

Densidad, viscosidad, volumen molar de exceso, desviación de la viscosidad y calor de mezcla de los sistemas DiPE + (Metanol, o Etanol, o Propanol) a 298.15 K

Ruth N. Medina Naessens^{1,2}; Ana C. Gómez Marigliano¹

¹Laboratorio de Físicoquímica – Departamento de Física – Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología – Universidad Nacional de Tucumán.

²Becaria de CONICET.

ruty_98@hotmail.com ; agomezmarigliano@herrera.unt.edu.ar

RESUMEN

Se determinó la densidad y viscosidad de los componentes puros desde 288.15 K a 303.15 K. A partir de los datos experimentales se obtuvo ecuaciones de correlación que permiten calcular las propiedades de los puros en el rango de temperatura bajo estudio.

Por otro lado se realizaron mediciones de las propiedades mencionadas a las mezclas binarias: DIPE (Diisopropyl eter) + (Metanol, o Etanol, o Propanol) a 298.15 K en todo el rango de composición. A partir de los datos experimentales se calcularon las el volumen de exceso y la desviación de la viscosidad respecto del comportamiento ideal. Se observa que el Volumen de Exceso es positivo para los tres sistemas. Finalmente, se midió el calor de mezcla en todo el rango de composición, obteniendo de éste modo la Entalpía de Exceso para las diferentes mezclas. Esta propiedad es positiva para los sistemas DIPE + (Etanol, Propanol) y sigmoidea para el sistema DIPE + Metanol.

1. INTRODUCCION

El estudio de las propiedades termodinámicas de sistemas líquidos binarios es muy importante tanto desde un punto de vista ingenieril ya que nos provee datos experimentales fiables que permiten usarlos para diseños de procesos, como desde un punto de vista académico ya que permite validar modelos y explicar comportamientos de los componentes puros y de las mezclas.

Se determinó la densidad y viscosidad de los componentes puros en el rango de 288.15 a 303.15 K y la de las mezclas en todo el rango de composición a 298.15 K. Se obtuvieron ecuaciones empíricas de las propiedades de los puros con respecto a la temperatura y de las mezclas con respecto a la composición. A partir de los datos experimentales se calculó el volumen de exceso y la desviación de la viscosidad y se las ajustó con ecuaciones de tipo Redlich Kister (1948), obteniéndose así la dependencia con la concentración.

Se han hallado diversos estudios sobre los componentes puros (Riddick et al. 1986, Gómez Marigliano et al. 2010), pero no sobre las mezclas de ellos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El DIPE, Sigma Aldrich y el Etanol, Metanol y Propanol Uvasol todos PA fueron utilizados sin ninguna purificación ya que sus purezas fueron superiores al 99,8 % las que fueron obtenidas tanto por cromatografía gaseosa como por espectroscopía IR.

2.2 Aparatos y procedimientos

Se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 con un inyector automático (Agilent G2613A) conectado directamente a un ChemStation (HP G2070AA) con un detector FID y una columna capilar (INNOWax, cross-linked polyethylene glycol, HP 19091N-233).

Los espectros infrarrojos de los componentes puros se registraron en un espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR Spectrometer – Spectrum RXI, utilizando una celda con ventanas de KBr.

Para las mediciones de densidad y viscosidad se utilizó un Viscosímetro de Stabinger SVM

3000/G2, el cual lleva incorporada una segunda celda para la medición de la densidad.

Para la determinación de las masas se utilizó una balanza Mettler Toledo, modelo AG245, con apreciación de $\pm 0,1$ mg.

Para la determinación experimental del calor de mezcla fue utilizado un calorímetro adiabático construido en el propio laboratorio, que con ligeras modificaciones responde al Paar 1455. El método se basa en la medición del calor desarrollado cuando, al romperse la membrana que separa dos compartimentos de un cilindro calorimétrico, se ponen en contacto cantidades previamente pesadas de los líquidos puros. El mismo fue descrito en trabajos previos del grupo de investigación (Clará et al. 2008).

Se determinaron la densidad y la viscosidad de los componentes puros a diferentes temperaturas. En la Tabla 1 se dan los valores, comparándolos con los valores reportados en la literatura. En las gráficas 1 y 2 se puede ver una representación de estas propiedades como función de la temperatura. Proponemos entonces:

$$\rho = A_1 + B_1 \times T \quad (1)$$

$$\eta_c = A_2 + B_2 \times T + C_2 \times T^2 \quad (2)$$

donde A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , y C_2 son constantes y T es la temperatura. El número de coeficientes en las ecuaciones de ajuste se elige teniendo en cuenta que es conveniente, a los fines del cálculo, que la correlación posea el menor número de coeficientes; siempre que la desviación estándar (σ) sea del mismo orden de magnitud que el error experimental.

La desviación estándar σ se calcula según la siguiente ecuación:

$$\sigma = \left[\frac{\sum (P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}})^2}{n - p} \right]^{1/2} \quad (3)$$

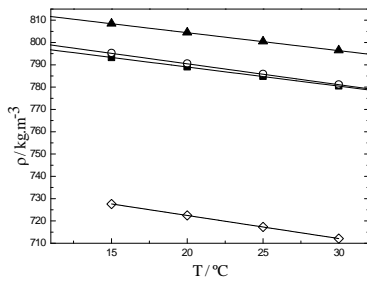
donde P representa la densidad (ρ) o la viscosidad (η), n es el número de puntos experimentales y p el número de parámetros del polinomio.

Las ecuaciones fueron ajustadas usando un método de cuadrados mínimos asignando a todos los puntos igual peso (Press et al. 1992). Estas constantes fueron evaluadas seleccionando el número de cifras significativas que posee cada coeficiente a partir de su respectivo error. En la tabla 2 se presentan las ecuaciones finales.

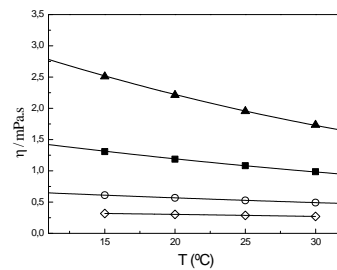
Tabla 1

Componente	Temp/ K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	
		Exp.	Lit. ^a	Exp	Lit. ^a
Dipe	288,15	727,6	723,9	0,31831	
	293,15	722,5	718,5	0,30318	0,3347
	298,15	717,3	713,5	0,28778	0,3790
	303,15	712,1		0,27081	0,3010
Etanol	288,15	793,3	793,6	1,3083	
	293,15	789,1	789,2	1,1873	
	298,15	784,9	784,9	1,0818	1,0826
	303,15	780,6		0,9849	0,9870
Metanol	288,15	795,3	796,1	0,60985	
	293,15	790,6	791,1	0,56740	0,5929
	298,15	785,9	786,4	0,52761	0,5513
	303,15	781,2		0,49171	
Propanol	288,15	808,5	807,5	2,5082	2,4920
	293,15	804,5	803,6	2,2110	
	298,15	800,5	799,6	1,9536	1,9430
	303,15	796,5		1,7332	1,7250

^aRiddick et al. 1986



Grafica1. Densidad vs Temperatura del DIPE (), Etanol(), Metanol () y Propanol () puros



Grafica2. Viscosidad vs Temperatura del DIPE (), Etanol(), Metanol () y Propanol () puros

Table 2. Ecuaciones para la Densidad y la Viscosidad como función de la temperatura para los componentes puros

Ecuación	σ
DIPE $\rho / \text{kg.m}^{-3} = 1028 - 1,045 T / \text{K}$ $\eta / \text{mPa.s} = 1,17 - 0,00297 T / \text{K}$	$\sigma = 0,08 \text{ kg.m}^{-3}$ $\sigma = 0,002 \text{ mPa.s}$
ETANOL $\rho / \text{kg.m}^{-3} = 806,2 - 0,858 T / \text{K}$ $\eta / \text{mPa.s} = 1,75 - 0,0324 T / \text{K} + 0,00023 (T / \text{K})^2$	$\sigma = 0,1 \text{ kg.m}^{-3}$ $\sigma = 0,0002 \text{ mPa.s}$
METANOL $\rho / \text{kg.m}^{-3} = 1068,1 - 0,946 T / \text{K}$ $\eta / \text{mPa.s} = 7,9 - 0,042 T / \text{K} + 0,000058 (T / \text{K})^2$	$\sigma = 0,04 \text{ kg.m}^{-3}$ $\sigma = 0,0009 \text{ mPa.s}$
PROPANOL $\rho / \text{kg.m}^{-3} = 821,1 - 0,826 T / \text{K}$ $\eta / \text{mPa.s} = 3,54 - 0,0747 T / \text{K} + 0,000505 (T / \text{K})^2$	$\sigma = 0,9 \text{ kg.m}^{-3}$ $\sigma = 0,08 \text{ mPa.s}$

Utilizando una metodología similar a la explicada en trabajos previos (Clará et al. 2006) del grupo se prepararon las mezclas binarias en todo el rango de concentraciones, para luego medir densidad y la viscosidad de cada una de ellas a una misma temperatura.

A partir de los valores de densidad y viscosidad medidos (tablas 3,4 y 5) se graficaron las propiedades mencionadas como función de la concentración del DIPE (graficas 3 y 4) y, utilizando los mismos métodos de regresión que para las sustancias puras, se obtuvieron los parámetros correspondientes a cada curva. En este caso las relaciones empleadas fueron:

$$\eta = A_1 + B_1 x X_d + C_1 x X_d^2 + D_1 x X_d^3 \quad (4)$$

$$\rho = A_2 + B_2 x X_d + C_2 x X_d^2 + D_2 x X_d^3 \quad (5)$$

donde A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , C_1 , C_2 y D_1 , D_2 son constantes, y X_d es la fracción molar del DIPE.

Las ecuaciones definitivas se presentan en la tabla 6.

A partir de los datos experimentales de la densidad y de la viscosidad de los componentes puros y de las mezclas se calculó el Volumen Molar de Exceso y la desviación de la Viscosidad.

$$V^E = x_1 \cdot M_1 (\rho^{-1} - \rho_1^{-1}) + x_2 \cdot M_2 (\rho^{-1} - \rho_2^{-1}) \quad (6)$$

$$\Delta\eta = \eta - \exp(x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2) \quad (7)$$

donde X_1 y X_2 son las fracciones molares del DIPE y el alcohol, respectivamente; M_1 y M_2 son las masas moleculares.

Las gráficas 5 y 6 muestran la dependencia del volumen molar de exceso y de la desviación de la viscosidad con la fracción molar del DIPE. Los errores experimentales no se observan en las gráficas ya que su tamaño es del orden de los

símbolos. Las curvas continuas corresponden al ajuste con el polinomio de Redlich-Kister (1948) y se han incluido las barras de errores asociadas a las determinaciones experimentales.

$$Y^E = x(1-x) \sum_{j=0}^n a_j (1-2x)^j \quad (8)$$

donde Y^E representa a cada una de las funciones de exceso estudiadas

La tabla 6 muestra los coeficientes de la correlación para cada una de las funciones de exceso y las desviaciones estándar a ellas asociadas (σ).

Tabla 3. Densidad ρ y viscosidad η para el sistema [x_1 DIPE + (1- x_1) metanol] a (298.15 \pm 0.01) K

X_1	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\sigma_\rho^* [\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$		$\sigma_\eta^* [\text{mPa}\cdot\text{s}]$
	Exp.	Calc.		Exp.	Calc.	
0.000	784.7	784.70	0.4	1.084	1.075	0.00007
0.065	777.5	777.72		0.929	0.936	
0.114	772.7	772.87		0.838	0.846	
0.179	768.2	766.77		0.758	0.740	
0.213	763.7	763.81		0.683	0.691	
0.258	759.9	760.07		0.628	0.634	
0.316	755.5	755.55		0.569	0.570	
0.363	752.1	752.10		0.528	0.526	
0.402	749.4	749.38		0.498	0.494	
0.463	745.4	745.36		0.457	0.452	
0.506	742.7	742.67		0.433	0.426	
0.559	739.7	739.48		0.406	0.400	
0.580	738.5	738.30		0.397	0.391	
0.639	735.4	735.01		0.375	0.369	
0.675	733.4	733.08		0.361	0.358	
0.750	729.5	729.15		0.339	0.337	
0.759	729.2	728.73		0.338	0.335	
0.843	725.0	724.51		0.317	0.315	
0.856	724.4	723.87		0.314	0.312	
0.918	721.3	720.85		0.302	0.297	
1.000	717.3	716.80		0.287	0.273	

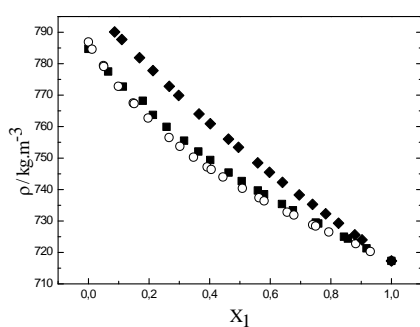
Tabla 4. Densidad ρ y viscosidad η para el sistema [x_1 DIPE + (1- x_1) Etanol] a (298.15 \pm 0.01) K

X_1	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\sigma_\rho^* [\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$		$\sigma_\eta^* [\text{mPa}\cdot\text{s}]$
	Exp.	Calc.		Exp.	Calc.	
0.000	786.9	786.20	0.2	0.5374	0.549	0.00003
0.012	784.6	784.51		0.5375	0.544	
0.050	779.4	779.42		0.5294	0.528	
0.051	779.1	779.29		0.5286	0.527	
0.099	772.8	773.35		0.5125	0.508	
0.148	767.5	767.80		0.4986	0.489	
0.151	767.3	767.50		0.4964	0.488	
0.197	762.7	762.88		0.4748	0.471	
0.266	756.5	756.48		0.4482	0.446	
0.302	753.7	753.51		0.4343	0.435	
0.347	750.3	750.08		0.4187	0.420	
0.392	747.2	746.93		0.4037	0.407	
0.405	746.4	746.06		0.3988	0.403	
0.444	744.0	743.59		0.3884	0.392	
0.508	740.4	739.88		0.3716	0.374	
0.563	737.4	736.97		0.3562	0.361	

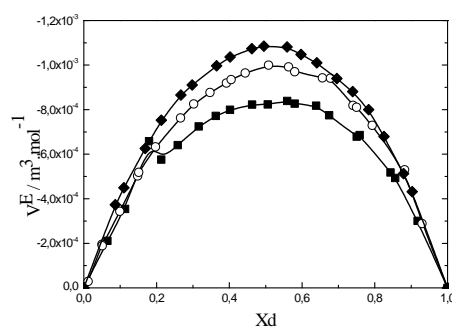
0.580	736.4	736.11	0.3531	0.357
0.656	732.8	732.47	0.3374	0.340
0.678	731.9	731.46	0.3338	0.335
0.740	728.8	728.66	0.3224	0.324
0.750	728.4	728.22	0.3194	0.322
0.793	726.5	726.29	0.3129	0.315
0.882	722.8	722.20	0.3007	0.302
0.930	720.3	719.86	0.2953	0.296
1.000	717.3	716.20	0.2859	0.289

Tabla 5. Densidad ρ y viscosidad η para el sistema $[x_1 \text{ DIPE} + (1-x_1) \text{ propanol}]$ a $(298.15 \pm 0.01) \text{ K}$

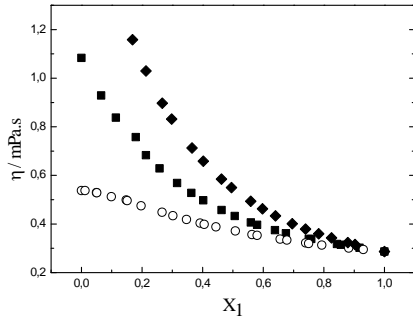
X_1	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\sigma_p^* [\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}]$	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$		$\sigma_\eta^* [\text{mPa}\cdot\text{s}]$
	Exp.	Calc.		Exp.	Calc.	
0.000	798.9	798.50	0.09	1.941	1.900	0.0004
0.087	790.1	789.86		1.474	1.491	
0.110	787.7	787.59		1.378	1.396	
0.169	781.9	781.99		1.158	1.184	
0.213	777.8	777.86		1.030	1.046	
0.267	772.8	772.94		0.897	0.903	
0.298	769.9	770.13		0.832	0.832	
0.365	764.0	764.26		0.713	0.703	
0.402	760.9	761.09		0.658	0.645	
0.462	756.0	756.09		0.585	0.568	
0.495	753.4	753.40		0.550	0.535	
0.559	748.5	748.35		0.494	0.482	
0.597	745.5	745.36		0.463	0.458	
0.640	742.3	742.09		0.433	0.435	
0.696	738.3	738.03		0.401	0.412	
0.739	735.3	734.91		0.379	0.396	
0.783	732.3	731.86		0.359	0.381	
0.825	729.3	728.99		0.343	0.366	
0.879	725.6	725.44		0.323	0.344	
0.903	724.0	723.92		0.316	0.333	
1.000	717.3	717.90		0.287	0.270	



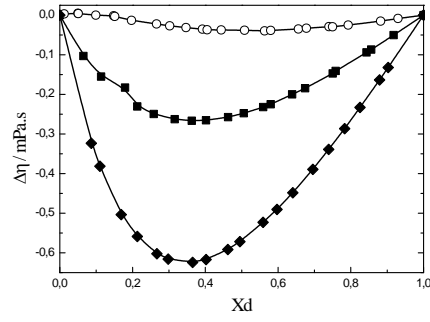
Gráfica 3. Densidad vs fracción molar del DIPE para las mezclas de DIPE + Etanol (), DIPE + Metanol () y DIPE + Propanol ()



Gráfica 5. Volumen de Exceso vs fracción molar del DIPE para las mezclas de DIPE + Etanol (), DIPE + Metanol () y DIPE + Propanol ()



Grafica4. Viscosidad vs fracción molar del DIPE para las mezclas de DIPE + Etanol (), DIPE + Metanol () y DIPE + Propanol ()



Grafica6. Desviación de la Viscosidad vs fracción molar del DIPE para las mezclas de, DIPE + Etanol(), DIPE + Metanol () y DIPE + Propanol ()

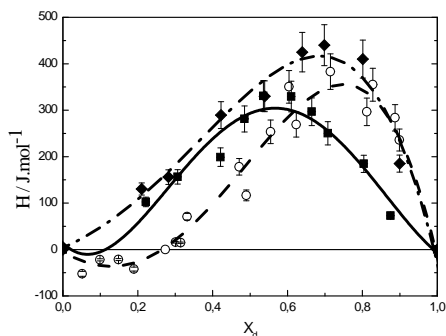
Tabla 6. Ecuaciones para la Densidad, Viscosidad, Volumen molar de exceso y desviación de la viscosidad como función de la fracción molar del DIPE, X_1 , para los Sistema [x_1 DiPE + $(1-x_1)$ metanol, o etanol, o propanol] a (298.15 ± 0.01) K

Ecuaciones	σ
DIPE + ETANOL	
$\eta / \text{mPa.s} = 1.075 - 2.278 \cdot x_1 + 2.486 \cdot x_1^2 - 1.001 \cdot x_1^3$	$2 \times 10^{-5} \text{ mPa.s}$
$\rho / \text{kg.m}^{-3} = 783.6 - 96.6 \cdot x_1 + 31.6 \cdot x_1^2$	8 kg.m^{-3}
$V^E / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -0.00348 \cdot x_1(1-x_1) + 0.00017 \cdot x_1 \cdot (1-x_1) \cdot (1-2x_1)$	$2 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta / \text{mPa.s} = -0.999x_1(1-x_1) - 0.512x_1 \cdot (1-x_1) \cdot (1-2x_1) - 0.143x_1 \cdot (1-x_1) \cdot (1-2x_1)^2$	$3 \cdot 10^{-3} \text{ mPa.s}$
$H^E / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} = x_1(1-x_1) [-23.6 - 1.6(1-2x_1) - 0.025(1-2x_1)^2]$	7 J.mol^{-1}
DIPE + METANOL	
$\eta / \text{mPa.s} = 0.549 - 0.43 \cdot x_1 + 0.17 \cdot x_1^2$	$4 \times 10^{-4} \text{ mPa.s}$
$\rho / \text{kg.m}^{-3} = 786.2 - 142.0 \cdot x_1 + 129.8 \cdot x_1^2 - 57.2 \cdot x_1^3$	2 kg.m^{-3}
$V^E / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -0.00396x_1(1-x_1) + 0.00046x_1 \cdot (1-x_1) \cdot (1-2x_1) - 0.0007x_1 \cdot (1-x_1) \cdot (1-2x_1)^2$	$2 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta / \text{mPa.s} = -0.139x_1(1-x_1) - 0.067x_1 \cdot (1-x_1) \cdot (1-2x_1)$	$3 \cdot 10^{-5} \text{ mPa.s}$
$H^E / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} = x_1(1-x_1) [4.6 + 0.50(1-2x_1) + 0.0097(1-2x_1)^2]$	8 J.mol^{-1}
DIPE + PROPANOL	
$\eta / \text{mPa.s} = 1.90 - 5.25x_1 + 6.4x_1^2 - 2.8 \cdot x_1^3$	0.006 mPa.s
$\rho / \text{kg.m}^{-3} = 798.5 - 101.4 \cdot x_1 + 20.8 \cdot x_1^2$	1 kg.m^{-3}
$V^E / \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -0.00442x_1(1-x_1) + 0.00017x_1 \cdot (1-x_1) \cdot (1-2x_1)$	$5 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta / \text{mPa.s} = -2.271x_1(1-x_1) - 1.445x_1 \cdot (1-x_1) \cdot (1-2x_1) - 0.727x_1 \cdot (1-x_1) \cdot (1-2x_1)^2$	$2 \times 10^{-5} \text{ mPa.s}$
$H^E / \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} = x_1(1-x_1) [-47.7 - 5.4(1-2x_1) - 0.23(1-2x_1)^2 - 0.0038(1-2x_1)^3]$	7 Jmol^{-1}

Por otro lado, con el calorímetro descrito fue posible obtener el calor de mezcla para diferentes concentraciones de los sistemas binarios en estudio a una temperatura de 298 K. En la

gráfica 7 se muestran los valores de entalpía de exceso como función de la fracción molar del DIPE para los sistemas estudiados. Al igual que para los casos anteriores, se ajustó con un polinomio de Redlich-Kister (1948),

obteniéndose las expresiones para la Entalpía de Exceso que se muestran en la tabla 6.



Grafica7. Entalpía de Exceso vs fracción molar del DIPE para las mezclas de DIPE + Etanol (), DIPE + Metanol () y DIPE + Propanol (). Las curvas continuas corresponden al ajuste con el polinomio de Redlich-Kister.

3. DISCUSION

De los resultados obtenidos se puede ver que la viscosidad cambia fuertemente con la fracción molar del DIPE y de un sistema a otro. El volumen de exceso es positivo para los tres sistemas binarios estudiados, con el máximo aproximadamente en $X_{\text{DIPE}}=0,5$. Esto podría ser evidencia de que el proceso más significativo es la rotura de las autoasociaciones en los alcoholes. Una prueba de la veracidad de ésta afirmación es la desviación de la viscosidad que para los tres sistemas es negativa en todo el rango de composición, siendo más negativa para el caso del DIPE + Propanol. Esto mostraría que el efecto preponderante es la rotura de enlaces. Otra evidencia es la Entalpía de Mezcla, que es positiva tanto para el Etanol como para el Propanol, y sigmoidea para el caso del Metanol. Debido al tamaño reducido del Metanol se espera que tenga mayor facilidad para formar heteroenlaces y de allí que la entalpía de exceso a bajas concentraciones de DIPE sea negativa

4. BIBLIOGRAFÍA

- (1) O. Redlich.; A. T.,Kister, Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solution. *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345-348. **1948**.
- (2) Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K. *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*. 4th ed.; John Wiley: New York, 1986.
- (3)Gómez Marigliano, A. C.; Arce, A., Rodil, E., Soto, A. N. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria at 101.32 kPa and Densities, Speeds of Sound, and Refractive Indices at 298.15 K for MTBE or DIPE or TAME + 1-Propanol Binary Systems. *J. Chem. Eng. Data* 55, 92-97 (2010).
- (4)R. A.Clará, A. C. Gómez Marigliano, H. N. Sólmo, "Density, viscosity, refractive index, excess molar enthalpy, viscosity and refractive index deviation for the(1-butanol + 2 – butanone) binary system at T = 303.15 K. A New adiabatic calorimeter for heat of mixing" *J. Chem. Thermodyn.*, 40, 292-297. **2008**
- (5) W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C*, 2nd ed.; Cambridge University Press, **1992**.
- (6) R. A. Clará, A. C. Gómez Marigliano, H. N. Sólmo. Density, Viscosity, Vapor-Liquid Equilibrium, Excess Molar Volume, Viscosity Deviation, and Their Correlations for the Chloroform + 2-Butanone Binary System *J. Chem. Eng. Data*, 51, (4), 1473-1478. **2006**