

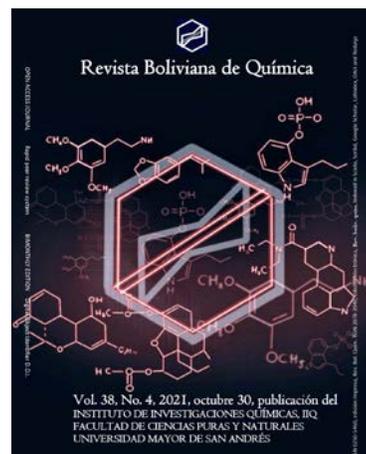


EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LAS PROPIEDADES ACÚSTICAS Y VOLUMÉTRICAS DE MEZCLAS BINARIAS LÍQUIDAS DE PROPANONITRILO Y PROPANOATO DE METILO, Y DE PROPANONITRILO Y PROPANOATO DE ETILO

Received 09 10 2021
Accepted 10 25 2021
Published 10 30 2021

Vol. 38, No.4, pp. 168-181, Sep./Oct.2021
Revista Boliviana de Química

38(4), 168-181, Sep./Oct. 2021
Bolivian Journal of Chemistry
DOI: 10.34098/2078-3949.38.4.4



Full original article

Peer-reviewed

Salvador H. Canzonieri¹, Alejandra B. Mariano¹, Alberto Camacho^{1,2}, Mirtha A. Orozco^{1*}, Luis Romani³

1. Instituto de Investigación en Tecnologías y Ciencias de la Ingeniería IITCI. CONICET-UNCo. Facultad de Ingeniería Universidad Nacional del Comahue 8300 Neuquén Argentina.
2. Facultad Regional del Neuquén Universidad Tecnológica Nacional 8300 Neuquén Argentina.
3. Facultad de Ciencias del Campus de Ourense Universidad de Vigo E 32004 Ourense, España.

Keywords: Propanonitrile, Methyl propanoate, Ethyl propanoate, Excess molar volumen, Excess isoentropic compressibility, Speed of sound, Thermal expansion coefficient.

Palabras clave: Propanonitrilo, Propanoato de metilo, Propanoato de etilo, Exceso de volumen molar, Exceso de compresibilidad isoentrópica, Velocidad del sonido, Coeficiente de expansión térmica.

ABSTRACT

The densities (ρ) and speeds of sound (u) of binary liquid mixtures formed by propanonitrile + methyl propanoate and propanonitrile + ethyl propanoate, including those of the pure liquids, at a temperature range from 278.15 K to 318.15 K every 5 K are reported in this paper. The density and speed of sound were measured over the complete composition range at the atmospheric pressure. The experimental data were used to calculate the molar volume $V(x, T)$, excess molar volume $V^E(x, T)$, the deviation in speed of sound $\Delta u(x, T)$, the isoentropic compressibility $K_s(x, T)$, the excess isoentropic compressibility $K_s^E(x, T)$, the thermal expansion coefficient $\alpha(x, T)$ and the excess thermal expansion coefficient $\alpha^E(x, T)$. Every set of results of the properties of the excess was fitted to a polynomial equation like the Redlich-Kister equation [1], the deviations obtained were of the order of experimental error. The excess values of the mixtures studied were negative for the entire composition range and all temperatures. The results



have been discussed in terms of molecular interactions and structural effects. The models proposed by Nomoto [2,3], Van Dael [4] y Ernst et al. [5] were used to calculate the speed of sound at 298.15 K.

*Correspondent autor: mirtha.orozco@fain.uncoma.edu.ar

RESUMEN

Se informan en este trabajo las densidades (ρ) y las velocidades del sonido (u) de las mezclas líquidas binarias formadas por propanonitrilo + propanoato de metilo y propanonitrilo + propanoato de etilo, incluidas las de los líquidos puros, en un rango de temperatura de 278.15 K a 318.15 K a intervalos de 5 K. La densidad y la velocidad del sonido se midieron en todo el rango de composición a la presión atmosférica. Los datos experimentales se utilizaron para calcular el volumen molar $V(x, T)$, el volumen molar de exceso $V^E(x, T)$, la desviación en la velocidad del sonido $\Delta u(x, T)$, la compresibilidad isoentrópica $K_S(x, T)$, la compresibilidad isoentrópica de exceso $K_S^E(x, T)$, el coeficiente de expansión térmica $\alpha(x, T)$ y el coeficiente de expansión térmica de exceso $\alpha^E(x, T)$. Cada conjunto de resultados de las propiedades de exceso se ajustó a una ecuación polinomial como la ecuación de Redlich-Kister [1], obteniéndose desviaciones del orden de error experimental. Los valores de exceso de las mezclas estudiadas fueron negativos para todo el rango de composición y para todas las temperaturas. Los resultados se discutieron en términos de las interacciones moleculares y los efectos estructurales. Se utilizaron los modelos propuestos por Nomoto [2,3], Van Dael [4] y Ernst et al. [5] para calcular la velocidad del sonido a 298.15 K.

INTRODUCCIÓN

Conocer las propiedades físicas de las mezclas de líquidos no electrolitos es esencial para la industria química que involucra procesos de separación y purificación de compuestos procedentes del petróleo, el alquitrán de hulla, y también de productos sintéticos. Existe una gran cantidad de compuestos orgánicos en estado líquido a temperaturas próximas a la del ambiente, y considerando todas sus posibles combinaciones, el número de sistemas que son objeto de estudio es enorme. El conocimiento del proceder y las propiedades termodinámicas de esas mezclas han llevado a un aumento y desarrollo de las investigaciones no solo a nivel experimental, de donde surgieron una multitud de bases de datos y bibliografía especializada, sino a nivel teórico con el desarrollo de modelos y/o correlaciones que permiten reducir la siempre costosa y compleja experimentación. Con el avance de las investigaciones y estudios se ha pretendido, aunque no siempre con éxito, desarrollar modelos teóricos predictivos para poder satisfacer las necesidades, tanto del conocimiento científico como del campo de los procesos industriales. El objetivo ideal sería lograr que el modelo de correlación conlleve una base teórica que pudiera reproducir a través de un determinado procedimiento de cálculo el comportamiento de los sistemas fluidos.

Se dispone en la literatura de modelos para describir el comportamiento termodinámico de sistemas multicomponentes. Esos modelos predicen el comportamiento de estos sistemas a partir de datos de sistemas binarios. Se los identifica como modelos geométricos, y se pueden mencionar entre otras, las expresiones empíricas propuestas por Redlich y Kister (Redlich O. y Kister A. T. 1948 [1]). La exactitud con que ciertos modelos predicen el comportamiento termodinámico de las mezclas depende fundamentalmente de las consideraciones realizadas sobre las ecuaciones de estado, el conocimiento de las fuerzas intermoleculares y de la dependencia con la temperatura y con la presión.

Este trabajo de investigación fue proyectado para efectuar un estudio experimental y teórico de un conjunto de propiedades termodinámicas para poder explicar las interacciones de ésteres con nitrilos de cadena corta, en particular las mezclas binarias formadas por propanonitrilo, propanoato de metilo y propanoato de etilo. La polaridad y tamaño de las moléculas involucradas en las mezclas tienen un efecto dominante en las magnitudes de las propiedades termodinámicas de exceso y en el tipo y alcance de las interacciones moleculares. Por tanto, para interpretar el tipo de interacciones moleculares presentes en estas mezclas y poder describir el comportamiento de las propiedades termodinámicas se trazó un plan consistente en estudiar primero experimentalmente y luego en forma teórica los sistemas mencionados. Con los medios que se dispone en el laboratorio de Fisicoquímica de la Facultad de Ingeniería, de la Universidad Nacional del Comahue se determinaron experimentalmente las propiedades termodinámicas (densidades y velocidades del sonido) para los líquidos puros y las mezclas. Luego se realizaron los cálculos de las magnitudes de exceso correspondientes para obtener, mediante el análisis e interpretación de los resultados, un mejor conocimiento y comprensión de las interacciones que suceden en este tipo de disoluciones; además de la concentración, la temperatura y la presión.



La densidad y la velocidad del sonido de las mezclas líquidas binarias de propanonitrilo +propanoato de metilo y propanonitrilo + propanoato de etilo se midieron en todo el espectro de fracciones molares, en un rango de temperaturas entre 278.15 K y 318.15 K a intervalos de 5 K, la presión de trabajo fue la presión atmosférica Tabla 1. Una vez obtenidos los datos experimentales, se procedió a la correlación matemática de los mismos, utilizando los modelos y ecuaciones más significativos/as que se ofrecen actualmente en la literatura. Los valores teóricos de la velocidad del sonido se calcularon para las mezclas binarias indicadas, en todo el rango de composiciones y a nueve temperaturas (278.15 a 318.15 K, cada 5 K). Se utilizó la relación empírica de Nomoto (Nomoto O., 1958 [2,3]), la relación de mezcla ideal de Van Dael (Van Dael W., 1975 [4]) y el modelo de velocidad media del sonido respecto al tiempo de un impulso de Ernst et al. (Ernst S., Gliniski J., B., y Jezowska-Trzebiatowska, 1979 [5]).El objetivo de esta parte del estudio, es mostrar la aplicación de los modelos predictivos para la velocidad ultrasónica indicados anteriormente, y comparar la eficacia de estos métodos en el cálculo del "exceso" de la velocidad de sonido para las mezclas binarias de líquidos estudiadas, y determinar cuál de los tres modelos teóricos predice mejor (con menor error) la velocidad del sonido en los sistemas estudiados experimentalmente.

Tabla 1. Sistemas binarios estudiados a distintas temperaturas, propiedades medidas y derivadas

Sistemas		T / K								
		278.15	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
Propanonitrilo + Propanoato de metilo	$\rho, u, \kappa_s,$ $\alpha,$	$\rho, u,$ $\kappa_s, \alpha,$								
	$v^E, \Delta u,$ κ^E_s, α^E									
Propanonitrilo + Propanoato de etilo	$\rho, u, \kappa_s,$ $\alpha,$	$\rho, u,$ $\kappa_s, \alpha,$								
	$v^E, \Delta u,$ κ^E_s, α^E									

RESULTADOS Y DISCUSION

A partir de las medidas de densidad de mezclas de composición conocida, Tabla 2, es posible calcular el volumen molar de exceso, V^E , de mezclas binarias con la siguiente ecuación [6]:

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

x_i es la fracción molar del componente i en la mezcla, M_i es el peso molecular del componente i, ρ es la densidad de la mezcla, ρ_i la densidad del componente i, y n es el número de componentes de la mezcla.

A partir de los datos de velocidad del sonido, Tabla 3, se puede calcular la desviación de la velocidad del sonido con la siguiente expresión [6]:

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

x_i es la fracción molar del componente i, u es la velocidad del sonido de la mezcla, u_i es la velocidad del sonido del componente i, y n es el número de componentes de la mezcla.



Tabla 2. a) Densidad (ρ) del sistema x_1 propanonitrilo + $(1-x_1)$ propanoato de metilo 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
	$\rho / (\text{kg m}^{-3})$								
0	932.91	927.02	921.04	915.05	909.03	902.96	896.88	890.74	884.57
0.0473	928.37	922.51	916.57	910.63	904.65	898.61	892.57	886.48	880.37
0.0935	923.84	917.98	912.09	906.18	900.24	894.24	888.25	882.20	876.15
0.1900	913.73	907.92	902.11	896.29	890.44	884.52	878.61	872.66	866.72
0.3036	901.03	895.26	889.55	883.83	878.09	872.29	866.50	860.65	854.86
0.3988	889.63	883.91	878.31	872.66	867.01	861.30	855.59	849.83	844.16
0.4675	880.92	875.22	869.70	864.13	858.55	852.89	847.26	841.59	836.03
0.5217	873.79	868.12	862.64	857.13	851.58	845.99	840.42	834.80	829.33
0.5538	869.43	863.78	858.34	852.85	847.34	841.80	836.25	830.68	825.23
0.5979	863.30	857.67	852.27	846.84	841.38	835.88	830.36	824.84	819.46
0.6941	849.26	843.70	838.40	833.06	827.70	822.31	816.89	811.46	806.23
0.8057	831.67	826.17	821.01	815.79	810.55	805.29	800.00	794.68	789.62
0.8955	816.48	811.03	805.98	800.87	795.72	790.58	785.40	780.20	775.29
0.9413	808.26	802.79	797.78	792.70	787.61	782.50	777.37	772.22	767.40
1	797.31	791.91	786.96	781.95	776.93	771.90	766.84	761.76	757.00

b) Densidad (ρ) del sistema x_1 propanonitrilo + $(1-x_1)$ propanoato de etilo 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
	$\rho / (\text{kg m}^{-3})$								
0	907.18	901.52	895.83	890.12	884.40	878.65	872.86	867.05	861.21
0.0485	904.10	898.47	892.80	887.11	881.41	875.69	869.91	864.11	858.31
0.1135	899.72	894.10	888.47	882.79	877.14	871.44	865.71	859.97	854.20
0.2387	890.44	884.83	879.27	873.69	868.10	862.48	856.82	851.13	845.50
0.3094	884.70	879.10	873.59	868.04	862.47	856.90	851.29	845.64	840.08
0.4385	872.99	867.44	862.02	856.57	851.11	845.61	840.09	834.56	829.11
0.4846	868.43	862.89	857.51	852.08	846.65	841.19	835.69	830.20	824.81
0.5349	863.19	857.67	852.32	846.93	841.54	836.11	830.65	825.18	819.84
0.5685	859.53	854.02	848.69	843.33	837.95	832.54	827.11	821.68	816.38
0.6048	855.41	849.91	844.62	839.29	833.94	828.56	823.15	817.72	812.47
0.7330	839.50	834.04	828.83	823.59	818.33	813.05	807.73	802.38	797.28
0.8227	826.86	821.40	816.29	811.12	805.93	800.75	795.50	790.23	785.22
0.9178	811.85	806.45	801.42	796.34	791.24	786.11	780.94	775.78	770.87
0.9495	806.43	801.03	796.05	790.97	785.90	780.83	775.68	770.56	765.70
1	797.31	791.91	786.96	781.95	776.93	771.90	766.84	761.76	757.00

Para una mezcla binaria ($i=2$) como las presentadas en este trabajo, puede expresarse como:

$$\Delta u = f(x_1, x_2, u_1, u_2, u)$$

Los errores parciales pertenecientes a cada una de las cantidades señaladas en la ecuación son para la fracción molar 0.0001 unidades, y para la velocidad del sonido de 0.05 m s^{-1} . De lo anterior, se puede decir que el error para la desviación de la velocidad del sonido se estima en $\pm 0.1 \text{ m s}^{-1}$.



Tabla 3. a) Velocidad del sonido u del sistema x_1 propanonitrilo + $(1-x_1)$ propanoato de metilo 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
	$u / (\text{m s}^{-1})$								
0	1257.0	1230.7	1208.1	1186.2	1164.2	1141.6	1119.4	1097.6	1075.9
0.0473	1260.2	1234.1	1211.5	1189.6	1167.6	1145.1	1122.9	1101.1	1079.5
0.0935	1263.7	1237.7	1215.2	1193.3	1171.3	1148.8	1126.7	1104.9	1083.4
0.1900	1270.9	1245.3	1223.0	1201.3	1179.3	1156.9	1134.9	1113.3	1092.0
0.3036	1279.9	1254.8	1232.8	1211.1	1189.1	1166.8	1144.9	1123.4	1102.4
0.3988	1287.7	1263.0	1241.1	1219.5	1197.6	1175.4	1153.6	1132.2	1111.4
0.4675	1293.5	1269.2	1247.4	1225.9	1203.9	1181.8	1160.1	1138.8	1118.2
0.5217	1298.2	1274.2	1252.5	1231.0	1209.1	1187.0	1165.4	1144.1	1123.7
0.5538	1301.1	1277.2	1255.6	1234.1	1212.2	1190.2	1168.6	1147.3	1127.0
0.5979	1305.1	1281.5	1259.9	1238.4	1216.5	1194.6	1173.1	1151.9	1131.7
0.5979	1305.1	1281.5	1259.9	1238.4	1216.5	1194.6	1173.1	1151.9	1131.7
0.6941	1314.1	1290.9	1269.6	1248.2	1226.3	1204.5	1183.1	1162.1	1142.1
0.8057	1325.3	1302.6	1281.5	1260.2	1238.3	1216.7	1195.6	1174.7	1155.2
0.9413	1340.3	1318.2	1297.4	1276.2	1254.2	1232.8	1211.8	1191.1	1172.0
1	1347.4	1325.7	1305.1	1284.0	1262.1	1240.8	1220.0	1199.4	1180.6

b) Velocidad del sonido u del sistema x_1 propanonitrilo + $(1-x_1)$ propanoato de etilo 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
	$u / (\text{m s}^{-1})$								
0	1248.6	1226.5	1204.6	1182.7	1160.1	1137.9	1116.1	1094.4	1072.9
0.0485	1251.8	1229.6	1207.8	1185.9	1163.3	1141.1	1119.4	1097.7	1076.2
0.1135	1256.4	1234.3	1212.5	1190.6	1168.0	1145.8	1124.0	1102.4	1081.1
0.2387	1265.7	1243.6	1221.8	1200.0	1177.4	1155.3	1133.6	1112.0	1090.8
0.3094	1271.1	1249.1	1227.4	1205.6	1183.0	1160.9	1139.3	1117.8	1096.7
0.4385	1281.8	1259.8	1238.2	1216.5	1194.0	1172.0	1150.4	1128.9	1108.2
0.4846	1285.9	1263.9	1242.3	1220.7	1198.2	1176.2	1154.7	1133.2	1112.6
0.5349	1290.5	1268.5	1247.0	1225.4	1202.9	1181.0	1159.5	1138.2	1117.6
0.5685	1293.7	1271.7	1250.3	1228.6	1206.2	1184.4	1162.9	1141.5	1121.1
0.6048	1297.3	1275.3	1253.9	1232.3	1210.0	1188.1	1166.7	1145.4	1125.0
0.7330	1311.0	1289.1	1267.9	1246.4	1224.1	1202.4	1181.1	1160.1	1140.1
0.8227	1321.8	1299.9	1278.9	1257.5	1235.4	1213.7	1192.6	1171.7	1152.1
0.9178	1334.6	1312.8	1292.0	1270.8	1248.8	1227.4	1206.4	1185.7	1166.5
0.9495	1339.2	1317.4	1296.7	1275.6	1253.6	1232.2	1211.4	1190.7	1171.7
1	1347.4	1325.7	1305.1	1284.0	1262.1	1240.8	1220.0	1199.4	1180.6

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 con la ecuación [6]:

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



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 [6]:

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

La compresibilidad isoentrópica, definida por [6]:

$$\kappa_S = \frac{1}{\rho u^2}$$

Es una función de la densidad y de la velocidad del sonido. El error estimado para κ_S es del orden de $\pm 0,1 \cdot 10^{12} \text{ Pa}^{-1}$. Se puede calcular la compresibilidad isoentrópica de exceso κ_S^E a partir de la siguiente expresión [6]:

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

$$\kappa_S^{id} = \kappa_T^{id} - (\alpha^{id})^2 v^{id} T / C_p^{id}, \quad \kappa_T^{id} = \phi_1 \kappa_{T,1}^o + \phi_2 \kappa_{T,2}^o, \quad \alpha^{id} = \phi_1 \alpha_1^o + \phi_2 \alpha_2^o, \quad V^{id} = x_1 V_1^o + x_2 V_2^o, \\ C_p^{id} = x_1 C_{p,1}^o + x_2 C_{p,2}^o.$$

$C_{p,1}^o$ y $C_{p,2}^o$ son 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; ϕ_1 y ϕ_2 las fracciones en volumen de los componentes 1 y 2, definidas por [6]:

$$\phi_i = \frac{x_i V_i^o}{x_1 V_1^o + x_2 V_2^o}$$

Las densidades, velocidades del sonido, compresibilidades isoentrópicas, y coeficientes de dilatación cúbica se ajustaron para cada sistema a un polinomio del tipo mostrado en la siguiente expresión [6]:

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

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 que en todos los casos es la más baja a la que se conoce una propiedad. Con la ecuación polinomial como la ecuación de Redlich y Kister [1] se ajustaron todas las magnitudes de exceso:

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

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. 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 Tablas 4 y 5; la desviación estándar σ definida como [6]:

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

n el número de datos experimentales y p el número de coeficientes de la ecuación se muestra en las Tablas 4 y 5.



Tabla 4. Coeficientes de ajuste, (A_{ij}), desviación estándar de los coeficientes, $\sigma(A_{ij})$, y desviación estándar de la estimación, $\sigma(V^E)$, $\sigma(\Delta u)$, $\sigma(\kappa_S^E)$ y $\sigma(\alpha^E)$, del sistema propanonitrilo +propanoato de metilo.

A_{ij}	$\sigma(A_{ij})$	i					$\sigma(V^E)$					
		1	2	3	4	5						
$10^{-9} \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-j+1}$							$10^{-9} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$					
j	1	-393.0	4.0	-1	16	-96	49	22	38	-55	79	2.4
	2	-28.1	4.7	-14	19	-61	57	8	44	73	92	
	3	-2.5	1.1	1.7	4.6	15	14	-3	11	-22	22	
A_{ij}	$\sigma(A_{ij})$	i					$\sigma(\Delta u)$					
		1	2	3	4	5						
$\text{m s}^{-1} \text{K}^{-j+1}$							m s^{-1}					
j	1	-23.78	0.14	-6.13	0.63	-4.58	0.67	0.0	1.4	-	-	0.094
	2	-0.18	0.16	0.27	0.73	-1.41	0.78	-0.9	1.7	-	-	
	3	-0.141	0.038	-0.07	0.18	0.21	0.19	0.16	0.41	-	-	
A_{ij}	$\sigma(A_{ij})$	i					$\sigma(\kappa_S^E)$					
		1	2	3	4	5						
$\text{TPa}^{-1} \text{K}^{-j+1}$							TPa^{-1}					
j	1	-22.24	0.20	-3.43	0.95	1.5	1.0	-0.6	2.2	-	-	0.14
	2	-2.30	0.24	-0.4	1.1	1.8	1.2	1.0	2.6	-	-	
	3	-0.239	0.057	0.00	0.27	-0.12	0.28	-0.22	0.61	-	-	
A_{ij}	$\sigma(A_{ij})$	i					$\sigma(\alpha^E)$					
		1	2	3	4	5						
$\text{MK}^{-1} \text{K}^{-j+1}$							MK^{-1}					
j	1	-32.992	0.059	-18.19	0.27	-0.84	0.29	-0.43	0.63	-	-	0.041
	2	-2.636	0.069	0.60	0.32	0.38	0.34	-0.11	0.73	-	-	
	3	0.075	0.017	-0.032	0.077	-0.036	0.081	0.05	0.18	-	-	

Tabla 5. Coeficientes de ajuste, (A_{ij}), desviación estándar de los coeficientes, $\sigma(A_{ij})$, y desviación estándar de la estimación, $\sigma(V^E)$, $\sigma(\Delta u)$, $\sigma(\kappa_S^E)$ y $\sigma(\alpha^E)$, del sistema propanonitrilo +propanoato de etilo

A_{ij}	$\sigma(A_{ij})$	i					$\sigma(\alpha^E)$					
		1	2	3	4	5						
$\text{MK}^{-1} \text{K}^{-j+1}$							MK^{-1}					
j	1	-614.7	1.8	15.7	7.5	-48	21	-18	18	-23	34	1.1
	2	-40.8	2.1	-20.7	8.7	42	24	1	21	-103	40	
	3	-1.46	0.50	2.6	2.1	-0.3	5.8	1.6	5.0	20	10	
A_{ij}	$\sigma(A_{ij})$	i					$\sigma(\Delta u)$					
		1	2	3	4	5						
$\text{m s}^{-1} \text{K}^{-j+1}$							m s^{-1}					
j	1	-42.75	0.11	-15.19	0.49	-6.89	0.53	-3.0	1.2	-	-	0.073
	2	-1.10	0.12	-0.70	0.57	-0.17	0.62	1.0	1.4	-	-	
	3	-0.192	0.030	0.03	0.14	0.07	0.15	-0.04	0.33	-	-	
A_{ij}	$\sigma(A_{ij})$	i					$\sigma(\kappa_S^E)$					
		1	2	3	4	5						
$\text{TPa}^{-1} \text{K}^{-j+1}$							TPa^{-1}					
j	1	-20.480	0.074	-1.88	0.31	-2.95	0.86	1.30	0.73	7.6	1.4	0.046
	2	-0.870	0.087	0.82	0.36	0.8	1.0	-0.99	0.85	-0.7	1.6	
	3	-0.242	0.021	-0.122	0.087	-0.01	0.24	-0.02	0.21	-0.05	0.39	
A_{ij}	$\sigma(A_{ij})$	i					$\sigma(\alpha^E)$					
		1	2	3	4	5						
$\text{MK}^{-1} \text{K}^{-j+1}$							MK^{-1}					
j	1	-35.915	0.028	-32.23	0.13	-6.96	0.14	-1.34	0.31	-	-	0.019
	2	3.457	0.033	5.18	0.15	1.51	0.16	0.41	0.36	-	-	
	3	-0.0062	0.0079	-0.087	0.037	-0.189	0.040	-0.083	0.087	-	-	



Hacemos un análisis descriptivo de los resultados obtenidos para las propiedades termodinámicas estudiadas, y en base a ello interpretaremos los tipos de interacciones moleculares que se establecen entre los componentes durante el proceso de mezcla. Es conveniente estructurar el análisis de acuerdo con la naturaleza de las propiedades y la dependencia de las mismas con la temperatura, composición, y tamaño molecular. Primero analizamos el volumen molar de exceso y su dependencia con la temperatura y la composición. Los sistemas binarios estudiados, propanonitrilo + propanoato de metilo y propanonitrilo + propanoato de etilo, presentan valores negativos de esta propiedad para todas las fracciones molares. Este comportamiento puede observarse en la figura 1 (a) y (b) para $T=298.15$ K, donde se ven también los volúmenes de exceso V^E para una determinada fracción molar $x_1 = 0.5$ a esa temperatura, en función de la longitud en la cadena carbonada del éster RCOOR' para esos sistemas binarios. Se aprecia claramente una tendencia decreciente de la propiedad estudiada, o sea, con el tamaño creciente de las moléculas del éster en el sentido de R' los valores negativos aumentan. Entre los factores que hacen aumentar el valor negativo del volumen molar de exceso, está el hecho de que las interacciones que ocurren entre moléculas distintas son más fuertes que las presentes entre moléculas iguales. La interacción dipolo-dipolo, causada por el fuerte carácter polar del grupo carbonilo del éster, y las moléculas de nitrilo también podría realizar éstos valores negativos.

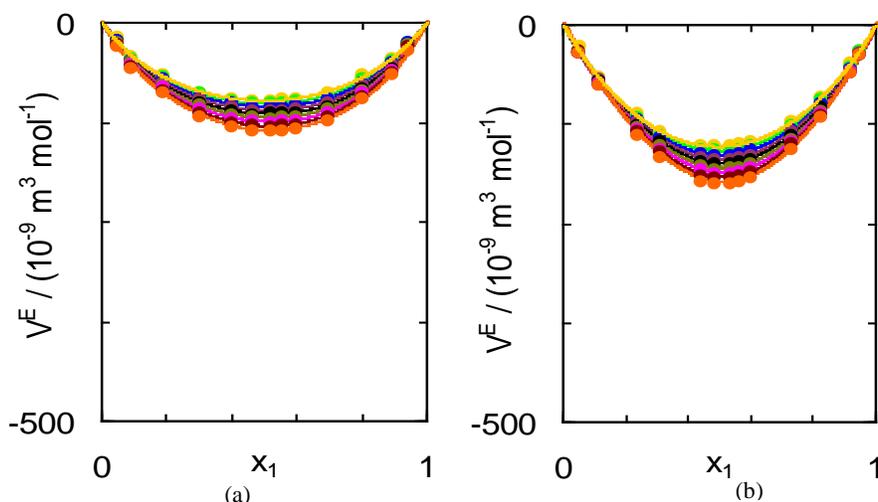


Figura 1. Volúmenes molares de exceso, V^E , de los sistemas x propanonitrilo + $(1-x)$ propanoato de metilo (a), x propanonitrilo + $(1-x)$ propanoato de etilo (b) a las temperaturas de: ● 278.15 K, ● 283.15 K, ● 288.15 K, ● 293.15 K, ● 298.15 K, ● 303.15 K, ● 308.15 K, ● 313.15 K, ● 318.15 K.

Analizamos las compresibilidades isoentrópicas de exceso y su dependencia con la composición y la temperatura para las mezclas propanonitrilo + propanoato de metilo, propanonitrilo + propanoato de etilo. Esta propiedad presenta valores negativos para todo el rango de concentración y para todas las temperaturas analizadas como se muestra en la figura 2 (a) y (b). En todos los casos, estos valores son más negativos al aumentar la temperatura. Se observa que esta variación con la temperatura es menos significativa al aumentar el número de átomos de carbono del éster. Este comportamiento pudo observarse para $T=298.15$ K, donde se vieron las compresibilidades isoentrópicas de exceso para una determinada fracción molar, $x_1 = 0.5$ a esa temperatura en función de la longitud en la cadena carbonada del éster RCOOR' para esos sistemas binarios. Se aprecia claramente una tendencia creciente de la propiedad estudiada, es decir, con el tamaño creciente de las moléculas del éster en el sentido de R', los valores negativos disminuyen. Para las mezclas binarias de propanonitrilo y esterés los valores de K_S^E son moderadamente negativos, lo que indica que el efecto combinado de interacciones específicas y contribuciones de volumen libre es relativamente grande comparado con las interacciones de dispersión entre las moléculas participantes.

Modelos predictivos para la Velocidad del sonido

El objetivo de esta parte del estudio es mostrar la aplicación de los modelos predictivos para la velocidad ultrasónica de: Nomoto (Nomoto O. (1958); Nomoto, O. (1953)), la relación de mezcla ideal de Van Dael (Van Dael, 1975) y el modelo de velocidad media del sonido respecto al tiempo de un impulso de Ernst et al (Ernst, S. J.; Glinski, B. and



Jezowska-Trzebiatowska, 1979) y comparar la eficacia de estos métodos más utilizados en el cálculo del "exceso", entendido como las desviaciones de los valores experimentales respecto de los teóricos. Se presenta una comparación de los valores que surgen de la aplicación de los modelos con los valores obtenidos experimentalmente y luego se determina cuál de los tres modelos teóricos predice mejor (con menor error) la velocidad del sonido de los sistemas estudiados experimentalmente. 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 $u_{EXP} - u_{CALC}$, para cada fracción molar, y a 298,15 K, se muestran en las Tabla 6

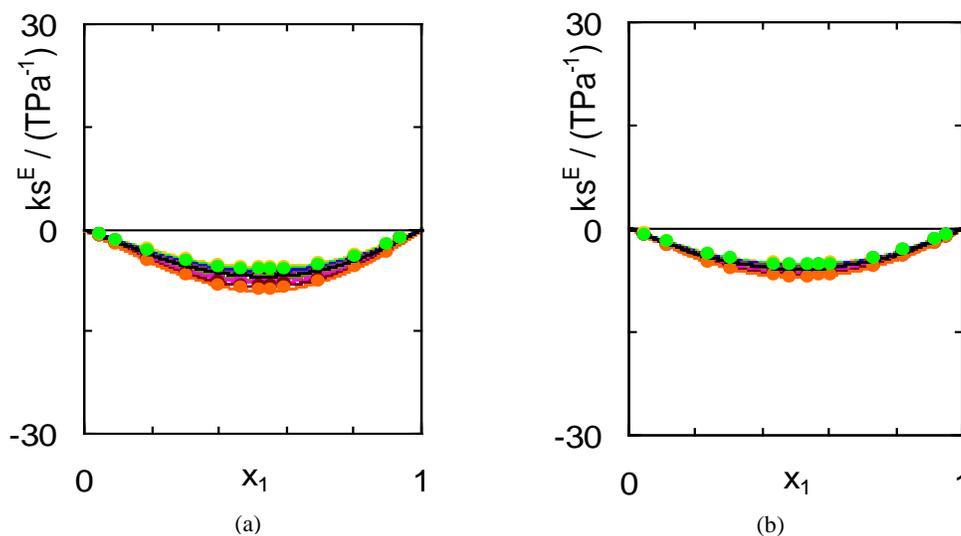


Figura 2. Compresibilidades isoentrópicas de exceso, K_S^E de los sistemas x propanonitrilo + $(1-x)$ propanoato de metilo (a), x propanonitrilo + $(1-x)$ propanoato de etilo (b) ● 278.15 K, ● 283.15 K, ● 288.15 K, ● 293.15 K, ● 298.15 K, ● 303.15 K, ● 308.15 K, ● 313.15 K, ● 318.15 K.

Tabla 6. Comparación de las desviaciones máximas de velocidades del sonido calculadas por los modelos estudiados, respecto de los valores experimentales.

Sistema	V. Dael		Nomoto		Ernst et al.	
	ms^{-1}	%	ms^{-1}	%	ms^{-1}	%
propanonitrilo+ propanoato de metilo	12,6	1,04	1,3	0,10	1,7	0,14
propanonitrilo + propanoato de etilo	22,4	1,86	0,8	0,07	1,4	0,11

También se puede ver, en las figuras 3 y 4 una comparación entre valores teóricos y experimentales de las velocidades del sonido (u) de los sistemas binarios estudiados a nueve temperaturas para todo el rango de concentraciones.

Se observa para estas mezclas, que la ecuación de Van Dael muestra resultados de menor valor que los experimentales, para todas las temperaturas y fracciones molares. También se ve que la predicción de este modelo se aparta de los resultados experimentales a medida que aumenta el número de átomos de carbono del éster. Para estos sistemas con la aplicación de la relación empírica de Nomoto, y el modelo de velocidad media del sonido de Ernst et al se obtuvieron resultados análogos entre sí con valores levemente inferiores a los experimentales para todas las temperaturas y fracciones molares, como lo indican las trazas continuas de la figuras 3 y 4, como consecuencia de lo anterior las desviaciones de los valores experimentales respecto de calculados con estos modelos, $u_{EXP} - u_{CALC}$, a 298.15 K dan curvas simétricas levemente positivas como se muestra en las gráficas de la figura 5 (a) y (b). Aunque los valores calculados con los tres modelos se desvían de los datos experimentales de la velocidad, los datos obtenidos de Nomoto y de Ernst están en mejor acuerdo con la velocidad experimental que la relación de mezcla ideal de Van Dael.



La pregunta pendiente es cuál de los dos modelos, el de Nomoto o el de Ernst, es mejor, en el sentido de menores desviaciones de la velocidad del sonido entre valores experimentales respecto de los teóricos $u_{\text{EXP}} - u_{\text{CALC}}$. Lo importante en los sistemas analizados es que los signos de las desviaciones, prácticamente son los mismos para estos dos modelos propuestos.

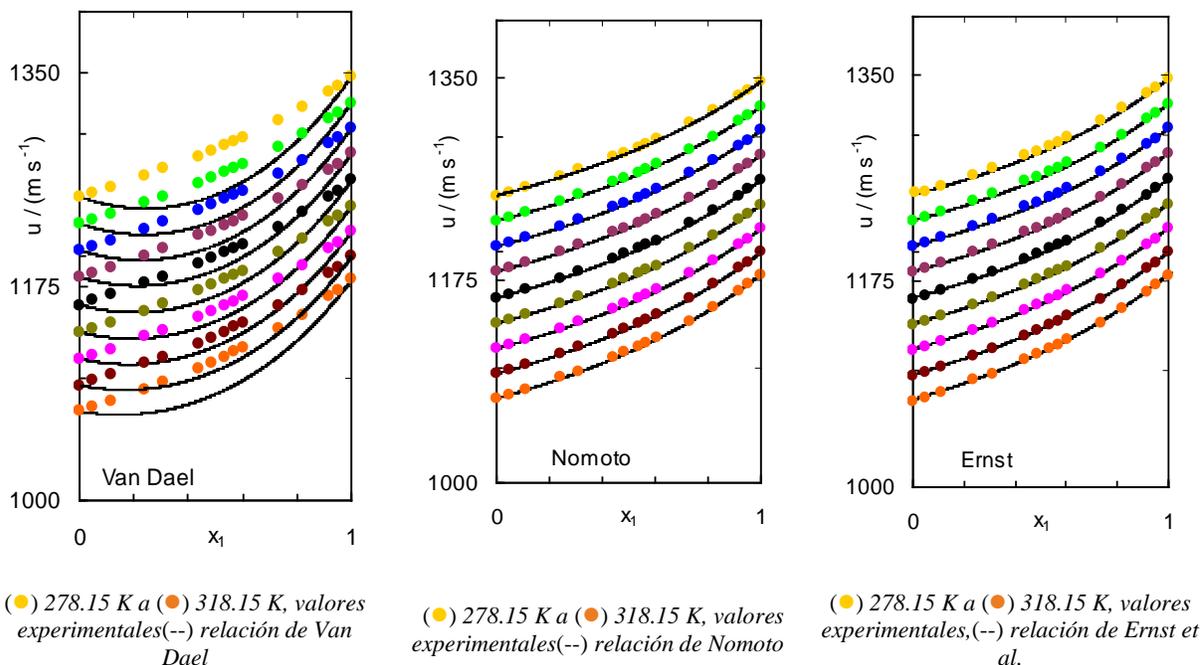


Figura 3. Comparación entre valores teóricos y experimentales de velocidades del sonido, u , del sistema x propanonitrilo + $(1-x)$ propanoato de metilo a las temperaturas de: ● 278.15 K, ● 283.15 K, ● 288.15 K, ● 293.15 K, ● 298.15 K, ● 303.15 K, ● 308.15 K, ● 313.15 K, ● 318.15 K.

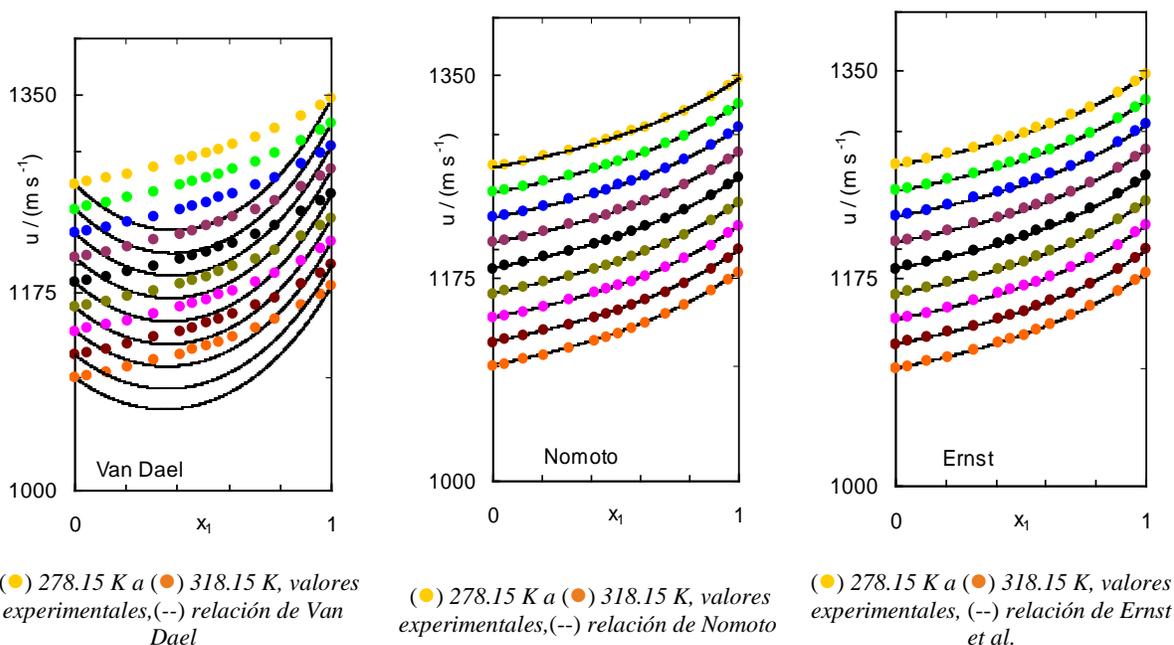


Figura 4. Comparación entre valores teóricos y experimentales de velocidades del sonido, u , del sistema x propanonitrilo + $(1-x)$ propanoato de etilo a las temperaturas de: ● 278.15 K, ● 283.15 K, ● 288.15 K, ● 293.15 K, ● 298.15 K, ● 303.15 K, ● 308.15 K, ● 313.15 K, ● 318.15 K.



La predicción de las velocidades del sonido de los sistemas 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 + propanoato de metilo y propanonitrilo + propanoato de etilo.

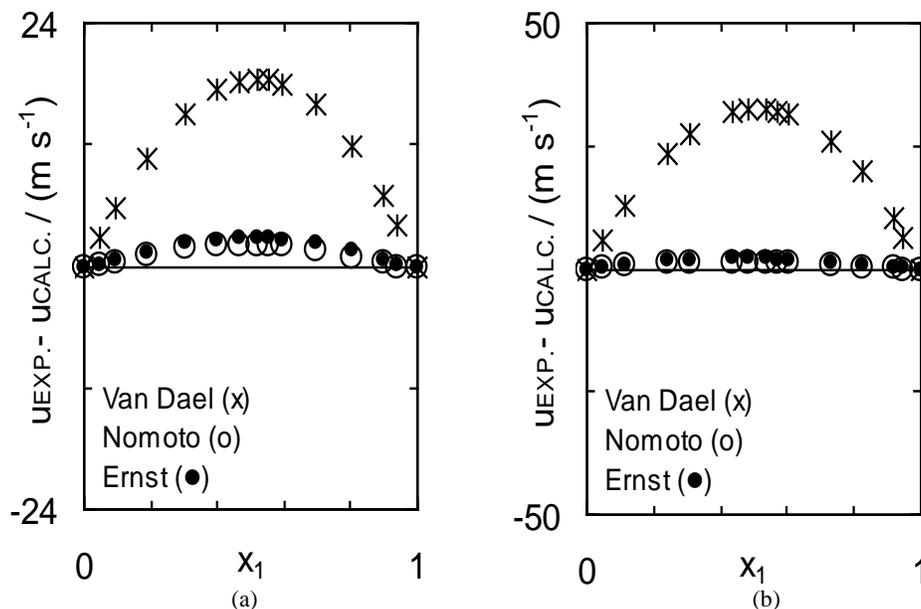


Figura 5. Desviaciones de la velocidad del sonido, valores experimentales respecto de calculados con los modelos de predicción, mediante la relación de mezcla ideal de Van Dael (x), la relación empírica de Nomoto (o), y el modelo de velocidad media de Ernst $u_{EXP} - u_{CALC}$, para cada fracción molar, y a 298.15 K de los sistemas x propanonitrilo + (1-x) propanoato de metilo(a) y x propanonitrilo + (1-x) propanoato de etilo (b).

El análisis de las desviaciones observadas entre los valores teóricos de velocidad del sonido y los valores experimentales debería ser tratado como pruebas corroborativas de las interacciones moleculares que ocurren entre las moléculas componentes en estos sistemas binarios.

De todo lo anterior se puede indicar: La ecuación de Van Dael describe la dependencia de $u = f(x)$ mucho peor que las otras dos ecuaciones. La ecuación de Ernst es la más simple, también en el sentido de las suposiciones. Las ecuaciones de Nomoto y de Ernst se recomiendan casi igualmente para las discusiones de las velocidades del sonido en mezclas líquidas binarias.

EXPERIMENTAL

Productos utilizados

Todos los líquidos empleados, propanonitrilo, propanoato de metilo, propanoato de etilo, antes de su uso fueron deshumidificados con tamices moleculares Fluka 4Å y se desgasificaron mediante un baño de ultrasonido. Las mezclas líquidas se prepararon por pesada, utilizando una balanza electrónica autocalibrable, monoplato, Mettler AE-240 (precisión de $1 \cdot 10^{-8}$ kg.), el error en la fracción molar se estima en $1 \cdot 10^{-4}$. En las Tablas 7, 8 y 9 se muestran los líquidos empleados en el trabajo experimental, su procedencia, la pureza y las propiedades de los mismos.

Tabla 7. Procedencia y pureza de los líquidos utilizados

Líquido	Procedencia	Pureza / % peso
Propanonitrilo	Aldrich	> 99.0
Propanoato de metilo	Fluka	> 99.0
Propanoato de etilo	Aldrich	> 99.0



Tabla 8. Densidades ρ de los líquidos puros a la temperatura T .

		T / (K)								
		278.15	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
		$\rho / (\text{kg m}^{-3})$								
		Propanonitrilo								
Ex		797.31	791.91	786.96	781.95	776.93	771.90	766.84	761.76	757.00
Lit		-	-	-	781.82 ^[7]	776.82 ^[7]	771.91 ^[8]	-	-	-
		Propanoato de metilo								
Ex		932.91	927.02	921.04	915.05	909.03	902.96	896.88	890.74	884.57
Lit		-	927.8 ^[9]	-	915.3 ^[9]	909.0 ^[9]	902.8 ^[9]	-	890.1 ^[9]	884.8 ^[10]
		Propanoato de etilo								
Ex		907.18	901.52	895.83	890.12	884.40	878.65	872.86	867.05	861.21
Lit		-	901.4 ^[9]	895.74 ^[7]	889.8 ^[9]	884.00 ^[7]	879.03 ^[9]	-	866.4 ^[9]	862.40 ^[10]

Tabla 9. Velocidades del sonido u de los líquidos puros a la temperatura T .

		T / (K)								
		278.15	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
		$u / \text{m.s}^{-1}$								
		Propanonitrilo								
Ex		1347.4	1325.7	1305.1	1284.0	1262.1	1240.8	1234.5	1214.5	1194.6
Lit		-	-	-	-	-	1242 ^[11]	-	-	-
		Propanoato de metilo								
Ex		1257.0	1230.7	1208.1	1186.2	1164.2	1141.6	1119.4	1097.6	1075.9
Lit		-	-	-	-	-	-	1127 ^[12]	-	1088 ^[9]
		Propanoato de etilo								
Ex		1248.6	1226.5	1204.6	1182.7	1160.1	1137.9	1116.1	1094.4	1072.9
Lit		-	-	-	-	-	-	1120 ^[9]	-	1080 ^[9]

El coeficiente de dilatación cúbica α_p se obtuvo a partir de la ecuación de ajuste de las densidades $\rho = \rho(T)$ [6], por derivación analítica de dicha ecuación respecto de la temperatura, haciendo uso de la definición de α_p , como se muestra en la siguiente ecuación.

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

Una comparación de los datos de la Tabla 10 con valores de la bibliografía nos revela una buena consistencia entre ambos.

Tabla 10. Coeficientes de dilatación cúbica α_p de los líquidos puros a la temperatura T .

		T / (K)								
		278.15	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
		$\alpha_p / (\text{K}^{-1})$								
		Propanonitrilo								
Ex		1.288	1.290	1.292	1.294	1.296	1.298	1.299	1.301	1.302
Lit		-	-	-	-	-	1.335 ^[7]	-	-	-
		Propanoato de metilo								
Ex		1.261	1.279	1.297	1.314	1.331	1.347	1.364	1.379	1.394
		Propanoato de etilo								
Ex		1.241	1.256	1.271	1.286	1.300	1.314	1.328	1.341	1.354
Lit		-	-	-	1.25 ^[7]	-	-	-	-	-



Dispositivos Experimentales

La densidad y la velocidad del sonido de los componentes puros y sus mezclas se midieron con un equipo Anton-Paar DSA 48. Este equipo permite realizar de forma automática las medidas de la densidad y velocidad del sonido de la mezcla y/o productos puros, a varias temperaturas en una misma muestra. Para ello, posee dos células conectadas en serie, una para cada propiedad a medir, según se muestra en el esquema de la figura 6. La célula de medida de densidad consiste en un tubo de vidrio con forma de U, rodeado por una camisa también de vidrio; el conjunto está situado dentro de un recinto termostático de cobre cuya temperatura puede controlarse mediante unos elementos Peltier. El recinto termostático está relleno de un gas de alta conductividad térmica, para facilitar el mantener la temperatura constante del tubo en U en cada medición. Para efectuar la determinación experimental de densidad y velocidad del sonido se introduce la muestra líquida de manera tal que tanto la célula de la densidad como la de la velocidad del sonido queden completamente llenas. Para este fin se requiere un volumen de unos 2.3 cc de muestra. El aparato fue calibrado para cada temperatura de trabajo, la precisión en la medida de la densidad con este densímetro DSA-48 se estimó en un valor de $\pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ y para la velocidad del sonido en $0.05 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

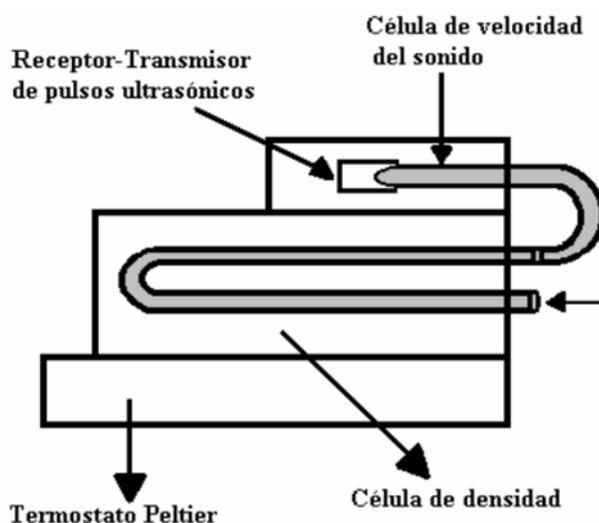


Figura 6. Células de medida de la densidad y de la velocidad de sonido en el DSA-48.

Las especificaciones técnicas del aparato son:

Intervalo de medida de densidad: $0\text{--}3000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Intervalo de medida de velocidad del sonido: $1000\text{--}2000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Intervalo de temperatura: $(263.15\text{--}343.15) \text{ K}$.

Precisión en la medición de la temperatura: $\pm 0.01 \text{ K}$.

Intervalo de presión: hasta 1 MPa

CONCLUSIONES

El volumen molar de exceso y su dependencia con la temperatura y la composición de las mezclas estudiadas propanonitrilo + propanoato de metilo, propanonitrilo + propanoato de etilo, presenta valores negativos para todas las fracciones molares; también a la $T=298.15 \text{ K}$ y para una determinada fracción molar $x_1=0.5$ se aprecia claramente una tendencia decreciente de la propiedad estudiada con el tamaño creciente de las moléculas del éster en el sentido de R' los valores negativos aumentan.

Las compresibilidades isoentrópicas de exceso y su dependencia con la composición y la temperatura para las mezclas propanonitrilo + propanoato de metilo, propanonitrilo + propanoato de etilo, presenta valores negativos para todas las fracciones molares; también pudo observarse a la $T=298.15 \text{ K}$ que esta propiedad para una determinada fracción molar, $x_1=0.5$ muestra una tendencia creciente, es decir, con el tamaño creciente de las moléculas del éster en el sentido de R' , los valores negativos disminuyen.

Para la predicción de la velocidad del sonido de los sistemas propanonitrilo + propanoato de metilo, propanonitrilo + propanoato de etilo con los modelos propuestos por Nomoto, y Ernst et al, los datos obtenidos están



en mejor acuerdo con la velocidad experimental que los obtenidos con el modelo de Van Dael. Aunque los valores calculados con los tres modelos se desvían de los datos experimentales de la velocidad en los sistemas analizados, los signos de las desviaciones son prácticamente los mismos para los modelos propuestos por Nomoto y de Ernst. Por esto, se recomiendan a estos dos modelos casi por igual para las discusiones de las velocidades del sonido en mezclas líquidas binarias

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**, Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions, *Ind. Eng. Chem.*, *40* (2), 345-348. DOI: 10.1021/ie50458a036.
2. Nomoto, O. **1958**, Empirical Formula for Sound Velocity in Liquid Mixtures, *J. Phys. Soc. Jpn.*, *13* (12), 1528-1532. DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.13.1528>
3. Nomoto, O. **1953**, Molecular Sound Velocity and Molecular Compressibility of Liquid Mixtures, *J. Phys. Soc. Jpn.*, *8* (4), 553-560. DOI: <https://doi.org/10.1143/JPSJ.8.553>.
4. Van Dael, W. Thermodynamic Properties and Velocity of Sound. Butterworths, In: Le Neindre B., Vodar B. (eds) Experimental Thermodynamics, Volume II, Springer, **1975**, Boston, MA. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4899-6569-1_17
5. Ernst, S.J., Glinski, B., Jezowska-Trzebiatowska, B. **1979**, Dependence of the ultrasound velocity on association of liquids, *Acta Phys. Polon.*, *A55* (4), 501-516.
6. Canzonieri, S., Mariano, A., Camacho, A., Orozco, M., Román, L. **2018**, 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, *Bolivian Journal of Chemistry*, *35* (3), 85-97.
7. TRC, Thermodynamic Tables Non Hydrocarbons. Thermodynamic Research Center, **1993**, Texas A&M University: College Station, Tx.
8. Bilaniuk, N., Wong, G.S.K. **1996**, Erratum: Speed of sound in pure water as a function of temperature, *J. Acoust. Soc. Am.*, *93*, 1609-1612. DOI: <https://doi.org/10.1121/1.415224>
9. Marsh, K.N., Stokes, R.H. **1969**, Enthalpies of mixing of n-hexane + cyclohexane at 25 °C, *J. Chem. Thermodynamics*, *1* (2), 223-225. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(69\)90060-3](https://doi.org/10.1016/0021-9614(69)90060-3)
10. Franjo, C., Segade, L., Menaut, C.P., Pico, J.M., Jiménez, E. **2001**, Viscosities and Densities of Solutions of n-Decane, or n-Tetradecane with Several Esters at 25°C, *J. Sol. Chem.*, *30*, 995-1006. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1013351310420>
11. Troncoso, J., Carballo, E., Cerdeiriña, C.A., González, D., Román, L. **2000**, Systematic Determination of Densities and Speeds of Sound of Nitroethane + Isomers of Butanol in the Range (283.15–308.15) K, *J. Chem. Eng. Data*, *45* (4), 594-599. DOI: <https://doi.org/10.1021/je990325z>
12. Mehta, S.K., Sharma, A.K. **2003**, Effect of #cn group on isentropic compressibility and volumetric parameters of mixtures of γ -butyrolactam (n = 5) and nitriles, *Fluid Phase Equilibria*, *205* (1), 37-51. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(02\)00269-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(02)00269-8)