

PRÁCTICA 18

DIAGRAMA DE MISCIBILIDAD DEL SISTEMA AGUA-FENOL

OBJETIVOS

- Comprensión cualitativa del equilibrio líquido-líquido en un sistema binario con miscibilidad parcial.
- Observación de la separación de fases que se produce al descender la temperatura de mezclas de agua y fenol de distinta concentración. Representación gráfica de la dependencia de curva de coexistencia de fases.
- Determinación del punto crítico (o punto consoluto superior) del sistema agua-fenol.
- Estimación del valor de la energía de intercambio en el sistema agua-fenol.

PRINCIPIOS TEÓRICOS

Miscibilidad

Se denomina *proceso de mezcla* a la formación, a p y T fijos, de una mezcla de dos componentes a partir de n_A moles de A y n_B moles de B. La diferencia entre el potencial de Gibbs del sistema binario y el potencial de Gibbs de los componentes puros se conoce como *potencial de Gibbs de mezcla*, ΔG_{mix} . Si $\Delta G_{\text{mix}} > 0$, el sistema binario no se formará (pues el segundo principio establece que a p , T , n_A y n_B fijos el estado de equilibrio corresponde al mínimo de G) y decimos que los componentes son inmiscibles. Si $\Delta G_{\text{mix}} < 0$, sí se mezclan y podemos observar uno de los tres comportamientos siguientes:

- a) se forma una única fase homogénea en todo el rango de temperaturas y en todo el rango de composiciones, como ocurre por ejemplo al mezclar agua y etanol,
- b) se forman dos fases homogéneas sea cual sea la composición y la temperatura, como ocurre por ejemplo al mezclar agua y nitrobenceno,
- c) se puede formar o bien una fase o bien dos fases homogéneas en función de la temperatura y de la proporción en que los intentemos mezclar. Un ejemplo típico es el sistema agua-fenol y decimos que estos líquidos son parcialmente inmiscibles.

El potencial de Gibbs de mezcla es suma de una contribución entálpica y otra entrópica

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (1)$$

La mezcla suele implicar un aumento de entropía, $\Delta S_{\text{mix}} > 0$, y este aumento es mayor cuando se forma una única fase homogénea que cuando hay dos fases. Si $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ entonces la mezcla también está favorecida energéticamente y se observa miscibilidad total. Por el contrario, cuando $\Delta H_{\text{mix}} > 0$ la mezcla muestra única fase a altas T (pues las altas T favorecen los estados de mayor entropía) y dos fases a bajas T (por predominio de la influencia de ΔH_{mix} , y ΔH_{mix} es menor cuando hay dos fases que cuando hay una única fase homogénea).

Diagrama de fases

El diagrama de fases temperatura-composición nos dice en qué condiciones de equilibrio existe una o dos fases (a 1 atm). En la Figura 18.1, el punto *a* está situado en la llamada *región homogénea*. Esto indica que un sistema agua-fenol al 50%-peso y una temperatura de unos 65 °C es miscible y aparece con una única fase homogénea. Si descendemos *T* hasta llegar al punto *b*, observaremos un cambio de fase. Se trata de una transición en la que el sistema se vuelve inmiscible y comienza la formación de una segunda fase, lo cual se evidencia porque la disolución cambia de transparente a turbia. Al seguir disminuyendo *T* y llegar a un punto como el *c*, el sistema vuelve a ser transparente pero con dos fases separadas claramente distinguibles. Ambas fases contienen los dos componentes, pero la concentración de fenol en una de ellas es mayor que la concentración media y en la otra fase es menor que la concentración media. Así, por ejemplo, cuando el sistema agua-fenol se halla a 45 °C con una concentración media del 50%-peso, marcada por el punto *c*, las dos fases separadas tienen las composiciones marcadas por los puntos *l*₁ y *l*₂. La concentración de fenol en estas fases cambia con *T* y la unión de puntos como *l*₁ y *l*₂ a distintas temperaturas define la *curva de coexistencia de fases*. Dicha curva muestra un máximo que se conoce como *punto crítico* (o punto consolutivo superior) y a las correspondientes temperatura y composición se las conoce como *temperatura y composición críticas*. Por encima de la *temperatura crítica*, *T*_c, siempre se forma una fase homogénea sea cual sea la composición. Por debajo de *T*_c existe un rango de concentraciones en que la mezcla forma dos fases. Este rango se conoce como el *intervalo de inmiscibilidad* y su anchura aumenta al descender la temperatura.

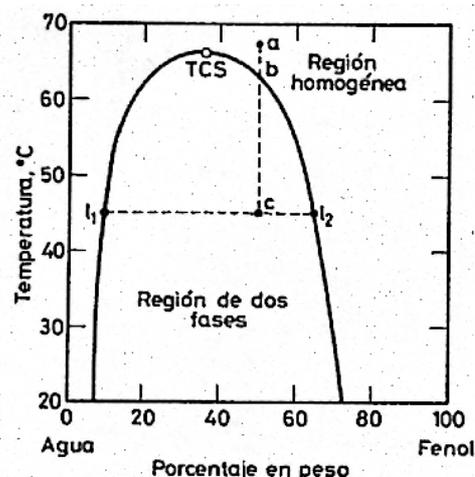


Figura 18.1. Diagrama de fases del sistema agua-fenol a 1 atm. (M. Díaz-Peña y A. Roig, *Química Física*, Alhambra, 1975).

Teoría de Flory-Huggins

El sistema agua-fenol no muestra comportamiento ideal porque las interacciones entre moléculas, agua-agua, fenol-fenol y agua-fenol, son importantes. De hecho, ya hemos dicho que para explicar su miscibilidad parcial debemos considerar que $\Delta H_{\text{mix}} > 0$. Además agua y fenol son moléculas de naturaleza y tamaño distinto. El fenol es una molécula hidrófoba (pues tiene un anillo aromático de hidrocarburos) y de tamaño relativamente grande, mientras que el agua es una molécula pequeña e hidrófila (véase la Figura 18.2). Por ello, las observaciones experimentales de este sistema sólo pueden explicarse con una teoría relativamente compleja.

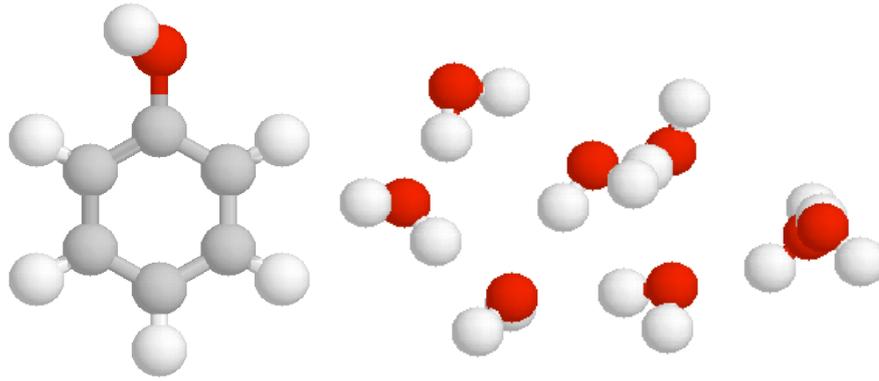


Figura 18.2. Representación de una molécula de fenol y varias moléculas de agua.

Cuando los volúmenes moleculares son distintos, la entropía de mezcla es

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R (n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B) > 0 \quad (2)$$

donde ϕ_A y ϕ_B son las fracciones de volumen de los componentes A y B. Si denotamos por r el cociente entre el volumen molar del fenol (A) y del agua (B), se cumple que

$$\phi_A = \frac{rn_A}{rn_A + n_B} = \frac{rx_A}{rx_A + x_B} = 1 - \phi_B. \quad (2)$$

En cuanto a la entalpía de mezcla, una expresión sencilla válida en este tipo de sistemas es

$$\Delta H_{\text{mix}} = \Omega_{AB} n_B \phi_A > 0 \quad (3)$$

donde Ω_{AB} es un parámetro que indica la intensidad de las interacciones intermoleculares. Si u_{ij} es la energía de interacción entre una molécula i y otra j ($i, j = A, B$), cuando intercambiamos una molécula A que estaba junto a otra A por una molécula B que estaba junto a otra B el cambio de energía (por interacción entre primeros vecinos) es

$$\Delta u \equiv u_{AB} - (1/2)(u_{AA} + u_{BB}) \quad (4)$$

y se conoce como *energía de intercambio*; la energía de la interacción después del intercambio es u_{AB} y su energía media antes del mismo es $(1/2)(u_{AA} + u_{BB})$. La miscibilidad parcial ocurre cuando la interacción entre moléculas distintas es menos atractiva que entre moléculas idénticas, $\Delta u > 0$. La relación entre Ω_{AB} y Δu es $\Omega_{AB} \equiv zN_A \Delta u$, donde z es el número de primeros vecinos de una molécula de agua y N_A es la constante de Avogadro.

La expresión final del potencial de Gibbs de mezcla en la teoría de Flory-Huggins es

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Omega_{AB} n_B \phi_A + RT (n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B) \quad (5)$$

o bien

$$\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{RT} = \frac{\chi}{T} n_B \phi_A + n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B \quad (6)$$

donde $\chi \equiv \Omega_{AB}/R$ es el *parámetro de Flory* y en el sistema agua-fenol vale $\chi = 385.1$ K.

Potenciales químicos y equilibrio entre fases

Los potenciales químicos de los componentes A y B en la mezcla, μ_A y μ_B , vienen dados por

$$\frac{\mu_A - \mu_A^\circ}{RT} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G_{\text{mix}}}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B} = \frac{\chi}{T} r (\phi_B)^2 + \ln \phi_A + \phi_B (1-r) \quad (6)$$

$$\frac{\mu_B - \mu_B^\circ}{RT} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial G_{\text{mix}}}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A} = \frac{\chi}{T} (\phi_A)^2 + \ln \phi_B + \phi_A \left(1 - \frac{1}{r} \right) \quad (7)$$

donde el superíndice $^\circ$ indica componente puro. La coexistencia de dos fases líquidas (1 y 2) en equilibrio, exige $\mu_A^1 = \mu_A^2$ y $\mu_B^1 = \mu_B^2$, es decir

$$\frac{\chi}{T} r (\phi_B^1)^2 + \ln \phi_A^1 + \phi_B^1 (1-r) = \frac{\chi}{T} r (\phi_B^2)^2 + \ln \phi_A^2 + \phi_B^2 (1-r) \quad (8)$$

$$\frac{\chi}{T} (\phi_A^1)^2 + \ln \phi_B^1 + \phi_A^1 \left(1 - \frac{1}{r} \right) = \frac{\chi}{T} (\phi_A^2)^2 + \ln \phi_B^2 + \phi_A^2 \left(1 - \frac{1}{r} \right) \quad (9)$$

donde los potenciales químicos de los componentes puros no aparecen porque ambas fases son líquidas. Las ecs. (8) y (9) permiten determinar las fracciones volúmicas de fenol en las dos fases ϕ_A^1 y ϕ_A^2 en función de la temperatura; observa que $\phi_B^1 = 1 - \phi_A^1$ y $\phi_B^2 = 1 - \phi_A^2$ y que las fracciones molares x_A^1 y x_A^2 se pueden obtener de ϕ_A^1 y ϕ_A^2 y la Ec. (2). La Fig. 18.3 muestra la curva de coexistencia de fases teórica para $r = 4$ y $\chi = 385.1$ K, la cual debe ser similar a la observada experimentalmente en esta práctica.

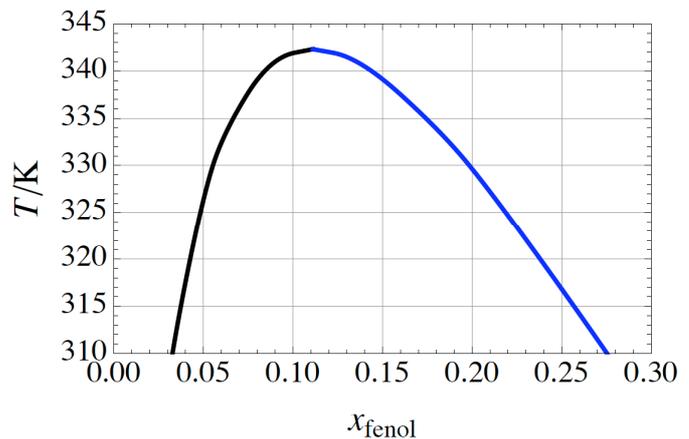


Figura 18.3. Curva de coexistencia de fases obtenida al resolver las ecs. (8) y (9) con $r = 4$ y $\chi = 385.1$ K. La curva a la derecha del máximo corresponde a la fase más densa y la de la izquierda del máximo a la menos densa.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Material necesario

- Seis tubos con mezclas de agua y fenol de composición conocida (ver tabla adjunta)
- Baño termostático
- Soporte con recipiente y agitador
- Termómetro
- Foco de luz

Nº tubo	1	2	3	4	5	6
%-peso fenol	10.0	20.0	37.5	50.0	60.0	67.5
x_{fenol}	0.0208	0.0456	0.1030	0.1606	0.2230	0.2840

Procedimiento operativo

Introduce la gradilla con los seis tubos de ensayo en el baño termostático y se calientan a unos 80 °C, donde la miscibilidad es completa. Se debe apreciar que los tubos contienen una fase homogénea y transparente; en caso contrario, agítalos y déjalos más tiempo dentro del baño. Apaga entonces la calefacción del baño, pero manteniendo la agitación.

En el recipiente colocado en el soporte introduce agua del propio baño, el agitador, el tubo 3 y el termómetro. A medida que desciende la temperatura se agita el agua del recipiente y se vigila cuidadosamente el tubo (enciende el foco si fuese necesario). Cuando se alcanza la temperatura de separación de fases, el contenido del tubo se vuelve turbio, de aspecto lechoso. Anota esta temperatura. Si lo dejas enfriar más tiempo, desaparecerá la turbidez y se formará una interfase estable entre dos fases homogéneas claramente distinguibles.

A continuación devuelve el tubo 3 a la gradilla, toma el tubo 4 y repite el proceso. Después haz lo mismo con los tubos 2, 5, 1 y 6. Este orden corresponde a temperaturas de separación de fases en orden descendiente. En concreto, los tubos 1 y 6 tienen una temperaturas de separación de fases entre 30 y 40 °C. Si en algún caso fuese necesario (bien porque se ha enfriado demasiado o bien porque aún está demasiado caliente), se puede reponer parcialmente el agua del recipiente con agua del baño o con agua a temperatura ambiente.

Precauciones de seguridad

El fenol es tóxico por inhalación y provoca quemaduras en contacto con la piel. Los tubos se hallan cerrados y deben permanecer así durante toda la práctica. Ten cuidado para que no se rompan y, si ocurriera, llama al profesor para que proceda a limpiarlo.

PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

- Prepara una tabla con la fracción molar de fenol en cada tubo y la temperatura T (en K) a la que se ha observado la separación de fases.
- Representa estos puntos sobre la Fig. 18.3.
- Sabiendo que $z \approx 4$ en el agua, estima la energía de intercambio $\Delta u = \chi R/zN_A$ a partir del valor de χ y comenta el resultado.
- Calcula la temperatura y la composición críticas en función de r y χ a partir de las condiciones

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \phi_A^2} \right)_{T_c} = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^3 g}{\partial \phi_A^3} \right)_{T_c} = 0, \quad (10)$$

donde $g = \frac{\Delta G_{\text{mix}}}{RT(n_A + n_B)} = \frac{\chi}{T} \phi_A(1 - \phi_A) + \frac{1}{r} \phi_A \ln \phi_A + (1 - \phi_A) \ln(1 - \phi_A)$, y discute el resultado.