

## Guía N°9: Equilibrio en fases condensadas

9.1. El benceno y el tolueno forman disoluciones casi ideales. A 20°C la presión de vapor del benceno puro es 74,4 torr y la de tolueno puro 22,3 torr. (a) Confeccione un diagrama de presión de vapor vs. fracción molar incluyendo la composición de la fase vapor en equilibrio con la disolución. (b) Se prepara una disolución mezclando 100,0 g de benceno con 100,0 g de tolueno. Calcule a 20°C la presión de vapor y las correspondientes fracciones molares de las fases gaseosa y líquida.

R: (b)  $x_b = 0,5482$ ;  $P_b = 50,49$  torr;  $y_b = 0,797$

Masa molar del benceno: 78,11 g/mol; masa molar del tolueno: 92,14 g/mol.

Como siempre (por eso me demoré tanto en terminar esta guía; esta materia es *tan, pero tan re fome*), hacemos el diagrama  $P$  vs.  $x$ . Como las respuestas están en función de la fracción molar de benceno, ésta será la que graficaré. En la prueba, obviamente harías los cálculos con una calculadora, pero aquí me tomaré la libertad de usar una planilla de cálculo.

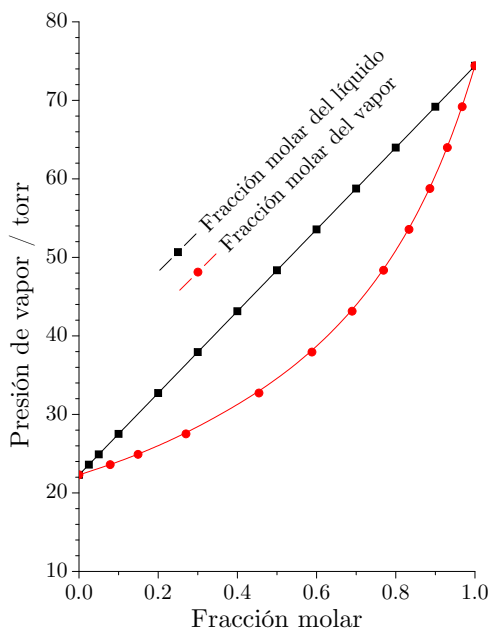
Antes de que se me olvide: la aproximación, igual que en todos los casos que siguen para abajo: asumiré que la solución es una solución ideal, el vapor es ideal (es decir, el vapor es una mezcla de gases ideales) y las fórmulas se deducen sabiendo que  $\mu^\circ$  es independiente de la presión.

La presión de vapor del líquido va aumentando linealmente con la temperatura, de acuerdo con la fórmula:  $P = P_t^* + (P_b^* - P_t^*)x_b$ , donde  $P$  es la presión de vapor de la solución,  $P_b^*$  es la presión parcial en el vapor del benceno puro y  $P_t^*$  es la presión parcial en el vapor del tolueno puro. La fracción molar del líquido la calculo mediante la fórmula:

$$y_b = \frac{P_b}{P} = \frac{x_b P_b^*}{P_t^* + (P_b^* - P_t^*)x_b}$$

Ahora, para contestar (a), me doy valores, calculo y grafico:

$x_b$	$y_b$	$P/\text{torr}$
0	0	22.3
0.025	0.0788	23.60
0.05	0.1493	24.90
0.1	0.2704	27.51
0.2	0.4547	32.72
0.3	0.5884	37.93
0.4	0.6898	43.14
0.5	0.7693	48.35
0.6	0.8334	53.56
0.7	0.8861	58.77
0.8	0.9302	63.98
0.9	0.9677	69.19
1	1	74.4



Para calcular lo pedido en la letra (b) requiero convertir a moles:  $100 \text{ g} / 78,11 \text{ g/mol} = 1,280$  moles de benceno y  $100 \text{ g} / 92,14 \text{ g/mol} = 1,085$  moles de tolueno. La suma de ambos es  $1,280 + 1,085 = 2,365$  moles totales. Primero, calculamos las fracciones molares en el líquido:  $x_b = 1,280/2,365 = 0,541$  y  $x_t = 1 - 0,541 = 0,459$ . La presión de vapor total se calcula con la misma fórmula que escribimos antes:

$$P = P_t^* + (P_b^* - P_t^*)x_b = 22,3 \text{ torr} + (74,4 \text{ torr} - 22,3 \text{ torr}) \cdot 0,541 = 50,50 \text{ torr}$$

y las fracciones molares en el vapor, con la otra fórmula:

$$y_b = \frac{x_b P_b^*}{P_t^* + (P_b^* - P_t^*)x_b} = \frac{0,541 \cdot 74,4 \text{ torr}}{22,3 \text{ torr} + (74,4 \text{ torr} - 22,3 \text{ torr}) \cdot 0,541} = 0,797$$

$$y_t = 1 - y_b = 0,203$$

**9.2. Una disolución de hexano en heptano a 30°C tiene una presión de vapor de 95,0 torr. La fracción molar de hexano en la disolución es 0,305 y de la fase vapor es 0,555. Calcule las presiones de vapor del hexano y heptano puros a 30°C. Exprese las aproximaciones que se realicen.**

**R: 173 torr; 60,8 torr.**

Para estos propósitos, denotaré al hexano y al heptano por su número de átomos de carbono (6 y 7, obviamente). La fracción molar en el vapor del hexano es  $y_6 = P_6/P = (x_6 \cdot P_6^*)/P$ , por lo tanto

$$P_6 = \frac{y_6 \cdot P}{x_6} = \frac{0,555 \cdot 95 \text{ torr}}{0,305} = 173 \text{ torr}$$

Y a partir de la expresión para la presión de vapor total,  $P = P_7^* + (P_6^* - P_7^*)x_6$  despejo y calculo la presión de vapor del hexano puro:

$$P_7^* = \frac{P - P_6^* x_6}{1 - x_6} = \frac{95 \text{ torr} - 173 \text{ torr} \cdot 0,305}{1 - 0,305} = 60,8 \text{ torr}$$

Las aproximaciones: solución ideal, vapor ideal,  $\mu^\circ$  independiente de la presión.

**9.3. Los puntos de ebullición normal del benceno y del tolueno son 80,1 y 110,6°C respectivamente. Ambos líquidos cumplen bien la regla de Trouton. Estime la presión de vapor y la composición del vapor de benceno ( $y_b$ ) de una disolución líquida benceno-tolueno a 120°C a la composición de la fase líquida  $x_b = 0,68$ . Exprese las aproximaciones que haga. Compare con los valores experimentales 2,38 atm y 0,79.**

La regla de Trouton dice que el  $\Delta S_{\text{vap}} = 21 \frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 4,184 \frac{\text{J}}{\text{cal}} = 87,864 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ . Con este dato, calculo  $\Delta H_{\text{vap}}$ :

$$\Delta H_{\text{vap},b} = 87,864 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 353,25 \text{ K} = 31038 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_{\text{vap},t} = 87,864 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 383,75 \text{ K} = 33718 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

El paso siguiente es usar la aproximación de Clausius-Clapeyron para calcular las presiones de vapor a 120°C:

$$\ln \frac{P_b^*}{P_0} = \frac{-\Delta H_{\text{vap},b}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$\ln \frac{P_b^*}{760 \text{ torr}} = \frac{-31038 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \left( \frac{1}{393,15 \text{ K}} - \frac{1}{353,25 \text{ K}} \right)$$

$$P_b^* = 2221 \text{ torr}$$

$$\ln \frac{P_t^*}{P_0} = \frac{-\Delta H_{\text{vap},t}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

$$\ln \frac{P_t^*}{760 \text{ torr}} = \frac{-33718 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \left( \frac{1}{393,15 \text{ K}} - \frac{1}{383,75 \text{ K}} \right)$$

$$P_t^* = 978,4 \text{ torr}$$

Ahora calculo lo pedido, la presión de vapor total  $P$  y la fracción molar en el vapor  $y_b$ :

$$P = P_t^* + (P_b^* - P_t^*)x_b = 978,4 \text{ torr} + (2221 \text{ torr} - 978,4 \text{ torr}) \cdot 0,68 = 1823 \text{ torr} / 760 \frac{\text{torr}}{\text{atm}} = 2,40 \text{ atm}$$

$$y_b = \frac{x_b \cdot P_b^*}{P} = \frac{0,68 \cdot 2221 \text{ torr}}{1823 \text{ torr}} = 0,828$$

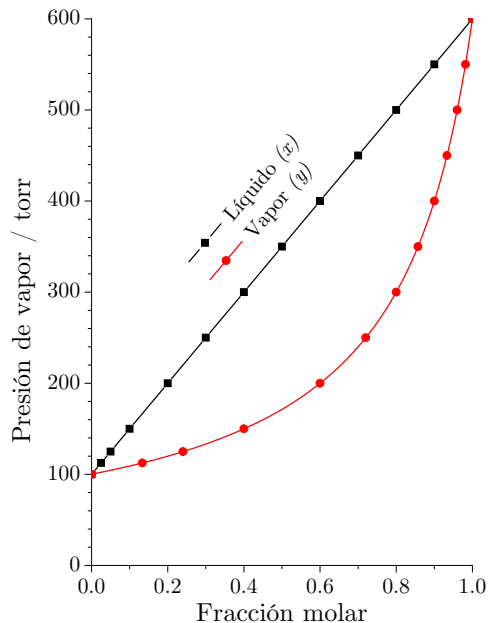
**9.4. Los líquidos A y B forman una solución ideal. A 80°C las presiones de vapor de los componentes puros son 100 y 600 torr, respectivamente. (a) Determine la composición de la fase vapor para algunos valores de mezclas, que Ud proponga. (b) Grafique la presión de vapor vs. fracción molar en la fase líquida ( $x$ ) y también en la fase vapor ( $y$ ). (c) Una solución que contiene un 40% de B se coloca en un recipiente evacuado de tamaño tal que a 80°C un tercio del líquido se evapora. Calcule  $x_B$  e  $y_B$  finales.**

**R: (c) 0,260; 0,680**

Como en el ejercicio 1, me daré valores de  $x$ , calcularé y graficaré. Al calcular la composición de la fase vapor, calculo fracción molar en el vapor, presión total y presiones parciales:

$$y_B = \frac{x_B P_B^*}{P_A^* + (P_A^* - P_B^*)x_B} \quad ; \quad P = P_A^* + (P_B^* - P_A^*)x_B \quad ; \quad P_B = x_B P_B^* \quad ; \quad P_A = (1 - x_B)P_A^*$$

$x_B$	$y_B$	$P/\text{torr}$	$P_B/\text{torr}$	$P_A/\text{torr}$
0	0	100	0	100
0,025	0,1333	112,5	15	97,5
0,05	0,2400	125	30	95
0,1	0,4000	150	60	90
0,2	0,6000	200	120	80
0,3	0,7200	250	180	70
0,4	0,8000	300	240	60
0,5	0,8571	350	300	50
0,6	0,9000	400	360	40
0,7	0,9333	450	420	30
0,8	0,9600	500	480	20
0,9	0,9818	550	540	10
1,0	1,0000	600	600	0



Para contestar la pregunta (c) requiero usar la famosa *regla de la palanca* aplicada al equilibrio líquido-vapor:

$$\frac{n_{\text{liq}}}{n_{\text{vap}}} = \frac{y_1 - x}{x - x_1}$$

La fracción molar  $x$  es dato del ejercicio ( $x = 0,4$ ). No conocemos las fracciones molares en el líquido y en el vapor, tampoco los moles en cada fase, pero sí sabemos que se evapora la tercera parte de las moléculas de líquido, es decir,  $n_{\text{liq}} : n_{\text{vap}} = 2 : 1$ . De aquí:

$$2 = \frac{y_1 - 0,4}{0,4 - x_1}$$

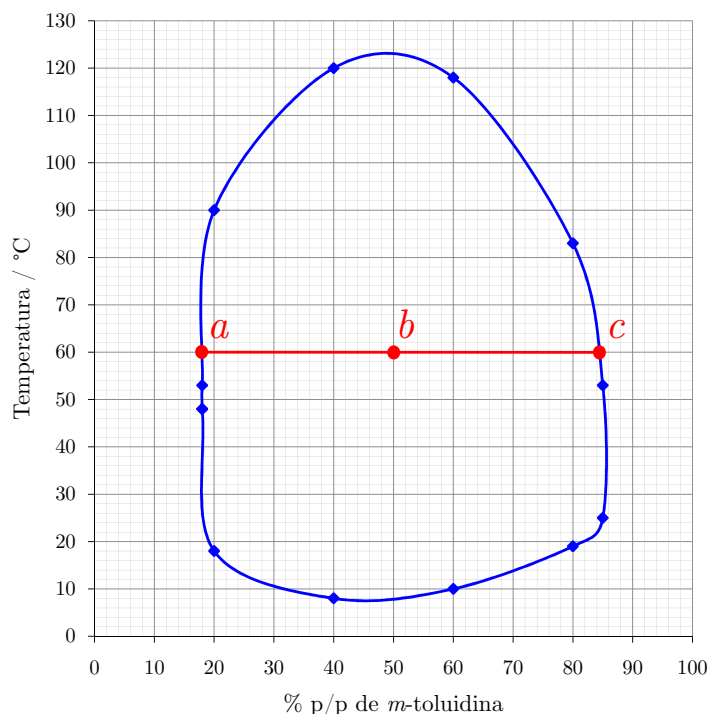
También conocemos la relación entre  $x_1$  e  $y_1$ :

$$y_1 = \frac{x_1 P_B^*}{P_A^* + (P_A^* - P_A^*)x_1} \quad ; \quad y_1 = \frac{x_1 \cdot 600 \text{ torr}}{100 \text{ torr} + (600 \text{ torr} - 100 \text{ torr}) \cdot x_1}$$

Dos ecuaciones, dos incógnitas. Resolviendo el sistema de ecuaciones, obtengo  $x_1 = 0,260$  e  $y_1 = 0,680$ . Ojo que el sistema resultante es de segundo grado.

**9.5. A la presión de 1 atm se prepararon diferentes mezclas de *m*-toluidina con glicerol y luego se calentaron partiendo desde la temperatura ambiente. Se observó que una mezcla perdía su transparencia a la temperatura  $T_1$  y luego la recuperaba a una temperatura superior  $T_2$ . Construya un diagrama de fases con los datos siguientes y determine las temperaturas de cosolución superior e inferior.**

% (p/p) de <i>m</i> -toluidina	18	20	40	60	80	85
$T_1/^\circ\text{C}$	48	18	8	10	19	25
$T_2/^\circ\text{C}$	53	90	120	118	83	53



La pérdida de transparencia significa (obviamente) la existencia de dos fases. El sistema *m*-toluidina/glicerol es un caso clásico de cosolución superior e inferior. El gráfico resultante debe tener, pues,

forma redondeada; ésta se llama *laguna de miscibilidad*. Por dentro de la línea azul hay dos fases, por fuera, una sola (líquidos miscibles).

Originalmente, el profesor resolvió este ejercicio a mano alzada, y así es como lo harías en una prueba. Este es un gráfico computacional; los resultados pueden variar un poco. Mirando este gráfico, las temperaturas de cosolución resultan de 123°C (superior) y de 7°C (inferior).

La línea roja y los puntos *a*, *b* y *c* pertenecen al ejercicio 9.6.

**9.6. Considere el diagrama del ejercicio 9.5 e indique lo que sucede cuando se agrega *m*-toluidina gota a gota sobre glicerol a 60°C. (a) Establezca el número de fases presentes a cada concentración, su composición y cantidades relativas. (b) Calcule las masas de las dos fases presentes cuando se mezclan 50 g de *m*-toluidina con 50 g de glicerol a 50°C.**

(a) Antes de agregar *m*-toluidina, el glicerol está todo al estado líquido (una fase). Al comenzar a agregar, éste permanece miscible hasta alcanzar el 18%p/p de *m*-toluidina. Al continuar agregando se producen dos fases; una tiene la composición del punto *a*, y la otra tiene la composición del punto *c* (85%p/p). Si se continúa agregando hasta llegar más allá del punto *c*, se vuelve a tener una fase. Las cantidades relativas se pueden obtener con la regla de la palanca aplicada al equilibrio líquido-líquido.

(b) En este caso, no hace falta convertir a moles; trabajaremos directamente con el porcentaje peso-peso. Como decía, regla de la palanca líquido-líquido:  $w_1(b - a) = w_2(c - b)$ , donde  $w_1$  y  $w_2$  son las masas de las dos fases inmiscibles; *a*, *b* y *c* son porcentajes peso-peso. *b* es el punto en que quedamos según el dato del ejercicio (50%p/p).

Ojo que  $w_1$  tiene la composición del punto *a* y  $w_2$  tiene la composición del punto *c*. En la fórmula que escribí para la regla de la palanca del equilibrio líquido-vapor, queda muy claro qué composición le corresponde a cada fase; aquí, en el equilibrio de miscibilidad líquido-líquido, esto *no es obvio*, y hay que anotarlo... o aprendérselo de memoria.

Sabemos que 50 g + 50 g = 100 g, luego  $w_1 + w_2 = 100$  g, y  $w_2 = 100$  g -  $w_1$ . Por lo tanto, la regla de la palanca queda:

$$w_1(50\% - 18\%) = (100 \text{ g} - w_1)(85\% - 50\%)$$

$$w_1 = 52,15 \text{ g} \quad ; \quad w_2 = 47,85 \text{ g}$$

Y  $w_1$  tiene un 18% de *m*-toluidina y 82% de glicerol;  $w_2$  un 85% de *m*-toluidina y 15% de glicerol.

**9.7. Dados los siguientes datos para benceno y ciclohexano:**

	$T_{\text{fus}}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{fus}}/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
Benceno	5,5	127,2
Ciclohexano	6,6	31,2

Represente el diagrama de fases *T* vs. *x* para estos dos compuestos y calcule la temperatura eutéctica y la composición eutéctica. Suponga que las disoluciones líquidas son ideales y no se forman disoluciones sólidas. Además, desprece la dependencia de la entalpía de fusión con la temperatura. Compare los valores obtenidos con los valores experimentales -42,5°C y 73,5% en moles de ciclohexano.

Masa molar del benceno: 78,1 g/mol, del ciclohexano, 84,2 g/mol. Como trabajaremos con *x* (fracción molar), conviene que convirtamos a entalpías molares:  $\Delta H_{\text{fus}}$  (benceno) =  $127,2 \frac{\text{J}}{\text{g}} \cdot 78,1 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 9934 \text{ J/mol}$ . De la misma forma  $\Delta H_{\text{fus}}$  (ciclohexano) =  $31,2 \cdot 84,2 = 2627 \text{ J/mol}$ . Las temperaturas de equilibrio entre las zonas de dos fases y una fase se relacionan por la ecuación:

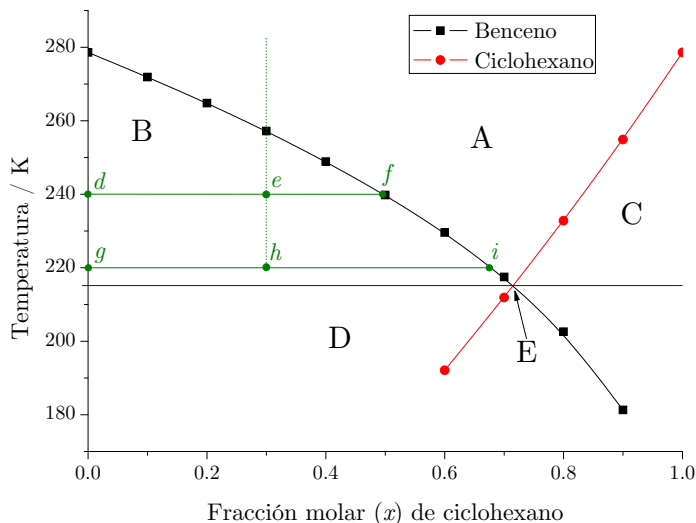
$$\ln x_i \approx \frac{-\Delta H_{\text{fus},i}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{fus},i}} \right)$$

Para el benceno (b):  $\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{\text{fus},b}} - \frac{R}{\Delta H_{\text{fus},b}} \ln x_b$ , o sea,  $\frac{1}{T} = \frac{1}{278,6 \text{ K}} - \frac{9934 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \ln x_b$

Para el ciclohexano (c):  $\frac{1}{T} = \frac{1}{278,6 \text{ K}} - \frac{2627 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \ln x_c$

En este caso, no conviene intentar un sistema de ecuaciones. Sería complicado, porque la fracción molar se refiere a cosas diferentes, una es del benceno y otra es del ciclohexano. Lo mejor es encontrar gráficamente la solución a este problema. Démonos valores y grafiquemos:

$x_b$	$T_b/\text{K}$	$x_c$	$T_c/\text{K}$
1,0	278,6	0,3	135,1
0,9	271,9	0,4	154,1
0,8	264,8	0,5	172,9
0,7	257,2	0,6	192,1
0,6	248,9	0,7	211,9
0,5	239,8	0,8	232,8
0,4	229,6	0,9	254,9
0,3	217,5	1,0	278,6
0,2	202,6		
0,1	181,3		



Zona A, por sobre las líneas negra y roja: ambos líquidos. Zona B, por debajo de la línea negra y por sobre la temperatura eutéctica (línea azul), solución + benceno sólido. Zona C, por debajo de la línea roja y sobre la temperatura eutéctica, solución + ciclohexano sólido. Zona D, por debajo de la temperatura eutéctica, ambos sólidos. El punto eutéctico (E) se encontraría, a una composición de  $x_c \approx 0,72$  y una temperatura  $T = 216 \text{ K} = -57^\circ\text{C}$ .

Las líneas verdes y los puntos  $d, e, f, g, h$  e  $i$  pertenecen al ejercicio 9.8.

**9.8. Tome en cuenta el diagrama del ejercicio 9.7. A 300 K se prepara una solución mezclando 3 moles de ciclohexano con 7 moles de benceno. Esta solución es enfriada lentamente hasta producir congelación parcial. ¿Cuál es el sólido que precipita primero? A las temperaturas (a) 240 K y (b) 220 K, determine la cantidad, en moles, de sólido y de solución, además la fracción molar de la solución.**

**R: (a) 4 moles; 6 moles; 0,5 (b) 5,5; 4,5; 0,67.**

En primer lugar, calculo  $x_c = 3/(3 + 7) = 0,3$ . De mirar el gráfico, se observa que al disminuir la temperatura, caigo sobre la zona B. Es decir, el benceno precipita primero.

(a) Al bajar la temperatura hasta 240 K, caigo sobre el punto  $e$ . Para calcular los moles de cada fase usaré la regla de la palanca aplicada a este equilibrio sólido-líquido:  $n_{\text{sol}}(e - d) = n_{\text{liq}}(f - e)$ . La composición del sólido es (obviamente) benceno sólido y puro (punto  $d$ ), y la composición del líquido es la del punto  $f$ . Sabemos que  $n_{\text{sol}} + n_{\text{liq}} = 10$  moles, por lo que  $n_{\text{sol}} = 10 \text{ moles} - n_{\text{liq}}$ .  $d = 0, e = 0,3, f = 0,5$ ; así,

$$(10 - n_{\text{liq}})(0,3 - 0) = n_{\text{liq}}(0,5 - 0,3) \quad ; \quad n_{\text{liq}} = 6 \text{ moles} \quad ; \quad n_{\text{sol}} = 4 \text{ moles}$$

Como la composición de  $f$  es  $x_c = 0,5$ , en la solución hay 3 moles de benceno y 3 de ciclohexano.

(b) Exactamente igual que el caso anterior; ahora caigo hasta el punto  $h$ .  $g = 0$ ,  $h = 0,3$ ,  $i = 0,68$  y  $n_{\text{sol}}(h - g) = n_{\text{liq}}(i - h)$ ;

$$(10 - n_{\text{liq}})(0,3 - 0) = n_{\text{liq}}(0,68 - 0,3) \quad ; \quad n_{\text{liq}} = 4,4 \text{ moles} \quad ; \quad n_{\text{sol}} = 5,6 \text{ moles}$$

Como la composición de  $i$  es  $x_c = 0,68$ , en la solución hay 1,4 moles de benceno y (bueno, casi) 3 de ciclohexano.

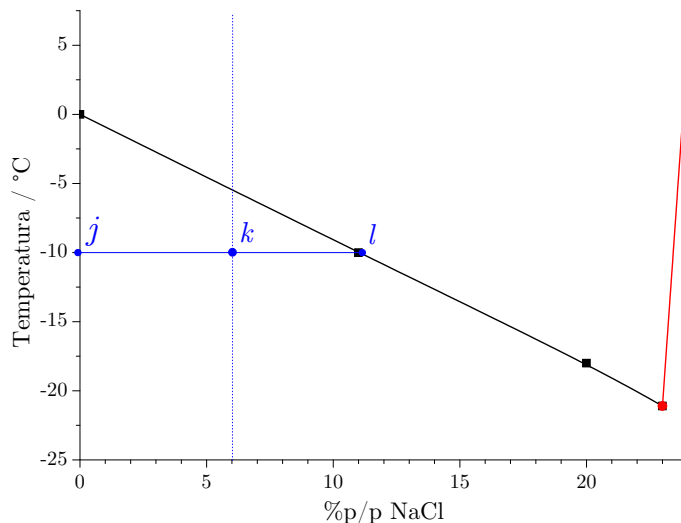
**9.9. La mezcla de cloruro de sodio + agua forma un sistema eutéctico simple. Los siguientes datos representan algunas temperaturas de equilibrio entre la solución y sólido + solución:**

T/°C	0	-10	-18	-21,1	+5
% NaCl masa/masa	0	11,0	20,0	23,3	24,0

El punto eutéctico se observa a  $-21,3^\circ\text{C}$ . (% masa/masa significa masa en gramos de NaCl por 100 g de solución). (a) A partir de estos datos confeccione un diagrama temperatura versus composición (% de NaCl) indicando claramente, en cada zona, el nombre de las fases. (b) Un sistema cerrado, a presión constante, que contiene 150 g de una solución de NaCl al 6,0 % es enfriado hasta  $-10^\circ\text{C}$ . Determine la masa de hielo que se forma y la nueva concentración % masa/masa de la solución en equilibrio con el sólido.

**R: (b) 68,2 g, 11 %**

(a) Al hacer el gráfico  $T$  vs.  $x$  no dibujaré el diagrama completo (¡el NaCl funde a  $801^\circ\text{C}$ !). Hecha esta consideración:



(b) Al enfriar la solución hasta  $-10^\circ\text{C}$ , caigo en el punto  $k$ . La concentración de la solución en equilibrio es la del punto  $l$  (11,0%) y las masas del sólido y del líquido se calculan con la regla de la palanca:  $j = 0\%$ ,  $k = 6\%$ ,  $l = 11\%$  y  $w_{\text{sol}}(k - j) = w_{\text{liq}}(l - k)$ ; a su vez,  $w_{\text{sol}} + w_{\text{liq}} = 150$ , por lo tanto  $w_{\text{liq}} = 150 \text{ g} - w_{\text{sol}}$ . De aquí,

$$w_{\text{sol}}(6\% - 0) = (150 \text{ g} - w_{\text{sol}})(11\% - 6\%) \quad ; \quad w_{\text{sol}} = 68,18 \text{ g} \quad ; \quad w_{\text{liq}} = 81,81 \text{ g}$$