

Densidad y volumen molar de exceso V^E para el sistema ternario [Cloroformo (1) + Dioxano (2) + Etanol (3)] en el rango de temperatura [293,15 a 313,15] K.

René A Clará¹; Horacio Luaces¹; Ana C. Gómez Marigliano¹

(1) Departamento de Física - Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Universidad Nacional de Tucumán, Avenida Independencia 1800, (4000) San Miguel de Tucumán, Argentina.

agomezmarigliano@herrera.unt.edu.ar

RESUMEN

Se realizaron mediciones de densidad tanto del cloroformo, dioxano y etanol puros, como de las mezclas binarias formados por ellos: {cloroformo (1) + [dioxano (2) o etanol (3)]}, [dioxano (2) + etanol (3)] y la del ternario [cloroformo (1) + dioxano (2) + etanol (3)] en todo el rango de composición, a [293,15; 298,15; 303,15; 308,15 y 313,15] K. Con los datos experimentales se ajustaron las ecuaciones que permiten el cálculo de las propiedades en todo el rango de composición y temperaturas estudiado. Los datos de las tres mezclas binarias y la ternaria se utilizaron para calcular el volumen molar de exceso de cada sistema. El sistema [Cloroformo(1) + dioxano (2)] muestra desviaciones negativas del comportamiento ideal, mientras que para [Cloroformo (1) + etanol (3)] y [dioxano (2) + etanol (3)] son sigmoidales a las mismas temperaturas en todo el rango de concentraciones. El volumen molar de exceso se ajustó con los polinomios de Redlich-Kister. Se utilizó las funciones de exceso para dar una posible interpretación del comportamiento macroscópico a nivel molecular tanto en las mezclas binarias y como en la ternaria. (Batino 1971; Rowlinson, 1969; Prigogine, 1957).

INTRODUCCION

Los objetivos de este trabajo fueron:

1 – Dar valores precisos y confiables de la densidad de los componentes puros y de las mezclas formadas por cloroformo + etanol, cloroformo + dioxano y dioxano + etanol, como así también de los volumen de exceso en el rango de temperatura de [293,15; 298,15; 303,15; 308,15 y 313,15] K ya que se observa que en la literatura hay una discrepancia que está fuera del margen de error experimental. Estamos seguros que nuestros valores son precisos y confiables ya que se verificó la pureza de los reactivos usados y se contrastaron los equipos de medición,

2 - Proporcionar ecuaciones de correlación de datos para el cálculo de la densidad y volumen de exceso para cualquier composición y temperatura dentro de la región de trabajo de estos sistemas binarios,

3 - Proporcionar datos de densidad del sistema ternario , así como el volumen de exceso a diferentes composiciones a $T = [293,15, 298,15, 303,15, 308,15 \text{ y } 313,15]$ K, Hasta donde sabemos este sistema ternario no fue estudiado,

4 - Proporcionar ecuaciones de correlación para

el cálculo de la densidad y el volumen de exceso a cualquier composición y dentro del rango de temperatura para el sistema ternario,

Para alcanzar estos objetivos:

1 – Se hicieron mediciones de densidad para los tres componentes puros (cloroformo, dioxano y etanol), así como para las tres mezclas líquidas binarias y ternarias en todo el rango de composición, donde se incluyeron estos componentes a $T = [293,15, 298,15, 303,15, 308,15 \text{ y } 313,15]$ K.

2 -Se ajustó ecuaciones empíricas para la densidad de los componentes puros en función de la temperatura así como para los tres sistemas binarios y ternario en función de la temperatura y composición,

3 - El volumen molar de exceso para cada sistema binario se ajustó con una ecuación de tipo Redlich-Kister (Redlich et al 1948) , con el fin de obtener su dependencia con la concentración, Estas funciones se han utilizado como una guía cualitativa y cuantitativa para predecir la extensión de la formación de complejos . (Batino 1971; Rowlinson, 1969; Prigogine, 1957), así como para los propósitos de ingeniería química prácticos,

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

El Cloroformo (pa) y etanol (pa) fueron suministrados por Cicarelli (Argentina) y el dioxano (pa) por Merck (Alemania), respectivamente. El análisis cromatográfico de estos productos químicos comerciales reveló las siguientes purezas químicas (expresados en fracción en masa): 0,998, 0,998 y 0,995, respectivamente. Los componentes puros se almacenaron sobre tamices moleculares de 0,3 nm para evitar la absorción de agua y los contenidos de agua se determinaron periódicamente utilizando un valorador Karl Fischer automático, Mettler DL18. Estos contenidos de agua nunca superaron 80 ppm.

Mediciones de los componentes puros

En la Tabla 1 se presentan los valores medidos y de literatura de las densidades de los componentes puros, cloroformo, dioxano y etanol a las diferentes temperaturas.

Mezclas líquidas

Se prepararon mezclas líquidas por pesada y se guardaron en botellas con tapón hermético, utilizando para la preparación de las muestras y la determinación de las densidades de las mismas técnicas descritas en las publicaciones anteriores (Clará et al. 2006).

Instrumentos usados e incertezas experimentales.

1 - Determinaciones de masa: Mettler Toledo AG-245 con una precisión de 0,1 mg, La incertidumbre en las fracciones molares de estas mezclas se estima en $\pm 1 \times 10^{-4}$,

2 - Mediciones de densidad: densímetro digital de tubo en U vibrante KEM DA - 300 con una incertidumbre de $\pm 0,5 \text{ kg.m}^{-3}$,

Para las mezclas ternarias, preparamos nueve soluciones binarias con relación de fracciones molares constante $\gamma = x_3/x_2$, Se utilizan volúmenes conocidos de la mezcla binaria a la que se agregó el tercer componente, cloroformo en este caso ya que es el componente más volátil, Llamamos serie a cada conjunto de mezclas ternarias con relación constante $\gamma = x_3/x_2$.

TABLA 1, Densidad ρ , de Componentes puros a varias Temperaturas,

Componente	T / K	/ kg.m ⁻³	
		exptl	lit
Cloroformo	293,15	1488,7	1489,11 ^a
	298,15	1479,0	1479,70 ^a
	303,15	1469,6	1470,60 ^a
	308,15	1459,9	1460,0205 ^b
	313,15	1450,6	1450,413 ^b
Dioxano	293,15	1033,6	1033,61 ^a
	298,15	1027,8	1027,97 ^a
	303,15	1022,3	
	308,15	1016,3	
	313,15	1011,1	
Etanol	293,15	789,6	789,20 ^a
	298,15	785,4	784,93 ^a
	303,15	781,2	780,853 ^b
	308,15	776,8	776,510 ^b
	313,15	772,6	772,138 ^b

^a Kijev anin et al. (2007) ^b Stuart et al. (1954)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se utilizan ecuaciones lineales para correlacionar la densidad de los componentes puros en función de la temperatura, de la siguiente manera:

$$\rho_i / \text{kg.m}^{-3}(T) = a_i + b_i \times (T / \text{K})$$

donde a_i , and b_i son constants para el i-componente puro, Estas ecuaciones se ajustaron utilizando un método de cuadrados mínimos con todos los puntos con igual peso, lo que permite la evaluación de todas las constantes, El número apropiado de cifras significativas de cada parámetro se seleccionó teniendo en cuenta el error experimental informado de la densidad y la temperatura, Los valores de las constantes y

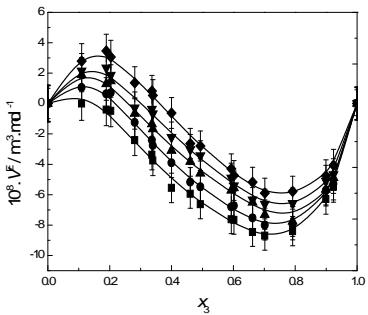


Fig. 3.

Volumen molar de exceso, V^E vs. fracción molar x_3 , para el sistema [Dioxano (2) + Etanol (3)] a \square : 293,15 K ; ● : 298,15 K ; ▲ : 303,15K ; ◆ : 308,15 K and ▽ : 313,15 K; _____ : ajuste polinomial RK.

Tabla 4. Ecuaciones de la densidad y volumen molar de exceso en función de la temperatura y composición para los sistemas binarios {Cloroformo (1) + [Etanol o Dioxano] (2)} y {Etanol (3) + Dioxano (2)}

Ecuaciones	σ^d
Cloroformo (1) + Dioxano (2)	
$\rho(x_1, T) = 1365,5 - 1,136 \times T + (554,970 - 0,39424 \times T)x_1 + (125,4762 - 0,36584 \times T)x_1^2$	0,8
$V^E(x_1, T) = x_1(1-x_1)[(4,8799 \times 10^{-6} - 1,8769 \times 10^{-8} \times T) + (3,6127 \times 10^{-6} - 8,69 \times 10^{-9} \times T) \times (1-2x_1)$	2×10^{-7}
$+ (1,47 \times 10^{-3} - 1,45082 \times 10^{-5} \times T + 4,7861 \times 10^{-8} \times T^2 - 5,26 \times 10^{-11} \times T^3) \times (1-2x_1)^2$	
$+ (-1,84 \times 10^{-3} + 1,7912 \times 10^{-5} \times T - 5,8301 \times 10^{-8} \times T^2 + 6,3341 \times 10^{-11} \times T^3) \times (1-2x_1)^3]$	
Cloroformo (1) + Etanol(3)	
$\rho(x_1, T) = 1039,8 - 0,84000 \times T + (521,234 + 4,18620 \times T - 9,61 \times 10^{-3} \times T^2)x_1 +$	2,8
$(599,651 - 6,02697 \times T + 1,089 \times 10^{-2} \times T^2)x_1^2$	
$V^E(x_1, T) = x_1(1-x_1)[(-5,29810^6 + 1,6216 \times 10^8 \times T) + (-5,4257 \times 10^{-6} + 1,342 \times 10^{-8} \times T) \times (1-2x_1)$	6×10^{-5}
$+ (-4,0864 \times 10^{-6} + 1,518 \times 10^{-8} \times T) \times (1-2x_1)^2 + (-2,84385 \times 10^{-5} + 1,9233 \times 10^{-6} \times T - 3,25257 \times 10^{-9}) \times (1-2x_1)^3]$	
Etanol (3) + Dioxano (2),	
$\rho(x_3, T) = 1362,8 - 1,13000 \times T + (-1629,26 + 14,135 \times T - 4,502 \times 10^{-2} \times T^2 + 4,800 \times 10^{-5} \times T^3)x_3 +$	1,0
$(-283,186 + 1,05857 \times T - 1,4200 \times 10^{-3} \times T^2)x_3^2$	
$V^E(x_3, T) = x_3(1-x_3)[(-8,28693 \times 10^{-6} + 4,60745 \times 10^{-8} \times T - 6,3800 \times 10^{-11} \times T^2)$	1×10^{-5}
$+ (-4,5400 \times 10^{-2} + 5,97002 \times 10^{-4} \times T - 2,94304 \times 10^{-6} \times T^2 + 6,4463 \times 10^{-9} \times T^3 - 5,29333 \times 10^{-12} \times T^4) \times (1-2x_3)$	
$+ (-1,66000 \times 10^{-3} + 1,65084 \times 10^{-5} \times T - 5,4723 \times 10^{-8} \times T^2 + 6,0467 \times 10^{-11} \times T^3) \times (1-2x_3)^2$	
$+ (1,91540 \times 10^{-1} - 2,53 \times 10^{-3} \times T + 1,25176 \times 10^{-5} \times T^2 - 2,75306 \times 10^{-8} \times T^3 + 2,2700 \times 10^{-11} \times T^4) \times (1-2x_3)^3]$	

d: unidades kg,m^-3 and m^3, mol^-1 para la desviación estándar de la densidad y volumen molar de exceso respectivamente

Dado que el etanol está fuertemente asociado al estado puro, cuando se mezcla con un componente que no está asociado, pero que podrían asoziarse él, se espera se produzcan roturas de los enlaces, sidminuyendo la autoasociación y la formación de nuevos enlaces y que este efecto sea más notorio con el aumento de la concentración del componente, como puede entenderse a partir de las figuras 1 y 3. Encontramos concordancia cualitativa y

Para este sistema binario observamos concordancias cualitativas y cuantitativas con los reportados por Barta et al (1989) a 298,15 K. Sin embargo en la figura 2 observamos que con el aumento de la temperatura los valores de V^E se vuelven más negativos, y este comportamiento aparentemente contradictorio ya se observó en otras oportunidades (Pumachandra et al. 1987, Demini et al. 1989), La explicación más razonable es que al aumentar la temperatura, también aumenta más la movilidad y la posibilidad de que una molécula se acomode en la estructura de la otra.

cuantitativa con los datos de Griffihs, hay una discrepancia significativa a todas las temperaturas con en el comportamiento general del sistema. También hallamos serias discrepancias en los valores de densidad de los componentes puros, y por consiguiente, los datos del volumen de exceso calculado por Omrani, et al. (2010), Por otra parte se ha encontrado concordancia cualitativa con nuestros datos del sistema binario etanol + cloroformo y los de M, Lj, Kijevcanin et al.

REFERENCIAS

- [1] R, Battino, Volume Changes on Mixing for Binary Mixtures of Liquids, *Chem, Rev*, **1971**, *71*, 5-45,
- [2] J, S, Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures, Butterworths, London, **1969**,
- [3] I, Prigogine, The Molecular Theory of Solutions, North Holland, Amsterdam, 1957,
- [4] O, Redlich,; A, T,,Kister, Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solution, *Ind, Eng, Chem*, **1948**, *40*, 345-348,
- [5] A, Omrani ; A, A, Rostami ; M, Mokhtary , Densities and volumetric properties of 1,4-dioxane with ethanol,3-methyl-1-butanol, 3-amino-1-propanol and 2-propanol binary mixtures at various temperaturas, *Journal of Molecular Liquids* **2010**, *157*,18–24,
- [6] V, S, Griffiths, Densities of some binary liquid mixtures, Part II, *J, Chem, Soc*, **1954**, *7*, 860-862,
- [7] M, Lj, Kijev anin; S, P, Šerbanovi ; I, R, Radović; B, D, Djordjević; A, Z, Tasić, Volumetric properties of the ternary system ethanol + chloroform + benzene at temperature range (288,15–313,15) K: Experimental data, correlation and prediction by cubic EOS, *Fluid Phase Equilibria*, 2007, *251*, 78-92,
- [8] P, P, Singh; B, R, Sharma; K, S, Sidhu, Excess volumes of chloroform and bromoform mixtures with some n-alcohols at 303,15 K *Can, J, Chem*, **1978**, *56*, 2127 - 2128,
- [9] L, Barta, Z, S,; Kooner, L, G,, Heppler, G, Roux-Desranges and J, P, Grolier, Thermodynamics of complex formation in chloroform + 1,4-dioxane *Can, J, Chem*, **1989**, *67*, 1225 - 1229,
- [10] R, A, Clará, A, C, Gómez Marigliano, H, N, Sólamo, Density, Viscosity, Vapor-Liquid Equilibrium, Excess Molar Volume, Viscosity Deviation, and Their Correlations for the Chloroform + 2-Butanone Binary System *J, Chem, Eng, Data* **2006**, *51*, (4), 1473-1478,
- [11]W, H, Press, S, A, Teukolsky, W, T, Vetterling, Numerical Recipes in C, 2nd ed.; Cambridge University Press, **1992**,
- [12] A, C, Gómez Marigliano, V,V, Campos, L, Fernandez, M, L, Roldán, H, N, Sólamo, Spectroscopic and Thermodynamic Evidence of Dimer and Trimer Hydrogen Bonded Complex Formation between Chloroform and 2-Butanone, Excess Molar Enthalpy for the Chlroform+2-Butanone Binary System at 303 K, *The journal of physical chemistry B*, Manuscript ID: jp-**2012**-128109,R1, Published online 10/04/2013,
- [13] B, Abbosov, D, Makkambaev, B, N, Narziev, A, V, Sechkarev, Nonspecific Manifestations of the Hydrogen bond and Association of Molecules in IR Spectra,*Zhurnal Prikladnoli Spektroskopii*, **1980**, *33*, 482 – 487,
- [14] Y, Sassa, T, Katayama, Investigation for Thertmodynamic Propertiesof Alcoholic Solutions by InfraredSpectroscopic Study,*J, Chem, Eng,of Japan*, **1973**, *6*, 31 – 37
- [15] A, V, Stuart, G, B, B, M-Sutherland, Effets de la Liaison Hydrogène sur les Vibrations de Déformation du Groupement Hydroxyle des Alcools, *Le Journal de Physique et le Radium*, **1954**, *15*, 321 – 323,
- [16] K, Purnachandra Rao; K, S, Reddy, *Fluid Phase Equilib*, Excess volumes of trichloroethylene with methylethylketone, diethylketone, methylisobutylketone, cyclohexanone and 1,4-dioxane at 298,15, 308,15 and 318,15 K, **1987**, *34*, 265-272,
- [17]S, Dermi; A, M, Polcaro; P, F, Ricci, Thermodynamic properties of binary mixtures containing cycloalkanones, 3, Excess volumes of cycloalkanones + cyclohexane₂ + benzene, and + tetrachloromethane *J, Chem, Eng, Data* **1989**, *34*,165-167,