

## PRÁCTICA 20

# EQUILIBRIO SÓLIDO-VAPOR DEL CARBAMATO AMÓNICO

### OBJETIVOS

- Observación de la variación de la presión de vapor del carbamato amónico con la temperatura.
- Comprensión del fenómeno observado: ¿sublimación o descomposición química?
- Determinación de la entalpía y de la entropía de reacción.

### PRINCIPIOS TEÓRICOS

#### Equilibrio sólido-vapor del carbamato amónico

El carbamato amónico  $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$  es la sal amónica del ácido carbámico y está formada por el anión carbamato  $\text{NH}_2\text{COO}^-$  y el catión amonio  $\text{NH}_4^+$ . Se trata de una sustancia de uso común (como fertilizante) con un equilibrio sólido-vapor que ha sido ampliamente estudiado desde mediados del siglo XIX y que actualmente está considerado como la base de la tecnología más avanzada (SCR, reducción catalítica selectiva) para la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno en motores diesel exigida por las nuevas legislaciones internacionales.

Si colocamos carbamato amónico en un recipiente cerrado en el que previamente hemos hecho el vacío, observamos que de sus superficies se desprenden algunas moléculas. Tras un cierto tiempo, se establece un equilibrio dinámico entre las fases sólida y vapor que corresponde a la situación en que las velocidades de evaporación y condensación se igualan. Nos referimos entonces a la fase gaseosa como el vapor saturado del sólido y a su presión como presión de vapor (saturante). La presión de vapor del carbamato amónico, y de muchos otros sólidos, depende únicamente de la temperatura y viene descrita por la ecuación

$$\ln(p/\text{atm}) = A - \frac{B}{T} \quad (1)$$

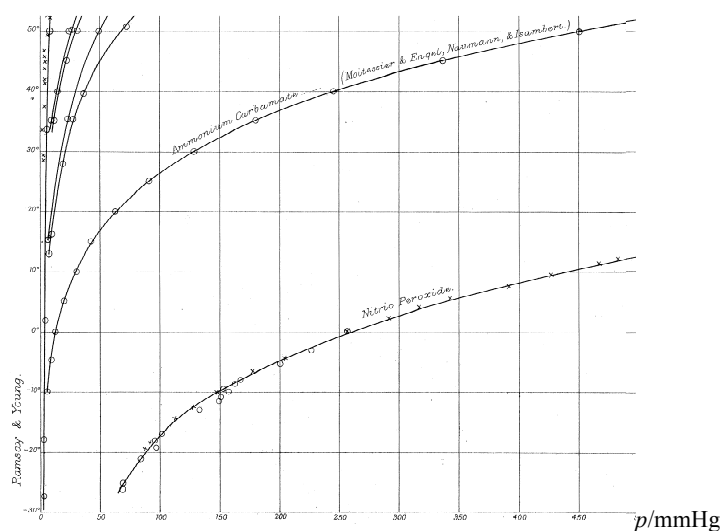


Figura 1. Temperatura frente a la presión de vapor del carbamato amónico.

La Figura 1 muestra la curva de equilibrio sólido-vapor del carbamato amónico en un diagrama  $p$ - $T$  determinada por varios autores a finales del siglo XIX. Aproximadamente, los valores de  $A$  y  $B$  en la Ec. (1) son 19 y 6400 K, respectivamente. A continuación, vamos a profundizar en la descripción termodinámica de este equilibrio sólido-vapor.

## Sublimación

La sublimación es el proceso por el cual un sólido pasa directamente al estado vapor sin pasar por el estado líquido. Para que observemos sublimar una sustancia a 1 atm, la presión de su punto triple debe ser superior a 1 atm. Un ejemplo típico es el del dióxido de carbono (Figura 2). A temperatura ambiente y 1 atm el  $\text{CO}_2$  es gas, pero si reducimos su temperatura, el  $\text{CO}_2$  pasa directamente a sólido (a  $-78.5\text{ °C}$  y 1 atm). Este sólido se conoce como hielo seco y, aunque hace décadas también se empleaba en carritos de helados, hoy día su más amplio uso es para crear efectos de humo/niebla en fiestas, discotecas, etc.

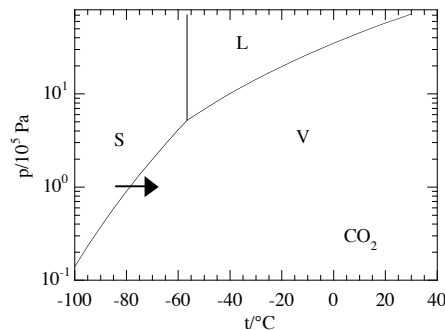


Figura 2. El diagrama de fases presión-temperatura del dióxido de carbono evidencia por qué sublima a 1 atm.

Otras sustancias que subliman en condiciones ordinarias son: alcanfor, naftaleno, paradichlorobenceno, yodo, ... El naftaleno es el principal componente de los antipolillas de naftalina para roperos y el paradichlorobenceno se emplea habitualmente en los desodorantes sólidos para el cuarto de baño. Si podemos oler un sólido sublimable, ello es debido a que su presión de vapor es apreciable a temperatura ambiente. Los olores característicos de muchos de estos sólidos se deben a su naturaleza química (pues varios son compuestos aromáticos) y física. Los cristales se clasifican, según las interacciones que mantienen unidos a sus constituyentes atómicos o moleculares, en covalentes (como el diamante), metálicos (como el aluminio), iónicos (como la sal común) o moleculares (como el azúcar común). En estos últimos las moléculas neutras se mantienen unidas por débiles fuerzas de van der Waals y esto hace que sean cristales con bajos puntos de fusión y baja resistencia mecánica. Entre las sustancias que forman cristales moleculares están dióxido de carbono, yodo, naftaleno y paradichlorobenceno, todos ellos sólidos sublimables.

Cuando un componente  $C$  está presente en fases sólido y vapor bajo condiciones de equilibrio termodinámico se cumple que la temperatura, la presión y el potencial químico de dicho componente toman el mismo valor en ambas fases. La sublimación y la condensación son entonces procesos reversibles que cumplen

$$\Delta G_{sub}(T, p(T)) \equiv \mu_C^v(T, p) - \mu_C^s(T, p) = \Delta H_{sub} - T\Delta S_{sub} = 0 \quad (2)$$

donde  $\Delta H_{sub} = h_C^v - h_C^s = T(s_C^v - s_C^s) = T\Delta S_{sub}$  es el calor latente o entalpía molar de sublimación. Esta magnitud se interpreta como la cantidad de energía necesaria para pasar un mol de sustancia C de fase sólida a vapor bajo condiciones de equilibrio termodinámico (a una cierta  $T$ ). Sobre la curva de equilibrio sólido-vapor se tiene que

$$d\mu_C^s = d\mu_C^v \Rightarrow -s_C^s dT + v_C^s dp = -s_C^v dT + v_C^v dp . \quad (3)$$

Despreciando el volumen molar en fase sólida frente al mismo en fase vapor,  $v_C^s \ll v_C^v$ , suponiendo que este último viene dado por la ecuación de estado del gas ideal,

$$v_C^v \approx RT/p , \quad (4)$$

y reconociendo que  $s_C^v - s_C^s = \Delta H_{sub}/T$ , se tiene que

$$v_C^v dp = \Delta H_{sub} \frac{dT}{T} \Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{sub}}{R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \boxed{\ln p = A - \frac{\Delta H_{sub}}{R} \frac{1}{T}} . \quad (5)$$

donde  $A$  es una constante de integración y se ha supuesto que  $\Delta H_{sub}$  es independiente de  $T$ .

### Presión de disociación del carbamato amónico

El carbamato amónico (C) sólido se disocia completamente en dióxido de carbono y amoníaco según la reacción



Si la fase gaseosa tiene  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$  procedentes de esta descomposición se cumple que hay el doble de moléculas de  $\text{NH}_3$  que de  $\text{CO}_2$  y que la presión total es

$$p = p_{\text{CO}_2} + p_{\text{NH}_3} = 3p_{\text{CO}_2} \quad (7)$$

la cual se conoce como presión de disociación. Bajo condiciones de equilibrio termodinámico para la reacción (6) se cumple que

$$\Delta_r G \equiv \mu_{\text{CO}_2}^v(T, p) + 2\mu_{\text{NH}_3}^v(T, p) - \mu_C^s(T, p) = 0 . \quad (8)$$

Si consideramos que los componentes en fase gaseosa se comportan idealmente (lo cual es una buena aproximación pues su coeficiente de fugacidad es 0.9 a 145 °C, el punto de fusión normal del carbamato amónico, y prácticamente igual a la unidad en nuestro rango de trabajo) y que el estado del sólido es independiente de la presión (por ser mucho menor su volumen molar que el de los componentes en fase gaseosa), podemos transformar la Ec. (8) en

$$\mu_C^{s,s}(T) = \mu_{\text{CO}_2}^{o,v}(T) + RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\circ} + 2\mu_{\text{NH}_3}^{o,v}(T) + 2RT \ln \frac{p_{\text{NH}_3}}{p^\circ} \quad (9)$$

$$K_p = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = \frac{p_{\text{CO}_2} (p_{\text{NH}_3})^2}{(p^\circ)^3} \Rightarrow \boxed{K_p = \frac{4}{27} \left( \frac{p}{p^\circ} \right)^3} . \quad (10)$$

donde  $p^\circ \equiv 1\text{atm}$  y

$$\Delta_r G^\circ(T) \equiv \mu_{\text{CO}_2}^{\circ,v}(T) + 2\mu_{\text{NH}_3}^{\circ,v}(T) - \mu_{\text{C}}^{\circ,s}(T) = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad (11)$$

es el potencial de Gibbs de reacción estándar,  $\Delta_r H^\circ = h_{\text{CO}_2}^{\circ,v} + 2h_{\text{NH}_3}^{\circ,v} - h_{\text{C}}^{\circ,s}$  es la entalpía de reacción estándar y  $\Delta_r S^\circ$  es la entropía de reacción estándar.

La ecuación de Van't Hoff es una ecuación de Gibbs-Helmholtz que nos permite evaluar la entalpía de reacción estándar a partir de la variación de la constante de equilibrio  $K_p$  con la temperatura como

$$\Delta_r H^\circ = \frac{d(\Delta_r G^\circ/T)}{d(1/T)} = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT} \quad (12)$$

Combinando las Ecs. (10) y (12) obtenemos que la variación de la presión total en fase vapor con la temperatura sigue la ecuación

$$d \ln p = \frac{\Delta_r H^\circ}{3R} \frac{dT}{T^2} \Rightarrow \boxed{\ln p = A - \frac{\Delta_r H^\circ}{3R} \frac{1}{T}} \quad (13)$$

donde  $A$  es una constante de integración.

La entropía estándar de reacción puede estimarse a partir de las Ecs. (10) y (11) como

$$\Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ - \Delta_r G^\circ(T)}{T} = \frac{\Delta_r H^\circ + RT \ln K_p(T)}{T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{T} + 3RT \ln \frac{p(T)}{p^\circ} + RT \ln \frac{4}{27} \quad (14)$$

Alternativamente, si para cada medida de la presión de disociación evaluamos  $K_p$  a partir de la Ec. (10), entonces una gráfica de  $\ln K_p$  frente a  $1/T$  será lineal, su pendiente será  $-\Delta_r H^\circ/R$  y su ordenada en el origen será  $\Delta_r S^\circ/R$ , lo que permite determinar estas dos magnitudes termodinámicas de reacción.

### Sublimación seguida de disociación incompleta del carbamato amónico

Acabamos de mostrar que tanto la Ec. (5) como la Ec. (13) tienen la forma de la Ec. (1) observada experimentalmente. Parece, pues, que el formalismo termodinámico no distingue entre una reacción química de descomposición completa o una transición de fase de sublimación. Es decir, podemos medir las constantes  $A$  y  $B$  de la Ec. (1), pero no sabemos si debemos relacionar  $B$  con la entalpía de sublimación o con la entalpía de la reacción (6).

Para profundizar un poco más en la descripción termodinámica del proceso observado, imaginemos que en la fase vapor hay tres componentes: carbamato amónico, dióxido de carbono y amoníaco. La ecuación de Gibbs-Duhem para esta fase es entonces

$$x_{\text{C}}^v d\mu_{\text{C}}^v + x_{\text{CO}_2}^v d\mu_{\text{CO}_2}^v + x_{\text{NH}_3}^v d\mu_{\text{NH}_3}^v = -s^v dT + v^v dp \quad (15)$$

donde las magnitudes molares se evalúan en base al total de moles en fase gaseosa. Ahora bien, resulta que  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$  proceden de la descomposición (en este caso incompleta) del carbamato amónico y esto exige que  $x_{\text{CO}_2}^v = x_{\text{NH}_3}^v/2 = (1 - x_{\text{C}})/3$ , con lo que la Ec. (15) se transforma en

$$(1 + 2x_C^v)d\mu_C^v + (1 - x_C^v)[d\mu_{CO_2}^v + 2d\mu_{NH_3}^v - d\mu_C^v] = -3s^v dT + 3v^v dp. \quad (16)$$

Además las condiciones de equilibrio  $\mu_C^s = \mu_C^v$  y  $\mu_{CO_2}^s + 2\mu_{NH_3}^s = \mu_C^s$  nos permiten reducirla a

$$(1 + 2x_C^v)d\mu_C^v = -3s^v dT + 3v^v dp. \quad (17)$$

Es ahora evidente que los casos  $x_C^v = 1$  y  $x_C^v = 0$  corresponden a la sublimación y a la descomposición química completa, respectivamente.

El sistema bajo consideración es un ejemplo típico de sistema de un sólo componente (según el criterio de la regla de las fases de Gibbs). En general, si la descomposición del carbamato amónico en fase vapor fuese incompleta, la condición de equilibrio  $K_x(T) = x_{CO_2}^v (x_{NH_3}^v)^2 / x_C^v = 4(1 - x_C^v)^3 / 27x_C^v$  nos permitiría determinar el valor de  $x_C^v(T)$  pero se trataría de una dependencia compleja que daría lugar a una dependencia de la presión de vapor saturado con la temperatura distinta a la mostrada en la Ec. (1) y en la Figura 1. De hecho, ésta es una buena confirmación experimental de que la disociación no es incompleta. Ahora bien, aún no sabemos si hemos observado la sublimación o la descomposición completa del carbamato amónico. El hecho de que los valores de la presión de vapor sean tan altos parece indicar que se trata de una descomposición completa, pero para confirmar uno u otro extremo deberíamos medir la densidad del vapor en alguna condición de presión y temperatura conocidas. Esto nos permitiría evaluar la masa molecular media y el valor obtenido sería 78 g/mol o 18 g/mol, según que se trate de sublimación o de descomposición completa, respectivamente. No realizaremos aquí esta medida de la densidad y nos creemos que se trata de una descomposición completa pues así se sabe desde finales del siglo XIX.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### Material necesario

- Matraz esférico con carbamato amónico
- Baño termostático con termómetro
- Sensor de presión/Barómetro digital
- Bomba de vacío (de membrana)
- Botella de extracción con llave en T y manómetro analógico (escala negativa para vacío)

### Procedimiento operativo

El matraz esférico inmerso en el baño termostático ya contiene la cantidad necesaria de carbamato amónico necesario para realizar la práctica (Figura 3). Éste se identifica fácilmente como un sólido de color blanco. Por tanto, no se debe abrir el matraz en ningún momento.

El matraz puede conectarse por medio de una llave en T con el sensor de presión (caja negra de la marca PHYWE en la parte más alta del montaje) y/o con la botella de extracción. La posición inicial de la llave debe dejar cerrado el matraz, sin estar conectado ni al sensor ni a la botella de extracción (punto naranja de la llave en T hacia la botella de extracción).

La botella de extracción tiene un manómetro analógico (es decir, de Bourdon) para vacío en su parte central y dos tubos de goma a los lados que la conectan al matraz con carbamato, a través de la llave en T antes mencionada, y a la bomba de vacío, a través de una goma gruesa de vacío.

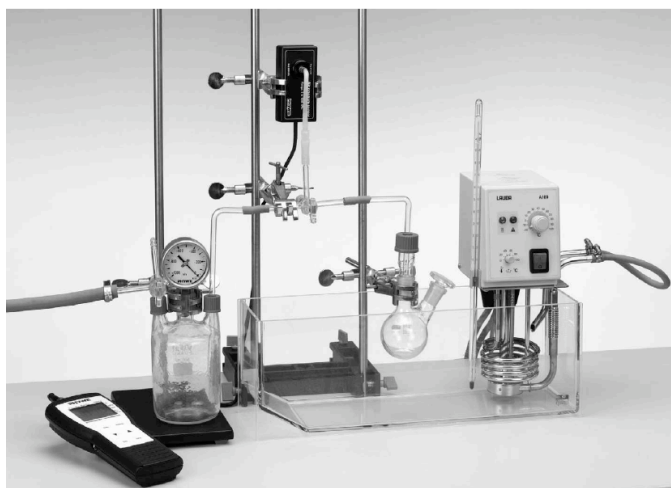


Figura 3. Esquema del montaje experimental.

Si la disposición en el laboratorio lo permite, es conveniente que la salida de la bomba de vacío se redirija al exterior del laboratorio por medio de una goma. Si no fuese posible, se apreciará olor a amoníaco al hacer funcionar la bomba el cual, por otra parte, es normal y no supone riesgo de toxicidad (bajo condiciones de funcionamiento normal).

Comenzaremos encendiendo el barómetro digital PHYWE (que se encuentra sobre la mesa) y comprobando que marca la presión atmosférica (alrededor de 1013 hPa). A continuación encendemos la bomba de vacío y la regulamos al máximo de potencia de extracción (girando su potenciómetro negro en el sentido indicado). La presión indicada en el manómetro analógico de la bomba debe ser próxima a  $-750$  mmHg) y, del mismo modo, la presión indicada en el manómetro analógico de la botella de extracción será próxima a  $-900$  hPa. (Es posible, no obstante, que la bomba no alcance estos valores de vacío pues hay dos modelos y uno tiene más potencia de extracción que el otro.) El barómetro digital PHYWE deberá indicar una presión de unos 100 hPa.

Con la bomba de vacío encendida, a continuación se gira la llave en T para unir el matraz esférico al sensor de presión y a la botella de extracción (punto naranja hacia arriba). Al cabo de unos pocos minutos se recuperarán valores similares a los indicados anteriormente en todos los manómetros/barómetros. Tras esperar hasta que la lectura del barómetro digital se estabilice más o menos, se girará la llave en T para dejar conectado el matraz esférico al sensor de presión, pero desconectado del sistema de vacío (punto naranja hacia el matraz esférico). Se apaga entonces la bomba de vacío.

Esperaremos a que se estabilice la lectura del barómetro digital (en un valor que será de unos 85-100 hPa, según la temperatura del laboratorio) y anotaremos este valor junto con la temperatura del agua (medida siempre con el termómetro de mercurio que incorpora el baño).

A continuación fijaremos la temperatura que debe alcanzar el baño en unos  $5$  °C superior a la actual y esperaremos a que se vuelva a alcanzar el equilibrio sólido-vapor. Anotaremos entonces la lectura del barómetro digital y la temperatura del agua. Repetiremos estas operaciones hasta tener, al menos, unos seis pares de valores temperatura-presión de vapor del carbamato amónico.

Al acabar de realizar las medidas, volved a colocar la llave en T en la posición de matraz cerrado (punto naranja hacia la botella de extracción).

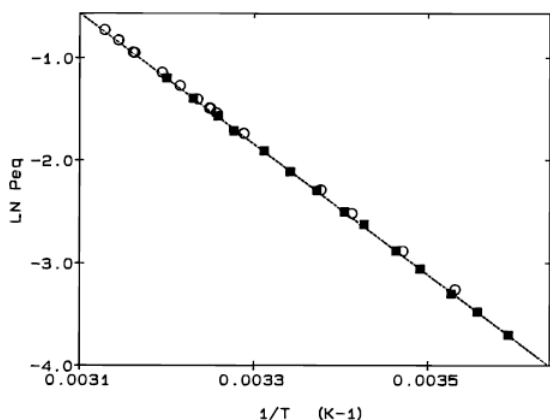
## PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

- a) Tabla de valores con columnas:  $T$ ,  $p$ ,  $K_p$ .
- b) Gráfica  $\ln(p/\text{atm})$  vs.  $1/T$  y ajuste lineal (determinando la pendiente con su error).
- c) Gráfica  $\ln K_p$  vs.  $1/T$  y ajuste lineal (determinando pendiente y ordenada en el origen con su error).
- d) Determinación de la entalpía estándar de la reacción (6) a partir de la Ec. (13).  
Determinación de la entropía estándar de la reacción (6) a 40 °C, bien a partir de la Ec. (14) o como se indica justo debajo de ésta.

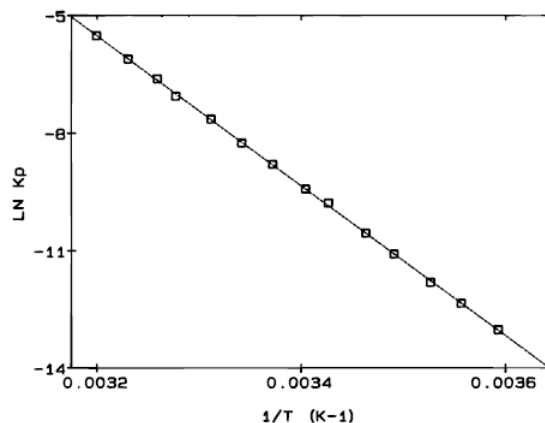
## APÉNDICE PARA EL PROFESOR

### Resultados

b y c)



**Figure 4.** Van't Hoff plot of  $P_{eq}$  for the decomposition of AC: (◆) our results; (○) literature data; (- -) linear regression fit to our values [slope =  $-6373$  ( $\sigma = 24$ ) K; intercept =  $19.20$  ( $\sigma = 0.08$ )].



**Figure 5.** Van't Hoff plot of  $K_P$  for the AC decomposition: (◇) our results; (- -) linear regression fit [slope =  $-19,120$  ( $\sigma = 72$ ) K; intercept =  $55.70$  ( $\sigma = 0.24$ )].

d)  $\Delta_r H^\circ = 157 \text{ kJ/mol}$  y  $\Delta_r S^\circ = 460 \text{ J/K mol}$ . El orden de magnitud de la entalpía de reacción es el que cabría esperar, pues varios enlaces de la molécula de carbamato amónico se rompen al descomponerse en amoníaco y dióxido de carbono. Además se puede comprobar que su valor es consistente con la entalpía de formación estándar del carbamato amónico. La entropía de reacción es muy grande, unas 56 veces  $R$ . Si recordamos que la regla empírica de Trouton establece que la entropía molar de vaporización es  $\Delta S_{vap} \approx 88 \text{ J/K mol}$ , no es fácil justificar el valor obtenido para la entropía de reacción ni incluso pensando en multiplicar por tres (debido a que son tres las moléculas que pasan al estado gaseoso) los valores de entropías de vaporización más grandes observados experimentalmente, como  $109 \text{ J/K mol}$  del agua.

### Elección de la sustancia de trabajo para el estudio del equilibrio sólido-vapor

Una de las sustancias sublimables más simples y vistosas que podríamos considerar es el yodo, el menos reactivo de los halógenos y que sublima fácilmente dando un vapor violeta. Aunque nuestro cuerpo necesita yodo y lo tomamos habitualmente incorporado en la sal común, sus vapores son muy tóxicos y a  $20^\circ \text{C}$  la presión de vapor ya supera los límites nocivos.

Algo similar le ocurre al paradiclorobenceno. Aunque de sublimación más lenta y con una toxicidad 750 veces que el yodo, resulta que también alcanza concentración nociva en el aire a  $20^\circ \text{C}$ . Si además tenemos en cuenta que al calentarlo por encima de  $66^\circ \text{C}$  la mezcla de su vapor con aire es explosiva, queda completamente descartado.

Exactamente las mismas características (nocivo a temperatura ambiente y formación de mezcla explosiva por encima de  $66^\circ \text{C}$ ) tiene el alcanfor. El naftaleno es unas 100 veces menos tóxico que el yodo, y de hecho su uso cotidiano está muy extendido, pero su toxicidad no debe menospreciarse y tiene el problema adicional de que las presiones de vapor son relativamente bajas en el rango de  $20$  a  $60^\circ \text{C}$ , lo que dificulta su determinación con precisión.



Un sólido sublimable no tóxico es el  $\text{CO}_2$ , pero la determinación de su curva de equilibrio sólido-vapor nos obligaría a trabajar por debajo de  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  con los consiguientes riesgos de quemaduras criogénicas y dificultades experimentales para su manejo.

Todo esto nos lleva a admitir trabajar con una sustancia de toxicidad moderada que tenga presiones de vapor elevadas en el rango de trabajo (digamos de  $20$  a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ) para que, al menos, las medidas sean de fácil realización. La opción de nuestra elección ha sido el carbamato amónico  $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ , es decir, la sal amónica del ácido carbámico, la cual está formada por un ión negativo  $\text{NH}_2\text{COO}^-$  y un ión positivo  $\text{NH}_4^+$ . Se trata, de nuevo, de una sustancia de uso común (en este caso como fertilizante) pero moderadamente tóxica que tiene un olor característico a amoníaco porque en contacto con el aire se descompone en amoníaco y carbonato amónico.

### Referencias sobre el equilibrio sólido-vapor del carbamato amónico

- (1) Naumann, *Berichte* (1871) 782.
- (2) Naumann, *Annalen* 160 (1871) 5 y 86.
- (3) Motessieir, Engel, *Comptes Rendus* 93 () 595.
- (4) Isambert, *Comptes Rendus* 97 () 1212.
- (5) W. Ramsay, S. Young, *Berichte* (1871) 780.
- (6) Bineau, *Annales* 67 () 240.
- (7) H. Rose, *Pogg. Ann.* 46 () 363.
- (8) W. Ramsay, S. Young, "On evaporation and dissociation. Partt I", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 177 (1886), 71-122.
- (9) E. Briner, *J. Chim. Phys.* 4 (1906) 267-284.
- (10) C. Matignon, M. Frejacques, *Bull. Soc. Chim.* 31 (1922) 307-316.
- (11) T.R. Briggs, V. Migrdichian, "The ammonium carbamate equilibrium", *J. Phys. Chem.* 28 (1924) 1121-1135.
- (12) M. Tokuoka, *J. Agr. Chem. Soc. Japan* 10 (1934) 1333-1344.
- (13) E. P. Egan Jr., J.E. Potts Jr., G.D. Potts, "Dissociation pressure of ammonium carbamate", *Ind. Engn. Chem.* 38 (1946) 454-456.
- (14) D. Janjic, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1879.
- (15) B.R. Ramachandran, A.M. Halpern, E.D. Glendening, "Kinetics and mechanism of the reversible dissociation of ammonium carbamate: involvement of carbamaic acid", *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 3934-3941.