



Revista Boliviana de Química

ISSN: 0250-5460

ISSN: 2078-3949

revbolquim@outlook.com

Universidad Mayor de San Andrés

Bolivia

Canzonieri, S.; Mariano, A.; Camacho, A.; Orozco, M.; Romaní, L.
EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LAS PROPIEDADES ACÚSTICAS Y VOLUMÉTRICAS
DE MEZCLAS BINARIAS LÍQUIDAS QUE CONTIENEN PROPANONITRILO
Y ACETATO DE BUTILO, Y PROPANONITRILO Y ACETATO DE PENTILO
Revista Boliviana de Química, vol. 35, núm. 3, 2018, Julio-Agosto, pp. 85-97
Universidad Mayor de San Andrés
Bolivia

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=426357896002>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

UAEV
redalyc.org

Sistema de Información Científica Redalyc
Red de Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal
Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso
abierto

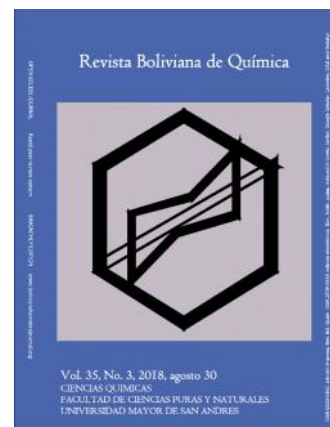


EFFECT OF TEMPERATURE ON ACOUSTIC AND VOLUMETRIC PROPERTIES OF LIQUID BINARY MIXTURES OF PROPANENITRILE AND BUTYL ACETATE, AND OF LIQUID BINARY MIXTURES OF PROPANENITRILE AND PENTYL ACETATE

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LAS PROPIEDADES ACÚSTICAS Y VOLUMÉTRICAS DE MEZCLAS BINARIAS LÍQUIDAS QUE CONTIENEN PROPANONITRILO Y ACETATO DE BUTILO, Y PROPANONITRILO Y ACETATO DE PENTILO

Received 07 27 2018
 Accepted 08 25 2018
 Published 08 30 2018

Vol. 35, No.3, pp. 85-97, Jul./Ago. 2018
 35(3), 85-97, Jul./Aug. 2018
 Bolivian Journal of Chemistry



Full original article

Peer-reviewed

Canzonieri, S.¹, Mariano, A.^{1, 2}, Camacho, A.^{1, 3, *}, Orozco, M.¹, Romaní, L.⁴

¹Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Comahue, Buenos Aires 1400 (8300) Neuquén- Capital, Patagonia, República Argentina, Phone (0299)4490-348, www. <http://fainweb.uncoma.edu.ar/>

²Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina, <https://www.conicet.gov.ar/>

³Facultad Regional del Neuquén, Universidad Tecnológica Nacional, (8300) Av. Pedro Rotter S/N Barrio Uno, soporteweb@frn.utn.edu.ar, Phone +54 299 4960510 // 3292, Fax +542994961162, Neuquén, Argentina <http://www.frn.utn.edu.ar/>

⁴Facultade de Ciencias, Campus As Lagoas s/n, E32004 Ourense, Phone +34988387000, sdefco@uvigo.es, <http://www. http://fcou.uvigo.es/gl/>

Keywords: Excess molar volume, Speed of sound deviation, Isobaric thermal expansion coefficient, Excess isentropic compressibility, Models for the speed of sound, Propanenitrile, Butyl acetate, Pentyl acetate.

ABSTRACT

In this paper we present density (ρ) experimental data and sound velocity (u), for the binary systems: propanenitrile + butyl acetate and propanenitrile + pentyl acetate at atmospheric pressure and in a temperature range of 278, 15 K to 318.15 K every 5 K.

The molar volumes, $V(x, T)$, excess molar volumes, $VE(x, T)$, isobaric thermal expansion coefficient, $\alpha(x, T)$, excess isobaric thermal expansion coefficient, $\alpha E(x, T)$, the speeds of sound deviations, $\Delta u(x, T)$, isentropic compressibility, $\kappa S(x, T)$, and excess isentropic compressibility, $\kappa SE(x, T)$, were determined from experimental information. Every set of results of properties of the excess was fitted to a polynomial equation like the Redlich-



Kister equation [1], dependent on molar fraction and temperature, giving place to diversions of the size of the experimental mistake.

The studied binary mixture showed negative values of α_E , Δu y κ_{SE} , in the whole range of composition and at all temperatures. The prediction of the speed of sound was calculated with the models proposed by Nomoto [2,3], Van Deal [4] and Ernst et al [5].

*Corresponding author: alberto.camacho@fain.uncoma.edu.ar

RESUMEN

En este trabajo se presentan datos experimentales de densidad (ρ) y velocidad de sonido (u), para los sistemas binarios propanonitrilo + acetato de butilo y propanonitrilo + acetato de pentilo, a presión atmosférica y en un rango de temperatura que va desde los 278,15 K a 318,15 K a intervalos de 5 K.

A partir de la información experimental, se determinó el volumen molar, $V(x, T)$, el volumen molar de exceso, $VE(x, T)$, el coeficiente de expansión térmica, $\alpha(x, T)$, el coeficiente de expansión térmica de exceso, $\alpha_E(x, T)$, la desviación de la velocidad del sonido, $\Delta u(x, T)$, la compresibilidad isentrópica, $\kappa_S(x, T)$ y la compresibilidad isentrópica de exceso, $\kappa_{SE}(x, T)$. Cada conjunto de resultados de las propiedades de exceso fue ajustado a una ecuación polinomial tipo Redlich-Kister en función de la concentración y temperatura, obteniéndose desviaciones del orden del error experimental.

Las mezclas binarias estudiadas presentaron valores negativos de α_E , Δu y κ_{SE} , en todo el rango de composición y para todas las temperaturas. Se realizó la predicción de la velocidad del sonido con los modelos propuestos por Nomoto, Van Deal y Ernst et al. **Palabras clave:** Volumen molar de exceso. Desviación de la velocidad del sonido. Coeficiente de expansión térmica de exceso. Compresibilidad isentrópica de exceso. Modelos para la velocidad del sonido.

INTRODUCCIÓN

El conocimiento de las propiedades físicas, tanto de compuestos puros como de mezclas de fluidos, ha sido y sigue siendo el centro de interés de muchas investigaciones en los campos de la Física, de la Química-Física y de la Ingeniería Química.

Una razón para ello es puramente científica-académica, dirigida a intentar conseguir valores teóricos para las propiedades de fluidos puros y también de sus mezclas. Otra de las razones, tal vez la más importante en estos estudios, continúa siendo la necesidad de poseer un mayor conocimiento sobre la eficacia científico-técnica, e incluso económica, de procesos de separación y purificación de compuestos.

Los resultados obtenidos sobre la exactitud con que ciertos modelos predicen el comportamiento termodinámico de las mezclas, depende fundamentalmente de las consideraciones realizadas sobre las ecuaciones de estado utilizadas, del conocimiento que se tenga sobre las fuerzas intermoleculares de las sustancias que intervienen, de la dependencia de la temperatura y presión, y de la disponibilidad de datos experimentales fiables.

El estudio de las propiedades volumétricas de mezclas binarias en fase líquida proporciona información sobre la estructura de los componentes individuales en la mezcla y son necesarias en el diseño de procesos industriales. Por otra parte, el cálculo experimental de los volúmenes de exceso constituye una interesante fuente de información para el estudio de las diferencias que se producen en estas mezclas con respecto al comportamiento ideal y permite valorar la capacidad predictiva de los modelos moleculares de disoluciones.

De manera análoga, las propiedades acústicas, como ser, la velocidad del sonido y la compresibilidad isentrópica y compresibilidad isentrópica de exceso derivadas de ellas, son muy útiles para comprobar el tipo y la naturaleza de las interacciones presentes a nivel molecular en los componentes de la mezcla.

Nuestro grupo de investigación viene trabajando desde hace varios años sobre mezclas líquidas que contienen moléculas no polares y polares [6-10]. Bajo esta línea de trabajo es que se han medido en forma experimental y luego aplicado modelos teóricos a sistemas binarios y ternarios de ésteres alifáticos, hidrocarburos aromáticos y nitrilos lineales.

Los ésteres alifáticos son productos químicos importantes para la industria, y sus mezclas binarias con moléculas polares y no polares, han recibido amplia atención, especialmente para entender el comportamiento del oxígeno carbonilo en el grupo éster, $-COO-$ y los grupos metilenos $-CH_2-$ de las cadenas alifáticas laterales de R o R' en $R-COOR'$, dentro de la mezcla. [11,12].



Como una continuación del estudio que realizamos, y como parte de nuestro programa de investigación en curso, en este trabajo se presentan datos de densidad y velocidad del sonido de las mezclas binarias propanonitrilo + acetato de butilo y propanonitrilo + acetato de pentilo, en todo el rango de composición, a temperaturas que van desde los 278,15 hasta los 318,15 K con un paso de 5 K y a presión atmosférica.

El aporte de estos nuevos datos experimentales permite también su utilización en la comprobación, perfeccionamiento y obtención de parámetros de modelos semiempíricos y teóricos, los cuales tienen una importante aplicación en el diseño y construcción de equipos industriales.

EXPERIMENTAL

Productos utilizados

Los productos químicos utilizados en este trabajo de investigación fueron propanonitrilo (> 99,0 %), acetato de butilo (> 99,5 %) y acetato de pentilo (> 99,5 %), todos suministrados por Aldrich, todos los compuestos fueron tratados previamente a su utilización. Fueron deshumidificados con tamices moleculares Fluka 4 Å, producto desecante para reducir al mínimo la presencia de humedad, y se degasificaron mediante un equipo de ultrasonido. En la Tabla 1 se comparan los valores experimentales de densidad y velocidad del sonido a las distintas temperaturas con los datos disponibles en la literatura; en general, el grado de concordancia obtenido es bueno.

Dispositivos experimentales

El equipo utilizado para realizar las determinaciones experimentales ha sido el Anton-Paar DSA 48, que realiza dos funciones simultáneamente, medir la densidad y la velocidad del sonido para la misma muestra. Para ello posee dos células de medida conectadas en serie, una para cada propiedad a medir según se observa en la figura 1.

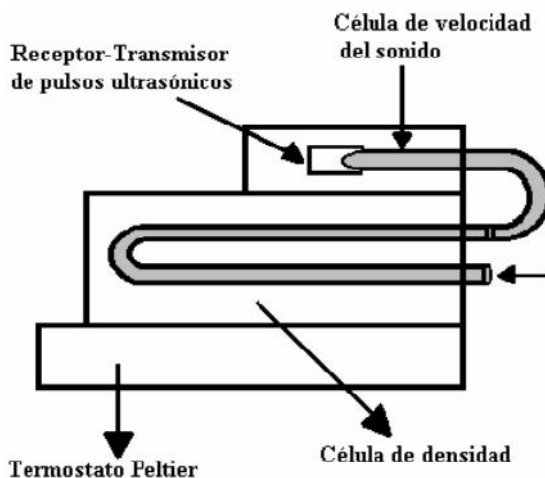


Figura 1. Células de medida de la densidad y de la velocidad de sonido en el DSA-48.

En lo que respecta a la densidad, la célula de medida está formada por un tubo de vidrio (Duran 20) con forma de U, recubierto por una camisa también de vidrio, todo el conjunto está rodeado por un recinto termostático de cobre que controla la temperatura de la célula por efecto Peltier. La célula de medida de la velocidad del sonido se encuentra situada encima de la célula de medida de la densidad, ubicada en una cavidad hecha de teflón que está rodeada lateralmente por el transmisor-receptor de pulsos ultrasónicos, cuya superficie es de acero inoxidable.

La transmisión de calor entre el termostato de cobre y el tubo en U se ve favorecida por la presencia de un gas de alta conductividad térmica en el espacio que hay entre la camisa y el tubo, que facilita el equilibrio térmico entre la muestra y el sistema de termostatación. La medida de la temperatura de todo el sistema se realiza mediante un termistor situado en la célula de densidad con una precisión de $\pm 0,01$ K. El error en la estimación de la densidad es menor a $0,01 \text{ kg m}^{-3}$ y en la velocidad del sonido menor a $0,05 \text{ m s}^{-1}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN



En la Tabla 2 y 3 se presentan los valores experimentales de densidad y velocidad del sonido de las mezclas binarias estudiadas a distintas temperaturas. A partir de los datos experimentales se calcularon el volumen molar de exceso (V^E), el coeficiente de expansión térmica (α), el coeficiente de expansión térmica de exceso (α^E), la desviación de la velocidad del sonido (Δu), la compresibilidad isoentrópica (κ_s) y la compresibilidad isoentrópica de exceso (κ_s^E), utilizando las expresiones detalladas más adelante.

Tabla 1. Propiedades de los componentes puros.

T / (K)									
	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
ρ / (kg m ⁻³)									
Propanonitrilo									
Ex	797,31	791,91	786,96	781,95	776,93	771,90	766,84	761,76	757,00
Lit	-	-	-	781,82 ^[13]	776,82 ^[13]	771,91 ^[14]	-	-	-
Lit	-	-	-	-	-	771,86 ^[15]	-	-	-
Acetato de butilo									
Ex	896,30	991,72	986,60	881,48	876,35	871,18	866,00	860,78	855,30
Lit	-	-	-	881,30 ^[16]	976,36 ^[13]	-	-	-	-
Lit	-	-	-	882,1 ^[17]	875,89 ^[18]	-	-	-	-
Acetato de pentilo									
Ex	891,71	886,90	882,07	877,94	872,41	867,57	862,70	857,84	853,01
Lit	-	-	-	876,6 ^[13]	871,90 ^[13]	-	-	-	-
Lit	-	-	-	876,6 ^[16]	871,9 ^[16]	-	-	-	-
u / (m s ⁻¹)									
Propanonitrilo									
Ex	1347,4	1325,7	1305,1	1284,0	1262,1	1240,8	1220,0	1199,4	1180,6
Lit	-	-	-	-	-	1242 ^[15] 1237,63 ^[14]	-	-	-
Lit	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetato de butilo									
Ex	1275,3	1257,7	1236,5	1215,1	1193,1	1171,7	1150,9	1130,1	1109,8
Lit	-	-	-	-	1192 ^[19] 1193,1 ^[20]	-	-	-	-
Lit	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetato de pentilo									
Ex	1300,8	1279,9	1258,7	1237,9	1217,4	1197,2	1176,9	1156,8	1136,5
Lit	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lit	-	-	-	-	-	-	-	-	-

El volumen molar de exceso de una mezcla particular se puede calcular con la expresión siguiente:

$$V^E = \sum_{i=1}^n x_i M_i \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_i} \right)$$

Donde x_i es la fracción molar del componente i en la mezcla, M_i es el peso molecular del componente, ρ es la densidad de la mezcla, ρ_i la densidad del componente i , y n es el número de componentes de la mezcla. El error estimado para V^E es $\pm 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$.

El coeficiente de expansión térmica α se puede obtener a partir de la ecuación de ajuste de las densidades $\rho = \rho(T)$, por derivación analítica de dicha ecuación respecto de la temperatura. La incerteza estimada para α es $\pm 0,003 \text{ K}^{-1}$.



$$\alpha = \frac{-1}{r} \left(\frac{\partial r}{\partial T} \right)_p$$

El coeficiente de expansión térmica isobárico de exceso, α^E , es posible calcularlo a partir de los volúmenes de exceso a diferentes temperaturas usando la ecuación termodinámica que sigue.

$$\alpha^E = \frac{\left(\left(\partial V^E / \partial T \right)_p - \alpha^{id} V^E \right)}{V^{id} + V^E}$$

Tabla 2. Densidad (ρ) y velocidad del sonido (u) del sistema x_1 propanonitrilo + $(1-x_1)$ acetato de butilo a distintas temperaturas.

x_1	$T / (K)$								
	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
$\rho / (kg\ m^{-3})$									
0	896,63	891,72	886,60	881,48	876,35	871,18	866,00	860,78	855,53
0,0558	893,79	888,87	883,75	878,64	873,52	868,35	863,17	857,95	852,71
0,1109	890,82	885,87	880,77	875,66	870,55	865,40	860,24	855,04	849,84
0,2095	885,02	880,05	874,96	869,88	864,78	859,65	854,50	849,30	844,14
0,3059	878,66	873,66	868,59	863,50	858,41	853,28	848,14	842,96	837,83
0,404	871,36	866,33	861,28	856,22	851,14	846,04	840,91	835,74	830,65
0,461	866,68	861,64	856,6	851,53	846,47	841,36	836,25	831,09	826,04
0,499	863,37	858,31	853,27	848,22	843,15	838,06	832,94	827,79	822,75
0,6003	853,68	848,56	843,53	838,49	833,44	828,37	823,27	818,14	813,15
0,6023	853,47	848,37	843,33	838,29	833,24	828,17	823,07	817,93	812,95
0,7057	842,02	836,83	831,83	826,79	821,75	816,69	811,59	806,46	801,52
0,807	828,94	823,68	818,68	813,66	808,63	803,58	798,50	793,40	788,51
0,9055	814,08	808,75	803,79	798,78	793,76	788,73	783,66	778,56	773,75
0,954	805,82	800,46	795,49	790,49	785,47	780,42	775,36	770,26	765,48
1	797,31	791,91	786,96	781,95	776,93	771,90	766,84	761,76	757,00
x_1	$u / (m\ s^{-1})$								
	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
0	1275,3	1257,7	1236,5	1215,1	1193,1	1171,7	1150,9	1130,1	1109,8
0,0558	1277,4	1259,6	1238,4	1216,9	1194,9	1173,5	1152,7	1131,9	1111,6
0,1109	1279,7	1261,8	1240,5	1219,0	1197,0	1175,5	1154,7	1133,8	1113,6
0,2095	1284,3	1266,0	1244,6	1223,0	1200,9	1179,4	1158,5	1137,6	1117,4
0,3059	1289,2	1270,4	1249,0	1227,4	1205,2	1183,6	1162,7	1141,9	1121,8
0,4040	1294,5	1275,4	1254,0	1232,3	1210,1	1188,5	1167,6	1146,7	1126,7
0,4610	1297,9	1278,6	1257,2	1235,5	1213,3	1191,7	1170,7	1149,9	1129,9
0,4990	1300,2	1280,8	1259,4	1237,8	1215,5	1193,9	1173,0	1152,1	1132,2
0,6003	1307,1	1287,3	1265,9	1244,3	1222,1	1200,5	1179,6	1158,7	1139,0
0,6023	1307,3	1287,4	1266,1	1244,5	1222,2	1200,7	1179,7	1158,9	1139,1
0,7057	1315,4	1295,1	1273,8	1252,3	1230,1	1208,6	1187,6	1166,8	1147,3
0,8070	1324,5	1303,8	1282,7	1261,3	1239,2	1217,7	1196,8	1176,1	1156,7
0,9055	1335,0	1313,8	1292,9	1271,7	1249,7	1228,3	1207,5	1186,8	1167,7
0,9540	1340,9	1319,5	1298,8	1277,6	1255,7	1234,4	1213,6	1192,9	1174,0
1	1347,4	1325,7	1305,1	1284,0	1262,1	1240,8	1220,0	1199,4	1180,6



Tabla 3. Densidad (ρ) y velocidad del sonido (u) del sistema x_1 propanonitrilo + $(1-x_1)$ acetato de pentilo a distintas temperaturas.

x_1	T / (K)								
	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
ρ / (kg m ⁻³)									
0	891,71	886,9	882,07	877,24	872,41	867,57	862,7	857,84	853,01
0,0448	889,71	884,89	880,06	875,22	870,39	865,54	860,67	855,8	850,98
0,0868	887,76	882,93	878,10	873,26	868,42	863,58	858,70	853,83	849,01
0,1944	882,29	877,42	872,58	867,74	862,89	858,03	853,14	848,26	843,45
0,3489	873,08	868,15	863,29	858,43	853,56	848,69	843,80	838,91	834,11
0,3755	871,30	866,36	861,51	856,64	851,77	846,90	841,99	837,09	832,30
0,4247	867,82	862,86	858,00	853,13	848,26	843,38	838,47	833,56	828,77
0,4736	864,13	859,13	854,27	849,40	844,52	839,63	834,71	829,80	825,01
0,5648	856,46	851,42	846,56	841,66	836,77	831,87	826,93	821,99	817,22
0,6329	849,99	844,91	840,04	835,13	830,22	825,31	820,36	815,41	810,63
0,7133	841,35	836,22	831,34	826,42	821,50	816,56	811,59	806,62	801,84
0,8005	830,48	825,29	820,38	815,44	810,48	805,52	800,53	795,54	790,77
0,9105	813,89	808,6	803,67	798,69	793,72	788,72	783,69	778,65	773,88
0,9615	804,85	799,5	794,56	789,57	784,55	779,54	774,49	769,41	764,67
1	797,31	791,91	786,96	781,95	776,93	771,9	766,84	761,76	757,00
x_1	u / (m s ⁻¹)								
	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
0	1300,8	1279,9	1258,7	1237,9	1217,4	1197,2	1176,9	1156,8	1136,5
0,0448	1301,5	1280,5	1259,3	1238,5	1217,9	1197,8	1177,4	1157,3	1137,1
0,0868	1302,3	1281,3	1260,1	1239,2	1218,6	1198,4	1178,1	1158	1137,7
0,1944	1304,7	1283,6	1262,3	1241,4	1220,7	1200,3	1179,9	1159,8	1139,6
0,3489	1308,8	1287,5	1266,1	1245,1	1224,2	1203,6	1183,1	1162,8	1142,8
0,3755	1309,6	1288,2	1266,9	1245,8	1224,9	1204,3	1183,8	1163,4	1143,4
0,4247	1311,2	1289,7	1268,4	1247,3	1226,2	1205,6	1185,0	1164,7	1144,7
0,4736	1312,9	1291,4	1270,0	1248,9	1227,8	1207,0	1186,4	1166,0	1146,1
0,5648	1316,4	1294,8	1273,5	1252,4	1231,1	1210,2	1189,6	1169,1	1149,2
0,6329	1319,5	1297,9	1276,6	1255,4	1234,0	1213,1	1192,4	1171,9	1152,1
0,7133	1323,7	1302,1	1280,9	1259,6	1238,1	1217,1	1196,3	1175,8	1156,1
0,8005	1329,2	1307,5	1286,5	1265,2	1243,6	1222,4	1201,6	1181,1	1161,6
0,9105	1338,0	1316,3	1295,4	1274,2	1252,4	1231,2	1210,4	1189,7	1170,6
0,9615	1342,9	1321,2	1300,6	1279,4	1257,5	1236,3	1215,5	1194,8	1175,9
1	1347,4	1325,7	1305,1	1284,0	1262,1	1240,8	1220	1199,4	1180,6

La reproducibilidad en la medición de la densidad produce una propagación del error para el volumen molar de exceso, de aproximadamente $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. La incertidumbre de α^E , dependiente de lo anterior, se estima en el orden de 10^{-6} K^{-1} , valor también indicado en la bibliografía [21].

A partir de los datos de velocidad del sonido, se puede calcular la desviación de la velocidad del sonido, donde u la velocidad del sonido de la mezcla y u_i la velocidad del sonido del componente puro. El error en Δu se estima en $\pm 0,1 \text{ m s}^{-1}$.



$$\Delta u = u - \sum_{i=1}^2 x_i u_i$$

La compresibilidad isoentrópica κ_s se obtiene a partir de las densidades y las velocidades del sonido haciendo uso de la ecuación de Laplace. La precisión en la determinación de la compresibilidad isoentrópica se estimó en $\pm 0,05 \text{ TPa}^{-1}$.

$$\kappa_s = \frac{1}{r u^2}$$

Se puede calcular la compresibilidad isoentrópica de exceso κ_s^E a partir de la ecuación:

$$\kappa_s^E = \kappa_s - \kappa_s^{id}$$

Donde la expresión para la compresibilidad isoentrópica de la mezcla ideal se deriva de la definición del coeficiente de compresibilidad isoterma κ_T y extendida a la idealidad [21]:

$$\kappa_s^{id} = \kappa_T^{id} - (a^{id})^2 v^{id} T / C_p^{id}$$

Donde:

$$\kappa_T^{id} = f_1 \kappa_{T,1}^\circ + f_2 \kappa_{T,2}^\circ, \quad a^{id} = f_1 a_1^\circ + f_2 a_2^\circ, \quad V^{id} = x_1 V_1^\circ + x_2 V_2^\circ, \quad C_p^{id} = x_1 C_{p,1}^\circ + x_2 C_{p,2}^\circ$$

Siendo, $C_{p,1}^\circ$ y $C_{p,2}^\circ$ las capacidades caloríficas molares isobáricas de los componentes 1 y 2; x_1 y x_2 son las fracciones molares de los componentes 1 y 2; y ϕ_1 y ϕ_2 las fracciones en volumen de los componentes 1 y 2, definidas por:

$$f_i = \frac{x_i V_i^\circ}{x_1 V_1^\circ + x_2 V_2^\circ}$$

Las densidades, velocidades del sonido, compresibilidades isoentrópicas, y coeficientes de expansión térmica se han ajustado para cada sistema a un polinomio del tipo:

$$Y = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^3 A_{ij} 10^{1-j} x^{i-1} (T - T_0)^{j-1}$$

Donde Y es la propiedad, x es la fracción molar, A_{ij} son los coeficientes de ajuste, T es la temperatura y T_0 es una temperatura de referencia.

Las magnitudes de exceso se han ajustado a la siguiente ecuación del tipo Redlich y Kister:

$$Y_m^E = x(1-x) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^3 A_{ij} 10^{1-j} (2x-1)^{i-1} (T - T_0)^{j-1}$$

Donde Y_m^E representa V^E , α^E , Δu , o κ_s^E x es la fracción molar del componente 1, A_{ij} son los coeficientes de ajuste obtenidos por mínimos cuadrados.

En todos los casos los valores de los coeficientes se han obtenido mediante el método de mínimos cuadrados con dos variables de ajuste, temperatura y composición.

Los coeficientes A_{ij} se dan en la Tabla 4 y 5, junto con la desviación estándar (σ) definida como:



$$S = \left(\sum_{i=1}^n \left(V_{(\text{exp})i}^E - V_{(\text{calc})i}^E \right)^2 / (n - p) \right)^{1/2}$$

Siendo n el número de datos experimentales y p el número de coeficientes de la ecuación.

Tabla 4. Coeficientes de ajuste, (A_{ij}), desviación estándar de los coeficientes, $S(A_{ij})$, y desviación estándar de la estimación, $S(V^E)$, $S(Du)$, $S(\kappa^E)$ y $S(\alpha^E)$, del sistema propanonitrilo + acetato de butilo.

A_{ij} $10^{-9} \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-j+1}$	$\sigma(A_{ij})$	I										$\sigma(V^E)$ $10^9 \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
J	1	-552,1	2,6	-1	10	-1	31	-15	24	39	50	1,5
	2	-50,1	3,1	-2	11	33	36	-4	27	-40	58	
	3	-0,97	0,74	-1,4	2,8	-6,9	8,6	0,8	6,6	8	14	
A_{ij} $\text{m s}^{-1} \text{K}^{-j+1}$	$\sigma(A_{ij})$	I										$\sigma(Du)$ m s^{-1}
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
J	1	-43,15	0,17	-16,21	0,72	-9,63	0,82	-2,8	1,7	-	-	0,11
	2	-2,37	0,19	0,19	0,84	1,13	0,96	-0,5	2	-	-	
	3	0,072	0,047	-0,14	0,20	-0,17	0,23	0,15	0,48	-	-	
A_{ij} $\text{TPa}^{-1} \text{K}^{-j+1}$	$\sigma(A_{ij})$	I										$\sigma(\kappa^E)$ TPa^{-1}
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
J	1	-14,591	0,073	-4,58	0,31	1,91	0,36	-0,29	0,75	-	-	0,049
	2	4,408	0,085	0,65	0,37	-0,48	0,42	0,91	0,88	-	-	
	3	-0,414	0,020	0,005	0,088	0,09	0,10	-0,22	0,21	-	-	
A_{ij} $\text{MK}^{-1} \text{K}^{-j+1}$	$\sigma(A_{ij})$	I										$\sigma(\alpha^E)$ MK^{-1}
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
J	1	-41,703	0,029	-16,21	0,13	-5,26	0,14	-1,41	0,3	-	-	0,020
	2	-2,816	0,034	-1,94	0,15	-0,75	0,17	-0,06	0,35	-	-	
	3	0,0581	0,0082	0,051	0,035	0,046	0,040	-0,014	0,084	-	-	

Tabla 5. Coeficientes de ajuste, (A_{ij}), desviación estándar de los coeficientes, $S(A_{ij})$, y desviación estándar de la estimación, $S(V^E)$, $S(Du)$, $S(\kappa^E)$ y $S(\alpha^E)$, del sistema propanonitrilo + acetato de pentilo

A_{ij} $10^{-9} \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-j+1}$	$\sigma(A_{ij})$	i										$\sigma(V^E)$ $10^9 \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
J	1	-310,8	1,5	-107,9	5,1	-32	17	-7	12	43	27	0,82
	2	-29,7	1,7	-25,3	5,9	5	20	16	14	-22	32	
	3	-2,16	0,42	2,9	1,4	-0,1	4,9	-3,6	3,4	5,0	7,6	
A_{ij} $\text{m s}^{-1} \text{K}^{-j+1}$	$\sigma(A_{ij})$	i										$\sigma(Du)$ m s^{-1}
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
J	1	-41,16	0,17	-17,83	0,71	-10,25	0,89	-3,2	1,7	-	-	0,12
	2	-1,88	0,2	-0,76	0,83	0	1	-0,2	2	-	-	
	3	0,199	0,049	-0,08	0,20	0,02	0,25	-0,03	0,49	-	-	
A_{ij} $\text{TPa}^{-1} \text{K}^{-j+1}$	$\sigma(A_{ij})$	i										$\sigma(\kappa^E)$ TPa^{-1}
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
J	1	-5,495	0,095	-3,59	0,39	-0,17	0,49	-1,45	0,95	-	-	0,063
	2	3,46	0,11	1,21	0,45	0,55	0,57	0,4	1,1	-	-	
	3	-0,135	0,027	0,25	0,11	-0,03	0,14	0,03	0,27	-	-	
A_{ij} $\text{MK}^{-1} \text{K}^{-j+1}$	$\sigma(A_{ij})$	i										$\sigma(\alpha^E)$ MK^{-1}
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
J	1	-24,424	0,02	-25,896	0,084	-9,73	0,1	-3,49	0,2	-	-	0,014
	2	-1,533	0,024	1,499	0,098	0,69	0,12	0,14	0,24	-	-	
	3	0,0464	0,0057	-0,029	0,023	-0,042	0,029	0,014	0,057	-	-	

La figura 2 muestra los valores obtenidos, para el sistema binario propanonitrilo + acetato de butilo, de V^E , κ^E y α^E , junto con los valores obtenidos con la ecuación de ajuste de Redlich y Kister [1], en función de la fracción



molar del componente 1. En la figura 3 se representan, de forma similar, las mismas propiedades, correspondientes al otro sistema estudiado, propanonitrilo + acetato de pentilo.

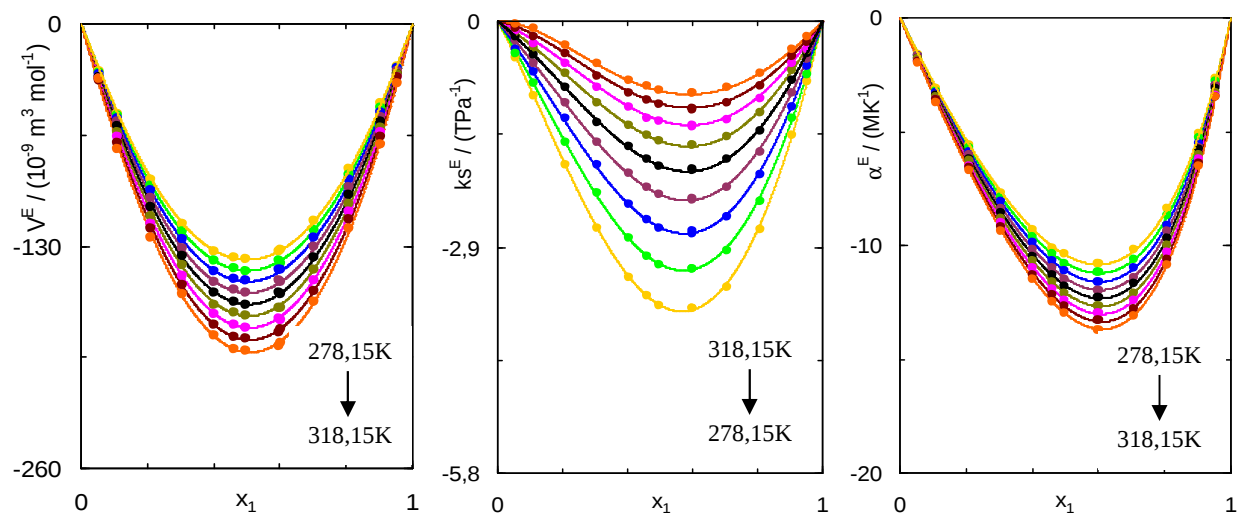


Figura 2. Sistema propanonitrilo + acetato de butilo. Volumen molar de exceso (V^E), compresibilidad isentrópica de exceso, (k_s^E), y coeficiente de expansión térmica de exceso (α^E), en función de la fracción molar x_1 , a distintas temperaturas. Las líneas continuas corresponden al ajuste con la ecuación polinomial

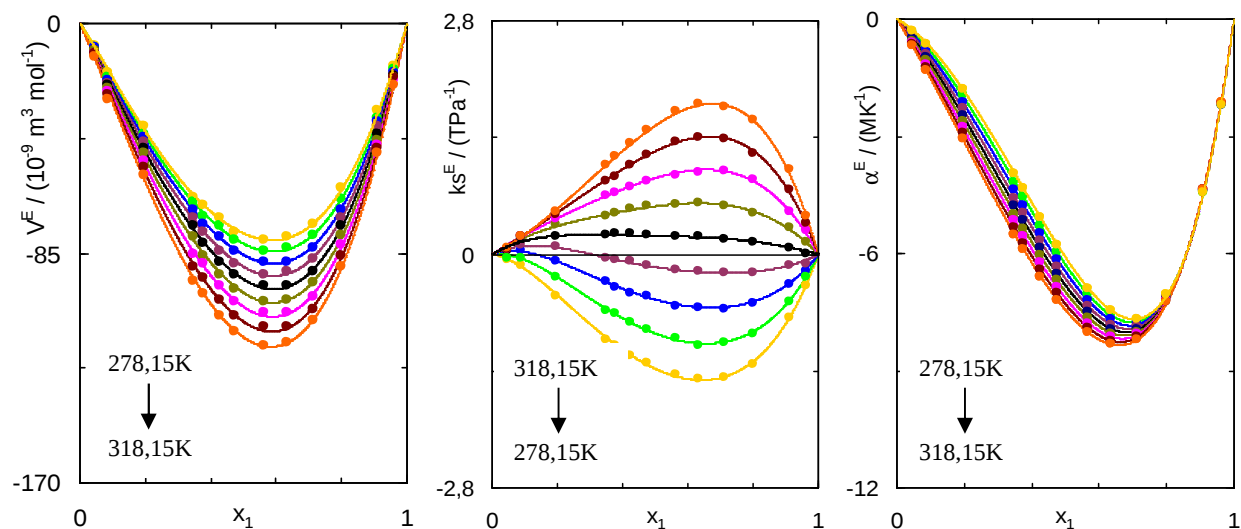


Figura 3. Sistema propanonitrilo + acetato de pentilo. Volumen molar de exceso (V^E), compresibilidad isentrópica de exceso, (k_s^E), y coeficiente de expansión térmica de exceso (α^E), en función de la fracción molar x_1 , a distintas temperaturas. Las líneas continuas corresponden al ajuste con la ecuación polinomial

Las figuras 2 y 3 para las mezclas binarias propanonitrilo + acetato de butilo y propano nitrilo + acetato de butilo muestran curvas negativas para el volumen molar de exceso, V^E , en todo el rango de fracciones molares y temperaturas, estos valores son más negativos a medida que se incrementa la temperatura.

La mezcla binaria propanonitrilo + acetato de butilo, muestra, para la compresibilidad isentrópica de exceso, κ_s^E , curvas negativas, para todo el rango de concentraciones y temperaturas. El sistema binario propanonitrilo + acetato de pentilo presenta valores negativos de la compresibilidad isentrópica de exceso, κ_s^E , para todo el rango de concentración y para las primeras dos temperaturas, sigmoidal para las dos siguientes y positivas las restantes como se puede observar en la figura 3.



Para el coeficiente de dilatación cubica de exceso, α^E , se puede observar curvas negativas para ambos sistemas, en todo el rango de concentraciones y para todas las temperaturas, haciéndose cada vez más negativa a medida que aumentaba la temperatura.

Se realizó el cálculo de la velocidad del sonido para este sistema binario con los siguientes modelos predictivos: la relación empírica de Nomoto [2,3], la relación de mezcla ideal de Van Dael [4] y el modelo de velocidad media del sonido respecto al tiempo de un impulso de Ernst [5].

El objetivo de esta parte del trabajo es comparar los métodos más comunes de cálculo del "exceso", en el sentido de las desviaciones de los valores experimentales respecto de los teóricos de la velocidad de sonido para la mezcla líquida estudiada, es decir, fueron examinadas las ventajas relativas de estas teorías y relaciones comparando los valores teóricos de velocidades ultrasónicas con aquellos obtenidos experimentalmente.

Se realizó el cálculo de la velocidad del sonido de la mezcla binaria, utilizando información experimental de los componentes puros, con los modelos predictivos mencionados:

Nomoto [2,3]:

$$u = ((x_1 R_1 + x_2 R_2) / (x_1 V_1 + x_2 V_2))^3$$

Donde V_i es el volumen molar del componente i , calculado a partir de su masa molar (M_i) y su densidad (ρ_i), y $R_i = (M_i / \rho_i) u^{1/3}$

Van Dael [4]:

$$u^{-2} = (x_1 / (u_1^2 M_1) + x_2 / (u_2^2 M_2)) * (x_1 M_1 + x_2 M_2)$$

Ernst et al. [5]:

$$u = u_1 u_2 / (x_{vol,1} u_1 + x_{vol,2} u_2)$$

Siendo $x_{vol,1}$ la fracción en volumen del componente 1.

En la Figura 4 y 5 se muestran los valores experimentales y teóricos de la velocidad del sonido (u), de los sistemas a las distintas temperaturas de trabajo, para todo el rango de concentraciones.

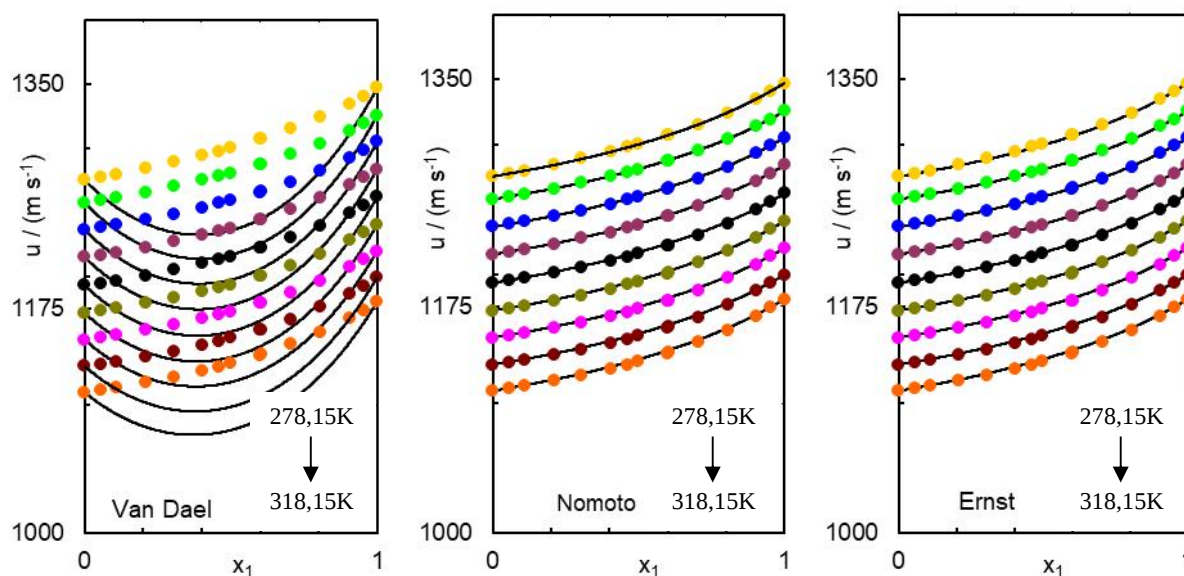


Figura 4. Comparación entre valores teóricos y experimentales de velocidades del sonido, u , del sistema x propanonitrilo + $(1-x)$ acetato de butilo a distintas temperaturas T .

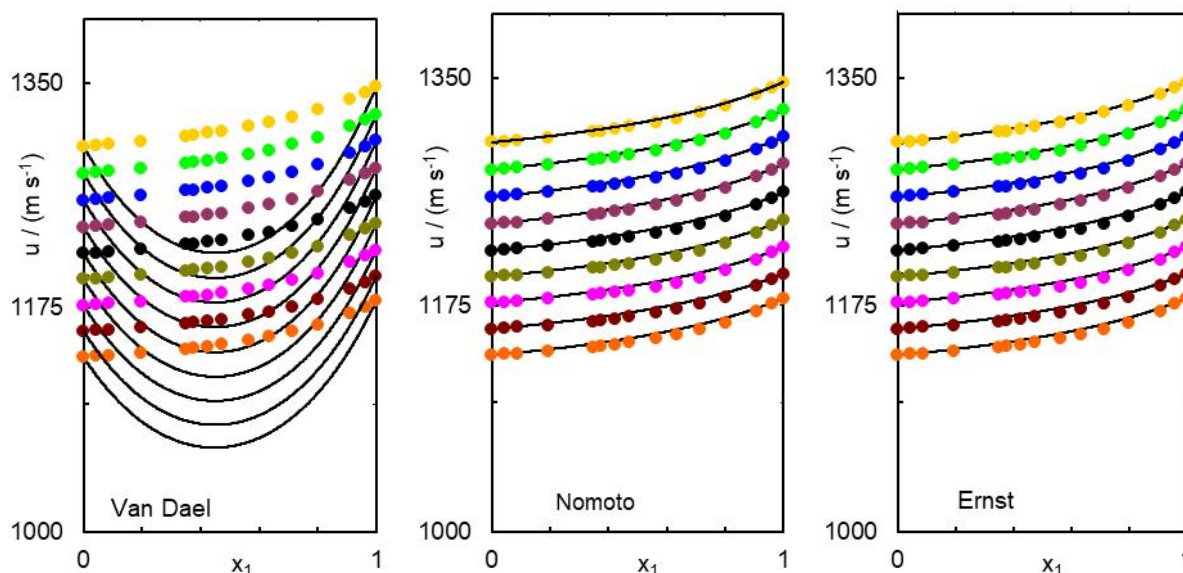


Figura 5. Comparación entre valores teóricos y experimentales de velocidades del sonido, u , del sistema x propanonitrilo + $(1-x)$ acetato de pentilo a distintas temperaturas T .

Las velocidades ultrasónicas calculadas, junto con las velocidades experimentales, el porcentaje de error en las predicciones respecto de los valores experimentales y las desviaciones de los valores experimentales respecto de los teóricos, $u_{\text{EXP.}} - u_{\text{CALC.}}$, para cada fracción molar, y a 298,15 K, de los dos sistemas estudiados, se muestran en las Tabla 6.

En la Figura 6 se graficó, para los dos sistemas estudiados, la diferencia de la velocidad del sonido entre los valores experimentales y los teóricos, $u_{\text{EXP.}} - u_{\text{CALC.}}$, en función de la fracción molar del componente 1 y a 298,15 K.

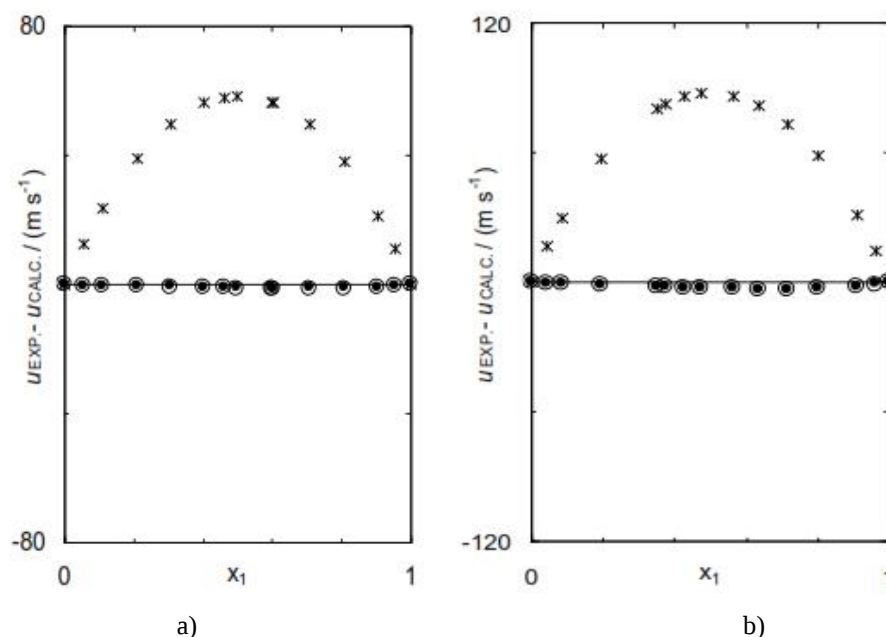


Figura 6. Desviaciones de la velocidad del sonido, valores experimentales respecto de calculados con los modelos de predicción, mediante la relación de mezcla ideal de Van Dael (x), la relación empírica de Nomoto (o), y el modelo de velocidad media de Ernst ($\bullet$) $u_{\text{EXP.}} - u_{\text{CALC.}}$, para cada fracción molar, y a 298,15 K a) sistema x propanonitrilo + $(1-x)$ acetato de butilo, b) sistema x propanonitrilo + $(1-x)$ acetato de pentilo.



Tabla 6. Velocidades del sonido, u , valores experimentales, y calculados mediante los modelos predictivos estudiados, a 298,15 K., desviaciones de los valores experimentales respecto de los teóricos, $u_{EXP.} - u_{CALC.}$, evaluación del error, para cada fracción molar, a esa temperatura.

sistema x propanonitrilo + (1-x) acetato de butilo										
X	$u / (m s^{-1})$				$u_{EXP.} - u_{CALC.} / (m s^{-1})$			% error		
	Exp.	V. Dael	Nomoto	Ernst	V. Dael	Nomoto	Ernst	V. Dael	Nomoto	Ernst
0	1193,1	1193,1	1193,1	1193,1	0	0	0	0	0	0
0,0558	1194,9	1182,2	1195,2	1195,1	12,7	-0,3	-0,2	1,07	0,02	0,02
0,1109	1197,0	1173,3	1197,3	1197,3	23,7	-0,3	-0,3	1,98	0,03	0,02
0,2095	1200,9	1161,7	1201,5	1201,4	39,2	-0,6	-0,5	3,26	0,05	0,04
0,3059	1205,2	1155,4	1206,1	1205,9	49,8	-0,9	-0,7	4,13	0,07	0,06
0,4040	1210,1	1153,9	1211,2	1211,0	56,2	-1,1	-0,9	4,64	0,09	0,08
0,4610	1213,3	1155,3	1214,5	1214,3	58,0	-1,2	-1,0	4,78	0,10	0,08
0,4990	1215,5	1157,1	1216,8	1216,6	58,4	-1,3	-1,1	4,81	0,11	0,09
0,6003	1222,1	1165,6	1223,5	1223,3	56,5	-1,4	-1,2	4,62	0,12	0,10
0,6023	1222,2	1165,8	1223,7	1223,4	56,4	-1,5	-1,2	4,61	0,12	0,10
0,7057	1230,1	1180,4	1231,6	1231,3	49,7	-1,5	-1,2	4,04	0,12	0,10
0,8070	1239,2	1201,2	1240,5	1240,3	38,0	-1,3	-1,1	3,07	0,11	0,09
0,9055	1249,7	1228,3	1250,7	1250,5	21,4	-1,0	-0,8	1,71	0,08	0,07
0,954	1255,7	1244,6	1256,3	1256,2	11,1	-0,6	-0,5	0,88	0,05	0,04
1	1262,1	1262,1	1262,1	1262,1	0	0	0	0	0	0
% error medio								3,35	0,08	0,07
sistema x propanonitrilo + (1-x) acetato de pentilo										
X	$u / (m s^{-1})$				$u_{EXP.} - u_{CALC.} / (m s^{-1})$			% error		
	Exp.	V. Dael	Nomoto	Ernst	V. Dael	Nomoto	Ernst	V. Dael	Nomoto	Ernst
0	1217,4	1217,4	1217,4	1217,4	0	0	0	0	0	0
0,0448	1217,9	1201,6	1218,4	1218,4	16,3	-0,5	-0,5	1,34	0,04	0,04
0,0868	1218,6	1188,7	1219,3	1219,3	29,9	-0,7	-0,7	2,45	0,06	0,06
0,1944	1220,7	1163,5	1221,9	1221,9	57,2	-1,2	-1,2	4,69	0,10	0,10
0,3489	1224,2	1143,8	1226,4	1226,4	80,4	-2,2	-2,2	6,57	0,18	0,18
0,3755	1224,9	1142,2	1227,2	1227,2	82,7	-2,3	-2,3	6,76	0,19	0,19
0,4247	1226,2	1140,5	1228,9	1228,9	85,7	-2,7	-2,7	6,99	0,22	0,22
0,4736	1227,8	1140,4	1230,7	1230,7	87,4	-2,9	-2,9	7,12	0,23	0,23
0,5648	1231,1	1144,9	1234,3	1234,3	86,2	-3,2	-3,2	7,01	0,26	0,26
0,6329	1234,0	1152,0	1237,4	1237,4	82,0	-3,4	-3,4	6,64	0,28	0,27
0,7133	1238,1	1165,1	1241,5	1241,5	73,0	-3,4	-3,4	5,90	0,27	0,27
0,8005	1243,6	1185,4	1246,6	1246,6	58,2	-3,0	-3,0	4,68	0,24	0,24
0,9105	1252,4	1221,7	1254,4	1254,3	30,7	-2,0	-1,9	2,45	0,16	0,16
0,9615	1257,5	1243,3	1258,6	1258,6	14,2	-1,1	-1,1	1,13	0,09	0,09
1	1262,1	1262,1	1262,1	1262,1	0	0	0	0	0	0
% error medio								4,90	0,18	0,18

La predicción de las velocidades del sonido del sistema produjo buenos resultados con dos de los tres modelos aplicados, y para todas las temperaturas estudiadas, como se muestra en las figuras 4 y 5. Las predicciones obtenidas con los modelos de Nomoto y de Ernst concuerdan mejor con los valores experimentales de la velocidad que la relación de Van Dael para las mezclas propanonitrilo + acetato de butilo y para el sistema propano nitrilo + acetato de pentilo.

CONCLUSIONES

Las mezclas binarias propanonitrilo + acetato de butilo y propanonitrilo + acetato de pentilo, muestran curvas negativas para el volumen molar de exceso (V^E) en todo el rango de fracciones molares y temperaturas, estos valores son más negativos a medida que se incrementa la temperatura. Los valores de V^E para el sistema Propanonitrilo + acetato de butilo presenta valores más negativos que el del propanonitrilo + acetato de pentilo para todas las temperaturas. El comportamiento descrito puede observarse en las Figuras 2 y 3, donde se muestra que los valores del volumen molar de exceso (V^E) se modifican significativamente con las variaciones de temperaturas.

La mezcla binaria propanonitrilo + acetato de butilo, muestra, para la compresibilidad isoentrópica de exceso



(K_S^E), curvas negativas para todo el rango de concentración y para todas las temperaturas analizadas como se puede observar en la Figura 2, en todos los casos éstos son menos negativos al aumentar la temperatura, y se observa, que presentan una variación con la temperatura muy significativa.

El sistema binario propanonitrilo + acetato de pentilo presenta valores negativos de la compresibilidad isoentrópica de exceso (K_S^E) para todo el rango de concentración y para las 2 primeras temperaturas, sigmoidea para las 2 siguientes y positivas para las restantes temperaturas analizadas como se puede observar en la Figura 3.

El coeficiente de expansión térmica de exceso (αE) presentó valores negativos, y la desviación de la velocidad del sonido (Δu), valores positivos, para los dos sistemas objeto de estudio.

El comportamiento indicado es característico de los sistemas que presentan fuertes interacciones específicas. pueden deberse a la superposición de efectos que aparecen a partir de factores estéricos, de la auto asociación de los ésteres y de los nitrilos, y también a las interacciones entre moléculas diferentes, (dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido) entre el propanonitrilo el acetato de alquilo.

La predicción de las velocidades del sonido del sistema produjo buenos resultados con dos de los tres modelos aplicados, y para todas las temperaturas estudiadas. Aunque, los valores calculados con los tres modelos se desvían de los datos experimentales de la velocidad, las predicciones de Nomoto y de Ernst concuerdan mejor con los valores experimentales de la velocidad que la relación de Van Dael para las mezclas.

RECONOCIMIENTOS

Se agradece el aporte, en la realización de este trabajo, de la Universidad Nacional del Comahue y CONICET, ambos de Argentina y de la Universidad de Vigo, Facultad de Ciencias del Campus de Ourense, España.

REFERENCIAS

1. Redlich, O., Kister, A. T. **1948**, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 345..
2. Nomoto, O. **1953**, *J. Chem. Phys.*, **21**, 950..
3. Nomoto, O. **1958**, *J. Phys. Soc. Jpn.* **13**, 1528.
4. Van Dael, W. in *Thermodynamic Properties and Velocity of Sound*, Butterworths, **1975**, London.
5. Ernst, S., Glinski, J., Jezowska-Trzebiatowska, B. **1979**, *Acta Phys. Polon.*, **A55**, 501.
6. Camacho, A. G., Postigo, M. A. **1998**, *J. Sol. Chem.*, **27**, 719.
7. Canzonieri, S., Postigo, M., Salas, J., Katz, M. **2002**, *The Journal of the Argentine Chemical Society*, **90**, 31.
8. Mariano, A., Postigo, M., González-Salgado, D., Romaní, L. **2007**, *J. Chem. Thermodyn.*, **39**, 218.
9. Postigo, M., Mariano, A. B., Jara, A. F., Zurakoski, N. **2009**, *J. Chem. & Eng. Data*, **54**, 1575.
10. Mussari, L., Canzonieri, S., Camacho, A., Tabarrozzi, R., Postigo, M. **2012**, *Phys. and Chem. of Liq.*, **50**, 530.
11. Awwad, A. A., Jbara, K. A., Al-Dujali, A., **1989**, *Fluid Phase Equilibria*, **46**, 259.
12. Franjo, C., Segade, L., Menaut, C. P., Pico, J. M., Jiménez, E. **2001**, *J. Sol. Chem.*, **30**, 995.
13. TRC – Thermodynamic Tables Non Hydrocarbons. Thermodynamic Research Center, **1993**, Texas A&M University: College Station: Tx..
14. Mehta, S. K., Sharma, A. K. **2003**, *Fluid Phase Equilibria*, **205**, 37.
15. Bilaniuk, N. and Wong, G. S. K. J. **1996**, *Acoust. Soc. Am.*, **99**, 3257.
16. Troncoso, J.; Carballo, E.; Cerdeiriña, C. A.; González, D.; Romaní, L. **2000**, *J. Chem.Eng. Data*, **45**, 594
17. Ohomuro, K.; Tamura, K.; Murakami, S. **1987**, *Chem. Thermodyn.* **19**, 171.
18. Watts, H., Clarke, E. C. W. y Glew, D. H. **1968**, *Can. J. Chem.* **46**, 815.
19. Riddick, J. A., Bunger, W. B., Sakano, T. K. *Organics Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, vol. II, Fourth ed., 1986, Wiley/Interscience.
20. Oswal, S. L. and Patel, N.B. **1995**, *Journal Chem. Eng. Data*, **40**, 840.
21. Navia, P; Troncoso, J; Romaní, L. **2009**. *Fluid Phase Equilibria*, **276**, 1.