

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL

Facultad Regional Rosario

Cátedra: FISICOQUIMICA.



**TRABAJO PRÁCTICO N°2:
PROPIEDADES MOLARES PARCIALES**

Elaborado por: Ing. María Belén Álvarez, Ing. Judith Santa Cruz
Corregido por: Ing. Roxana Martinet, Ing. Analía Frutos.

PROPIEDADES MOLARES PARCIALES

1. OBJETIVO:

Determinar el volumen molar parcial de soluto y solvente de una solución binaria de electrolito en agua, a distintas concentraciones, a partir de mediciones de la densidad a temperatura constante.

2. FUNDAMENTO:

Tomando una propiedad extensiva, como el volumen (V), la entalpía (H), la energía libre (G), etc., se puede definir una propiedad asociada a cada una de ellas que será independiente de la cantidad de materia del sistema y por lo tanto será intensiva. Cuando el sistema es una mezcla, las propiedades intensivas adquieren distintos valores para cada componente y al aporte de cada componente a la propiedad total se lo denomina propiedad molar parcial.

Entonces será, “**volumen molar parcial** de un componente determinado en una mezcla la contribución que realiza un mol de dicho componente al volumen total de la mezcla”. El volumen ocupado por un cierto número de moléculas de una sustancia, depende de la identidad y/o naturaleza de las moléculas que la rodean y de las interacciones con ellas, en consecuencia, los volúmenes de los distintos componentes en una mezcla no son aditivos aritméticamente.

En este práctico se calcularán los volúmenes molares parciales de un electrolito y del agua en soluciones de concentraciones conocidas, aplicando el método de la propiedad molar aparente.

3. CONCEPTOS TEORICOS:

Propiedad molar parcial: es la contribución de un mol de componente i a la propiedad total X de la mezcla cuando se lo agrega a presión y temperatura constante a una masa tan grande de sistema que su composición se mantiene virtualmente inalterada. Las propiedades molares parciales son intensivas y de gran utilidad en el estudio de soluciones. Dependen de la presión, la temperatura y la composición del sistema. La propiedad molar parcial \bar{X}_i para el componente i se define como:

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (1)$$

La propiedad extensiva X de una mezcla de n componentes, viene dada por:

$$X = n_1 \cdot \bar{X}_1 + n_2 \cdot \bar{X}_2 + \dots + n_i \cdot \bar{X}_i \quad i = 1, \dots, n \quad (2)$$

Siendo \bar{X}_i la *propiedad molar parcial* del componente i en dicha mezcla. El valor \bar{X}_i variará con la concentración de i . En una mezcla ideal, \bar{X}_i es igual a la propiedad X de la sustancia pura.

Así, por ejemplo, el volumen molar parcial \bar{V}_i , representa el aumento que experimenta el volumen del sistema (mezcla) debido a la adición, a presión y temperatura constantes, de un mol del componente i a una cantidad tan grande de la mezcla que no produce un cambio apreciable en la concentración.

Métodos de cálculo de las propiedades molares parciales.

a) Método directo.

Haciendo uso de la definición de propiedad molar parcial:

$$\bar{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} \quad (3)$$

Para un sistema multicomponente, un método evidente para su determinación consistirá en graficar el valor de la propiedad, a presión y temperatura constantes, frente al número de moles de uno de los componentes, manteniendo constante el número de moles de los otros componentes. Trazando la recta tangente a la curva para una composición particular y calculando su pendiente, se puede determinar el valor de \bar{X}_i para dicha composición. Se deberá repetir el método (n-1) veces para encontrar el aporte de cada componente a la propiedad total. El último valor se obtiene por diferencia de todos con la propiedad total.

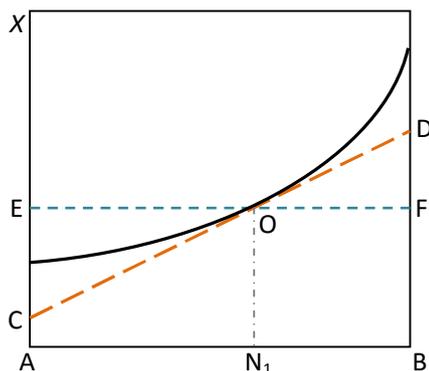
Como la molalidad de una disolución representa el número de moles de soluto asociados a una masa constante de disolvente, el diagrama de la propiedad X en función de la molalidad se podrá utilizar para este método.

En el caso de soluciones binarias, una vez que se ha determinado \bar{X}_i para el soluto (\bar{X}_2) para una composición determinada, se podrá deducir fácilmente el valor correspondiente a la propiedad molar parcial para el disolvente (\bar{X}_1) mediante la relación:

$$X = n_1 \cdot \bar{X}_1 + n_2 \cdot \bar{X}_2 \quad (4)$$

b) Método de las ordenadas al origen de la tangente.

Con este método, se obtiene simultáneamente las propiedades molares parciales de ambos constituyentes de una mezcla binaria para cualquier composición. Es un requisito fundamental para poder aplicar este método que exista solubilidad completa entre ambos componentes de la mezcla en todo el rango de concentraciones a la temperatura de trabajo; además solo se aplica a sistemas binarios. Se debe graficar el valor de la propiedad X para el sistema binario en función del número de moles de uno de los componentes, luego las propiedades molares parciales se obtienen de la siguiente manera:



Sea O el punto en el cual se quiere determinar la propiedad molar parcial; se traza en O la recta tangente CD y el segmento horizontal EF, paralelo a la línea base AB. La pendiente de CD es $\left(\frac{dX}{dn_1}\right)$, luego CE es igual a $n_1 \cdot \left(\frac{dX}{dn_1}\right)$ en O. Como AE es el valor de X en dicho punto, resulta evidente que la distancia AC representa la propiedad molar parcial del componente 2 (\bar{X}_2). De manera análoga se puede

demostrar que BD es igual a la propiedad molar parcial del componente 1 (\bar{X}_1) para la mezcla cuya composición viene representada por el punto O.

c) Método de la propiedad molar aparente.

Este método es útil cuando la propiedad que debe ser determinada no puede ser medida experimentalmente, cuando la mezcla binaria no es soluble en todo el rango de concentraciones a la temperatura de trabajo. En este caso, se suele utilizar una **propiedad molar aparente**, la cual está asociada a la propiedad que se quiere conocer, y usualmente se puede obtener a partir de mediciones. También está limitada a sistemas binarios.

Propiedad molar aparente: es el aporte aparente del soluto a la propiedad total del sistema. Es una propiedad de conveniencia, ya que supone que las desviaciones de la idealidad se deben únicamente al soluto. Se define como:

$$\phi_2 = \frac{(X - n_1 \cdot X_1^o)}{n_2} \tag{5}$$

Dónde:

- ϕ = propiedad molar aparente del componente 2
- X = propiedad del sistema.
- X_1^o = propiedad por mol del componente puro 1.

Operando en esta expresión y derivando con respecto al número de moles del componente 2, manteniendo constantes la presión, la temperatura y el número de moles del componente 1, tenemos:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1} = \phi_2 + n_2 \cdot \left(\frac{\partial \phi_2}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1} = \bar{X}_2 \tag{6}$$

De manera tal que determinando la propiedad molar aparente ϕ_2 en condiciones de presión, temperatura y número de moles del componente 1 constantes, es posible calcular la propiedad molar parcial.

La obtención de los volúmenes molares parciales para los componentes de mezclas binarias, a partir del volumen molar aparente se realiza de la siguiente manera. Siendo 1 el solvente y 2 el soluto, el volumen molar aparente del soluto $\phi_{V,2}$ se define como:

$$\phi_{V,2} = \frac{V - n_1 \cdot V_1^0}{n_2} \quad (7)$$

Donde V es el volumen total de la mezcla, n_1 y n_2 son los números de moles de solvente y soluto respectivamente y V_1^0 es el volumen molar del solvente puro.

El volumen molar del solvente puro, V_1^0 se obtiene a partir de:

$$V_1^0 = \frac{PM_1}{\rho_1^0} \quad (8)$$

Siendo PM_1 el peso molecular del solvente y ρ_1^0 la densidad del solvente puro a la temperatura de trabajo. El volumen total de la mezcla, V se obtiene a partir de:

$$V = \frac{n_1 PM_1 + n_2 \cdot PM_2}{\rho} \quad (9)$$

Siendo PM_2 el peso molecular del soluto y ρ la densidad de la mezcla. Reemplazando en la ecuación (7),

$$\phi_{V,2} = \frac{\frac{n_1 \cdot PM_1 + n_2 \cdot PM_2}{\rho} - n_1 \cdot \frac{PM_1}{\rho_1^0}}{n_2} \quad (10)$$

Según la definición de molalidad y considerando una masa de solvente constante e igual a 1000 gr, se puede reemplazar n_2 por la molalidad de la solución, m .

Entonces:

$$n_1 \cdot PM_1 = 1000gr \quad (11)$$

$$\phi_{V,2} = \frac{\frac{1000 + m \cdot PM_2}{\rho} - \frac{1000}{\rho_1^0}}{m} \quad (12)$$

La molalidad m de las soluciones y el peso molecular del soluto PM_2 son conocidos, la densidad del solvente puro ρ_1^0 se mide a la presión y temperatura de

trabajo, y midiendo la densidad ρ de cada una de las mezclas para las diferentes molalidades se puede calcular y graficar $\phi_{v,2}$ en función de la molalidad.

Para obtener el volumen molar parcial para el soluto, \bar{V}_2 a una concentración determinada, se debe calcular el valor de $\frac{d\phi_{v,2}}{dm}$ a través de la pendiente de la recta tangente a la curva de $\phi_{v,2}$ para la concentración requerida e incorporarlo en la siguiente expresión:

$$\bar{V}_2 = \phi_{v,2} + m \cdot \frac{d\phi_{v,2}}{dm} \quad (13)$$

Para obtener el volumen molar parcial para el solvente, \bar{V}_1 a la misma concentración se aplica la siguiente ecuación:

$$V = \bar{V}_1 \cdot n_1 + \bar{V}_2 \cdot n_2$$

$$\bar{V}_1 = \frac{V - \bar{V}_2 \cdot n_2}{n_1} \quad (14)$$

4. TÉCNICA OPERATORIA

Reactivos

- Cloruro de potasio
- Agua destilada

Materiales

- Balanza analítica.
- Navecilla de pesada.
- Cuchara.
- Matraz aforado de 100 ml.
- Picnómetro.

Procedimiento.

- Preparación de la muestra:

Preparar soluciones de KCl de distintas concentraciones: 1.5%; 2%; 3%; 4% y 6% peso en volumen.

- Calibración de los picnómetros.

Pesar el picnómetro vacío.

Llenar el picnómetro con agua destilada y pesarlo nuevamente.

Por diferencia de pesadas, obtenemos la masa de agua, al dividir este peso por la densidad del agua a la temperatura de trabajo, obtenemos el volumen del picnómetro.

$$V_{picn} = \frac{(P_2 - P_1)}{\rho_{agua}} \quad (15)$$

Dónde:

V_{picn} : Volumen del picnómetro.

P_2 : Masa del picnómetro lleno con agua.

P_1 : Masa del picnómetro vacío.

ρ_{agua} : Densidad del agua a la temperatura de trabajo.

- Determinación de los volúmenes específicos de las soluciones.

Pesar el picnómetro vacío.

Llenar el picnómetro con la solución al 1.5% de KCl y pesar.

El volumen específico se obtiene dividiendo el volumen del picnómetro por la diferencia de pesadas entre el picnómetro lleno con la solución y su peso cuando se encuentra vacío.

$$V_{esp} = \frac{V_{picn}}{(P_3 - P_1)} \quad (16)$$

Dónde:

V_{esp} : Volumen específico de la solución.

P_3 : Masa del picnómetro lleno con la solución.

Realizar el mismo procedimiento con el resto de las soluciones.

Cálculos.

Conocidas las concentraciones de las soluciones y sus respectivas densidades, determinar las molalidades de cada solución a partir de la siguiente ecuación:

$$m = \frac{1000}{\frac{PM \cdot \rho_{sol} \cdot 100}{\%P/V} - PM} \quad (17)$$

donde:

PM: peso molecular del electrolito.

ρ_{sol} : densidad de la solución

Calcular la propiedad molar aparente, de acuerdo a la ecuación (12).

Graficar la propiedad molar aparente $\phi_{V,2}$ en función de la molalidad (m).

Al momento de la realización del práctico, se le asignará a cada comisión dos valores de concentración para las cuales deberán determinar los volúmenes molares parciales para el soluto y el solvente.

Determinar gráficamente la derivada de la propiedad molar aparente en función de la molalidad y calcular el volumen molar parcial del soluto (\bar{V}_2) con la ecuación (13) para las concentraciones indicadas.

Por último, calcular el volumen molar parcial del solvente (\bar{V}_1) con la ecuación (14) para las mismas concentraciones indicadas.

Resultados.

Presentar un informe con los datos recolectados en el laboratorio y los resultados obtenidos utilizando el método de la propiedad molar aparente. Detallar todos los cálculos realizados.