

## VOLUMEN MOLAR DE EXCESO

Sea un sistema binario con  $n_1$  moles de componente 1 cuya masa molecular es  $M_1$  y  $n_2$  moles de componente 2 de masa molecular  $M_2$ . Antes de la mezcla, si  $v_1^0$  y  $v_2^0$  son los volúmenes molares de los componentes 1 y 2 respectivamente,

$$V^0 = n_1 v_1^0 + n_2 v_2^0 \quad (1)$$

Al mezclarlos, los volúmenes van a variar con el propio proceso de interacción. Para sobrevenir este hecho definimos los volúmenes molares parciales de los componentes 1 y 2, que denominaremos  $\bar{v}_1$  y  $\bar{v}_2$  como

$$V = n_1 \bar{v}_1 + n_2 \bar{v}_2 \quad (2)$$

donde  $V$  es el nuevo volumen que adopta la mezcla.

El volumen de mezcla  $V^M$ , nombre con el que se conoce a la variación de volumen en este proceso de mezcla vendrá dado por

$$V^M = V - V^0 = n_1 (\bar{v}_1 - v_1^0) + n_2 (\bar{v}_2 - v_2^0) \quad (3)$$

Se define ahora el volumen de exceso como la diferencia entre el de mezcla, y el de mezcla caso que el sistema se comportase idealmente. Esto es,

$$V^E = V^M - V^{M,id} \quad (4)$$

La termodinámica muestra que **el volumen de mezcla de sistemas cuyos componentes se comportan idealmente es nulo**. Por tanto, los volúmenes de mezcla y exceso se identifican en todos los casos (esto no ocurre, en general, con otras magnitudes). Podemos pues escribir

$$v^E = \frac{V^E}{n} = \frac{V^M}{n} = \frac{V}{n} - \frac{V^0}{n} = \frac{V}{n} - (x_1 v_1^0 + x_2 v_2^0) \quad (5)$$

en donde  $x_i = n_i/n$  es la fracción molar del componente  $i$ . Teniendo en cuenta que

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{m_1 + m_2}{\rho} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2}{\rho} \quad (6)$$

y que

$$v_{1,2}^0 = \frac{M_{1,2}}{\rho_{1,2}^0} \quad (7)$$

donde  $m_i$  y  $M_i$  ( $i=1,2$ ) son la masa y la masa molecular del elemento  $i$  respectivamente,  $\rho$  la densidad de la disolución, y  $\rho_i^0$  la densidad del componente  $i$  puro, podemos poner

$$v^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \left( x_1 \frac{M_1}{\rho_1^0} + x_2 \frac{M_2}{\rho_2^0} \right) \quad (8)$$

de modo que conocidas las densidades de los elementos puros que forman la mezcla, así como la de la disolución, podemos obtener el volumen de exceso. Por propia definición, en los extremos ( $x_1 = 0; x_1 = 1$ ) esta función es nula.

## **VOLUMEN MOLAR APARENTE**

La termodinámica admite la estratagema de adjudicar al soluto toda la variación de volumen ocurrido en la mezcla. Esto es, define el volumen molar aparente  $v_\phi$  del soluto como aquel que satisface

$$V = n_1 v_1^0 + n_2 v_\phi \quad (9)$$

enseguida despejamos

$$v_\phi = \frac{V}{n_2} - \frac{n_1 v_1^0}{n_2} \quad (10)$$

Puesto que  $V$  es el volumen total ocupado por la mezcla,

$$V = \frac{m_1 + m_2}{\rho} \quad (11)$$

y puesto que

$$n_1 v_1^0 = V_1^0 = \frac{m_1}{\rho_1^0} \quad (12)$$

sustituyendo,

$$v_\phi = \frac{m_1}{\rho n_2} + \frac{m_2}{\rho n_2} - \frac{m_1}{\rho_1^0 n_2} = \frac{M_2}{\rho} + \frac{m_1}{n_2} \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1^0} \right) \quad (13)$$

Siendo el cociente  $m_1/n_2$  el inverso de la molalidad,

$$v_\phi = \frac{M_2}{\rho} + \frac{1}{m} \frac{(\rho_1^0 - \rho)}{\rho \rho_1^0} \quad (14)$$

con frecuencia observaremos un factor  $10^3$  en lugar del 1 en el RHS de la anterior ecuación, para licitarnos a pesar y expresar masas moleculares en gramos/mol.

## **VOLUMEN MOLAR PARCIAL**

Los volúmenes molares parciales definidos por la Ec. (2) pueden calcularse fácilmente usando los volúmenes molares aparentes como intermediarios. Así, relativo al soluto, derivando la Ec. (9),

$$\bar{v}_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P} = v_\phi + n_2 \left( \frac{\partial v_\phi}{\partial n_2} \right)_{T,P} \quad (15)$$

y teniendo en cuenta la relación entre número de moles de soluto y molalidad,  $m = n_2/m_1$ , derivando en cadena,  $\partial/\partial m = (\partial/\partial n_2)/m_1$ , resulta finalmente

$$\bar{v}_2 = v_\phi + m \left( \frac{\partial v_\phi}{\partial m} \right)_{T,P} \quad (16)$$

de modo que, del conocimiento de  $v_\phi$  así como su variación con la molalidad, podemos obtener  $\bar{v}_2$ .