de destilación de dos bocas (si se utiliza un matraz Claisen, hace falta un capuchón de caucho para tapar la boca lateral); termómetro centígrado que abarque el intervalo deseado; tapón de caucho perforado para insertar el termómetro en el matraz; refrigerante de reflujo con tapón de caucho para el matraz; codo de vidrio con tapón de caucho para adaptar al extremo del refrigerante; mechero de Bunsen con tubo de caucho; dos tubos de caucho largos para la circulación del agua en el refrigerante; tres trozos largos de tubo de caucho para presión; dos pinzas de sujeción y portapinzas para el refrigerante; soporte; aro de hierro (y tornillo de sujeción, si es necesario); pantalla con orificio central que se ajuste al fondo del matraz; termómetro de 0 a 30° C.

Si se hace uso del isoteniscope: termostato de vidrio (por ejemplo, cuba de acumulador); agitador mecánico; placa de calefacción eléctrica; Variac; isoteniscope.

Un líquido, tal como agua, benceno o *n*-heptano.

## REFERENCIAS CITADAS

1. Any standard text on chemical thermodynamics, such as F. H. MacDougall, "Thermodynamics and Chemistry", 3ª ed., Wiley, Nueva York (1939).
2. J. H. Keenan y F. G. Keyes, "Thermodynamic Properties of Steam", Wiley, Nueva York (1936).
3. K. S. Pitzer, D. Z. Lippmann, R. F. Curl, Jr., C. M. Huggins y D. E. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3433 (1955).
4. Selected Values of Properties of Hydrocarbons, *Natl. Bur. Standards Circ.* C461 (1947).
5. "Handbook of Chemistry and Physics", 40ª ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland (1958).
6. G. W. Thomson, Determination of Vapor Pressure, en A. Weissberger (dir.), "Technique of Organic Chemistry", 2ª ed., vol. I, parte I, Interscience, Nueva York (1949).

## OTRA LECTURA

G. W. Thomson, Determination of Vapor Pressure, en A. Weissberger (dir.), *op. cit.*

## Experimento 18. Diagrama de fases binario líquido-vapor

Este experimento concierne al equilibrio entre dos fases en un sistema de dos componentes. El sistema particular objeto de este estudio es el de acetona-cloroformo a la presión de 1 atm. El sistema acusa una desviación fuertemente negativa de la ley de Raoult que se traduce en un punto de ebullición máximo.

## TEORIA

Según la regla de las fases<sup>1</sup> para un sistema de dos componentes ( $A$  y  $B$ )

$$F = C - P + 2 = 4 - P \quad (1)$$

donde  $C$  es el número de *componentes* (número mínimo de constituyentes químicos necesario para definir la composición de cada fase en el sistema en equilibrio),  $P$  es el número de *fases* (número de partes físicamente diferenciables del sistema en equilibrio) y  $F$  es la *variancia* o número de *grados de libertad* (número de variables intensivas pertenecientes al sistema que pueden ser cambiadas independientemente en el equilibrio sin alterar el número o la clase de las fases presentes).