

LABORATORI DE TERMODINÀMICA

PROPIETATS MOLARS PARCIAIS

Objectiu:

- Constatació del caràcter no additiu de les propietats molars termodinàmiques (volum) en mescles. Desviació de la idealitat.
- Determinació dels volums molars parcials de diverses mescles binàries.

Material:

- Mostres de dissolucions binàries de composició que varia entre la dels components 1 i 2 purs.
- Balança de Mohr.

Mètode experimental :

Amb la balança de Mohr, es sumergeix un objecte d'un cert volum en un tub amb una mescla amb concentració d'àcid diferent cada cop, i s'equilibra amb peses. Hi ha 3 mides de peses: la més petita equival a 0.001g/cm³, la mitjana a 0.01, i la gran a 0.1. Aquest valor es multiplica per la distància al punt d'equilibri, en cm, i la suma dona la densitat del líquid. Les densitats són les següents:

Concentració Densitat experimental Densitat corregida

0 0.990 0.997

0.3559 1.028 1.036

0.5339 1.042 1.050

0.6595 1.051 1.059

0.7642 1.057 1.065

0.8408 1.059 1.066

0.9317 1.052 1.060

1 1.042 1.050

La concentració té una incertesa, en tots els casos, de 0.01 si és en %, i de 0.0001 si és en tant per u. La densitat és de 0.001.

La temperatura ambiental, i dels líquids, era de 24.2°C. Corregim les densitats amb la densitat tabulada de l'aigua destil·lada a tal temperatura, que és de 0.997g/cm³. Si $f = a / 'a$, trobem que la nostra f és 1.007.

Des d'un punt de vista microscòpic, a què creieu que es deu la variació del valor del volum molar parcial?

Creiem que es deu a la afinitat o no afinitat que tenen les molècules dels diferents components de la dissolució. En cas que les molècules siguin afins, s'atreuran o es podran disposar de tal manera que ocupen menys lloc que la suma de la mateixa quantitat dels dos components per separat. En cas contrari, si les molècules es repeleixen, la dissolució tendirà a ocupar més volum.

Calculem ara els volums específics, V , corresponents a cada mescla.

Densitat corregida V

0.997 1.003

1.036 0.966

1.050 0.953

1.059 0.944

1.065 0.939

1.066 0.937

1.060 0.944

1.050 0.953

Determinem ara la fracció molar de cada substància per cada mostra, amb la fórmula

amb $M_{\text{aigua}}=18\pm0.01\text{g/mol}$,

$M_{\text{acètic}}=60.05\pm0.01$,

$P = \% \text{ en massa}$

Concentració d'acètic	Fracció molar acètic(± 0.001)	Fracció molar aigua(± 0.001)
0.00	0	1
35.59	0.142	0.858
53.39	0.256	0.744
65.95	0.368	0.632
76.42	0.493	0.507
84.08	0.626	0.374
93.17	0.804	0.196
100	1	0

Derminem el nombre de mols específics i el volum molar mig, utilitzant $n_i = M_i \cdot p_i$ i $V_m = V/(n_1 + n_2)$.

Mols específics d'aigua(± 0.001)	Mols específics d'acètic(± 0.001)	Volum molar mig real (cm ³ /mol)	Volum molar mig ideal (cm ³ /mol)
0.056	0.000	18.0 $\pm$ 0.2	18.0 $\pm$ 0.2
0.036	0.006	23.1 $\pm$ 0.2	23.6 $\pm$ 0.2
0.026	0.009	27.4 $\pm$ 0.4	28.0 $\pm$ 0.2

0.019	0.011	31.6±0.6	32.4±0.3
0.013	0.013	36.3±0.9	37.3±0.2
0.008	0.014	41.5±0.7	42.5±0.2
0.004	0.016	48.9±0.7	49.5±0.2
0.000	0.017	57.2±0.6	57.2±0.2

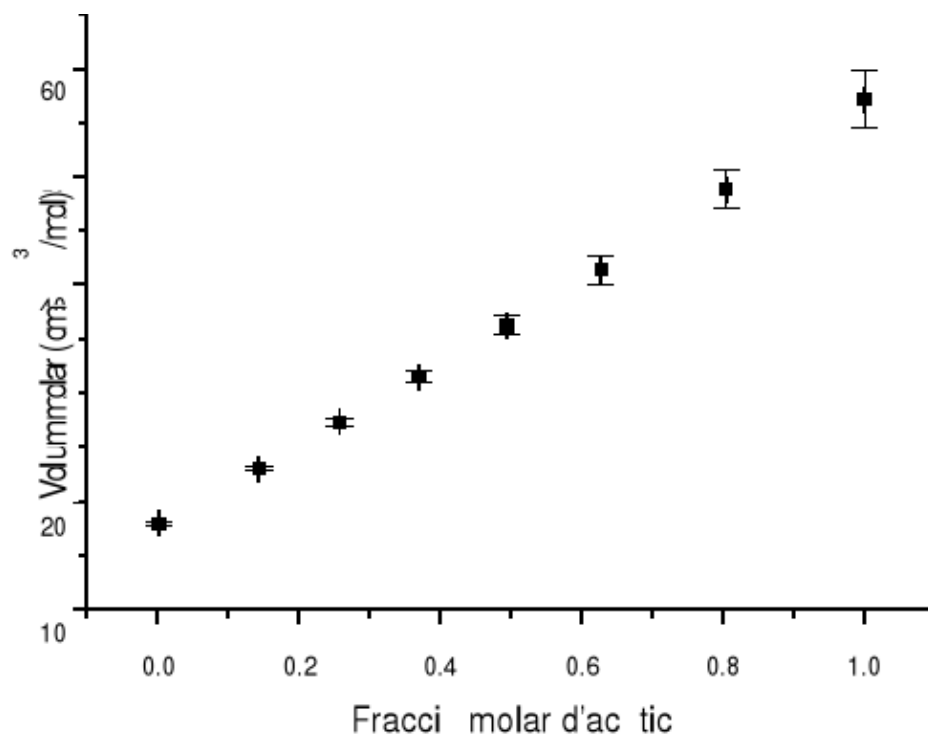
Amb els volums molars mitjos trobem de cada mostra:

Concentració d'acètic	V _m
0.00	0±0.3
35.59	0.4±0.3
53.39	0.6±0.4
65.95	0.8±0.7
76.42	1.0±0.9
84.08	1.0±0.7
93.17	0.7±0.7
100	0.0±0.7

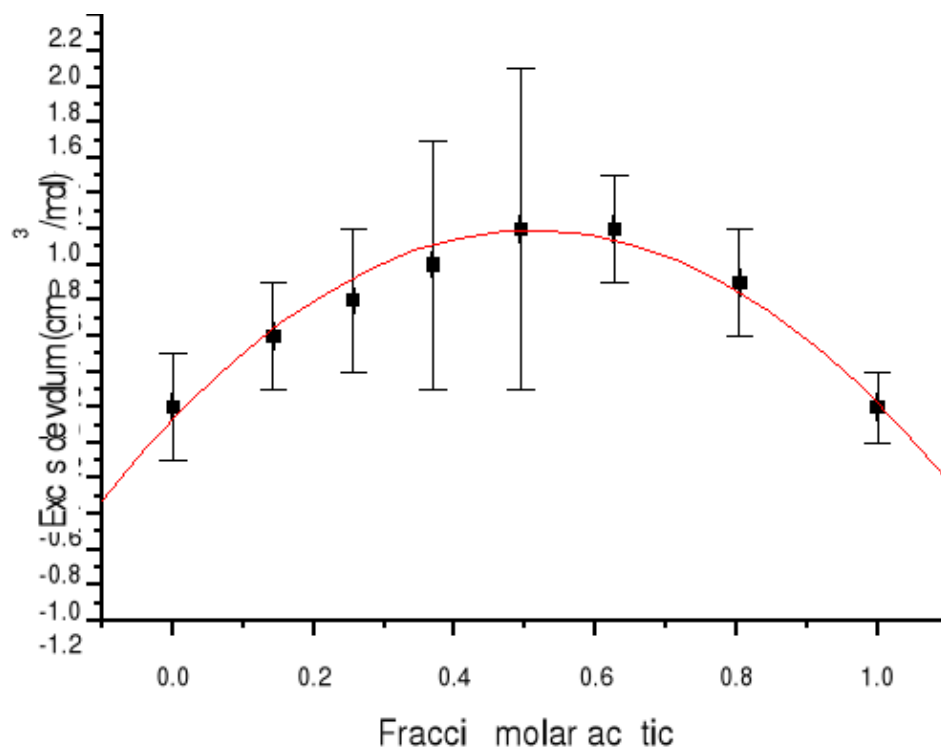
Agrupem dades en una sola taula:

% en massa d'àcid acètic(±0.01)	Densitat real de la mescla (±0.001) (g/cm ³)	Fracció molar d'acètic(±0.001)	Volum molar real mig (cm ³ /mol)	Increment de volum (cm ³ /mol)
0.00	0.097	0	18.0±0.2	0±0.3
35.59	1.036	0.142	23.1±0.2	0.4±0.3
53.39	1.050	0.256	27.4±0.4	0.6±0.4
65.95	1.059	0.368	31.6±0.6	0.8±0.7
76.42	1.065	0.493	36.3±0.9	1.0±0.9
84.08	1.066	0.626	41.5±0.7	1.0±0.7
93.17	1.060	0.804	48.9±0.7	0.7±0.7
100	1.050	1	57.2±0.6	0.0±0.7

Representem gràficament V_m en funció de x₁:



Representem gràficament V_m en funció de x_1 , i l'ajustem a una funció matemàtica que no tingui punts d'inflexió:

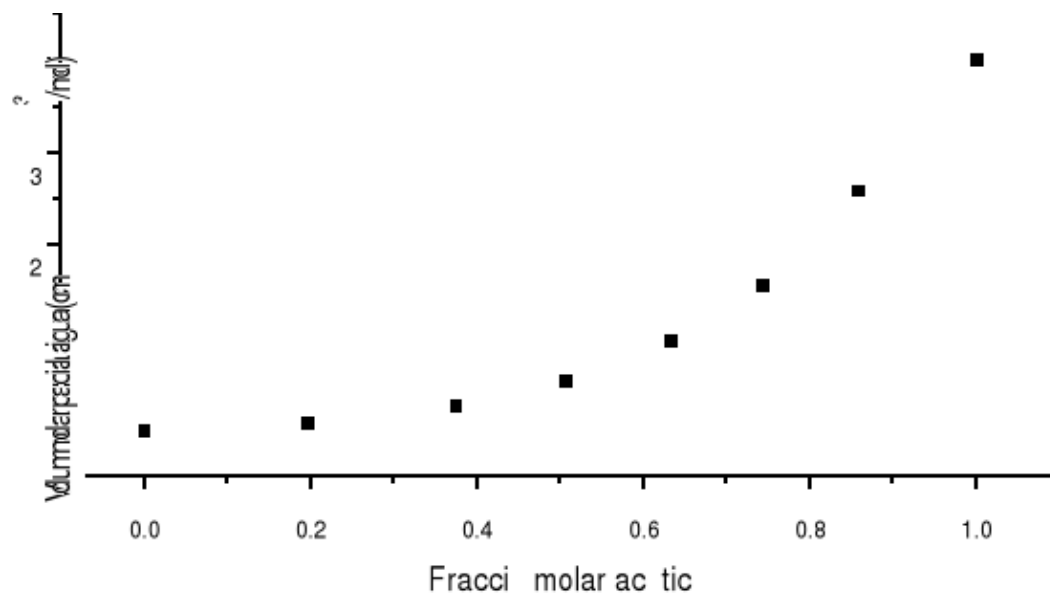


Ara, amb la gràfica anterior, determinem el volums molars parcials dels components de cadascuna de les dissolucions, pel mètode de les ordenades, que permet determinar simultàniament el volum molar parcial dels dos components d'una dissolució de concentració donada. Resultats:

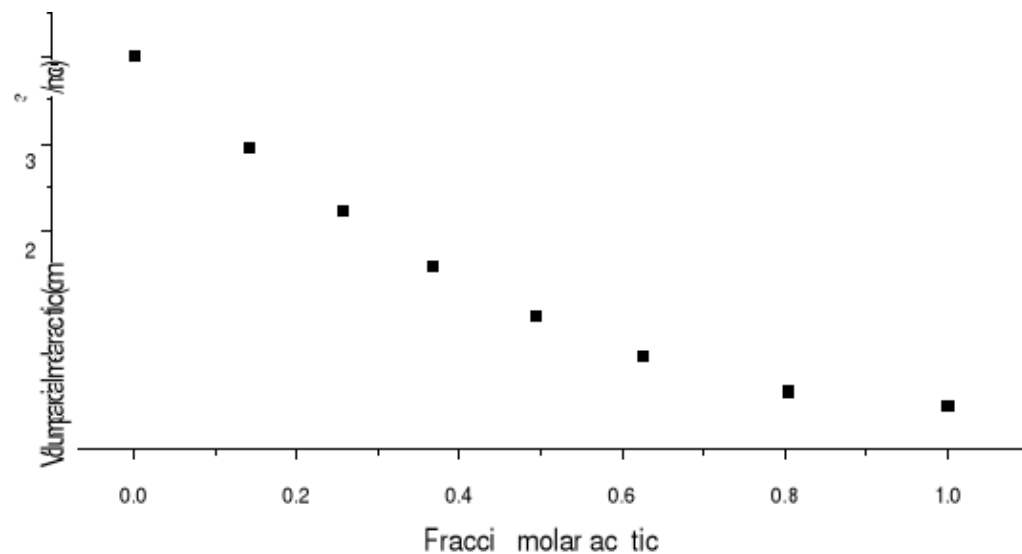
Fracció molar	Fracció molar	Volum molar parcial de	Volum molar parcial
---------------	---------------	------------------------	---------------------

d'acètic(± 0.001)	d'aigua(± 0.001)	l'aigua (cm ³ /mol)	d'acètic (cm ³ /mol)
0	1	0.000	4.001
0.142	0.858	0.083	2.950
0.256	0.744	0.265	2.219
0.368	0.632	0.542	1.601
0.493	0.507	0.973	1.030
0.626	0.374	1.572	0.561
0.804	0.196	2.590	0.154
1	0	4.007	0.000

Representem el volum molar parcial de l'aigua vs. la fracció molar de l'acètic:



I el volum parcial molar de l'acètic vs. la fracció molar de l'acètic:



Veiem, doncs, que les propietats molars termodinàmiques no tenen caràcter additiu, concretament, en aquest cas, la suma de volums molars parcials no és el volum molar total de la mescla.

També hem vist que el volum molar augmenta amb la fracció molar de forma aproximadament lineal.

D'aquestes dues últimes gràfiques en concloem que, com més àcid acètic hi ha (relativament respecte l'aigua) en la dissolució, més volum ocupa un mol d'aigua, a causa de la repulsió entre ambdós tipus de molècules, i, en canvi, menys n'ocupa un d'acètic. D'una altra manera, com més diluïda és la dissolució (més aigua), més volum ocupa un mol d'acètic.