

Entre las variables intensivas importantes en termodinámica son *cantidades molales parciales*, definidas por la ecuación

$$\bar{Q}_i = \left(\frac{\partial Q}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{j \neq i}} \quad (2)$$

donde Q puede ser cualquiera de las cantidades extensivas ya mencionadas. Para una fase de un componente, las cantidades molales parciales son idénticas a las llamadas cantidades molales, $\bar{Q} = Q/N$. Para una solución ideal, gaseosa o líquida, ciertas cantidades molales parciales ($\bar{V}_i, \bar{E}_i, \bar{H}_i$) son iguales a las respectivas cantidades molales para los componentes puros, mientras que otras ($\bar{S}_i, \bar{A}_i, \bar{G}_i$) no lo son. Para las soluciones no ideales, todas las cantidades molales parciales difieren en general de las correspondientes cantidades molales y las diferencias son frecuentemente de interés.

Una propiedad de gran utilidad que tienen las cantidades molales parciales deriva del teorema de Euler para las funciones homogéneas, el cual establece que para una función homogénea $f(N_1, \dots, N_i, \dots)$ de grado n ,

$$N_1 \frac{\partial f}{\partial N_1} + N_2 \frac{\partial f}{\partial N_2} + \dots + N_i \frac{\partial f}{\partial N_i} + \dots = nf \quad (3)$$

Aplicada a una variable termodinámica extensiva Q , vemos que

$$N_1 \bar{Q}_1 + N_2 \bar{Q}_2 + \dots + N_i \bar{Q}_i + \dots = Q \quad (4)$$

La ecuación (4) conduce a un resultado importante. Si formamos la diferencial de Q en el modo usual,

$$dQ = \frac{\partial Q}{\partial N_1} dN_1 + \dots + \frac{\partial Q}{\partial N_i} dN_i + \dots + \frac{\partial Q}{\partial p} dp + \frac{\partial Q}{\partial T} dT$$

y la comparamos con diferencial deducida de la ecuación (4)

$$dQ = \bar{Q}_1 dN_1 + \dots + \bar{Q}_i dN_i + \dots + N_1 d\bar{Q}_1 + \dots + N_i d\bar{Q}_i + \dots$$

obtenemos

$$N_1 d\bar{Q}_1 + \dots + N_i d\bar{Q}_i + \dots - \left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right)_{N_i, T} dp - \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_{N_i, p} dT = 0 \quad (5)$$

Para el importante caso especial de presión y temperatura constantes

$$N_1 d\bar{Q}_1 + \dots + N_i d\bar{Q}_i + \dots = 0 \quad (p \text{ y } T \text{ const.}) \quad (6)$$

Esta ecuación nos dice que los cambios en cantidades molales parciales (resultantes forzados de los cambios en los N_i) no son todos independientes. Para una solución binaria se puede escribir

VI

SOLUCIONES

EXPERIENCIAS

12. Volumen molal parcial
13. Determinación crioscópica de peso molecular
14. Depresión del punto de congelación de electrólitos fuertes y débiles
15. Solubilidad y fuerza iónica
16. Difusión en solución

Experimento 12. Volumen molal parcial

En este experimento se calcularán los volúmenes molales parciales de soluciones de cloruro de sodio como función de la concentración a partir de densidades medidas con un picnómetro.

TEORIA

La mayoría de las variables termodinámicas caen dentro de dos tipos. Las que representan propiedades *extensivas* de una fase son proporcionales a la cantidad de la fase; ejemplos: las funciones termodinámicas V, E, H, S, A, G . Las que representan propiedades *intensivas* son independientes de la cantidad de la fase; son p y T . Unas a otras se pueden considerar como ejemplos de funciones homogéneas de grado n ; esto es: funciones que tienen la propiedad

$$f(kN_1, \dots, kN_i, \dots) = k^n f(N_1, \dots, N_i, \dots) \quad (1)$$

donde N_i representa, para nuestros fines, el número de moles del componente i en una fase. Las variables extensivas son funciones de grado uno y las variables intensivas son funciones de grado cero.

$$\frac{d\bar{Q}_2}{d\bar{Q}_1} = -\frac{X_1}{X_2} \quad (7)$$

donde las X_i son las fracciones molares, $X_i = N_i/\Sigma N_i$. Aplicada esta ecuación a la energía libre, se conoce comúnmente como ecuación de Gibbs-Duhem.

En este experimento tenemos interés en el volumen molal parcial \bar{V}_i , el cual lo podemos considerar como el incremento en el volumen de una cantidad infinita de solución (o una cantidad tan grande que resultan insignificantes las variaciones de concentración) cuando se adiciona 1 mol del componente i . Esto no significa necesariamente que sea igual al volumen de 1 mol de i pura.

Los volúmenes molales parciales son de interés en parte por sus conexiones termodinámicas con otras cantidades molales parciales, tales como la energía libre molal parcial, llamada potencial químico. Una importante propiedad del potencial químico es que para cualquier componente dado es igual para todas las fases que están en equilibrio entre sí. Consideremos un sistema que contiene una sustancia sólida pura (NaCl) en equilibrio con la solución acuosa saturada. El potencial químico del soluto es el mismo en las dos fases. Imaginemos ahora que la presión varía isotérmicamente; ¿tenderá el soluto a pasar de una a otra fase, reflejando un cambio en su solubilidad? Para un cambio del equilibrio, a temperatura constante, incluyendo sólo el trabajo de la expansión,

$$dG = V dp \quad (8)$$

Diferenciando con respecto a N_2 , número de moles del soluto, tenemos

$$d\bar{G}_2 = \bar{V}_2 dp \quad (9)$$

donde aparecen la energía libre molal parcial (potencial químico) y el volumen molal parcial. Para el cambio de estado



podemos escribir

$$d(\Delta\bar{G}_2) = \Delta\bar{V}_2 dp$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta\bar{G}_2)}{\partial p} \right]_T = \Delta\bar{V}_2 \quad (10)$$

Así, si el volumen molal parcial del soluto en solución acuosa es mayor que el volumen molal del soluto sólido, un aumento en la presión aumentará el potencial químico del soluto en solución con relación a la fase sólida; el soluto

dejará entonces la fase de solución hasta una menor solubilidad en equilibrio. Recíprocamente, si el volumen molal parcial en la solución es menor que el del sólido, la solubilidad aumentará con la presión.

Los volúmenes molales parciales, y en particular sus desviaciones de los valores esperados para las soluciones ideales, son de considerable interés en la teoría de las soluciones, especialmente cuando ésta se aplica a mezclas binarias de sustancias líquidas donde están relacionados con los calores de mezcla y las desviaciones de la ley de Raoult.

METODO 1

Vemos en la ecuación (4) que el volumen total de una cantidad de solución que contiene 1,000 g (55.51 moles) de agua y m moles de soluto está dado por

$$V = N_1\bar{V}_1 + N_2\bar{V}_2 = 55.51\bar{V}_1 + m\bar{V}_2 \quad (11)$$

en donde los subíndices 1 y 2 se refieren al disolvente y al soluto, respectivamente. Sea \bar{V}_1^0 el volumen molal del agua pura ($= 18.016/0.997044 = 18.069 \text{ cm}^3$ a 25°C). Entonces definiremos el volumen molal aparente ϕ del soluto por la ecuación

$$V = N_1\bar{V}_1^0 + N_2\phi = 55.51\bar{V}_1^0 + m\phi \quad (12)$$

la cual, despejando ϕ , da

$$\phi = \frac{1}{N_2} (V - N_1\bar{V}_1^0) = \frac{1}{m} (V - 55.51\bar{V}_1^0) \quad (13)$$

Ahora

$$V = \frac{1000 + mM_2}{d} \quad (14)$$

y

$$N_1\bar{V}_1^0 = \frac{1000}{d_0} \quad (15)$$

donde d es la densidad de la solución, d_0 es la densidad del disolvente puro y M_2 es el peso molecular del soluto. Al substituir las ecuaciones (14) y (15) en la ecuación (13), obtenemos

$$\phi = \frac{1}{d} \left(M_2 - \frac{1000}{m} \frac{d - d_0}{d_0} \right) \quad (16)$$

$$= \frac{1}{d} \left(M_2 - \frac{1000}{m} \frac{W - W_0}{W_0 - W_e} \right) \quad (17)$$

En la ecuación (17) se usan los pesos medidos del picnómetro, W_e cuando está vacío, W_0 cuando está lleno hasta la marca con agua pura y W cuando

$$\phi = \phi^0 + 0,66 (\sum \bar{V}_i z_i^2)^{3/2} \sqrt{C}$$

do está lleno hasta la marca con la solución. Esta ecuación es preferible a la ecuación (16) para el cálculo de ϕ y evita la necesidad de calcular las densidades con la alta precisión que de otro modo sería necesario para obtener la pequeña diferencia $d - d_0$.

Ahora, por la definición de volúmenes molales parciales y por el uso de las ecuaciones (11) y (12),

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial N_2} \right)_{N_1, T, p} = \phi + N_2 \frac{\partial \phi}{\partial N_2} = \phi + m \frac{d\phi}{dm} \quad (18)$$

$$\text{También, } \bar{V}_1 = \frac{1}{N_1} \left(N_1 \bar{V}_1^0 + N_2^2 \frac{\partial \phi}{\partial N_2} \right) = \bar{V}_1^0 + \frac{m^2}{55.51} \frac{d\phi}{dm} \quad (19)$$

Podemos proceder a hacer una gráfica de ϕ contra m , trazando una curva suave por los puntos y construyendo tangentes a la curva en las concentraciones deseadas para medir las pendientes. Sin embargo, para las soluciones de electrólitos sencillos, se ha encontrado que muchas cantidades molales aparentes, tales como ϕ , varían linealmente con \sqrt{m} , aun hasta concentraciones moderadas.² Este comportamiento está de acuerdo con la predicción de la teoría de Debye-Hückel para soluciones diluidas.³ Dado que

$$\frac{d\phi}{dm} = \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} \frac{d\sqrt{m}}{dm} = \frac{1}{2\sqrt{m}} \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} \quad (20)$$

obtenemos de las ecuaciones (18) y (19)

$$\bar{V}_2 = \phi + \frac{m}{2\sqrt{m}} \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} = \phi + \frac{\sqrt{m}}{2} \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} = \phi^0 + \frac{3\sqrt{m}}{2} \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} \quad (21)$$

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^0 + \frac{m}{55.51} \left(\frac{\sqrt{m}}{2} \frac{d\phi}{d\sqrt{m}} \right) \quad (22)$$

donde ϕ^0 es el volumen molal aparente extrapolado a concentración cero. Ahora podemos hacer una gráfica de ϕ en función de \sqrt{m} y trazar la mejor línea *recta* que pase por y entre los puntos. A menos que los datos experimentales sean desusadamente buenos, las desviaciones de los puntos experimentales de la mejor línea recta no son significativos. De la pendiente $d\phi/d\sqrt{m}$ y del valor ϕ^0 pueden obtenerse \bar{V}_1 y \bar{V}_2 .

PRACTICA DEL EXPERIMENTO

Se preparan 200 ml de solución aproximadamente 3.2 *m* (3.0 *M*) de NaCl en agua. Pese exactamente la sal y use un matraz aforado; después, vierta la solución en un matraz seco. Si es posible, prepare esta solución

anticipadamente (ya que la sal se disuelve con lentitud). Por diluciones volumétricas sucesivas se preparan soluciones de $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$ y $\frac{1}{16}$ de la molaridad inicial; para cada dilución, pase con pipeta 100 ml de la solución a un matraz aforado de 200 ml y lleve a la marca con agua destilada.

El picnómetro se enjuaga con agua destilada y se seca cuidadosamente en cada operación antes de usarlo. Para ello, use un aspirador y enjuáguelo y séquelo por succión; enjuague varias veces con acetona para facilitar el secado. El procedimiento que se describe es para el picnómetro de tipo

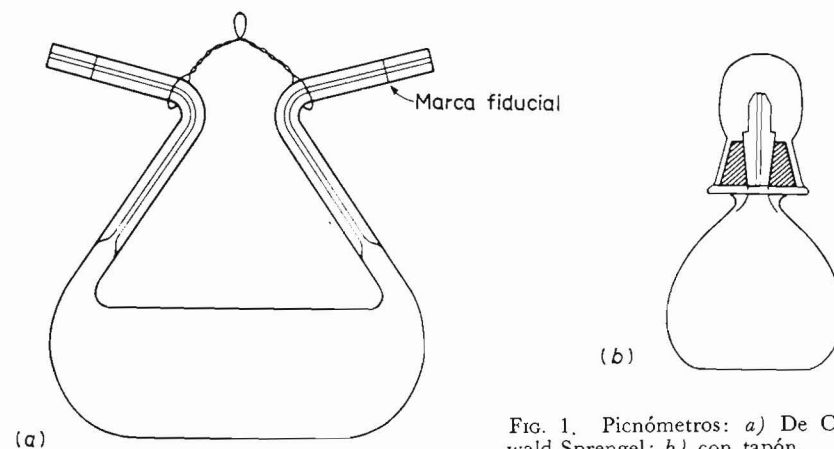


FIG. 1. Picnómetros: a) De Ostwald-Sprengel; b) con tapón.

Ostwald-Sprengel; puede usarse, con pocos cambios obvios, un picnómetro de tapón, menos exacto, pero más cómodo. Para llenarlo, sumerja un brazo del picnómetro en el vaso que contiene la solución (preferiblemente a temperatura inferior a 25° C.) y aplique succión con la boca, por intermedio de un tubo de goma adaptado al otro brazo. Cuelgue el picnómetro en el baño termostático (25° C.) con el cuerpo principal bajo la superficie, pero con los brazos bien afuera. Deje al menos quince minutos para que se equilibre la temperatura. Mientras el picnómetro esté aún en el baño, ajuste los meniscos a las marcas fiduciales con un trozo de papel de filtro. Saque el picnómetro del baño y seque muy bien y rápidamente su superficie externa con una toalla y papel de filtro. Pese el picnómetro colgándolo del gancho de la balanza.

El picnómetro debe pesarse vacío y seco (W_e), lleno con agua destilada (W_0) y lleno con cada una de las soluciones (W). Es aconsejable repetir W_e y W_0 como comprobación, ya que los resultados del experimento dependen de ellos.

Todas las pesadas deben hacerse en balanza analítica con la precisión más alta posible. Anote el valor de todas las pesadas y aplique las correc-

ciones por graduación de pesas. En este experimento es innecesario corregir al vacío los pesos de las lecturas, aunque para un trabajo muy preciso sí debe hacerse.

CALCULOS

El éxito de este experimento depende grandemente del cuidado en la ejecución de los cálculos. Se debe juzgar cuándo es suficiente la regla de cálculo y cuándo deben usarse logaritmos con cinco decimales. Todos los cálculos deben comprobarse; una comprobación con regla de cálculo puede bastar para los cálculos logarítmicos. Si cooperan dos o más estudiantes, los compañeros deben ser estimulados a efectuar los mismos cálculos independientemente y comprobar los resultados unos con otros en cada paso.

Aunque en los cálculos entran los pesos mismos, es necesario también tener la densidad d de cada solución al menos con buena exactitud de regla de cálculo:

$$d = \frac{W_{\text{soln}}}{V} = \frac{W - W_e}{V_p} \quad (23)$$

El volumen del picnómetro V_p se obtiene a partir de la densidad del agua a 25° C., d_0 (con el valor 0.997044 g cm⁻³) y $W_0 - W_e$.

Las molalidades m que se necesitan para los cálculos pueden obtenerse de las molaridades M , obtenidas de los procedimientos volumétricos usando la ecuación

$$m = \frac{1}{1 - \frac{(M)}{d} \frac{M_2}{1000}} \cdot \frac{(M)}{d} = \frac{1}{\frac{d}{(M)} - \frac{M_2}{1000}} \quad \text{mol/kg} \quad (24)$$

en la que M_2 es el peso molecular del soluto (58.45) y d es la densidad obtenida experimentalmente.

Calcule ϕ para cada solución usando la ecuación (17) y trace una gráfica de ϕ en función de \sqrt{m} . Trace la mejor línea recta y obtenga el valor $d\phi/d\sqrt{m}$ de la pendiente. Anote el valor de ϕ^0 , el intercepto para m igual a cero (ordenada en el origen).

Calcule \bar{V}_2 y \bar{V}_1 , para $m = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ y 2.5. Haga la gráfica de estos valores en función de m y trace una curva suavizada para cada una de las dos magnitudes.

En su informe, presente las curvas (ϕ vs. \sqrt{m} , \bar{V}_2 y \bar{V}_1 vs. m mencionadas arriba. Presente también en forma tabular las magnitudes d , M , m , $\frac{1000}{m} \frac{W - W_0}{W_0 - W_e}$ y ϕ para cada solución estudiada. Dé los valores obtenidos para el volumen del picnómetro V_p y para ϕ^0 y $d\phi/d\sqrt{m}$.

DISCUSION

La densidad del NaCl(s) es 2.165 g cm⁻³ a 25° C. ¿Cómo puede afectarse la solubilidad del NaCl en agua por un incremento en la presión?

Discuta cualitativamente si las curvas \bar{V}_1 y \bar{V}_2 vs. m se comportan de acuerdo con la ecuación (7).

APARATO

Picnómetro (de aproximadamente 70 ml) con lazo de alambre para colgarlo en el baño, pesafiltros grande, embudo de tallo corto, matraz volumétrico de 200 ml; matraz de Erlenmeyer de 250 ml; un vaso de 250 ml y uno de 100; tubo de goma (30 a 60 cm de largo); un trozo de papel de filtro; pipeta de 100 ml; espátula.

Baño a temperatura constante a 25° C.; avíos para colgar en el baño los matraces y el picnómetro; cloruro de sodio, grado reactivo (30 a 40 g o 200 ml de solución de concentración conocida con precisión); acetona que se usará para los enjuagues; solución limpiadora.

REFERENCIAS CITADAS

1. F. T. Gucker, Jr., *J. Phys. Chem.*, **38**, 307 (1934).
2. D. O. Masson, *Phil. Mag.*, **8**, 218 (1929).
3. O. Redlich y P. Rosenfeld, *Z. physik. Chem.*, **A155**, 65 (1931).

OTRAS LECTURAS

- G. N. Lewis y M. Randall (revisado por K. S. Pitzer y L. Brewer), "Thermodynamics", 2ª ed., Capítulo 17, Mc-Graw-Hill, Nueva York (1961).
- F. H. MacDougall, "Thermodynamics and Chemistry", 3ª ed., Capítulo III, Wiley, Nueva York (1939).
- N. Bauer, Determination of Density, en Weissberger (dir.), "Technique of Organic Chemistry", 2ª ed., vol. I, parte I, Capítulo VI, Interscience, Nueva York (1949).

Experimento 13. Determinación crioscópica del peso molecular

En general, cuando una sustancia se disuelve en un disolvente líquido, el punto de congelación de éste disminuye. Este fenómeno es una de las llamadas propiedades *coligativas* de las sustancias —una propiedad que en su magnitud depende primariamente del número de moles de la sustancia disuelta con relación a una cantidad dada de disolvente—. En el