Laboratorio QFII

Densitometría: Volúmenes Parciales Específicos

OBJETIVOS

- Determinar la densidad de soluciones binarias en función de la composición a temperatura y presión constantes. Calcular el volumen específico y ajustar los valores mediante funciones empíricas de la composición.
- Calcular los volúmenes parciales específicos de cada componente y expresarlos analíticamente en función de la composición. Obtener por extrapolación los volúmenes parciales específicos de cada componente a dilución infinita.

Conceptos: Teorema de Euler; ecuación de Gibbs-Duhem; propiedades parciales específicas.

INTRODUCCIÓN

Los volúmenes – y otras magnitudes termodinámicas extensivas – son funciones homogéneas de primer grado en las masas y, en general, en la cantidad de sustancia.

En general, una función *f* de un conjunto de variables $y_1, y_2, \ldots, y_n$ es homogénea de grado *q* en las variables y_i si, al incrementarse todas las variables en un factor *r*, la función se incrementa en un factor r^q:

$$f(ry_1,\ldots,y_n) = r^q f(y_1,\ldots,y_n) \qquad r \neq 0 \qquad (1)$$

Específicamente, para el volumen *V* (función homogénea de grado 1, al igual que todas las funciones termodinámicas extensivas) y la masa, *m:*

$$V(rm_1,rm_2,\ldots,rm_n) = rV(m_1,m_2,\ldots,m_n) \qquad (2)$$

Derivando la expresión (1) respecto de *r* se obtienen:

$$\sum_i \frac{\partial f(ry_i)}{\partial(ry_i)} \cdot \frac{\partial(ry_i)}{\partial r} = \sum_i \frac{\partial f(ry_i)}{\partial(ry_i)} \cdot y_i = q \cdot r^{q-1} \cdot f(y_i) \qquad (3)$$

y derivándola respecto de y_i se obtiene:

$$\frac{\partial f(ry_i)}{\partial(ry_i)} \cdot \frac{\partial(ry_i)}{\partial y_i} = r^q \cdot \frac{\partial f(y_i)}{\partial y_i} \qquad (4)$$

que puede reescribirse como:

$$\frac{\partial f(ry_i)}{\partial(ry_i)} = r^{q-1} \cdot \frac{\partial f(y_i)}{\partial y_i} \qquad (5)$$

De (3) y (5) se desprende que:

$$\sum_i y_i \frac{\partial f(y_i)}{\partial y_i} = qf(y_i) \qquad (6)$$

La ecuación (6) es la expresión del Teorema de Euler. De acuerdo con este teorema, puede escribirse para cualquier variable extensiva (homogénea de primer grado) Z:

$$\sum_i m_i \cdot \frac{\partial Z}{\partial m_i})_{T,p,m_j} = Z \qquad (7)$$

donde m_i es la masa de la especie i. En el caso particular del volumen, dividiendo ambos términos de la ecuación (7) por la masa total del sistema:

$$\sum_i \chi_i \cdot \frac{\partial V}{\partial m_i})_{T,p,m_j} = \overline{V} \qquad (8)$$

donde χ_i es la fracción másica de cada componente y $\overline{V}$ es el volumen específico del sistema (la inversa de la densidad).

La cantidad $\frac{\partial V}{\partial m_i})_{T,p,m_j}$ se define como **volumen parcial específico** del componente i en la mezcla y será denotada como V_i. Observar que el volumen parcial específico es una cantidad intensiva.

Luego,

$$\overline{V} = \sum_i \chi_i \cdot V_i \qquad (9)$$

Diferenciando (9) se obtiene:

$$d\overline{V} = \sum_i (\chi_i \mathrm{d}V_i + V_i \mathrm{d}\chi_i) \qquad (10)$$

Además, dado que V es función de χ_i, T y p, puede escribirse:

$$d\overline{V} = \sum_i V_i d\chi_i + \frac{\partial \overline{V}}{\partial T})_{p,mi} dT + \frac{\partial \overline{V}}{\partial p})_{T,mi} dp \qquad (11)$$

De (10) y (11) se obtiene la expresión (12) conocida como ecuación de Gibbs-Duhem:

$$\sum_i \chi_i dV_i - \frac{\partial \overline{V}}{\partial T})_{p,mi} dT - \frac{\partial \overline{V}}{\partial P})_{T,mi} \, dP = 0 \qquad (12)$$

la cual, para un sistema binario a temperatura y presión constante, se reduce a:

$$\chi_1 dV_1 + \chi_2 dV_2 = 0 \text{ o a su equivalente } \frac{\chi_1}{\chi_2} \cdot \frac{dV_1}{d\chi_2} = -\frac{dV_2}{d\chi_2} \qquad (13)$$

Combinando la ecuación (9) con la ecuación de Gibbs-Duhem (13), se obtienen las expresiones (14) y (15) que permiten calcular los volúmenes parciales específicos de cada componente a partir de los valores experimentales del volumen específico del sistema y de su composición.

$$V_1 = \overline{V} + (1 - \chi_1) \frac{\partial \overline{V}}{\partial \chi_1})_{T,p} \qquad (14)$$

$$V_2 = \overline{V} - \chi_1 \frac{\partial \overline{V}}{\partial \chi_1})_{T,p} \qquad (15)$$

En la práctica se calcularán los volúmenes parciales específicos en función de la fracción másica determinando la densidad de las soluciones mediante picnometría (midiendo la masa de un volumen conocido de solución usando *picnómetros*).

PARTE EXPERIMENTAL

PRECAUCIONES

Evitar el contacto con la piel y la inhalación de la acetona. Trabajar bajo campana, no derramar los solventes y descartarlos en los recipientes correspondientes.

1. Calibrar con agua destilada los picnómetros a utilizar. Usar la densidad del agua a la temperatura de trabajo para determinar el volumen de cada picnómetro (los valores de la densidad del agua en función de la temperatura se proporcionan en el Apéndice). Realizar cada calibración por duplicado.
2. Se dispondrá de agua y acetona termostatizados a ± 1°C. Preparar soluciones de los mismos a distintas concentraciones, desde χ_I = 0,1 hasta χ_I = 0,9 (χ: fracción másica) en lo posible a intervalos regulares de 0,1. Preparar 35 mL aproximadamente de cada solución, pesando la masa de cada solvente agregado, y determinar la fracción másica de las mismas Consultar al docente si es conveniente obtener un número mayor de mezclas en un intervalo particular de composiciones de acuerdo al sistema en estudio.

3. Determinar la densidad de cada solución y de los solventes puros mediante el empleo de los picnómetros calibrados previamente. Recordar enjuagar el picnómetro dos veces con cada solución antes de medir la densidad de las mismas. Proceder en orden creciente de concentración para minimizar errores.

TRATAMIENTO DE LOS RESULTADOS

1. A medida que se realizan las determinaciones calcular el volumen específico de la solución y graficar su valor en función de la fracción másica de uno de los componentes.
2. Interpolar los valores medidos de manera de obtener el volumen específico de la mezcla a intervalos regulares en todo el intervalo de composición; luego obtener las derivadas. Esto puede realizarse:
   - gráficamente, trazando una curva que pase por los puntos obtenidos y estimándolas por el método de los segmentos finitos o el método del espejo.
   - analíticamente, ajustando los datos a una función polinomial de la fracción másica y derivando analíticamente la función obtenida.
3. Con los valores de $\bar{V}$ y de $\frac{\partial \bar{V}}{\partial \chi_i}$ para distintas composiciones χ_i calcular los volúmenes parciales específicos $\bar{V}_1$ y $\bar{V}_2$ utilizando las ecuaciones (14) y (15).
4. Graficar $\bar{V}_1$ y $\bar{V}_2$ en función de la composición. Discutir los resultados obtenidos y compararlos con datos de bibliografía.
5. Extrapolar los volúmenes parciales específicos a dilución infinita en ambos componentes y comparar con los volúmenes específicos de los solventes puros, $\bar{V}_1$* y $\bar{V}_2$* . Interpretar los resultados obtenidos.

GUÍA PARA REALIZAR EL INFORME

1. Incluir los errores de todas las mediciones experimentales y de las funciones calculadas a partir de las mismas.
2. Cuando se ajusten las curvas por polinomios, agregar una tabla que incluya, para cada punto, el valor experimental, el valor calculado y la diferencia porcentual entre los mismos. Graficar los puntos experimentales y la curva calculada. Estimar a partir del gráfico los errores cometidos al utilizar el polinomio cuando sea necesario.

CUESTIONARIO DE ORIENTACIÓN

1. Analizar los límites de error en la determinación de la densidad mediante el uso del picnómetro.
2. ¿Qué otros métodos podrían haberse utilizado para la determinación de la densidad? Comparar los errores cometidos en cada caso.
3. ¿Con cuántas cifras significativas pueden expresarse los valores de fracción molar y de densidad determinados?
4. Discutir la influencia de los siguientes factores sobre la densidad de un líquido: T, p,

composición, gases disueltos, impurezas, presión hidrostática, aceleración de la gravedad.

5. ¿Cuál es la diferencia entre densidad, densidad relativa y peso específico?
6. ¿Cómo se puede evaluar el error cometido en la aproximación utilizada para el cálculo de las derivadas?
7. ¿Por qué los volúmenes de los componentes de una mezcla no son aditivos?
8. Definir propiedad parcial molar. ¿Qué propiedades tiene?
9. Demostrar que el ajuste polinomial satisface siempre la ecuación de Gibbs-Duhem.

BIBLIOGRAFÍA

1. Physical Chemistry, 2nd edition. Robert G. Mortimer**,** Academic Press, San Diego, 2000 y otros textos básicos de Química Física.
2. N. Bauer, *"Determinación* de *Densidad",* en A. Weissberger (Ed), "Techniques of Organic Chemistry", 22. Ed., Vol I, cap. VI, p. 278, Interscience.

Datos sobre densidades de los sistemas estudiados:

3. *"International Critical Tables",* McGraw-Hill, (1933), vol. III.
4. Landolt-Bornstein, *"Zahlenwerte un Funktionen",* Springer Verlag (1964), Tomo 1.
5. J. Timmermans, *"The Physico-Chemical Constants 01 Binary Systems in Concentrated Solutions",* N.York, Interscience Publ. Inc. (1959), Vol. 2.
6. S.Z. Mikhail y W.R. Kimel, *"Densities and Viscosities 01 Methanol-Water Mixtures",* J. Chem. Eng. Data, 6 (1961), 533-537. (Isopropanol-agua : *ibid.,* 8 (1963), 323-28).
7. S.S. Kurtz Jr., A.E. Wikingson, J.R. Camin y A.R. Thompson, *"Relractive Index and Density* 01 *Acetone- Water Solutions",* J.Chem.Eng. Data, 10 (1965), 330-334.
8. W.S. Wilson y E.L. Simons, *"Vapor Liquid Equilibria 012-propanol-water System",* Ind.Eng.Chem, 44(9) (1952), 2214-2219.

APÉNDICE: Densidad del agua en función de la temperatura

T (ºC)	ρ (g/mL)	Dif × 10^6 (g/mL)	T (ºC)	ρ (g/mL)	Dif × 10^6 (g/mL)	T (ºC)	ρ (g/mL)	Dif × 10^6 (g/mL)
0	0.999871	-	13	0.999410	120	23	0.997568	232
4	1.000000	-129	14	0.999277	133	24	0.997326	242
5	0.999992	8	15	0.999132	145	25	0.997073	253
6	0.999969	23	16	0.998976	156	26	0.996811	262
7	0.999931	38	17	0.998808	168	27	0.996549	262
8	0.999878	53	18	0.998628	180	28	0.996260	289
9	0.999812	66	19	0.998437	191	29	0.995971	289
10	0.999731	81	20	0.998235	202	30	0.995670	301
11	0.999637	94	21	0.998023	212			
12	0.999530	107	22	0.997800	223			