

Trabajo Práctico N° 8

- Volúmenes Molares Parciales -

Objetivo: Determinar los volúmenes molares parciales de cada componente en mezclas de agua y etanol a partir de medida de densidad a temperatura constante.

1. Introducción

El volumen molar de una solución depende, además de la temperatura y la presión, de la composición de la misma. Excepto que la solución sea ideal, los volúmenes no son aditivos y la contribución de un mol de cada componente a la mezcla es lo que se llama *volumen molar parcial*.

Supongamos que formamos una mezcla de dos líquidos, 1 y 2 a temperatura y presión constantes. Si se tienen n_1 moles del líquido 1 de volumen molar $V_{m,1}^*$ y n_2 moles del líquido 2 de volumen molar $V_{m,2}^*$, el volumen total **antes** de la mezcla será

$$V^* = n_1 V_{m,1}^* + n_2 V_{m,2}^* \quad (1)$$

Luego de la mezcla, en general, el volumen no es el anterior, $V \neq V^*$, debido a dos motivos:

- (i) Las diferencias entre las fuerzas de interacción en la mezcla respecto de los componentes puros.
- (ii) Las diferencias en el empaquetamiento de las moléculas en la mezcla respecto de los líquidos puros, causado por distintos tamaños y formas de las moléculas que se mezclan.

Esto que ocurre para el volumen de la mezcla, es válido también para otras propiedades extensivas, como G, H, S, Cp, etc. Por este motivo, nos referiremos inicialmente a una propiedad extensiva cualquiera, que llamaremos F , para luego tratar el caso particular del volumen.

2. Fundamentos teóricos

2.1 Definición de Propiedad Molar Parcial

Dada la propiedad extensiva F , ésta puede modificarse por variaciones en la temperatura, la presión y las cantidades de moles de cada uno de los componentes del sistema. Observe que el cambio en la cantidad de moles de los componentes no implica necesariamente cambio en la composición del sistema.

Así planteado el problema general, expresaremos F como $F(p, T, n_1, n_2, n_3, \dots)$. Cualquier cambio en las variables que la definen, debe expresarse como

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{p, n_1, n_2, \dots} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial p} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} dp + \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{T, p, n \neq n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial n_2} \right)_{T, p, n \neq n_2} dn_2 + \dots \quad (2)$$

En esta ecuación, $n \neq n_k$ indica que los moles de todas las especies se mantienen constantes mientras se varía la de la k -ésima sustancia (componente). Por ejemplo, al preparar una solución acuosa de sacarosa en 1 kg de agua, hemos fijado el número de moles de agua ($\approx 55,55$ moles), mantenemos la presión y la temperatura constantes, pero ahora podemos estudiar como afecta la propiedad F agregados de números de moles distintos de sacarosa.

A temperatura y presión constante, dF se expresa como

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial n_1} \right)_{T, p, n \neq n_1} dn_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial n_2} \right)_{T, p, n \neq n_2} dn_2 + \dots = \sum_k \left(\frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{T, p, n \neq n_k} dn_k \quad (3)$$

Definiremos como *propiedad molar parcial* a la magnitud que describe cómo cambia el valor de la propiedad F cuando, manteniendo todas las otras constantes, modificamos el número de moles de la especie en cuestión. Indicaremos a las propiedades molares parciales de la siguiente manera:

$$\bar{F}_k = \left(\frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{T, p, n \neq n_k} \quad (4)$$

La propiedad molar parcial representa la contribución que hace por mol el componente k -ésimo, cuando a un sistema constituido por un número apreciable de moles de todos los componentes, se agrega un mol de este componente sin que se modifique la composición del sistema. Así, tendremos que a cada componente se le puede asignar la correspondiente propiedad molar parcial.

En resumen, la propiedad molar parcial da cuenta de la contribución que cada sustancia realiza por mol a la propiedad en cuestión. Por su naturaleza es una magnitud intensiva. Esto significa que no depende de la cantidad de moles de cada uno de ellos, siempre que la composición sea constante.

Si se integra la ecuación (3) pero manteniendo constante la relación $n_1:n_2:\dots:n_k$, desde 0 hasta el número de moles que cada especie tiene en el sistema, a presión y temperatura constante, se obtiene:

$$F = \bar{F}_1 n_1 + \bar{F}_2 n_2 + \dots = \sum_k \bar{F}_k n_k \quad (5)$$

Si ahora se diferencia nuevamente esta función a presión y temperatura constante se obtiene

$$dF = (\bar{F}_1 dn_1 + \bar{F}_2 dn_2 + \dots) + (n_1 d\bar{F}_1 + n_2 d\bar{F}_2 + \dots) \quad (6)$$

En esta expresión aparece un término que no está presente en la ecuación original para dF , a saber

$$n_1 d\bar{F}_1 + n_2 d\bar{F}_2 + \dots = \sum n_k d\bar{F}_k \quad (7)$$

A p y T constantes (lo mismo hubiese obtenido a T y V constantes), esta suma debe valer cero. Esto es,

$$\sum n_k d\bar{F}_k = 0 \quad (8)$$

A esta relación, que es muy importante para sistemas en equilibrio, se la denomina de *Gibbs-Duhem* y establece que en un sistema en equilibrio con N especies, no pueden variarse en forma arbitraria las propiedades molares parciales de todos los componentes. Equivalentemente, el cambio en la propiedad molar parcial de un componente queda determinado si se conocen los cambios de los otros ($N-1$) componentes. Como se verá en las clases teóricas, esta relación cobra particular importancia en Fisicoquímica cuando F corresponde a la energía libre, ya que la propiedad molar parcial en este caso es lo que se conoce como potencial químico, μ .

2.2 Volumen Molar Parcial

Si la función extensiva F es el volumen de un sistema formado por dos componentes (sin reacción química), el volumen se expresará como

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 = \sum_k \bar{V}_k n_k \quad (9)$$

Los volúmenes molares parciales de estos componentes se definirán como

$$\bar{V}_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{p, T, n_2} \quad \text{y} \quad \bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{p, T, n_1} \quad (10)$$

La relación de Gibbs-Duhem para los volúmenes molares parciales resulta

$$\sum n_k d\bar{V}_k = 0 \quad (11)$$

En el caso de un sistema de dos componentes, si se modifica el volumen molar parcial del componente en una cantidad $d\bar{V}_2$, el volumen molar parcial del componente 1 se adecua a este cambio a presión y temperatura constante de la siguiente manera:

$$d\bar{V}_1 = -\frac{n_2}{n_1} \cdot d\bar{V}_2 \quad (12)$$

Respecto de los volúmenes molares parciales, puede decirse que

- 1- dependen de la temperatura y la presión.
- 2- dependen de la composición de la solución (por ejemplo, de la fracción molar), pero no de la cantidad de solución (son una propiedad intensiva, definida por mol).
- 3- Los volúmenes molares parciales de las sustancias puras coinciden con el valor de la propiedad molar. Así, por ejemplo, el volumen molar parcial del agua pura (admitiendo que a temperatura ambiente y 1 atm de presión, $\delta=1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $M=18,015\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) es $18,015\text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, que es lo mismo que su volumen molar.
- 4- El volumen molar parcial del soluto está definido y no es nulo aún en el caso del solvente puro, es decir cuando su concentración es cero. Así, por ejemplo, el volumen molar parcial del etanol en el agua pura no es cero.

El cambio de volumen al producir la mezcla de los componentes será

$$\Delta_{mez}V = V - V^* = n_1(\bar{V}_1 - V_{m,1}^*) + n_2(\bar{V}_2 - V_{m,2}^*) \quad \text{a T y p constantes} \quad (13)$$

La cantidad anterior no debe confundirse con el *volumen molar de la mezcla o volumen molar medio*, definido como

$$V_m = \frac{V}{n} = \bar{V}_1 x_1 + \bar{V}_2 x_2 \quad (14)$$

3. Descripción del Instrumental

El densímetro a emplear es un instrumento de uso sencillo (Densímetro Densito 30 PX Mettler-Toledo). En las figuras 1 a 3 se describen las partes del instrumento de uso manual.

3.1. Uso del densímetro Densito 30 PX Mettler-Toledo

El densitómetro Densito 30 PX se enciende automáticamente al colocar las pilas en el compartimiento de pilas en la parte posterior del equipo. Si ya tiene las pilas y se encuentra apagado, presionar la tecla “encendido” (5) del teclado (Fig. 3). Se van a medir densidades relativas. Para indicar tal operación de medida se pulsan las teclas “ok/meas” y “esc” simultáneamente para entrar al menú; con la tecla “↓” seleccionar SG(t/t) y confirmar con “ok/meas”. (SG(t/t) = Densidad de la muestra a T/ Densidad del agua a T)

Se sale del menú presionando la tecla “esc”.

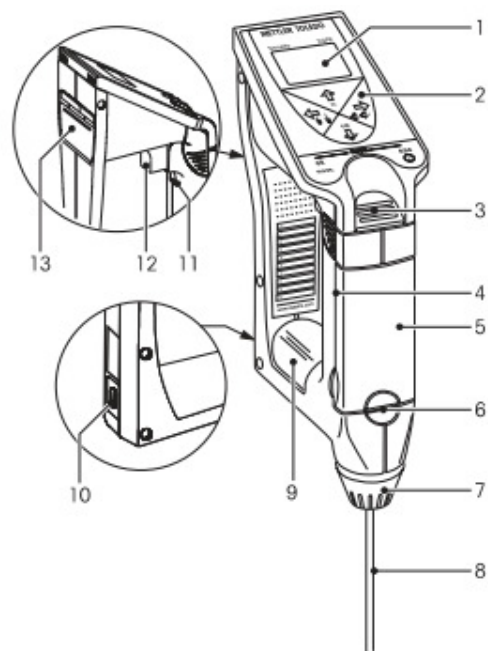


Figura 1. Descripción del Densímetro Densito 30 PX Mettler-Toledo.

Referencias

- 1 Visor retroiluminado
- 2 Teclado
- 3 Botón de vaciado
- 4 Bomba de muestreo
- 5 Tapa de bomba de muestreo
- 6 Conexión para adaptador de jeringa
- 7 Racor del tubo de muestras
- 8 Tubo de muestras
- 9 Celda de medida
- 10 Interfase de infrarrojos
- 11 Botón de bloqueo
- 12 Botón de llenado
- 13 Compartimiento de pilas

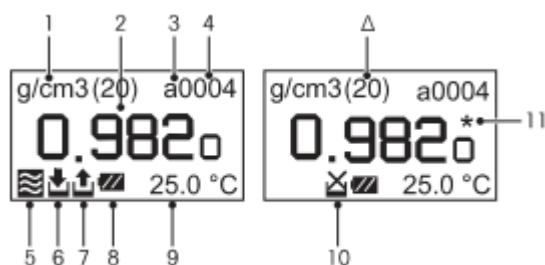


Figura 2. Visor del densímetro.

- | | | | |
|---|--|----|----------------------------------|
| 1 | Unidad de medida | 7 | Transmisión de datos automática |
| 2 | Resultado | 8 | Estado de carga de las pilas |
| 3 | Identificación de muestras | 9 | Temperatura |
| 4 | Nro. de muestras | 10 | Cuando se activa el modo borrado |
| 5 | Símbolo "Stability auto" | 11 | Marcación de resultados |
| 6 | "Memory in auto" Graba resultados en forma automática. | Δ | Temperatura de referencia |

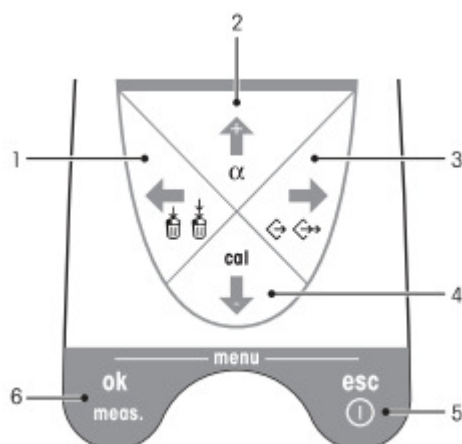


Figura 3. Teclado del densímetro Densito 30 PX

3.2 Determinación de la densidad una muestra

Se realiza después de controlar (si es necesario) la medición con un líquido patrón o agua destilada y ajustar si es necesario.

Llenado de la celda de medida. Se hace con la bomba de muestreo incorporada en el equipo.

-Asegúrese que el tubo de muestras está dentro de la muestra.

-Presionar el botón (3) de vaciado de muestra.

-Pulsar con vigor y lentamente el botón de llenado (12) para cargar la celda. El botón de vaciado (3) sube. Controlar que no se formen burbujas en la celda.

El procedimiento de medida depende de los ajustes del menú. El símbolo (5) del visor indica que la medida se realiza con control automático de estabilidad y se debe presionar la tecla "ok/meas" para iniciar la medición. Durante la medida el símbolo (5) parpadea y se debe esperar hasta que quede fijo (puede escucharse un "beep").

Si cuando se va a realizar la medición no aparece el símbolo (5) en el visor el equipo mide automáticamente.

Vaciado de la celda. Mantener el tubo de muestra sobre un frasco de desechos y presionar lentamente el botón (3) hacia abajo y hacerlo retroceder de nuevo con el botón de llenado (12).

4. Desarrollo del Trabajo Práctico

4.1 Realización de las Medidas Experimentales

Experimentalmente, el Trabajo Práctico consiste en la determinación de la densidad de mezclas de etanol y agua utilizando el densímetro digital. Las mezclas se prepararán por pesada a partir de agua destilada y etanol 96%, lo que permitirá conocer la composición.

La medida de las densidades de las mezclas de etanol-agua debe realizarse con cuidado debido a la alta volatilidad del componente orgánico, por lo cual es conveniente el empleo de recipientes con tapa que permiten la conservación del sistema cerrado a una temperatura determinada.

Las mezclas se preparan por pesada, utilizando una balanza analítica. En primera instancia se realiza el tarado de los recipientes en dicha balanza, con posterior agregado de la cantidad de agua destilada necesaria. En un segundo paso, la balanza es llevada a cero nuevamente (tarada) y se realiza el agregado del etanol 96%. Debido a la volatilidad del componente es esperable que el peso vaya disminuyendo, por lo cual el agregado debe realizarse con cuidado poniendo especial atención en no pasarse del peso establecido y cerrando el sistema lo más rápido posible.

En la Tabla 1 se presentan valores de referencia para la realización de las medidas. Si bien no es necesario pesar exactamente las mismas cantidades que se indican en la tabla (pero sí anotar exactamente su valor), es recomendable que las distintas muestras estén uniformemente distribuidas en fracción en peso. Aquí, utilizaremos w_e para referirnos a la fracción en peso del etanol. Así,

$$w_E = \frac{m_E}{m_E + m_A} \quad (15)$$

Dado que se empleará etanol de uso medicinal, las masas pesadas deberán corregirse teniendo en cuenta que este etanol corresponde al azeótropo etanol-agua, de mínima temperatura de ebullición (78.2°C). A presión atmosférica, la composición de este azeótropo es de 95.63% p/p de etanol.

$$m_{E,corr} = 0.9563m_E$$

$$m_{A,corr} = m_A + 0.0437m_E$$

Luego de preparar las mezclas se debe esperar aproximadamente 10 minutos a temperatura ambiente para alcanzar una temperatura constante. A su vez, al igual que en el preparado de las mezclas, la medida de la densidad debe realizarse rápidamente. Para ello es conveniente:

- (i) Realizar las medidas en orden, desde agua pura hasta etanol 96%.

- (ii) Utilizar una primera carga del densímetro como lavado (se descarta, sin registrar el valor de densidad), para eliminar restos de la muestra anterior.
- (iii) Evitar el ingreso de burbujas al densímetro. Para ello resulta conveniente que las soluciones no tengan burbujas de aire. Dado que la solubilidad de muchos gases es más elevada en etanol que en agua, es muy común que el proceso de mezcla conduzca a la aparición de pequeñas burbujas. De ser así, invertir suavemente el recipiente tapado para eliminarlas.
- (iv) Evitar el contacto excesivo de los recipientes con las manos, para no alterar la temperatura.
- (v) En la medida de lo posible, realizar las determinaciones por duplicado o triplicado. En estos casos, informar un valor promedio.

Tabla 1. Cantidades a pesar para la preparación de las soluciones del TP.

Solución	m_A / g	m_E / g	w_E	δ / gr cm ⁻³ (aprox. a 20°C)
1	15.0	0.0	0.000	0.9986
2	13.5	1.5	0.096	0.9814
3	12.0	3.0	0.191	0.9689
4	10.5	4.5	0.287	0.9537
5	9.0	6.0	0.383	0.9373
6	7.5	7.5	0.478	0.9215
7	6.0	9.0	0.574	0.9008
8	4.5	10.5	0.669	0.8781
9	3.0	12.0	0.765	0.8573
10	1.5	13.5	0.861	0.8334
11	0.0	15.0	0.956	0.8085

4.2 Análisis de los resultados. Evaluación de los Volúmenes Molares Parciales.

Para la determinación de los volúmenes molares parciales a partir de los datos de densidad, debe tenerse en cuenta que

$$\delta = \frac{m_A + m_E}{V} = \frac{m}{V} \quad (16)$$

Mientras que el número de moles de cada componente en la mezcla viene dado por

$$n_A = m_A / M_A \quad \text{y} \quad n_E = m_E / M_E \quad (17)$$

Siendo $M_A = 18.015 \text{ g mol}^{-1}$ y $M_E = 58.08 \text{ g mol}^{-1}$. Ahora, por definición,

$$\bar{V}_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_E} = M_A \left(\frac{\partial V}{\partial m_A} \right)_{T,p,n_E} = M_A \left(\frac{\partial (m/\delta)}{\partial m_A} \right)_{T,p,n_E} = \frac{M_A}{\delta} \left(\frac{\partial m}{\partial m_A} \right)_{T,p,n_E} + m M_A \left(\frac{\partial (1/\delta)}{\partial m_A} \right)_{T,p,n_E} \quad (18)$$

Los cambios pueden expresarse en términos de la fracción en peso de etanol teniendo en cuenta que

$$\left(\frac{\partial (1/\delta)}{\partial m_A} \right)_{T,p,n_E} = \frac{\partial w_E}{\partial m_A} \left(\frac{\partial (1/\delta)}{\partial w_E} \right)_{T,p,n_E} = -\frac{w_E}{m_A + m_E} \left(\frac{\partial (1/\delta)}{\partial w_E} \right)_{T,p,n_E} \quad (19)$$

Remplazando en (18),

$$\bar{V}_A = \frac{M_A}{\delta} + m M_A \left(-\frac{w_E}{m} \right) \left(\frac{\partial (1/\delta)}{\partial w_E} \right)_{T,p,n_E} = \frac{M_A}{\delta} - w_E M_A \left(\frac{\partial (1/\delta)}{\partial w_E} \right)_{T,p,n_E} \quad (20)$$

Reordenando,

$$\bar{V}_A = M_A \left[\frac{1}{\delta} - w_E \left(\frac{\partial (1/\delta)}{\partial w_E} \right) \right]_{T,p,n_E} \quad (21)$$

Dada la simetría de las ecuaciones, puede hacerse el mismo planteo para el volumen molar parcial de etanol,

$$\bar{V}_E = M_E \left[\frac{1}{\delta} - w_A \left(\frac{\partial(1/\delta)}{\partial w_A} \right) \right]_{T,p,n_A} \quad (22)$$

Teniendo en cuenta que $w_A = 1 - w_E$ y $dw_A = -dw_E$, resulta que

$$\bar{V}_E = M_E \left[\frac{1}{\delta} + (1 - w_E) \left(\frac{\partial(1/\delta)}{\partial w_E} \right) \right]_{T,p,n_A} \quad (23)$$

Obsérvese que las ecuaciones (21) y (23) permiten determinar los volúmenes molares parciales de agua y etanol a partir de los valores de densidad si se conoce $\partial(1/\delta)/\partial w_E$. Una manera de evaluar esta derivada es a partir de un ajuste polinómico de los datos experimentales, como se explica a continuación para datos obtenidos de bibliografía.

En la Tabla 2 se presentan resultados publicados en "Perry's Chemical Engineers' Handbook" by Robert H. Perry, Don Green, 7th Edition.

Tabla 2: Densidades de mezclas Agua-Etanol a 20 °C

w_E	$\delta/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	w_E	$\delta/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	w_E	$\delta/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
1	0.7893	0.65	0.8795	0.30	0.9538
0.95	0.8042	0.60	0.8911	0.25	0.9617
0.90	0.8180	0.55	0.9026	0.20	0.9686
0.85	0.8310	0.50	0.9138	0.15	0.9751
0.80	0.8434	0.45	0.9247	0.10	0.9819
0.75	0.8556	0.40	0.9352	0.05	0.9894
0.70	0.8677	0.35	0.9449	0.00	0.9982

En la Figura 4 se presenta el gráfico de la inversa de la densidad como función de la fracción en peso de etanol. En este mismo gráfico se muestra el ajuste no lineal realizado. El ajuste a un polinomio de quinto grado es satisfactorio ($r^2=0.9999$), permitiendo obtener una función que representa adecuadamente la variación de $1/\delta$ con w_E (ver ecuación en la Fig. 4). Ahora, la evaluación de $\partial(1/\delta)/\partial w_E$ requiere simplemente la derivación analítica de esta función.

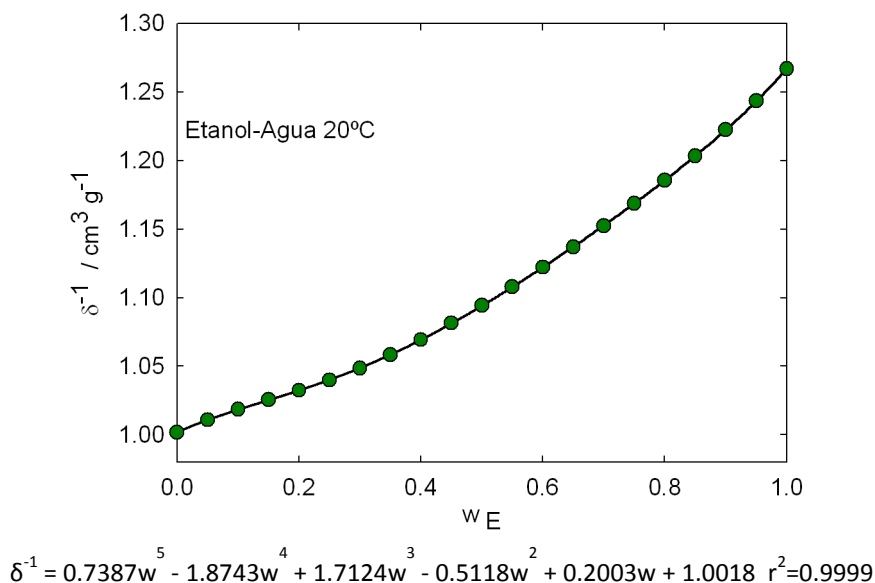


Figura 4. Representación de los datos de la Tabla 2.

Una vez obtenida esta derivada, pueden evaluarse los volúmenes molares parciales de cada componente empleando las ecuaciones (21) y (23) para cada una de las composiciones de la tabla. En la Figura 5 se muestran los volúmenes molares parciales así obtenidos en función de la composición (empleando fracción molar de etanol en este caso). En este gráfico se ha incluido también el volumen molar de la mezcla, definido en la ecuación (14).

Finalmente, las ecuaciones (13) a (16) permiten determinar el cambio de volumen al producirse un mol de mezcla, $\Delta_{mez} V_m$ para cada composición (Figura 6).

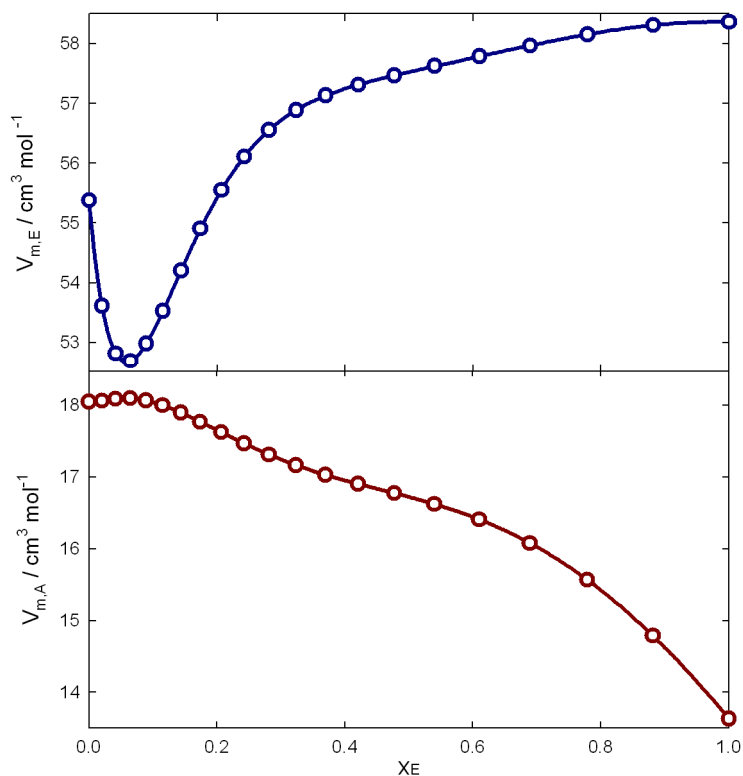


Figura 5. Volúmenes molares parciales y volumen molar de la mezcla.

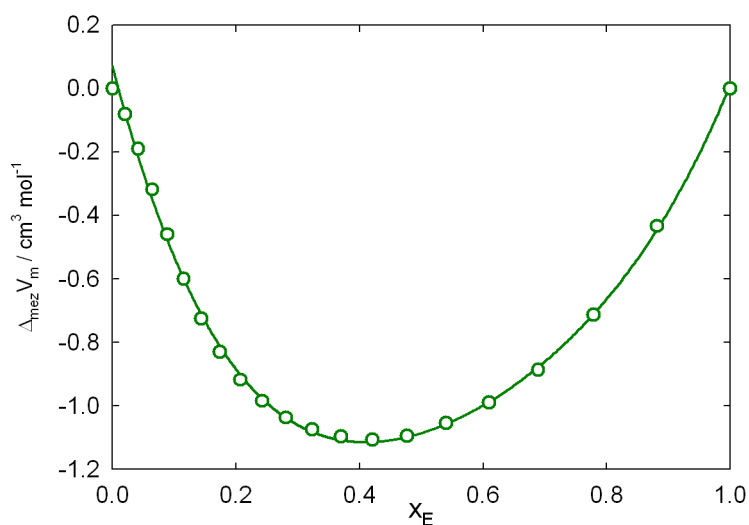


Figura 6. Cambio de volumen de mezcla (por mol de mezcla) en función de la fracción molar de etanol.

Informe del Trabajo Práctico

Título del Trabajo Práctico: Volúmenes Molares Parciales.

Nombre: _____

Turno: _____ Comisión: _____

Fecha: _____

Objetivo: _____

Ecuaciones y Leyes empleadas:

5.1 Presentación de las Medidas Experimentales

Completar la siguiente tabla con los datos experimentales

T / °C = _____

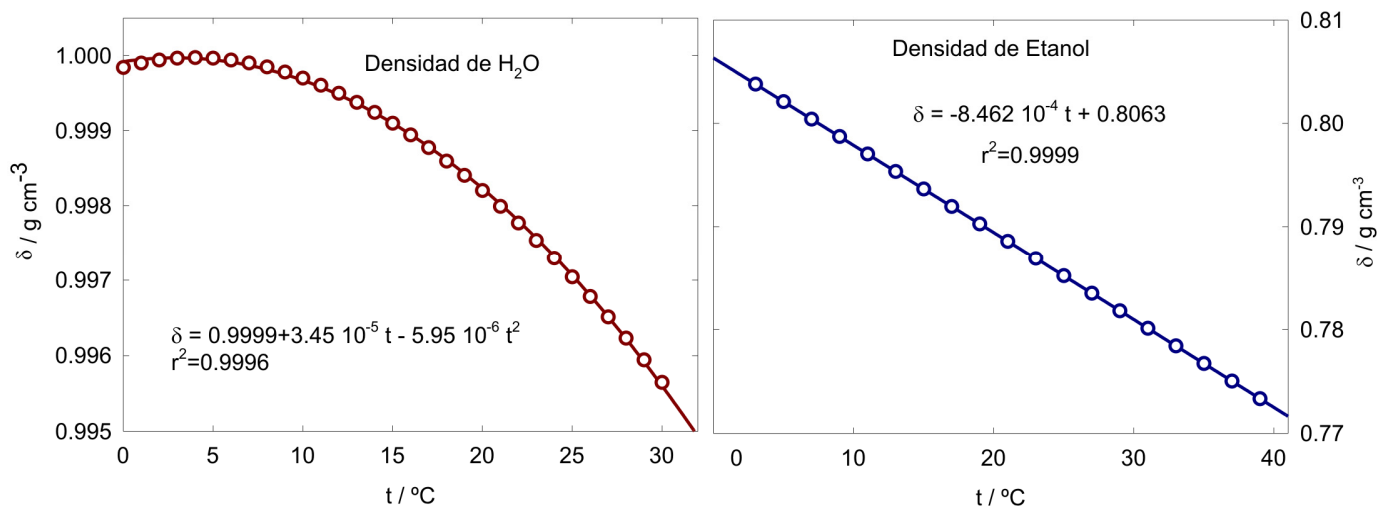
 $M_A = 18.015 \text{ g mol}^{-1}$ $M_E = 46.07 \text{ g mol}^{-1}$

Utilizar los gráficos siguientes para determinar las densidades de los líquidos puros a la temperatura de trabajo.

Densidad del agua: _____

Densidad del etanol: _____

Solución	m_A / g	m_E / g	$m_{A,\text{corr}} / \text{g}$	$m_{E,\text{corr}} / \text{g}$	w_E	$\delta / \text{g cm}^{-3}$
1	0				0	
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11		0				
12					1	



5.2 Presentación de los Cálculos Realizados. Determinación de los Volúmenes Molares Parciales

Representar $1/\delta$ versus w_E y realizar un ajuste no lineal de los datos experimentales utilizando alguno de los programas computacionales disponibles en el laboratorio (Excel, SigmaPlot, Origin, etc.). Calcular la derivada $\partial(1/\delta)/\partial w_E$ y a partir de ella los volúmenes molares parciales de cada componente. Completar la siguiente tabla.

Solución	x_E	$V_m / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_E / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_m^* / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{mez} V_m / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
1	0					
2						
3						
4						
5						
6						
7						
8						
9						
10						
11						
12	1					

5.3 Gráficos. En el informe deben incluirse los siguientes gráficos:

(i) $(1/\delta)$ en función de w_E , con el ajuste correspondiente

(ii) \bar{V}_E , \bar{V}_A y V_m en función de x_E

(iii) $\Delta_{mez} V_m$ en función de x_E

5.4 Cuestiones Relacionadas al Trabajo Práctico.

I.- Defina volumen molar parcial y analice que requisito se deben cumplir para que una mezcla de dos líquidos miscibles constituya una solución ideal.

II.- ¿Que establece la relación de Gibbs-Duhem?

III. ¿Cómo son los $\Delta_{mez} V_m$ de las mezclas analizadas en el TP? ¿Qué significa en términos moleculares?

IV. La **graduación alcohólica** de una bebida alcohólica es el número de volúmenes de etanol contenidos en 100 volúmenes de producto (en gral. se expresa en %), ambos medidos a 20°C. Así, se habla de un vino con una graduación de 13,5° cuando tiene el equivalente a 135ml de etanol puro por litro de vino.

El vodka tiene entre 37 y 42% de alc. Un cantinero pretende vender una mezcla de agua y etanol como si fuese vodka. Para ello mezcla 400ml de etanol medicinal (96%) con 600ml de agua con el objetivo de preparar 1l de vodka. ¿Logrará su objetivo? Utilice los resultados del TP para responder. Suponga que la temperatura es la del TP que realizó. ¿Qué graduación alcohólica tendrá el preparado?

IV. Resuelva los siguientes problemas correspondientes al **Seminario 11**.

PROBLEMA 1: (b) En la siguiente tabla se presentan los volúmenes molares parciales de acetona y de cloroformo en sus mezclas medidos a 25 °C en $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

x_c	0	0.08866	0.19357	0.29638	0.38526	0.46926	0.55914	0.66044	0.78771	0.88934	1
V_{ma}	73.993	73.998	74.025	74.062	74.108	74.166	74.072	73.853	73.499	73.142	72.740
V_{mc}	80.852	80.692	80.538	80.412	80.309	80.235	80.300	80.443	80.586	80.646	80.665

(i) Verifique que este sistema no cumple con uno de los requisitos esperable para una solución ideal ($\Delta V_{mezcla}=0$).

(ii) Represente gráficamente los valores de los volúmenes molares parciales y observe que si uno de ellos presenta un mínimo, el otro debe presentar un máximo. Justifique el comportamiento de estos volúmenes sobre la base de la relación de Gibbs-Duhem, $x_a \cdot dV_{ma} + x_b \cdot dV_{mb} = 0$.

PROBLEMA 2: Volúmenes molares parciales. El volumen molar parcial V_A del $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ a 298K está dado por la siguiente expresión: $V_A / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} = 32,280 + 18,216 (m/m_0)^{1/2}$ (donde m es la molalidad y m_0 corresponde a 1mol kg^{-1}). Utilice la ecuación de Gibbs- Duhem para encontrar el volumen molar parcial del agua en la solución. Para el agua pura a esa temperatura $V_m = 18,079 \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

PROBLEMA 4: Volúmenes molares parciales. Cuando 1 mol de MgSO_4 se disuelve en un gran volumen de agua, el volumen total disminuye en $1,4 \text{cm}^3$. (a) ¿Cuál es el volumen molar parcial del soluto? Justifique el resultado considerando la naturaleza de las especies presentes en la solución (b) Estime el volumen molar de una solución de MgSO_4 0,01 molal. Considere que el volumen molar parcial del agua en la solución es de $18 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

5.5 Discusión. Discuta brevemente los resultados del Trabajo Práctico.

6. Bibliografía: Levine, Fisicoquímica, 5ta edición, volumen 1 (2007).