

Densidad (D)

Técnicas Experimentales II - Laboratorio de Termodinámica

Marta Losada Estévez - Marzo 2022

Índice

1. Objetivos de la práctica	3
2. Fundamentos teóricos y cálculos necesarios	3
2.1. Cálculo de las masas para cada concentración	3
2.2. Cálculo de concentraciones reales	4
2.3. Volúmenes molares	5
2.3.1. Volumen molar de exceso ν^E	5
2.3.2. Volumen molar aparente ν^ϕ	6
2.3.3. Volumen molar parcial $\bar{\nu}$	7
3. Procedimiento experimental y tratamiento de datos	8
3.1. Material utilizado	8
3.2. Cálculo previo de masas	9
3.3. Elaboración de las muestras	10
3.4. Medida de densidades en función de la temperatura	11
3.5. Estudio de volúmenes molares	18
3.5.1. Volumen molar de exceso ν^E	18
3.5.2. Volumen molar aparente ν^ϕ	19
3.5.3. Volumen molar parcial $\bar{\nu}$	22
4. Conclusiones	24

1. Objetivos de la práctica

El objetivo principal de esta práctica es la obtención de la expresión de la densidad de un sistema binario agua(H_2O)–etanol(C_2H_5OH) en función de la fracción molar del soluto a una temperatura dada.

Realizaremos diferentes mezclas a diferentes concentraciones, elevaremos su temperatura y mediremos su densidad a medida que enfrián con ayuda de un densímetro digital, para más tarde escoger una temperatura de trabajo y ajustar los datos experimentales a una curva, obteniendo así la expresión deseada. Al final, haremos un estudio de los volúmenes molares del sistema en función de su concentración.

2. Fundamentos teóricos y cálculos necesarios

2.1. Cálculo de las masas para cada concentración

El primer paso a realizar viene antes de llegar al laboratorio: calcular las masas necesarias de agua y etanol correspondientes a concentraciones desde 0 a 1, en intervalos de 0,1, en total 11 muestras. Nosotras hemos trabajado en función de la **fracción molar del agua** χ_{H_2O} , que nos da la proporción entre moles de agua destilada y moles totales:

$$\chi_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{OH}} \quad (1)$$

No obstante, en el laboratorio no podemos medir n_i , por lo tanto buscaremos una expresión que nos indique la cantidad de agua en función de las masas moleculares de los compuestos de la mezcla y su masa total:

$$\chi_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{OH}} = \frac{\frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}}{\frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} + \frac{m_{OH}}{M_{OH}}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{OH} \cdot M_{H_2O}}{m_{H_2O} \cdot M_{OH}}} \quad (2)$$

Siendo los valores de las masas molecular con las que trabajaremos en toda la práctica:

$$M_{H_2O} = 18,02 \text{ g/mol} \quad M_{C_2H_5OH} \equiv M_{OH} = 46,06 \text{ g/mol}$$

Tomando la masa total como $m_T = m_{OH} + m_{H_2O}$, despejamos la masa del agua y nos queda la expresión:

$$m_{H_2O} = \frac{m_T}{1 + \frac{M_{OH}}{M_{H_2O}} \cdot \left(\frac{1}{\chi_{H_2O}} - 1 \right)} \quad (3)$$

Ahora ya podemos calcular la masa de agua necesaria para cada muestra; haremos muestras de alrededor de 20 g. Como para calcular las masas hemos usado datos no experimentales, no presentarán incertidumbres.

Existe un problema a la hora de continuar con los cálculos: el alcohol que utilizamos en el laboratorio no es puro, si no 96 % etanol. Debido a esto, tendremos que calcular de nuevo las concentraciones reales.

2.2. Cálculo de concentraciones reales

Para calcular las concentraciones reales partiremos de las masas que medimos en el laboratorio al realizar las muestras de las diferentes concentraciones. El procedimiento consistirá en colocar un bote sobre la balanza, ponerla a cero y verter la cantidad de agua necesaria; anotaremos la masa de agua que nos da la balanza, la cual tendrá una precisión de $s(m_{H_2O}) = s(m) = 0,001 \text{ g}$. A continuación añadiremos alcohol hasta llegar a más o menos 20 g , anotando la masa total con la misma incertidumbre que la anterior. Calcularemos la masa de etanol 96 % empleado como la resta de la masa de agua a la masa total, consiguiendo el valor de su incertidumbre por propagación:

$$m_{96} = m_T - m_{H_2O}$$

$$s(m_{96}) = \sqrt{\left(\frac{\partial m_{OH}}{\partial m_T}\right)^2 s(m)^2 + \left(\frac{\partial m_{OH}}{\partial m_{H_2O}}\right)^2 s(m)^2} = s(m) \cdot \sqrt{2} = 0,0014 \text{ g} \quad (4)$$

La composición del alcohol utilizado es de 96 % de volumen:

$$V_{96} = V_{H_2O} + V_{OH} \quad ; \quad V_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} \quad ; \quad V_{OH} = \frac{m_{OH}}{\rho_{OH}}$$

Como conocemos la relación entre los volúmenes por los porcentajes:

$$V_{H_2O} = 0,04 \cdot V_{96} \quad \quad V_{OH} = 0,96 \cdot V_{96}$$

$$m_{H_2O \ 96} = V_{H_2O} \cdot \rho_{H_2O} = 0,04 \cdot V_{96} \cdot \rho_{H_2O} = 0,04 \cdot m_{96} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{96}}$$

$$m_{OH \ 96} = V_{OH} \cdot \rho_{OH} = 0,96 \cdot V_{96} \cdot \rho_{OH} = 0,96 \cdot m_{96} \cdot \frac{\rho_{OH}}{\rho_{96}}$$

Los valores teóricos de las densidades a una temperatura de 20°C serán:

$$\rho_{H_2O} = 0,998 \text{ g/cm}^3 \quad \rho_{OH} = 0,789 \text{ g/cm}^3 \quad \rho_{96} = 0,804 \text{ g/cm}^3$$

Con ayuda de estas expresiones podemos averiguar cuanta cantidad de alcohol puro y de agua hay en el compuesto de etanol empleado. Definimos entonces las masas totales teniendo en cuenta la masa de agua destilada añadida:

$$m_{H_2O \ T} = m_{H_2O} + m_{H_2O \ 96} = m_{H_2O} + 0,04 \cdot m_{96} \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{96}}$$

$$m_{OH \ T} = m_{OH \ 96} = 0,96 \cdot m_{96} \cdot \frac{\rho_{OH}}{\rho_{96}} \quad (5)$$

Podemos calcular entonces las incertidumbres para nuestras masas totales, las cuales van a depender de $s(m_{H_2O})$ y $s(m_{96})$:

$$s(m_{H_2O \ T}) = \sqrt{\left(\frac{\partial m_{H_2O \ T}}{\partial m_{H_2O}}\right)^2 s(m)^2 + \left(\frac{\partial m_{H_2O \ T}}{\partial m_{96}}\right)^2 s(m_{96})^2} = \sqrt{s(m)^2 + \left(0,04 \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{96}}\right)^2 \cdot (s(m) \cdot \sqrt{2})^2}$$

$$s(m_{H_2O \ T}) = s(m) \cdot \sqrt{1^2 + \left(0,04 \cdot \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_{96}}\right)^2 \cdot 2} \simeq s(m) = 0,001 \ g \quad (6)$$

$$s(m_{OH \ T}) = \sqrt{\left(\frac{\partial m_{OH \ T}}{\partial m_{96}}\right)^2 s(m_{96})^2} = s(m_{96}) \cdot 0,96 \cdot \frac{\rho_{OH}}{\rho_{96}} = 0,0013 \ g \quad (7)$$

Empleamos entonces las expresiones 5 en la ecuación de la concentración en función de las masas (2) y conseguiremos calcular las **concentraciones reales de H_2O** de las muestras en función de las masas reales:

$$\chi_{H_2O \ R} = \frac{1}{1 + \frac{m_{OH \ T} \cdot M_{H_2O}}{m_{H_2O \ T} \cdot M_{OH}}} \quad (8)$$

$$s(\chi_{H_2O \ R}) = \sqrt{\left(\frac{\partial \chi_{H_2O \ R}}{\partial m_{OH \ T}}\right)^2 s(m_{OH \ T})^2 + \left(\frac{\partial \chi_{H_2O \ R}}{\partial m_{H_2O \ T}}\right)^2 s(m_{H_2O \ T})^2} =$$

$$s(\chi_{H_2O \ R}) = \frac{M_{OH} \cdot M_{H_2O}}{(m_{H_2O \ T} \cdot M_{OH} + m_{OH \ T} \cdot M_{H_2O})^2} \cdot \sqrt{m_{H_2O \ T}^2 \cdot s(m_{OH \ T})^2 + m_{OH \ T}^2 \cdot s(m_{H_2O \ T})^2} \quad (9)$$

Visto que esta incertidumbre depende de los datos experimentales, cada concentración tendrá su propia incertidumbre, las cuales las presentaremos más adelante.

Para la fracción molar de etanol puro:

$$\chi_{OH \ R} = 1 - \chi_{H_2O \ R} \quad (10)$$

$$s(\chi_{OH \ R}) = \sqrt{\left(\frac{\partial \chi_{OH \ R}}{\partial \chi_{H_2O \ R}}\right)^2 s(\chi_{H_2O \ R})^2} = s(\chi_{H_2O \ R}) \quad (11)$$

2.3. Volúmenes molares

Además de estudiar el comportamiento de la densidad de las muestras en función de la concentración, vamos a estudiar los volúmenes molares de exceso, aparente y parcial para cada concentración.

2.3.1. Volumen molar de exceso ν^E

El **volumen de exceso** de un sistema binario se define como la diferencia entre el volumen de la mezcla y el volumen que tendría esta si sus componentes se comportasen de forma ideal, el cual según la termodinámica es nulo, por lo tanto:

$$V^E = V^M - V^{M \ id} = V^M - n \cdot \nu^M = n \cdot \nu^E$$

Por lo tanto el volumen molar de exceso será:

$$\nu^E = \frac{\sum_i \chi_i \cdot M_i}{\rho_m} - \sum_i \chi_i \cdot \frac{M_i}{\rho_i^0} \quad (12)$$

Donde ρ_i^0 es la densidad del elemento i puro y ρ_m la densidad de la muestra. Para nuestro sistema binario agua-etanol tendremos la siguiente expresión en función de las concentraciones reales calculadas:

$$\nu^E = \frac{\chi_{H_2O} \cdot M_{H_2O} + \chi_{OH} \cdot M_{OH}}{\rho_m} - \left(\chi_{H_2O} \cdot \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}^0} + \chi_{OH} \cdot \frac{M_{OH}}{\rho_{OH}^0} \right) \quad (13)$$

Con incertidumbre dependiente de las de las concentraciones reales de las muestras que, como hemos visto en la expresión 11, son iguales ($s(\chi_{OH}) = s(\chi_{H_2O}) = s(\chi)$) y de las densidades, que en el caso de ρ_m mediremos con el densímetro, por lo que su incertidumbre será igual a la precisión del aparato ($s(\rho_m) = 0,0001$); en el caso de la densidad del alcohol puro y del agua destilada, las calcularemos a partir de la expresión obtenida para densidad en función de la concentración mediante la propagación de incertidumbres en función de los coeficientes del ajuste y sus incertidumbres, lo cual calcularemos más adelante.

$$s(\nu^E) = \sqrt{\left(\frac{\partial \nu^E}{\partial \rho_m} \right)^2 s(\rho_m)^2 + \left(\frac{\partial \nu^E}{\partial \rho_i^0} \right)^2 s(\rho_i^0)^2 + \left(\frac{\partial \nu^E}{\partial \chi_{H_2O}} \right)^2 s(\chi)^2 + \left(\frac{\partial \nu^E}{\partial \chi_{OH}} \right)^2 s(\chi)^2}$$

Con $i \equiv H_2O, OH$

$$s(\nu^E) = \sqrt{(A)^2 s(\rho_m)^2 + (B)^2 s(\rho_{H_2O}^0)^2 + (C)^2 s(\rho_{OH}^0)^2 + (D)^2 s(\chi)^2} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} A &= \frac{\chi_{H_2O} \cdot M_{H_2O} + \chi_{OH} \cdot M_{OH}}{\rho_m^2} & B &= \frac{-\chi_{H_2O} \cdot M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}^0{}^2} \\ C &= \frac{-\chi_{OH} \cdot M_{OH}}{\rho_{OH}^0{}^2} & D &= \frac{M_{H_2O} + M_{OH}}{\rho_m} - \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} - \frac{M_{OH}}{\rho_{OH}} \end{aligned}$$

Empleando esta relación encontraremos los volúmenes de exceso en función de las concentraciones para las correspondientes densidades, todas a la misma temperatura.

2.3.2. Volumen molar aparente ν^ϕ

El **volumen molar aparente**, ν^ϕ , nos ayuda a expresar de una forma diferente la variación de volumen de la mezcla, adjudicándosela al soluto de la mezcla. En nuestro sistema binario, definimos primero el agua como soluto:

$$\begin{aligned} V &= n_{OH} \cdot \nu_{OH} + n_{H_2O} \cdot \nu_{H_2O}^\phi = \frac{m_{OH} + m_{H_2O}}{\rho_m} \\ \nu_{H_2O}^\phi &= \frac{m_{OH}}{\rho_m \cdot n_{H_2O}} + \frac{m_{H_2O}}{\rho_m \cdot n_{H_2O}} - \frac{m_{OH}}{\rho_{OH}^0} \cdot n_{OH} \\ \nu_{H_2O}^\phi &= \frac{M_{H_2O}}{\rho_m} + \frac{m_{OH} \cdot M_{H_2O}}{m_{H_2O}} \cdot \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_{OH}^0} \right) \end{aligned} \quad (15)$$

Seguimos el mismo procedimiento pero con el alcohol como soluto:

$$\nu_{OH}^{\phi} = \frac{M_{OH}}{\rho_m} + \frac{m_{H_2O} \cdot M_{OH}}{m_{OH}} \cdot \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_{H_2O}^0} \right) \quad (16)$$

Para las incertidumbres tendremos en cuenta lo mismo que para el volumen de exceso en cuanto a las densidades:

$$s(\nu_i^{\phi}) = \sqrt{\left(\frac{\partial \nu_i^{\phi}}{\partial \rho_m} \right)^2 s(\rho_m)^2 + \left(\frac{\partial \nu_i^{\phi}}{\partial \rho_i^0} \right)^2 s(\rho_i^0)^2 + \left(\frac{\partial \nu_i^{\phi}}{\partial m_{H_2O}} \right)^2 s(m_{H_2O})^2 + \left(\frac{\partial \nu_i^{\phi}}{\partial m_{OH}} \right)^2 s(m_{OH})^2}$$

$$s(\nu_{H_2O}^{\phi}) = \frac{M_{H_2O}}{m_{H_2O}} \cdot \sqrt{(A)^2 s(\rho_m)^2 + (B)^2 s(\rho_{H_2O}^0)^2 + (C)^2 s(m)^2} \quad (17)$$

$$s(\nu_{OH}^{\phi}) = \frac{M_{OH}}{m_{OH}} \cdot \sqrt{(A)^2 s(\rho_m)^2 + (D)^2 s(\rho_{OH}^0)^2 + (E)^2 s(m)^2} \quad (18)$$

$$A = \frac{m_{H_2O} + m_{OH}}{\rho_m} \quad B = \frac{m_{OH}}{\rho_{OH}^0} \quad C = \frac{m_{H_2O} - m_{OH}}{m_{H_2O}} \quad D = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}^0} \quad E = \frac{m_{OH} - m_{H_2O}}{m_{OH}}$$

2.3.3. Volumen molar parcial $\bar{\nu}$

Al mezclar los componentes del sistema, sus volúmenes van a variar. Definimos el **volumen molar parcial** del componente i como $\bar{\nu}_i$ tal que:

$$V = \sum_i n_i \cdot \bar{\nu}_i$$

En nuestro sistema binario tendremos:

$$V = n_{H_2O} \cdot \bar{\nu}_{H_2O} + n_{OH} \cdot \bar{\nu}_{OH}$$

Siendo:

$$\bar{\nu}_{H_2O} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{H_2O}} \right)_{T,p} \quad (19)$$

Con ayuda de la definición de volúmenes aparentes y considerando el agua como soluto tendremos:

$$\bar{\nu}_{H_2O} = \nu_{H_2O}^{\phi} + n_{H_2O} \cdot \left(\frac{\partial \nu_{H_2O}^{\phi}}{\partial n_{H_2O}} \right) \quad (20)$$

Ahora nos ayudamos de la definición de molalidad (m') y aplicamos la regla de la cadena:

$$m'_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{m_{OH}}$$

$$\bar{\nu}_{H_2O} = \nu_{H_2O}^\phi + n_{H_2O} \cdot \left(\frac{\partial \nu_{H_2O}^\phi}{\partial m'_{H_2O}} \cdot \frac{\partial m'_{H_2O}}{\partial n_{H_2O}} \right) = \nu_{H_2O}^\phi + \frac{n_{H_2O}}{m_{OH}} \cdot \left(\frac{\partial \nu_{H_2O}^\phi}{\partial m'_{H_2O}} \right)$$

$$\bar{\nu}_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{\rho_m} \quad (21)$$

Realizando el mismo procedimiento para el alcohol como soluto obtenemos:

$$\bar{\nu}_{OH} = \frac{M_{OH}}{\rho_m} \quad (22)$$

Podemos ver a simple vista que sus incertidumbres dependerán únicamente de las de las densidades de las mezclas que medimos con el densímetro:

$$s(\bar{\nu}_i) = \sqrt{\left(\frac{\partial \bar{\nu}_i}{\partial \rho_m} \right)^2 s(\rho_m)^2}$$

$$s(\bar{\nu}_{H_2O}) = s(\rho_m) \cdot \left(\frac{M_{H_2O}}{\rho_m^2} \right) \quad (23)$$

$$s(\bar{\nu}_{OH}) = s(\rho_m) \cdot \left(\frac{M_{OH}}{\rho_m^2} \right) \quad (24)$$

3. Procedimiento experimental y tratamiento de datos

3.1. Material utilizado

El procedimiento constará en medir masas y densidades, por lo que necesitaremos:

- 11 frascos que podremos etiquetar
- Balanza para medir las masas
- Jeringuillas y pipetas para realzar las muestras e introducirlas en el densímetro
- Baño de agua caliente, el cual nos ayudará a elevar la temperatura de las muestras hasta 35 °C.
- Densímetro digital

Este último, lo emplearemos para medir las densidades y las temperaturas de las muestras a diferentes concentraciones. Su funcionamiento consiste en un pequeño diapason de vidrio hueco en forma de "U" que contiene a la muestra líquida el cual se encuentra bajo la acción de una excitación eléctrica o magnética que lo hace oscilar. Midiendo las frecuencias de oscilación del tubo, como se conoce su masa y su volumen, mediante las ecuaciones del movimiento armónico simple, se puede determinar la densidad de la muestra. Además este aparato tiene incorporado un termómetro, por lo que seremos capaces de anotar la densidad para cada temperatura.

3.2. Cálculo previo de masas

La práctica comienza antes de llegar al laboratorio, ya que debemos conocer las cantidades de agua destilada y alcohol 96 % que necesitaremos para conseguir cada una de las 11 concentraciones. Con ayuda de la expresión 3 calcularemos la masa de agua necesaria para cada muestra:

$$m_{H_2O \ i} = \frac{m_T}{1 + \frac{M_{OH}}{M_{H_2O}} \cdot \left(\frac{1}{\chi_{H_2O \ i}} - 1 \right)}$$

$$m_{96 \ i} = m_T - m_{H_2O \ i}$$

$$m_T = 20 \text{ g} \quad M_{H_2O} = 18,02 \text{ g/mol} \quad M_{OH} = 46,07 \text{ g/mol}$$

Recordamos lo explicado anteriormente: estas masas al estar calculadas a partir de datos teóricos no cuentan con incertidumbre:

i	χ_{H_2O} teórica	m_{H_2O} (g)	m_{96} (g)	m_T (g)
0	0	0,0000	20,000	20,000
1	0,1	0,8328	19,167	20,000
2	0,2	1,7811	18,219	20,000
3	0,3	2,8707	17,129	20,000
4	0,4	4,1357	15,864	20,000
5	0,5	5,6223	14,378	20,000
6	0,6	7,3941	12,606	20,000
7	0,7	9,5421	10,458	20,000
8	0,8	12,200	7,8000	20,000
9	0,9	15,575	4,4250	20,000
10	1,0	20,000	0,0000	20,000

Cuadro 1: Masas de agua y etanol 96 % correspondientes a cada concentración

No obstante, nosotras tuvimos un fallo en el cálculo de estas masas, por lo que las concentraciones que usamos en el laboratorio son completamente diferentes a las que se pretendían emplear. A continuación mostraremos una tabla con las masas calculadas de forma errónea, la concentración que "pretendían" dar lugar a y la que realmente forman (con la cual trabajamos en el laboratorio):

i	χ_{H_2O} teórica	m_{H_2O} (g)	m_{96} (g)	m_T (g)	χ_{H_2O} resultante
0	0,0	0,0000	20,000	20,000	0,0000
1	0,1	2,1069	17,893	20,000	0,2314
2	0,2	4,1889	15,811	20,000	0,4039
3	0,3	6,2464	13,754	20,000	0,5373
4	0,4	8,2800	11,720	20,000	0,6437
5	0,5	10,290	9,7100	20,000	0,7305
6	0,6	12,277	7,7230	20,000	0,8026
7	0,7	14,241	5,7590	20,000	0,8635
8	0,8	16,183	3,8170	20,000	0,9155
9	0,9	18,102	1,8980	20,000	0,9606
10	1,0	20,000	0,0000	20,000	1,0000

Cuadro 2: Masas calculadas de forma errónea

3.3. Elaboración de las muestras

El primer paso para comenzar la práctica será crear las concentraciones. Para ello, nos valdremos de 11 botes de una capacidad de alrededor de 30 *ml* en los cuales introduciremos sobre 20 *g* de mezcla. Realizaremos las muestras con ayuda de pipetas y jeringuillas, con cuidado de no mezclar las que usamos para el agua con las que usamos para el alcohol 96 %.

El procedimiento consistirá en encender la balanza, colocar el frasco sin la tapa y poner la balanza a cero. Nosotras hemos decidido trabajar en función de la fracción molar de agua, por lo que nos resultó más cómodo verter primero la cantidad necesaria de esta hasta encontrarnos alrededor del valor correspondiente a la concentración que queremos conseguir, anotar la masa que nos devuelve la balanza (con su respectiva precisión $s(m) = 0,001 \text{ g}$), y completar hasta los 20 *g* (más o menos) con etanol 96 % anotando también la masa total, la cual, como hemos explicado anteriormente, cuenta con la misma incertidumbre.

Nótese que en los casos "extremos" de concentración $\chi_{H_2O} = 0$ y $\chi_{H_2O} = 1$ solamente anotaremos la masa total (de etanol 96 %) para la primera y la masa de agua en la segunda, por razones obvias.

Tras completar la primera muestra, cerraremos el bote, asegurándonos de que está bien cerrado, etiquetaremos la muestra y la introduciremos en el baño térmico. Es importante que una vez terminemos cada una las vayamos introduciendo antes de realizar la siguiente, de este modo, cuando pasemos a la siguiente parte, no tendremos que esperar a que se aclimaten y podremos empezar a medir la que introducimos en primer lugar, continuando en orden.

El objetivo de todo esto, como ya hemos indicado, será aproximarnos a los valores de las 11 concentraciones teóricas con las que pretendemos trabajar. Pero estas no son las reales que conseguimos en el laboratorio por dos razones: el etanol que empleamos es de un 96 % de volumen de alcohol y porque hemos usado cantidades erróneas, por lo que las concentraciones son muy distintas de las que se pretendía. Partiendo de las masas del cuadro 2, las cuales están mal calculadas pero son las que nosotras hemos intentado simular, mostramos las que hemos usado en el laboratorio con el cálculo correspondiente de las masas reales de agua destilada y de alcohol puro (con ayuda de las expresiones 5,6 y 7) al igual que sus concentraciones reales (expresiones 8, 9 y 10):

i	$m_{H_2O} \text{ (g)}$	$m_T \text{ (g)}$	$m_{OH} \text{ (g)}$	$m_{H_2O} T \text{ (g)}$	$m_{OH} T \text{ (g)}$	suma (g)	$\chi_{H_2O} R$	$\chi_{OH} R$	$s(\chi_R)$
0	0,000	19,995	19,9950	0,991	18,8136	19,8046	0,11867	0,88133	0,00014
1	2,105	19,991	17,8860	2,991	16,8292	19,8202	0,312481	0,687519	0,000099
2	4,209	20,003	15,7940	4,991	14,8608	19,8518	0,462057	0,537943	0,000068
3	6,231	19,993	13,7620	6,913	12,9489	19,8609	0,577202	0,422798	0,000048
4	8,270	19,994	11,7240	8,851	11,0313	19,8823	0,672323	0,327677	0,000034
5	10,276	20,015	9,7390	10,758	9,1636	19,9216	0,750147	0,249853	0,000024
6	12,284	19,992	7,7080	12,667	7,2526	19,9196	0,817051	0,182949	0,000016
7	14,242	20,004	5,7620	14,527	5,4216	19,9486	0,872650	0,127350	0,000011
8	16,190	19,996	3,8060	16,379	3,5811	19,9601	0,9212341	0,0787659	0,0000061
9	18,106	19,996	1,8900	18,200	1,7783	19,9783	0,9631965	0,0368035	0,0000029
10	20,033	20,033	0,0000	20,033	0,0000	20,0330	1,0000000	0,0000000	0,0000001

Cuadro 3: Masas y concentraciones reales del sistema binario agua pura – etanol puro

$$s(m_{H_2O}) = 0,001 \text{ g} \quad s(m_T) = 0,001 \text{ g} \quad s(m_{OH}) = 0,0013 \text{ g}$$

$$m_{H_2O \text{ } T} = 0,001 \text{ g} \quad s(m_{OH \text{ } T}) = 0,0013 \text{ g}$$

Nosotras decidimos trabajar en función de la fracción molar del agua ($\chi_{H_2O \text{ } R}$). Nótese que por el error de haber calculado mal las masas que necesitábamos para las muestras, nuestras concentraciones son muy altas, lo cual no es ideal para el estudio del comportamiento de la densidad, lo sería tener puntos más o menos equidistantes y no acumulados hacia valores altos. No obstante continuaremos estudiando estas muestras y al final haremos una comparación con los datos de unos compañeros (que no cometieron este error) para ver lo que nos alejamos del comportamiento que buscamos.

Si observamos la columna etiquetada como *suma* (g), podemos ver que la suma de las "masas totales" $m_{H_2O \text{ } T}$ y $m_{OH \text{ } T}$ es menor que la masa total m_T que medimos en el laboratorio. Esto puede deberse a que algo de alcohol se haya evaporado o al cambio en la densidad del alcohol al juntarlo con el agua destilada. De todos modos, como lo que nos importa es la fracción molar del sistema, esta variación no altera el experimento.

3.4. Medida de densidades en función de la temperatura

Ahora será el momento de emplear el densímetro. Comenzamos por la mezcla que hemos realizado primero, ya que lleva más tiempo en el baño y estamos seguras de que ya ha alcanzado una temperatura de alrededor $35^\circ C$. Es importante que esta temperatura no sea mayor, ya que el densímetro no la soportaría y podría estropearse. Retiraremos, con ayuda de una jeringuilla, alrededor de 10 ml del frasco; esto lo haremos retirando la tapa pero dejándolo al menos parcialmente sumergido en el baño, de este modo la muestra tardará más en enfriarse y podremos barrer un intervalo más amplio de temperaturas.

Tendremos cuidado de realizar este paso cuidadosa y paulatinamente para que no se cuelen burbujas de aire que puedan contaminar la muestra; al retirar la jeringuilla comprobamos que no hay nada de aire, si lo hay, la mejor opción es devolver la muestra al frasco y tomarla de nuevo con más cuidado.

Cuando ya tengamos la jeringuilla preparada, cerraremos el bote con lo que quede de muestra y lo pondremos de nuevo en el baño térmico, por si tuviéramos que repetir la medida más tarde. Introducimos la jeringuilla en el orificio del densímetro y empezamos a empujar el líquido. Es importante que no nos demoremos ya que durante este tiempo la muestra se está enfriando y podemos arriesgarnos a que baje demasiado la temperatura y tengamos que volver a calentar la muestra y repetir el procedimiento.

Empujamos entonces el líquido a dentro del aparato. Observamos como avanza por el tubo transparente del densímetro a medida que empujamos la jeringa y vemos como se purga el que se encontraba en este de la medida anterior y entra el nuevo. Intentamos vaciar la jeringuilla lo máximo posible para asegurarnos de que todo el líquido que hay en el densímetro es el de la nueva muestra. Tendremos cuidado de que no haya burbujas en el tubo, nosotras nos hemos ayudado de una linterna para comprobarlo. Es importante realizar este paso de la forma más ágil posible para que no baje demasiado la temperatura de la muestra.

Una vez nos aseguramos de que está todo en orden, observamos la pantalla del aparato: tendremos en la parte superior la densidad expresada en g/cm^3 y debajo la temperatura en $^\circ C$. En el guión se recomienda trabajar con un rango de temperaturas entre $28^\circ C$ y $24^\circ C$, nosotras hemos barrido desde

30 °C hasta 25 °C. Una vez llegue a 29 °C, anotamos cada 0,5 °C la densidad correspondiente con cada temperatura. Hacemos esto para cada muestra, siguiendo el mismo procedimiento de retirar con la jeringuilla y medir con el densímetro, tomando las debidas precauciones.

En la siguiente tabla presentaremos los datos medidos. Recordemos las incertidumbres de las densidades ($s(\rho) = 0,0001 \text{ g/cm}^3$) y de las temperaturas ($s(T) = 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Las de las concentraciones las podemos encontrar en la tabla 3, pero en este caso son indiferentes ya que dichas magnitudes no son más que "etiquetas".

$\chi_{H_2O \text{ R}}$	0,12	0,31	0,46	0,58	0,67	0,75
$T \text{ }^{\circ} \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$
29,0	0,8002	0,8273	0,8537	0,8841	0,9094	0,9353
28,5	0,8007	0,8274	0,8542	0,8846	0,9098	0,9358
28,0	0,8012	0,8276	0,8546	0,8851	0,9102	0,9360
27,5	0,8017	0,8281	0,8550	0,8856	0,9107	0,9364
27,0	0,8021	0,8287	0,8555	0,8861	0,9111	0,9368
26,5	0,8025	0,8294	0,8559	0,8865	0,9115	0,9373
26,0	0,8029	0,8301	0,8563	0,8870	0,9119	0,9376
25,5	0,8034	0,8305	0,8568	0,8875	0,9124	0,9381
25,0	0,8038	0,8308	0,8573	0,8879	0,9128	0,9385

$\chi_{H_2O \text{ R}}$	0,81	0,87	0,92	0,96	1,00
$T \text{ }^{\circ} \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$
29,0	0,9411	0,9638	0,9852	0,9762	0,9963
28,5	0,9416	0,9640	0,9854	0,9765	0,9965
28,0	0,9421	0,9642	0,9856	0,9769	0,9966
27,5	0,9425	0,9644	0,9857	0,9773	0,9968
27,0	0,9429	0,9646	0,9859	0,9777	0,9969
26,5	0,9433	0,9649	0,9861	0,9783	0,9970
26,0	0,9438	0,9650	0,9862	0,9790	0,9971
25,5	0,9442	0,9650	0,9864	0,9797	0,9972
25,0	0,9945	0,9652	0,9865	0,9806	0,9974

Cuadro 4: Densidades en función de la temperatura para cada concentración

Es importante aclarar que la razón por la que hemos expresado los datos de temperatura en grados centígrados es porque no necesitamos estos datos para ningún cálculo, por lo que en vez de convertirlos a *Kelvin* los hemos dejado así expresados.

Representamos entonces estos puntos en una gráfica para que se vean de forma más visual (Figura 1). Podemos ver que cuanto mayor es la concentración mayores densidades obtenemos. Esto tiene sentido: el agua es más densa que el alcohol, cuanto más concentración de agua haya en la muestra, más densa será. También nos damos cuenta de lo que hemos arrastrado con nuestro error del principio: nuestras concentraciones son muy altas, razón por la que observamos que las "rectas" se acumulan hacia arriba. No obstante, hay unas medidas que no se comportan adecuadamente; si nos fijamos en las densidades correspondientes con $\chi_{H_2O \text{ R}} = 0,96$, vemos que son menores que las de $\chi_{H_2O \text{ R}} = 0,92$, lo cual carece de sentido. Las densidades correspondientes con esta penúltima concentración son más bajas de lo que deberían ser estando tan cerca de 1 de concentración de agua. Esto podría deberse a que se nos hubiese

colado alguna burbuja en el densímetro que no localizamos a la hora de la medida, ya que el aire es menos denso que las muestras. También podría ser que la muestra estuviese contaminada. De aquí en adelante, tendremos esta anomalía en cuenta a la hora de sacar conclusiones para el comportamiento de la densidad en función de la concentración.

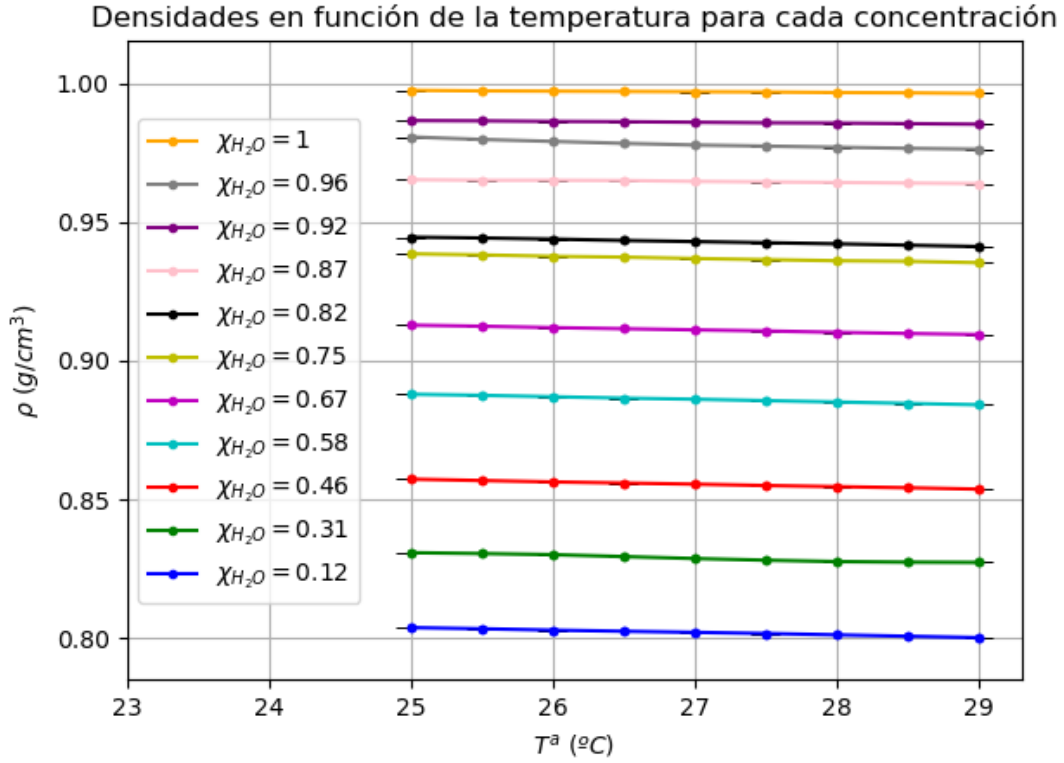


Figura 1: Densidades en función de la temperatura para cada concentración

En la figura hemos representado las barras de error correspondientes con las medidas de densidad ($s(\rho) = 0,0001 \text{ g/cm}^3$) aunque son tan pequeñas que no se ven. Las de temperatura ($s(T^a) = 0,1 \text{ } ^\circ\text{C}$) de aprecian un mínimo pero a penas porque también son muy pequeñas.

Ahora llega el momento de escoger una temperatura de trabajo y estudiar el comportamiento de la densidad a dicha temperatura. Como veremos a continuación, cuando representamos la densidad frente a la concentración de agua de cada muestra, el comportamiento podrá ajustarse a una curva parabólica convexa; para escoger la temperatura de trabajo ideal, realizamos todos los ajustes y escogido el que tenía la desviación cuadrática media más pequeña.

$$\sigma(x) = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (25)$$

Hemos decidido usar este parámetro para escoger el mejor ajuste ya que nos devuelve un valor medio de lo que se alejan nuestros datos experimentales de la curva del ajuste resultante. Los ajustes son a una función de la forma:

$$\rho(\chi_{H_2O}) = a \cdot \chi_{H_2O}^2 + b \cdot \chi_{H_2O} + c$$

Empleando la función *curve fit* en Python hemos conseguido obtener los coeficientes junto con sus incertidumbres para cada ajuste (para cada temperatura de trabajo). Una vez obtenido esto, hemos calculado la imagen de nuestros datos de concentraciones a través de la función ajustada, estas imágenes corresponderán con \bar{x} , y los x_i serán los datos experimentales correspondientes.

Así, presentamos en la siguiente tabla los mismos datos que aparecen en el Cuadro 4 pero reordenados para cada temperatura, y los valores de los parámetros de cada ajuste con su desviación cuadrática media. Recordamos que las incertidumbres de la temperatura y las densidades ya han sido especificadas anteriormente, al igual que de las concentraciones.

T ($^{\circ}C$)	29,0	28,5	28,0	27,5	27,0	26,5	26,0	25,5	25,0
χ_{H_2O}	ρ (g/cm^3)	ρ (g/cm^3)	ρ (g/cm^3)	ρ (g/cm^3)	ρ (g/cm^3)	ρ (g/cm^3)	ρ (g/cm^3)	ρ (g/cm^3)	ρ (g/cm^3)
0,12	0,8002	0,8007	0,8012	0,8017	0,8021	0,8025	0,8029	0,8034	0,8038
0,31	0,8273	0,8274	0,8276	0,8281	0,8287	0,8294	0,8301	0,8305	0,8308
0,46	0,8537	0,8542	0,8546	0,8550	0,8555	0,8559	0,8563	0,8568	0,8573
0,58	0,8841	0,8846	0,8851	0,8856	0,8861	0,8865	0,8870	0,8875	0,8879
0,67	0,9094	0,9098	0,9102	0,9107	0,9111	0,9115	0,9119	0,9124	0,9128
0,75	0,9353	0,9358	0,9360	0,9364	0,9368	0,9373	0,9376	0,9381	0,9385
0,81	0,9411	0,9416	0,9421	0,9425	0,9429	0,9433	0,9438	0,9442	0,9445
0,87	0,9638	0,9640	0,9642	0,9644	0,9646	0,9649	0,9650	0,9650	0,9652
0,92	0,9852	0,9854	0,9856	0,9857	0,9859	0,9861	0,9862	0,9864	0,9865
0,96	0,9762	0,9765	0,9769	0,9773	0,9777	0,9783	0,9790	0,9797	0,9806
1,00	0,9963	0,9963	0,9966	0,9968	0,9969	0,9970	0,9971	0,9972	0,9974

a	0,08567	0,84935	0,08457	0,08396	0,08298	0,08240	0,08188	0,08129	0,08128
$s(a)$	0,00044	0,00044	0,00044	0,00044	0,00044	0,00044	0,00044	0,00044	0,00044
b	0,13220	0,13289	0,13310	0,13346	0,13425	0,13467	0,13496	0,13538	0,13534
$s(b)$	0,00052	0,00052	0,00052	0,00052	0,00052	0,00052	0,00052	0,00052	0,00052
c	0,78017	0,78045	0,78083	0,78128	0,78164	0,78207	0,78253	0,78295	0,78335
$s(c)$	0,00014	0,00014	0,00014	0,00014	0,00014	0,00014	0,00014	0,00014	0,00014
σ	0,00474	0,00475	0,00473	0,00470	0,00465	0,00461	0,00451	0,00446	0,00439

Cuadro 5: Ajustes cuadráticos y desviaciones cuadráticas

Las unidades de a , b , c , sus incertidumbres y σ son de g/cm^3 .

Atendiendo a la última fila de la tabla es fácil deducir que el mejor ajuste se da con las densidades correspondientes a una temperatura de $T_f = 25^{\circ}C$, ya que su desviación es la más pequeña de todas ($\sigma(T_f = 25^{\circ}C) = 0,00439 g/cm^3$). Por lo tanto, hemos escogido esta como nuestra temperatura de trabajo.

De este modo, la ecuación resultante que obtenemos para la densidad en función de la concentración de agua de nuestra muestra de un sistema binario agua — etanol dependerá de los coeficientes del ajuste correspondiente y será de la forma:

$$\rho(\chi_{H_2O}) = a \cdot \chi_{H_2O}^2 + b \cdot \chi_{H_2O} + c$$

$$a = 0,08128 g/cm^3 \quad s(a) = 0,00044 g/cm^3 \quad b = 0,13534 g/cm^3 \quad s(b) = 0,00052 g/cm^3$$

$$c = 0,78335 g/cm^3 \quad s(c) = 0,00014 g/cm^3 \quad \sigma = 0,00439 g/cm^3$$

$$\rho(\chi_{H_2O}) = 0,08128 \cdot \chi_{H_2O}^2 + 0,13534 \cdot \chi_{H_2O} + 0,78335 \quad (26)$$

Cuya incertidumbre calculamos por propagación y teniendo en cuenta las obtenidas para los parámetros del ajuste:

$$s(\rho(\chi_{H_2O})) = \sqrt{\left(\frac{\partial \rho}{\partial \chi_{H_2O}}\right)^2 s(\chi_{H_2O})^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial a}\right)^2 s(a)^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial b}\right)^2 s(b)^2 + \left(\frac{\partial \rho}{\partial c}\right)^2 s(c)^2} =$$

$$s(\rho(\chi_{H_2O})) = \sqrt{(2a \cdot \chi_{H_2O} + b)^2 \cdot s(\chi_{H_2O})^2 + \chi_{H_2O}^4 \cdot s(a)^2 + \chi_{H_2O}^2 \cdot s(b)^2 + s(c)^2} \quad (27)$$

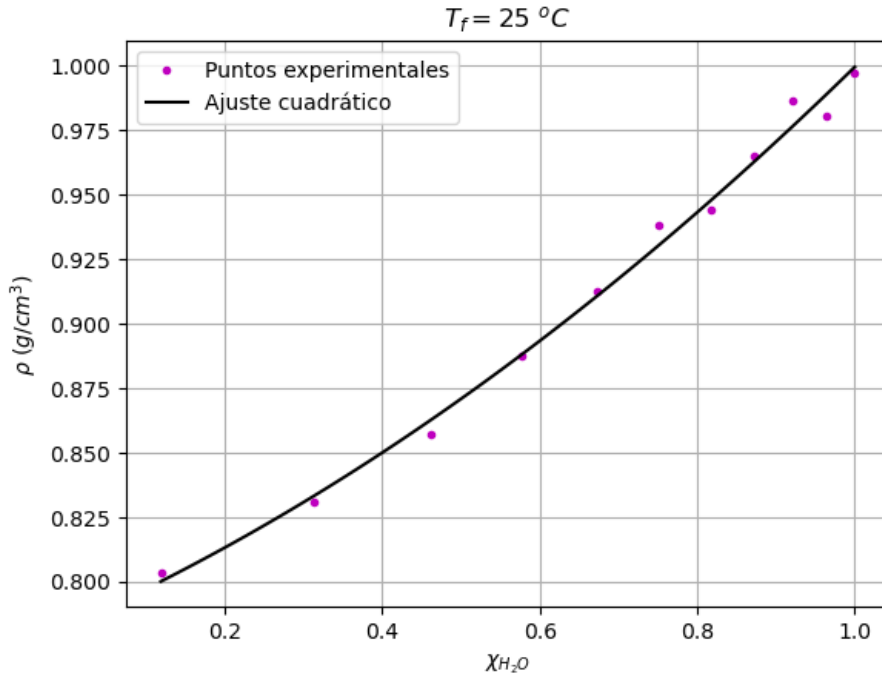


Figura 2: Ajuste de las densidades en función de la concentración para $T_f = 25 \text{ } ^\circ C$

A pesar de tener unas incertidumbres relativamente bajas, la expresión que hemos obtenido podría no ser del todo fiel a la realidad por lo que hemos explicado antes: por error trabajamos con concentraciones demasiado altas, por lo que en el dominio de la función los puntos no están uniformemente distribuidos, si no que se concentran la mayoría entre 0,8 y 1. Comprobemos si con esta expresión logramos replicar los valores de ciertas densidades teóricas:

- Densidad de agua destilada ($\chi_{H_2O} = 1$) a $25 \text{ } ^\circ C$:

$$\rho_{teo}(\chi_{H_2O} = 1) = 0,99705 \text{ g/cm}^3 \quad \rho_{exp}(\chi_{H_2O} = 1) = 0,9974 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho(\chi_{H_2O} = 1) = 0,99997 \pm 0,00070 \text{ g/cm}^3$$

Como en el laboratorio hemos medido para esta concentración lo podemos incluir en la comparación un valor experimental, el cual se acerca mucho más al valor teórico que el obtenido a través de la función.

- Densidad del alcohol puro ($\chi_{H_2O} = 0$) a $25^\circ C$:

$$\rho_{teo}(\chi_{H_2O} = 0) = 0,789 \text{ g/cm}^3 \quad \rho(\chi_{H_2O} = 0) = 0,78335 \pm 0,00014 \text{ g/cm}^3$$

El valor para esta densidad corresponde con el término independiente del ajuste; como podemos ver, lo que se aleja del valor teórico no se compensa con su incertidumbre.

- Densidad de alcohol 96 % ($\chi_{H_2O} = 0,12$) a $25^\circ C$:

$$\rho_{teo}(\chi_{H_2O} = 0,12) = 0,805 \text{ g/cm}^3 \quad \rho_{exp}(\chi_{H_2O} = 0,12) = 0,8038 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho(\chi_{H_2O} = 0,12) = 0,80056 \pm 0,00016 \text{ g/cm}^3$$

Nuevamente, a pesar de asemejarse, no se llegan a solapar el valor teórico con el devuelto por la función; aunque el experimental se aproxima bastante bien.

A pesar de esto, los valores obtenidos no se alejan en grandes magnitudes de los teóricos, por lo que podríamos afirmar que la función obtenida es una buena aproximación para averiguar la densidad en función de la fracción molar de agua para nuestra temperatura de trabajo.

No obstante, hemos decidido comparar nuestros datos con los de otros compañeros, los cuales no cometieron el error de calcular mal las masas, por lo que las fracciones molares de sus muestras son las adecuadas. Siguiendo el mismo procedimiento y escogiendo la misma temperatura de trabajo, representamos a continuación los coeficientes que obtuvimos para estos nuevos datos y la representación gráfica correspondiente:

$$a' = 0,14079 \quad s(a') = 0,00044 \quad b' = 0,05510 \quad s(b') = 0,00050$$

$$c' = 0,79989 \quad s(c') = 0,00012 \quad \sigma = 0,00092$$

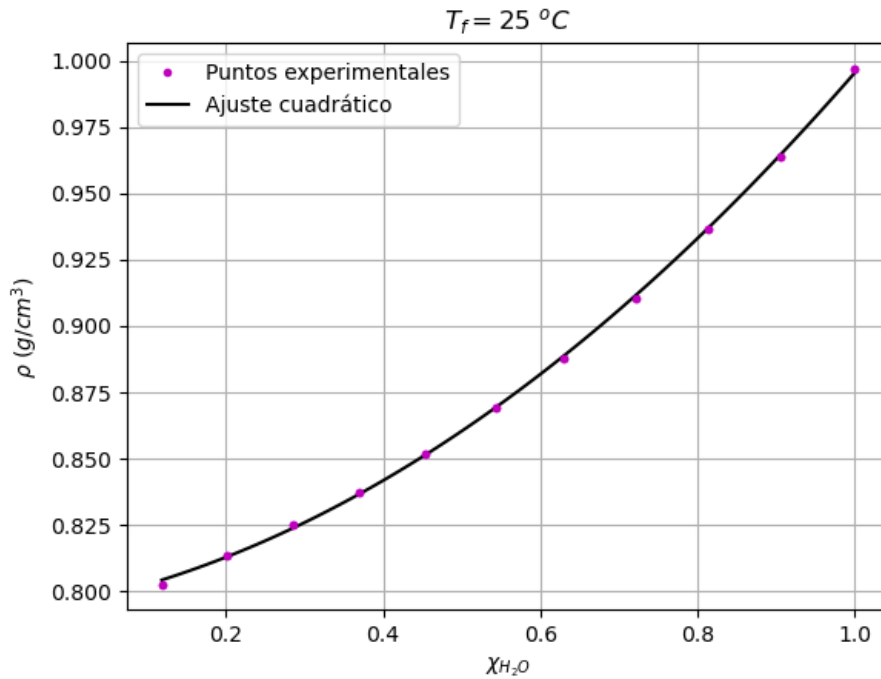


Figura 3: Ajuste de los datos nuevos

Compararemos a continuación ambos ajustes y la eficacia de sus coeficientes a la hora de replicar los valores teóricos de las densidades que comprobamos anteriormente:

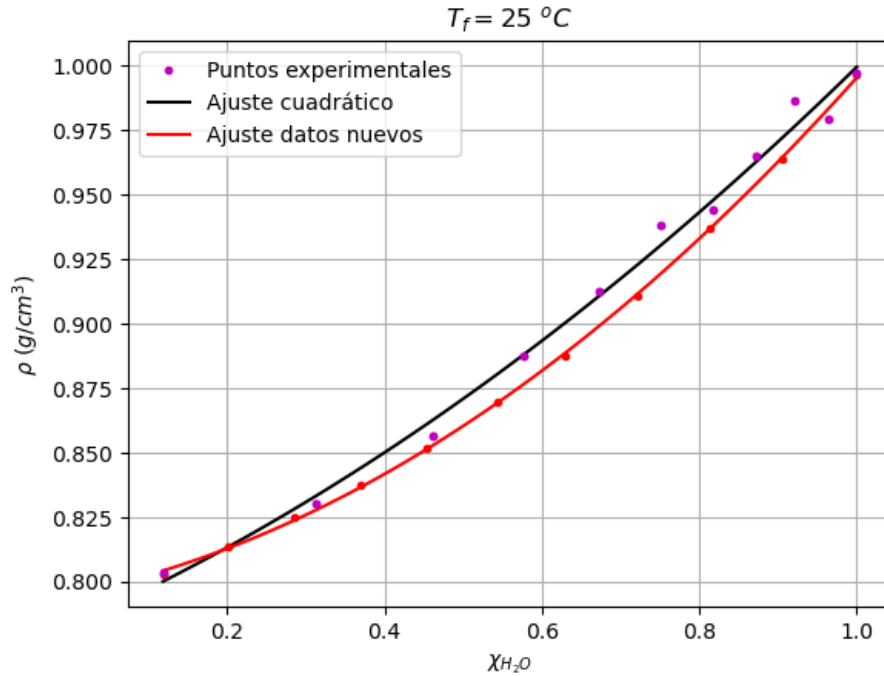


Figura 4: Comparación de nuestro ajuste con el ajuste de los datos nuevos

Observamos que la curva de los datos nuevos recoge valores para las densidades mas bajas, coincidiendo mas o menos en los extremos, donde nuestros valores coinciden a la perfección con los suyos ya que se tratan de $\chi_{H_2O} = 0,12$ y $\chi_{H_2O} = 1$ (todo alcohol 96 % y todo agua destilada).

Magnitudes a comparar	Nuestros datos	Datos nuevos	Valor teórico
a	$0,08128 \pm 0,00044$	$0,14079 \pm 0,00044$	—
b	$0,13534 \pm 0,00052$	$0,05510 \pm 0,00050$	—
c	$0,78335 \pm 0,00014$	$0,79989 \pm 0,00012$	—
σ	0,00439	0,00092	—
$\rho (\chi_{H_2O} = 1)$	$0,99997 \pm 0,00070$	$0,99578 \pm 0,00068$	0,99705
$\rho (\chi_{H_2O} = 0,12)$	$0,80056 \pm 0,00016$	$0,80792 \pm 0,00014$	0,80500
$\rho (\chi_{H_2O} = 0)$	$0,78335 \pm 0,00014$	$0,79989 \pm 0,00012$	0,78900

Cuadro 6: Comparación de datos obtenidos por ambos ajustes

Observando estos resultados, vemos que los cálculos con nuestros coeficientes tienden a alejarse del valor teórico, pero en la mayoría de los casos se desvían lo mismo que los calculados con los datos nuevos. Podemos concluir que los coeficientes del ajuste de **nuestros datos** experimentales resulta una expresión para la densidad en función de la concentración que se aproxima adecuadamente a los valores teóricos. Por lo tanto, aunque haber cometido el error en el cálculo previo de masas puede parecer un obstáculo importante a la hora de conseguir nuestro objetivo final, los resultados son mejor de lo que se esperaba. Nos quedaremos con las expresiones 26 y 27 como resultado final.

3.5. Estudio de volúmenes molares

A continuación nos valdremos de nuestros datos experimentales para las densidades de cada concentración correspondientes a la temperatura $T_f = 25^\circ C$ para el estudio de los volúmenes molares de exceso, aparente y parcial de las muestras.

3.5.1. Volumen molar de exceso ν^E

Como ya hemos explicado en la primera sección del documento, el **volumen molar de exceso** es la diferencia entre el volumen molar de una mezcla y el volumen molar que tendría si sus componentes se comportasen de forma ideal. En la expresión 13 podíamos ver que depende de las masas moleculares, la densidad de la mezcla y las densidades de los sistemas puros. Para estas últimas, ya que acabamos de conseguir una expresión que nos devuelve la densidad en función de la concentración, vamos a usar las que aparecen en el Cuadro 6 calculadas a partir de nuestros coeficientes:

$$\rho(\chi_{H_2O} = 1) = \rho_{H_2O}^0 = 0,99997 \pm 0,00070 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho(\chi_{H_2O} = 0) = \rho(\chi_{OH} = 1) = \rho_{OH}^0 = 0,78335 \pm 0,00014 \text{ g/cm}^3$$

Recordando lo siguiente:

$$\nu^E = \frac{\chi_{H_2O} \cdot M_{H_2O} + \chi_{OH} \cdot M_{OH}}{\rho_m} - \left(\chi_{H_2O} \cdot \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}^0} + \chi_{OH} \cdot \frac{M_{OH}}{\rho_{OH}^0} \right)$$

y los valores de las masas moleculares (sección 2.1.), calculamos el volumen molar de exceso para cada concentración en función de su densidad:

χ_{H_2O}	$s(\chi_{H_2O})$	χ_{OH}	$s(\chi_{OH})$	$\rho_m \pm s(\rho) \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\nu^E \text{ (cm}^3\text{/mol)}$	$s(\nu^E) \text{ (cm}^3\text{/mol)}$
0,11867	0,00014	0,88133	0,00014	0,8038	-0,80	0,15
0,312481	0,000099	0,687519	0,000099	0,8308	-1,17	0,14
0,462057	0,000068	0,537943	0,000068	0,8573	-1,34	0,13
0,577202	0,000048	0,422798	0,000048	0,8879	-1,61	0,13
0,672323	0,000034	0,327677	0,000034	0,9128	-1,58	0,12
0,750147	0,000024	0,249853	0,000024	0,9385	-1,54	0,12
0,817051	0,000016	0,182949	0,000016	0,9945	-0,97	0,12
0,872650	0,000011	0,127350	0,000011	0,9652	-0,85	0,12
0,9212341	0,0000061	0,0787659	0,0000061	0,9865	-0,73	0,11
0,9631965	0,0000029	0,0368035	0,0000029	0,9806	-0,08	0,11
1,0000000	0,0000001	0,0000000	0,0000001	0,9974	+0,04	0,11

Cuadro 7: Cálculo de volúmenes molares de exceso

A continuación representaremos estos resultados de volúmenes molares de exceso para cada fracción molar de agua. Con el objetivo de estudiar su tendencia, ajustaremos estos pares de datos a una función del tipo Redlich—Kister de grado 3:

$$y = x \cdot (1 - x) \cdot [a + b \cdot (2x - 1) + c \cdot (2x - 1)^2 + d \cdot (2x - 1)^3] \quad (28)$$

Con $y \equiv \nu^E$ y $x \equiv \chi_{H_2O}$.

Los resultados fueron los siguientes:

$$a = 0,3 \pm 3 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad b = -22,3 \pm 9,6 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad c = 15,7 \pm 8,1 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad d = 50 \pm 29 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Atendiendo a los errores de los coeficientes de Redlich–Kister podemos ver que el ajuste no es muy preciso, pero nos sirve para observar la tendencia de los datos: como el volumen de exceso es la diferencia entre el volumen de la mezcla y su volumen si fuese ideal, cuando nos acercamos a las sustancias puras (los extremos de concentración 0 y 1) este "exceso" tiende a cero.

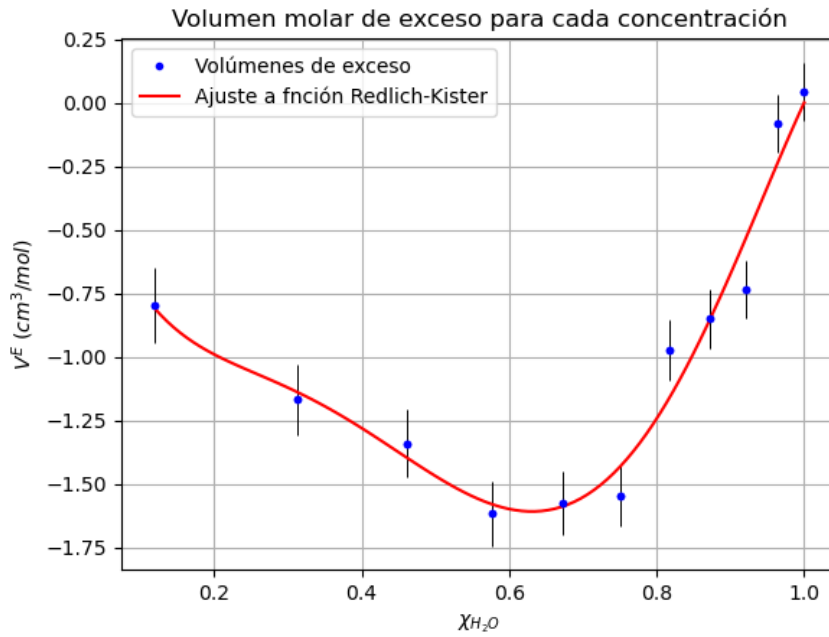


Figura 5: Volumen molar de exceso frente a la fracción molar del sistema

3.5.2. Volumen molar aparente ν^ϕ

En las expresiones 15 y 16 deducidas en la sección 2.3.2., podemos ver la relación de los volúmenes aparentes del agua como soluto y del alcohol como soluto con las densidades de cada mezcla. Haremos lo mismo que hicimos en el anterior apartado, empleando las masas moleculares y las densidades de los sistemas puros. Calcularemos al igual las incertidumbres con ayuda de las expresiones 17 y 18.

■ Agua como soluto

$$\nu_{H_2O}^\phi = \frac{M_{H_2O}}{\rho_m} + \frac{m_{OH} \cdot M_{H_2O}}{m_{H_2O}} \cdot \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_{OH}^0} \right)$$

Presentaremos los volúmenes molares aparentes calculados y los asociaremos a la fracción molar de agua de cada muestra. Como podemos ver en la expresión anterior, el volumen molar aparente depende de la densidad de la mezcla según una función de la forma: $y(\rho) = a/\rho + b \cdot (1/\rho - c)$, y no de su concentración; por lo tanto a la hora de representar los pares de puntos de cada volumen molar aparente para cada

fracción molar, podremos ajustar su comportamiento sustituyendo la densidad por la función 26, que nos da la relación que buscamos:

$$y = \frac{a}{0,08128 \cdot x^2 + 0,13534 \cdot x + 0,78335} + b \cdot \left(\frac{1}{0,08128 \cdot x^2 + 0,13534 \cdot x + 0,78335} - c \right)$$

Con $y \equiv \nu_{H_2O}^\phi$ y $x \equiv \chi_{H_2O}$

Listamos a continuación los datos calculados para los volúmenes molares aparentes para el agua como soluto y sacaremos ciertas conclusiones para su comportamiento:

χ_{H_2O}	$s(\chi_{H_2O})$	$\rho \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$	$\nu_{H_2O}^\phi \text{ cm}^3/\text{mol}$	$s(\nu_{H_2O}^\phi) \text{ cm}^3/\text{mol}$
0,11867	0,00014	0,8038	11,3	2,9
0,312481	0,000099	0,8308	14,28	0,88
0,462057	0,000068	0,8573	15,12	0,49
0,577202	0,000048	0,8879	15,22	0,32
0,672323	0,000034	0,9128	15,68	0,24
0,750147	0,000024	0,9385	15,96	0,18
0,817051	0,000016	0,9945	16,83	0,15
0,872650	0,000011	0,9652	17,05	0,12
0,9212341	0,0000061	0,9865	17,23	0,10
0,9631965	0,0000029	0,9806	17,937	0,091
1,0000000	0,0000001	0,9974	18,066	0,080

Cuadro 8: Volúmenes aparentes para el agua como soluto

Los coeficientes resultantes fueron los siguientes:

$$a = -24,7 \pm 7,6 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad b = 1,0 \pm 5,5 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad c = -41 \pm 31 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

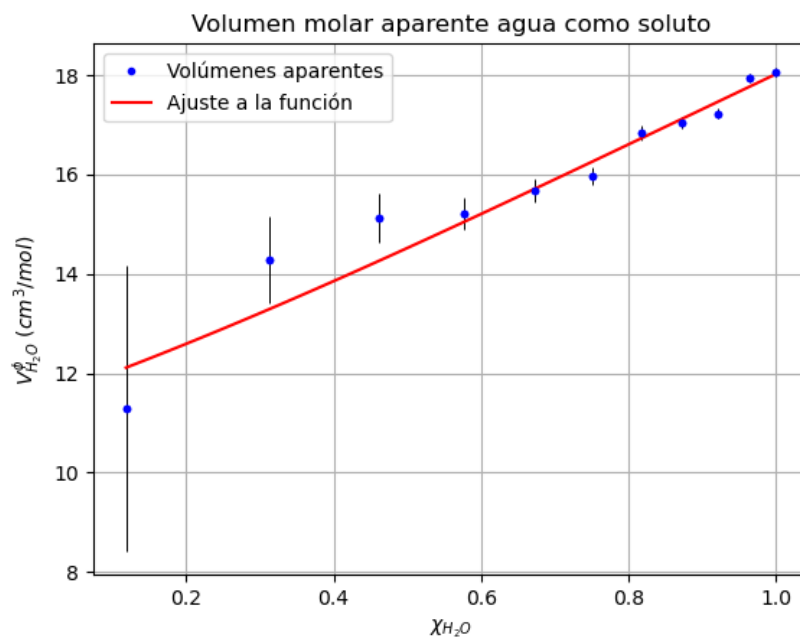


Figura 6: Volúmenes molares aparentes para el agua como soluto

Los resultados obtenidos para los coeficientes del ajuste dan mucho que desear, ya que cuentan con incertidumbres de magnitudes mucho mayores que el propio valor. Esto no nos influye mucho ya que el objetivo, como hemos comentado también para el volumen molar de exceso, no es conseguir una función para los volúmenes, si no estudiar su tendencia, la cual, si observamos la Figura 6, podemos ver que es prácticamente lineal.

■ Alcohol como soluto

$$\nu_{OH}^{\phi} = \frac{M_{OH}}{\rho_m} + \frac{m_{H_2O} \cdot M_{OH}}{m_{OH}} \cdot \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_{H_2O}^0} \right)$$

Nótese que esta expresión no admite el cálculo para una concentración de agua igual a 1, ya que para este dato la masa de alcohol m_{OH} , correspondiente con nuestra $m_{OH\ T}$ calculada en el apartado de masas reales, es cero, porque no hay nada de alcohol; estaríamos pues dividiendo entre cero, por lo tanto hemos retirado este dato ya que para él el volumen molar aparente del alcohol se nos va al infinito. Para el agua no ocurría ya que nunca teníamos el caso de $m_{H_2O\ T} = 0$. Además este cálculo carecería de sentido ya que estaríamos calculando el volumen molar aparente del soluto cuando no hay soluto.

Para estudiar la tendencia de los pares de puntos haremos lo mismo que hicimos para el caso del agua como soluto pero ahora teniéndolo en función de la fracción molar de alcohol (ya que como lo consideramos el soluto tiene más sentido). Nos quedará una función así entonces:

$$\chi_{H_2O} = 1 - \chi_{OH} \implies x = (1 - x')$$

$$y' = \frac{a'}{0,081 \cdot (1 - x')^2 + 0,135 \cdot (1 - x') + 0,783} + b' \cdot \left(\frac{1}{0,081 \cdot (1 - x')^2 + 0,135 \cdot (1 - x') + 0,783} - c' \right)$$

Con $y' \equiv \nu_{OH}^{\phi}$ y $x' \equiv \chi_{OH}$

Los datos calculados son los siguientes:

χ_{OH}	$s(\chi_{OH})$	$\rho \pm 0,0001\text{ g/cm}^3$	$\nu_{OH}^{\phi}\text{ cm}^3/\text{mol}$	$s(\nu_{OH}^{\phi})\text{ cm}^3/\text{mol}$
0,88133	0,00014	0,8038	57,94	0,33
0,687519	0,000099	0,8308	57,14	0,35
0,537943	0,000068	0,8573	56,35	0,38
0,422798	0,000048	0,8879	55,02	0,43
0,327677	0,000034	0,9128	54,03	0,51
0,249853	0,000024	0,9385	52,66	0,63
0,182949	0,000016	0,9945	53,52	0,85
0,127350	0,000011	0,9652	52,2	1,2
0,0787659	0,0000061	0,9865	49,5	1,9
0,0368035	0,0000029	0,9806	56,6	4,1

Cuadro 9: Volúmenes molares aparentes

Los resultados para el ajuste serán:

$$a = -26 \pm 32\text{ cm}^3/\text{mol} \quad b = 1,0 \pm 3,0\text{ cm}^3/\text{mol} \quad c = -24 \pm 78\text{ cm}^3/\text{mol}$$

Como ocurrió con la anterior, los coeficientes dan con incertidumbres muy grandes y el comportamiento tiene tendencia lineal.

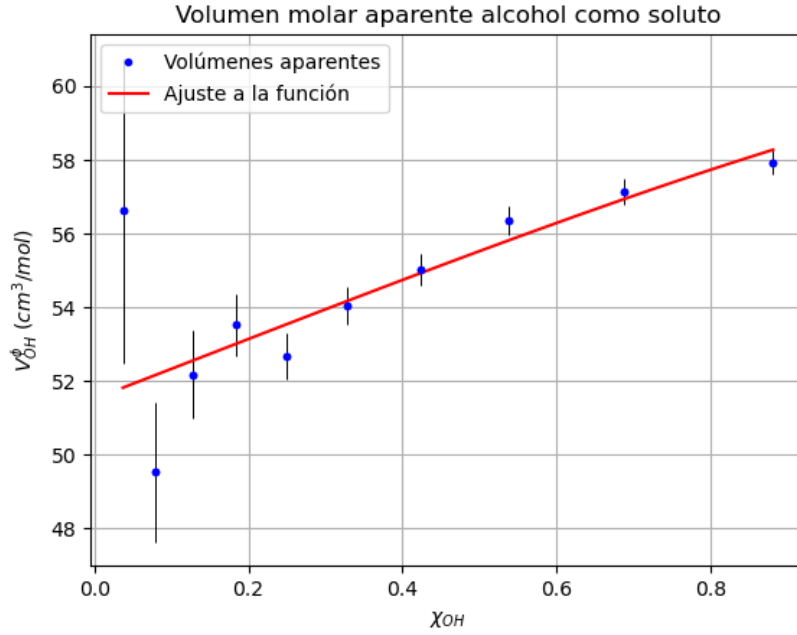


Figura 7: Volúmenes molares aparentes para el alcohol como soluto

3.5.3. Volumen molar parcial \bar{v}

Anteriormente hemos calculado las expresiones para los volúmenes molares parciales del agua y del alcohol para la mezcla (expresiones 21 y 22) junto con sus incertidumbres (expresiones 23 y 24). Vemos que dependen de la densidad, pero como nos interesa estudiarlos para la concentración de cada componente del sistema binario, haremos lo mismo que hicimos para los volúmenes molares aparentes a la hora de estudiar su comportamiento en conjunto.

$$\bar{v}_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{\rho_m}$$

$$\bar{v}_{OH} = \frac{M_{OH}}{\rho_m}$$

Como conocemos la dependencia de la densidad con la fracción molar, podremos ajustar los datos calculados para los volúmenes a las funciones:

$$y(x) = \frac{a}{0,08128 \cdot x^2 + 0,13534 \cdot x + 0,78335}$$

$$y'(x') = \frac{a'}{0,08128 \cdot (1 - x')^2 + 0,13534 \cdot (1 - x') + 0,78335}$$

Con $y \equiv \bar{v}_{H_2O}$, $x \equiv \chi_{H_2O}$, $y' \equiv \bar{v}_{OH}$ y $x' \equiv \chi_{OH}$.

Si imponemos $a = M_{H_2O}$ y $a' = M_{OH}$, no tendremos un ajuste, si no una función teórica para los volúmenes molares parciales en función de la densidad de la mezcla; veremos si nuestros datos siguen dicha curva.

Presentamos primero el cálculo de los volúmenes parciales en el siguiente cuadro:

χ_{H_2O}	χ_{OH}	ρ_m (g/cm ³)	$\bar{\nu}_{H_2O}$ (cm ³ /mol)	$s(\bar{\nu}_{H_2O})$ (cm ³ /mol)	$\bar{\nu}_{OH}$ (cm ³ /mol)	$s(\bar{\nu}_{OH})$ (cm ³ /mol)
0,1187	0,8813	0,8038	22,42	0,12	57,34	0,31
0,3125	0,6875	0,8308	21,69	0,11	55,47	0,29
0,4621	0,5379	0,8573	21,03	0,11	53,77	0,28
0,5772	0,4228	0,8879	20,30	0,10	51,91	0,26
0,6723	0,3277	0,9128	19,745	0,095	50,49	0,24
0,7501	0,2499	0,9385	19,204	0,090	49,11	0,23
0,8171	0,1829	0,9945	19,080	0,089	48,79	0,23
0,8726	0,1274	0,9652	18,669	0,085	47,74	0,22
0,9212	0,0788	0,9865	18,263	0,081	46,71	0,21
0,9632	0,0368	0,9806	18,389	0,082	47,02	0,21
1,0000	0,0000	0,9974	18,066	0,080	46,20	0,20

Cuadro 10: Cálculo de volúmenes parciales molares de agua y alcohol

A continuación, los pares de puntos representados y las curvas de las funciones:

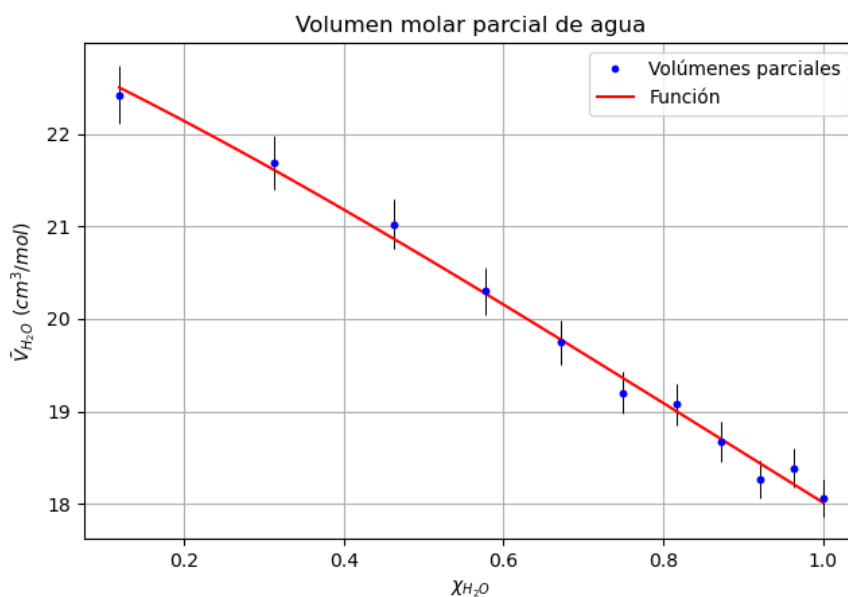


Figura 8: Volúmenes molares parciales del agua

Podemos ver que tanto la función para el volumen molar parcial del agua como la del alcohol tienen cierto comportamiento lineal, como ocurría con los volúmenes molares aparentes.

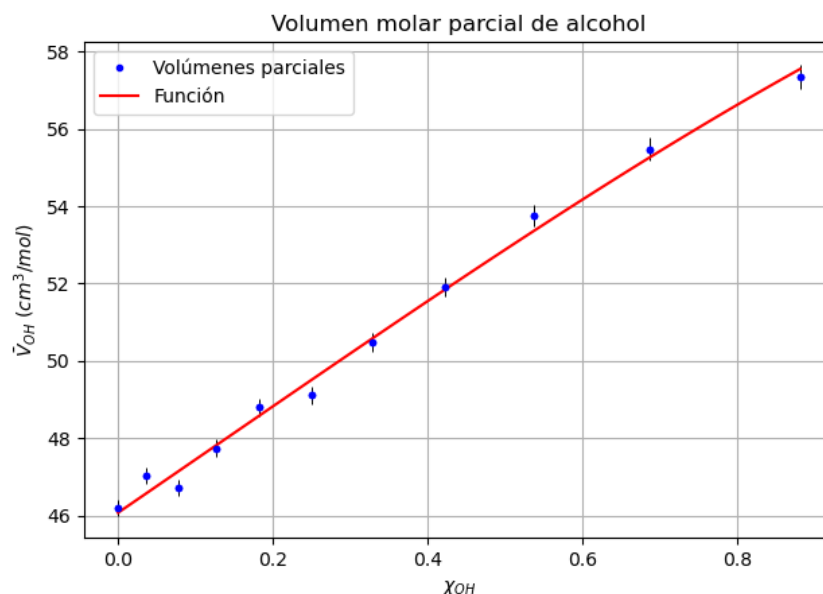


Figura 9: Volúmenes molares parciales del alcohol

4. Conclusiones

Como se especifica al comienzo del documento, los principales objetivos de la práctica eran la obtención de una expresión para la densidad en función de la fracción molar en un sistema binario agua-etanol y el estudio de los volúmenes molares.

Hemos comprobado que la densidad varía, efectivamente, conforme a la cantidad de soluto que haya en la mezcla: cuanto mayor sea la concentración de agua, mayor será la densidad de la muestra, lo cual tiene sentido porque el agua es más densa que el alcohol.

A pesar del error cometido en el cálculo de las masas, los resultados han sido mejores de lo esperado, ya que como podemos ver en el Cuadro 6, nuestra función nos devolvió resultados para las densidades que no se alejan desmesuradamente del valor teórico. Bien es cierto que hay un punto que se nos desvía de la curva más que los demás, pero como ya hemos indicado anteriormente la razón es que medimos con el densímetro una densidad demasiado baja, seguramente porque había en este burbujas de aire que no localizamos y alteraron el resultado.

Gracias a la isoterma que conseguimos podremos calcular densidades en función de la concentración, para la temperatura de $25^{\circ}C$, lo cual nos será de gran utilidad para la práctica de *Equilibrio Líquido Vapor de un sistema binario (ELVb)*, donde haremos la inversa de esta función para determinar concentraciones midiendo densidades.

En cuanto a los volúmenes molares, los ajustes que realizamos no resultaron del todo precisos, aunque sí que nos ayudan a observar el comportamiento conjunto de los datos.