



Comportamiento acústico y volumétrico de las mezclas binarias de valeronitrilo + propanoato de propilo y valeronitrilo + propanoato de butilo entre 278,15 y 318,15K

Alejandra Mariano^{1,3}, Lelia Mussari¹, Alberto Camacho¹, Salvador Canzonieri^{2*}

- 1) Universidad Nacional del Comahue. Departamento de Química – Argentina.
- 2) Universidad Nacional del Comahue. Departamento de Física - Argentina.
- 3) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) - Argentina.

(*) salvador.canzonieri@fain.uncoma.edu.ar

Recibido: 30/09/2012

Revisado: 08/03/2013

Aceptado: 24/04/2013

Resumen

Se determinaron densidades (ρ) y velocidades del sonido (u), para los sistemas binarios valeronitrilo + propanoato de propilo y valeronitrilo + propanoato de butilo a presión atmosférica y en un intervalo de temperaturas de 278 a 318K cada 5K. Con la información experimental, se calcularon las siguientes propiedades fisicoquímicas: V^E , α , α^E , Δu , κ_S y κ_S^E , ajustando estos resultados con la ecuación polinomial de Redlich-Kister. Las mezclas binarias presentaron valores negativos de V^E , α^E , Δu y κ_S^E en todo el rango de composición y temperaturas. Se realizó la predicción de la velocidad del sonido con los modelos de Nomoto, Ernst y Van Dael.

Palabras clave: volumen molar de exceso; desviación de la velocidad del sonido; coeficiente de expansión térmica de exceso; compresibilidad isoentrópica de exceso; modelos para la velocidad del sonido

Abstract

Densities and speeds of sound of the binary mixtures valeronitrile/propyl propanoate and valeronitrile/butyl propanoate were determined at atmospheric pressure and at a temperature range which goes from 278.15 to 318.15 K every 5K. With the experimental data, we calculated the following physicochemical properties: V^E , α , α^E , Δu , κ_S and κ_S^E ; these results were fitted with the polynomial equation of Redlich-Kister. The studied binary mixtures showed negative values of V^E , α^E , Δu and κ_S^E in the whole range of composition and at all temperatures. The prediction of the speed of sound was performed with the models proposed by Nomoto, Ernst and Van Dael.

Keywords: Excess molar volume; Speed of sound deviation; Isobaric thermal expansion coefficient; Excess isentropic compressibility; Models for the speed of sound

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 investigaciones¹⁻⁶ 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 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 y ternarias en fase líquida proporciona información sobre la estructura de los componentes individuales en la mezcla y son necesarias en el diseño de procesos industriales. 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.

En forma similar, las propiedades acústicas, por ejemplo, las velocidades del sonido y las compresibilidades isoentrópicas y compresibilidades isoentrópicas 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.

Si bien en la literatura se encuentra un importante número de publicaciones para sistemas de hidrocarburos normales con ésteres, no ocurre lo mismo para el caso de los compuestos aromáticos⁷⁻⁹. El estudio de la literatura muestra que el número de trabajos sobre sistemas que contienen ésteres con nitrilos¹⁰⁻¹² no es muy extenso. Basado en ello, nuestro grupo de investigación inició hace algunos años un estudio experimental y teórico sobre mezclas binarias y ternarias de compuestos aromáticos (benceno y tolueno) con ésteres alifáticos y nitrilos lineales¹³⁻¹⁸.

En particular, 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 valerónitrilo + propanoato de propilo y valerónitrilo + propanoato de butilo, en todo el rango de composición, a las temperaturas de 278,15; 283,15; 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15 y 318,15K, a presión atmosférica.

Parte experimental

Productos utilizados

Los productos químicos utilizados en este trabajo de investigación fueron valerónitrilo (>99,5%), propanoato de propilo (>99,0 %) y propanoato de butilo (>99,0 %), suministrados por Aldrich, todos los compuestos fueron tratados previamente a su utilización. Fueron deshumidificados con tamices moleculares Fluka 4Å, y se desgasificaron 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.

Tabla 1. Propiedades de los componentes puros.

Componente	T / (K)	$\rho/(\text{kg m}^{-3})$		$u/(\text{m s}^{-1})$	
		Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
Valerónitrilo	278,15	812,20	-	1373,6	-
	283,15	807,91	-	1353,6	-
	288,15	803,61	-	1333,1	-
	293,15	799,30	799,30 ¹⁹	1313,1	-
	298,15	795,01	795,00 ¹⁹	1293,4	-
	303,15	790,68	790,55 ²	1273,9	1274,5 ²
	308,15	786,35	-	1253,9	-
	313,15	781,99	-	1233,5	-
	318,15	777,65	-	1213,4	-
Propanoato de propilo	278,15	897,09	-	1270,8	-
	283,15	891,78	891,60 ¹⁹	1249,0	-
	288,15	886,49	-	1227,6	-
	293,15	881,23	881,70 ¹⁹	1205,9	-
	298,15	875,93	875,65 ²²	1183,7	-
	303,15	870,62	871,70 ¹⁹	1162,0	-
	308,15	865,28	-	1140,9	-
	313,15	859,92	861,60 ¹⁹	1120,0	-
	318,15	854,52	854,57 ²¹	1099,5	-
Propanoato de butilo	278,15	891,01	-	1291,0	-
	283,15	886,06	886,20 ¹⁹	1270,1	-
	288,15	881,13	-	1249,5	-
	293,15	876,22	876,30 ¹⁹	1228,7	-
	298,15	871,28	871,40 ¹⁹	1207,2	-
	303,15	866,33	866,60 ¹⁹	1186,4	-
	308,15	861,36	-	1166,1	-
	313,15	856,37	856,60 ¹⁹	1146,0	-
	318,15	851,35	851,33 ²¹	1126,2	-

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.

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, y 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 $\pm 0,01\text{K}$. 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 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 que se detallan:

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

El volumen molar de exceso de una mezcla particular se puede calcular con la expresión anterior. 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 $\pm 2 \times 10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$\alpha = \frac{-1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (2)$$

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 incertidumbre estimada para α es $\pm 3\text{K}^{-1}$.

$$\alpha^E = \frac{\left(\left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_P - \alpha^{\text{id}} V^E \right)}{V^{\text{id}} + V^E} \quad (3)$$

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 anterior. La incertidumbre de α^E se estima en $6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

$$\Delta u = u - \sum_{i=1}^2 x_i u_i \quad (4)$$

A partir de los datos de velocidad del sonido, se puede calcular la desviación de la velocidad del sonido mediante la ecuación (4), siendo 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 $\pm 0,1 \text{m.s}^{-1}$.

$$\kappa_S = \frac{1}{\rho u^2} \quad (5)$$

La compresibilidad isoentrópica κ_S se obtiene a partir de las densidades y las velocidades del sonido haciendo uso de la ecuación de Laplace, ecuación (5). La precisión en la determinación de la compresibilidad isoentrópica se estimó en $\pm 0,05 \text{TPa}^{-1}$.

$$\kappa_S^E = \kappa_S - \kappa_S^{\text{id}} \quad (6)$$

Se puede calcular la compresibilidad isoentrópica de exceso κ_S^E a partir de la ecuación (6), donde la expresión para la compresibilidad isoentrópica de la mezcla ideal se deriva, según la bibliografía²², de la definición del coeficiente de compresibilidad isoterma κ_T y extendida a la idealidad de acuerdo a:

$$\kappa_S^{\text{id}} = \kappa_T^{\text{id}} - \left(\alpha^{\text{id}} \right)^2 V^{\text{id}} T / C_p^{\text{id}} \quad (7)$$

donde:

$$\begin{aligned} \kappa_T^{\text{id}} &= \phi_1 \kappa_{T,1}^{\circ} + \phi_2 \kappa_{T,2}^{\circ}, & \alpha^{\text{id}} &= \phi_1 \alpha_1^{\circ} + \phi_2 \alpha_2^{\circ}, \\ V^{\text{id}} &= x_1 V_1^{\circ} + x_2 V_2^{\circ}, & C_p^{\text{id}} &= x_1 C_{p,1}^{\circ} + x_2 C_{p,2}^{\circ} \end{aligned}$$

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 sus fracciones molares y ϕ_1 y ϕ_2 sus fracciones en volumen, definidas por:

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

Tabla 2: Densidad (ρ) y velocidad del sonido (u) del sistema x_1 valerónitrilo/($1-x_1$) propanoato de propilo 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
	$\rho / (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$								
0	897,09	891,78	886,49	881,23	875,93	870,62	865,28	859,92	854,52
0,0513	893,70	888,44	883,19	877,97	872,72	867,45	862,16	856,84	851,87
0,1195	889,05	883,85	878,67	873,50	868,31	863,11	857,87	852,62	847,70
0,2150	882,27	877,16	872,06	866,98	861,87	856,75	851,61	846,44	841,57
0,3054	875,55	870,52	865,50	860,51	855,48	850,44	845,38	840,30	835,49
0,3887	869,07	864,12	859,18	854,26	849,32	844,36	839,38	834,38	829,62
0,4483	864,26	859,38	854,50	849,63	844,75	839,85	834,93	829,98	825,26
0,5007	859,92	855,09	850,26	845,45	840,61	835,76	830,89	826,00	821,31
0,5395	856,63	851,84	847,04	842,27	837,48	832,66	827,83	822,98	818,31
0,5828	852,88	848,13	843,38	838,65	833,90	829,13	824,34	819,54	814,90
0,6969	842,60	837,97	833,34	828,72	824,09	819,44	814,77	810,07	805,52
0,8031	832,48	827,97	823,45	818,94	814,43	809,88	805,33	800,75	796,26
0,8909	823,69	819,28	814,85	810,43	806,01	801,57	797,11	792,63	788,21
0,9422	818,36	814,01	809,64	805,28	800,92	796,52	792,13	787,70	783,32
1	812,20	807,91	803,61	799,30	795,01	790,68	786,35	781,99	777,65
	$u / (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$								
0	1270,8	1249,0	1227,6	1205,9	1183,7	1162,0	1140,9	1120,0	1099,5
0,0513	1274,7	1253,0	1231,8	1210,2	1188,1	1166,6	1145,6	1124,8	1104,4
0,1195	1280,3	1258,8	1237,6	1216,1	1194,3	1173,0	1152,2	1131,5	1111,1
0,2150	1288,4	1267,1	1246,0	1224,8	1203,3	1182,2	1161,6	1141,1	1120,8
0,3054	1296,4	1275,4	1254,5	1233,4	1212,2	1191,3	1170,8	1150,4	1130,1
0,3887	1304,2	1283,3	1262,5	1241,7	1220,7	1200,0	1179,5	1159,2	1139,0
0,4483	1309,9	1289,1	1268,5	1247,8	1226,9	1206,3	1186,0	1165,7	1145,6
0,5007	1315,1	1294,5	1273,8	1253,2	1232,5	1212,1	1191,8	1171,5	1151,4
0,5395	1319,1	1298,5	1277,9	1257,4	1236,7	1216,4	1196,2	1175,9	1155,9
0,5828	1323,6	1303,1	1282,5	1262,1	1241,6	1221,3	1201,2	1180,9	1160,9
0,6969	1336,0	1315,6	1295,2	1275,0	1254,7	1234,7	1214,7	1194,4	1174,4
0,8031	1348,3	1328,1	1307,7	1287,6	1267,7	1247,9	1227,8	1207,6	1187,6
0,8909	1359,1	1339,0	1318,7	1298,6	1278,8	1259,2	1239,1	1218,8	1198,9
0,9422	1365,7	1345,7	1325,3	1305,2	1285,4	1265,9	1245,9	1225,5	1205,5
1	1373,6	1353,6	1333,1	1313,1	1293,4	1273,9	1253,9	1233,5	1213,4

Tabla 2 (continuación): Densidad (ρ) y velocidad del sonido (u) del sistema x_1 valerónitrilo/($1-x_1$) propanoato 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
	$\rho / (\text{kg m}^{-3})$								
0	891,01	886,06	881,13	876,22	871,28	866,33	861,36	856,37	851,35
0,0479	888,45	883,51	878,60	873,72	868,80	863,87	858,92	853,96	848,97
0,1106	884,91	880,03	875,15	870,30	865,42	860,52	855,60	850,66	845,72
0,1904	880,21	875,35	870,53	865,72	860,89	856,04	851,16	846,28	841,37
0,3267	871,53	866,78	862,01	857,28	852,52	847,75	842,96	838,16	833,35
0,3735	868,34	863,62	858,89	854,18	849,44	844,70	839,94	835,18	830,41
0,4461	863,17	858,49	853,81	849,13	844,45	839,75	835,04	830,32	825,59
0,4834	860,40	855,75	851,08	846,43	841,78	837,10	832,42	827,71	823,00
0,5401	856,03	851,42	846,79	842,18	837,56	832,92	828,27	823,60	818,93
0,5802	852,84	848,25	843,64	839,05	834,46	829,84	825,22	820,58	815,94
0,6443	847,51	842,96	838,38	833,85	829,30	824,72	820,14	815,53	810,93
0,7950	833,81	829,37	824,91	820,46	816,04	811,56	807,05	802,56	798,05
0,8851	824,78	820,41	816,00	811,62	807,26	802,84	798,42	793,97	789,54
0,9448	818,41	814,08	809,72	805,38	801,04	796,68	792,31	787,90	783,52
1	812,20	807,91	803,61	799,30	795,01	790,68	786,35	781,99	777,65
x_1	u / (m s ⁻¹)								
0	1291,0	1270,1	1249,5	1228,7	1207,2	1186,4	1166,1	1146,0	1126,2
0,0479	1293,5	1272,8	1252,3	1231,6	1210,2	1189,6	1169,3	1149,3	1129,5
0,1106	1297,2	1276,6	1256,3	1235,7	1214,4	1193,9	1173,7	1153,7	1133,9
0,1904	1302,2	1281,8	1261,5	1241,0	1220,0	1199,6	1179,5	1159,4	1139,7
0,3267	1311,3	1291,2	1271,0	1250,7	1230,0	1209,9	1189,8	1169,9	1150,2
0,3735	1314,6	1294,6	1274,5	1254,3	1233,6	1213,6	1193,6	1173,6	1154,0
0,4461	1320,0	1300,0	1280,0	1259,9	1239,4	1219,5	1199,6	1179,6	1159,9
0,4834	1322,9	1303,0	1283,0	1262,9	1242,5	1222,6	1202,7	1182,8	1163,1
0,5401	1327,5	1307,6	1287,6	1267,5	1247,3	1227,5	1207,6	1187,7	1168,0
0,5802	1330,8	1311,0	1291,0	1270,9	1250,8	1231,0	1211,1	1191,2	1171,5
0,6443	1336,4	1316,5	1296,5	1276,6	1256,5	1236,8	1217,0	1197,0	1177,3
0,7950	1350,7	1330,9	1310,8	1290,8	1271,0	1251,4	1231,6	1211,5	1191,7
0,8851	1360,1	1340,3	1320,1	1300,1	1280,4	1260,9	1241,0	1220,8	1201,0
0,9448	1366,9	1346,9	1326,6	1306,7	1287,0	1267,5	1247,5	1227,2	1207,2
1	1373,6	1353,6	1333,1	1313,1	1293,4	1273,9	1253,9	1233,5	1213,4

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

$$Y = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^3 A_{ij} 10^{1-j} x^{i-1} (T - T_0)^{j-1} \quad (8)$$

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.

Las magnitudes de exceso se han ajustado a la siguiente ecuación polinomial del tipo Redlich y Kister²³:

$$Y_m^E = x(1-x) \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^3 A_{ij} 10^{1-j} (2x-1)^{i-1} (T-T_0)^{j-1} \quad (9)$$

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 3, junto con la desviación estándar (σ) definida como:

$$\sigma = \left(\sum_{i=1}^n (V_{(\text{exp})_i}^E - V_{(\text{calc})_i}^E)^2 / (n-p) \right)^{1/2} \quad (10)$$

siendo n el número de datos experimentales y p el número de coeficientes de la ecuación. Los subíndices “exp.” y “calc.” se refieren a los valores experimentales y calculados, respectivamente.

La figura 1 muestra los valores obtenidos, para el sistema binario valerónitrilo + propanoato de propilo, de V^E , Δu , κ_S^E y α^E , junto con los valores obtenidos con la ecuación de ajuste utilizada generalmente en la bibliografía²³, para todas las temperaturas estudiadas, en función de la fracción molar del componente 1. En la figura 2 se representan, de forma similar, las mismas propiedades, correspondientes al otro sistema estudiado, valerónitrilo + propanoato de butilo. El volumen molar de exceso V^E de las mezclas muestra valores negativos para todo el rango de concentración y para todas las temperaturas, la misma variación presentaron las otras tres propiedades de exceso estudiadas α^E , κ_S^E y Δu .

Tabla 3. 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 valerónitrilo + propanoato de propilo.

A_{ij}	$\sigma(A_{ij})$	i										$\sigma(V^E)$	
		1		2		3		4		5			
$10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-j+1}$		1	-198,5	0,54	78,9	2,2	-10,8	6,5	3,1	5,3	25	11	
j		2	-16,62	0,63	-3,3	2,6	13,4	7,6	-5,5	6,2	-17	13	0,33
		3	-0,73	0,15	0,83	0,62	-2,6	1,8	0,9	1,5	1,4	3,0	
A_{ij}	$\sigma(A_{ij})$	i										$\sigma(\Delta u)$	
		1		2		3		4		5			
$\text{m s}^{-1} \text{ K}^{-j+1}$		1	-28,48	0,074	-4,22	0,34	-2,67	0,37	-1,01	0,82	-	-	
j		2	1,967	0,087	1,00	0,40	0,35	0,43	1,08	0,95	-	-	0,052
		3	0,020	0,021	-0,116	0,096	0,09	0,10	-0,25	0,23	-	-	
A_{ij}	$\sigma(A_{ij})$	i										$\sigma(\kappa_S^E)$	
		1		2		3		4		5			
$\text{TPa}^{-1} \text{ K}^{-j+1}$		1	-6,306	0,077	-0,48	0,35	1,63	0,38	1,23	0,85	-	-	
j		2	-4,340	0,090	-1,49	0,41	0,91	0,44	-2,58	0,99	-	-	0,053
		3	-0,663	0,022	0,148	0,099	-0,51	0,11	0,77	0,24	-	-	
A_{ij}	$\sigma(A_{ij})$	i										$\sigma(\alpha^E)$	
		1		2		3		4		5			
$\text{MK}^{-1} \text{ K}^{-j+1}$		1	-11,73	0,005	-6,843	0,023	-0,803	0,02	-0,12	0,054	-	-	
j		2	-0,352	0,006	1,012	0,026	0,079	0,028	0,07	0,063	-	-	0,0034
		3	0,015	0,001	-0,018	0,006	0,016	0,007	-0,01	0,015	-	-	

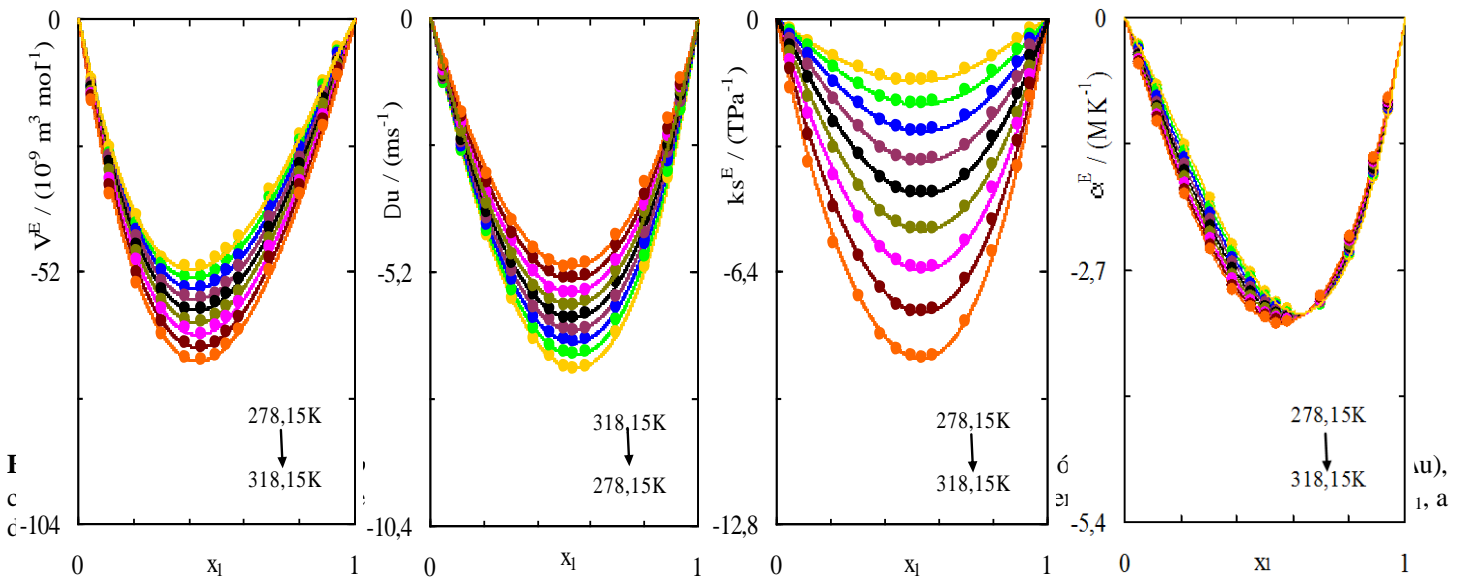
Tabla 3 (continuación): Ídem anterior para el sistema x_1 valeronitrilo/($1-x_1$) propanoato de butilo.

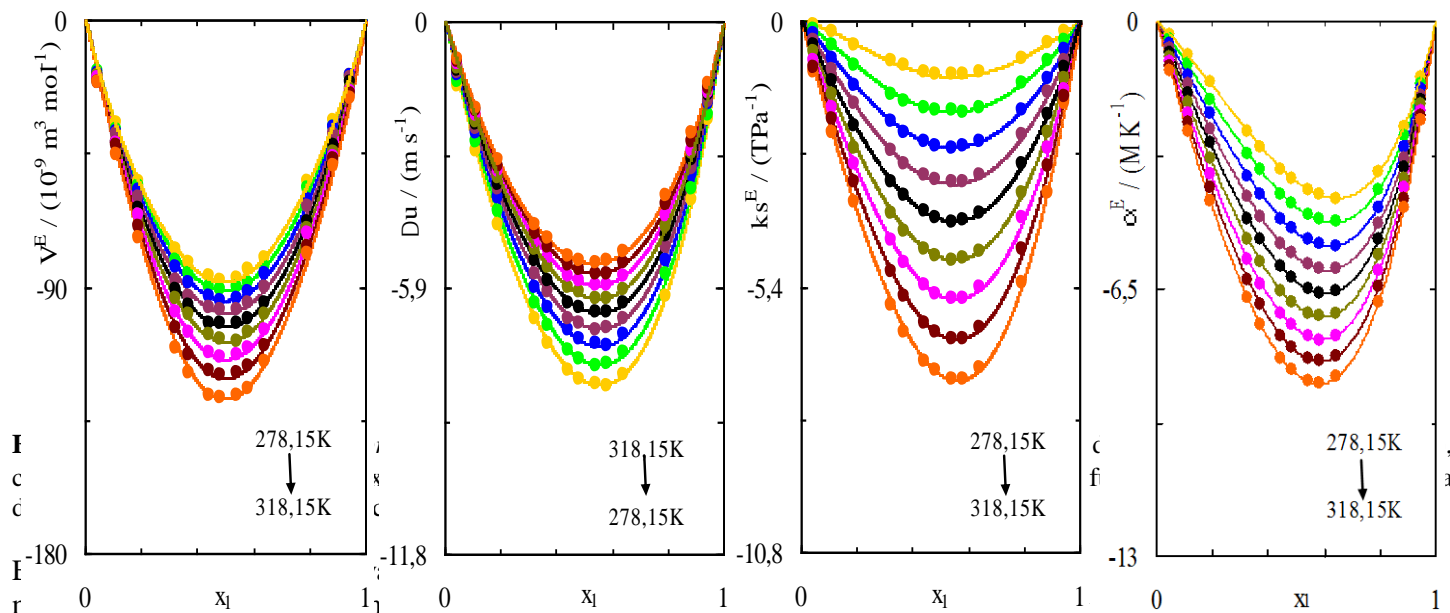
A_{ij} $10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-j+1}$	$\sigma(A_{ij})$	i					$\sigma(V^E)$ $10^9 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$					
		1	2	3	4	5						
j	1	-353,5	1,7	11,9	6,9	59	22	10	16	-94	37	1,0
	2	-20,1	1,9	-14,1	8,1	-57	26	11	19	78	43	
	3	-4,87	0,47	3,3	1,9	17,8	6,3	-6,6	4,5	-20	10	

A_{ij} $\text{m s}^{-1} \text{ K}^{-j+1}$	$\sigma(A_{ij})$	i					$\sigma(\Delta u)$ m s^{-1}					
		1	2	3	4	5						
j	1	-31,88	0,087	-6,26	0,41	-3,45	0,44	0,0	1,0	-	-	0,062
	2	3,68	0,10	0,45	0,48	0,80	0,52	0,3	1,1	-	-	
	3	-0,261	0,024	0,12	0,12	-0,09	0,12	-0,17	0,27	-	-	

A_{ij} $\text{TPa}^{-1} \text{ K}^{-j+1}$	$\sigma(A_{ij})$	i					$\sigma(\kappa_S^E)$ TPa^{-1}					
		1	2	3	4	5						
j	1	-4,475	0,058	-1,15	0,28	1,95	0,29	-0,36	0,64	-	-	0,041
	2	-5,574	0,067	-0,53	0,32	-0,74	0,34	-0,42	0,74	-	-	
	3	-0,127	0,016	-0,254	0,077	0,117	0,082	0,21	0,18	-	-	

A_{ij} $\text{MK}^{-1} \text{ K}^{-j+1}$	$\sigma(A_{ij})$	i					$\sigma(\alpha^E)$ MK^{-1}					
		1	2	3	4	5						
j	1	-15,56	0,013	-10,50	0,062	-1,936	0,066	-0,42	0,14	-	-	0,0093
	2	-5,073	0,015	-0,132	0,073	0,073	0,077	-0,09	0,17	-	-	
	3	0,099	0,004	-0,019	0,017	-0,056	0,019	0,051	0,040	-	-	





valores de Δu varían en sentido contrario con el aumento de la temperatura. El comportamiento descrito puede observarse en las figuras anteriores, donde se ve que los valores de estas propiedades, prácticamente no presentan cambios relevantes con las variaciones de temperaturas, salvo la compresibilidad isoentrópica de exceso (κ_s^E), que presentan una variación algo mayor con la temperatura.

Se realizó el cálculo de la velocidad del sonido para estos sistemas binarios con los siguientes modelos predictivos: la relación empírica de^{24,25}, la relación de mezcla ideal²⁶ y el modelo de velocidad media del sonido respecto al tiempo de un impulso²⁷. El objetivo de esta parte del trabajo es comparar los métodos más comunes de cálculo del "exceso", en el sentido de la 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 la predicción de las velocidades del sonido de las mezclas binaria, utilizando información experimental de los componentes puros, con los modelos predictivos propuestos por:

Nomoto :

$$u = \left((x_1 R_1 + x_2 R_2) / (x_1 V_1 + x_2 V_2) \right)^3 \quad (11)$$

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 $R_i = (M_i / \rho_i) u^{1/3}$.

$$u = (x_1 / (u_1 M_1) + x_2 / (u_2 M_2))^{1/3} (x_1 M_1 + x_2 M_2) \quad (12)$$

Ernst et al. :

$$u = u_1 u_2 / (x_{vol,1} u_1 + x_{vol,2} u_2) \quad (13)$$

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

Fueron calculados los valores experimentales y teóricos de la velocidad del sonido (u), a las distintas temperaturas de trabajo, para todo el rango de concentraciones, y el error relativo promedio porcentual (Er %) para cada una de las temperaturas estudiadas.

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, de los dos sistemas estudiados, se muestran en la tabla 4.

En la figura 3 se graficó, en función de la fracción molar del componente 1 y a 298,15 K, la diferencia de la velocidad del sonido, entre los valores experimentales y los calculados con los modelos, $u_{EXP} - u_{CALC}$, para los dos sistemas estudiados.

Los modelos de Nomoto y Ernst et al., presentan un error relativo significativamente menor que el modelo de Van Dael. Se puede concluir que para estos sistemas y otros similares²⁸, los modelos de Nomoto y Ernst et al. predicen mejor el comportamiento.

Tabla 4: 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 valerónitrilo/(1-x) propanoato de propilo										
X	$u / (\text{m s}^{-1})$				$u_{EXP.} - u_{CALC.} / (\text{m s}^{-1})$			% error		
	Exp.	V. Dael	Nomoto	Ernst	V. Dael	Nomoto	Ernst	V. Dael	Nomoto	Ernst
0	1183,7	1183,7	1183,7	1183,7	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
0,0513	1188,1	1187,3	1188,1	1187,9	0,8	0,0	0,2	0,07	0,00	0,02
0,1195	1194,3	1192,3	1194,0	1193,7	2,0	0,3	0,6	0,17	0,02	0,05
0,2150	1203,3	1199,9	1202,7	1202,2	3,4	0,6	1,1	0,29	0,05	0,09
0,3054	1212,2	1207,7	1211,3	1210,6	4,5	0,9	1,6	0,37	0,07	0,13
0,3887	1220,7	1215,5	1219,6	1218,8	5,2	1,1	1,9	0,43	0,09	0,16
0,4483	1226,9	1221,4	1225,8	1224,9	5,5	1,1	2,0	0,44	0,09	0,17
0,5007	1232,5	1226,9	1231,3	1230,4	5,6	1,2	2,1	0,45	0,09	0,17
0,5395	1236,7	1231,2	1235,6	1234,6	5,5	1,1	2,1	0,45	0,09	0,17
0,5828	1241,6	1236,0	1240,4	1239,4	5,6	1,2	2,2	0,45	0,10	0,18
0,6969	1254,7	1249,8	1253,7	1252,8	4,9	1,0	1,9	0,39	0,08	0,15
0,8031	1267,7	1263,8	1266,8	1266,1	3,9	0,9	1,6	0,30	0,07	0,13
0,8909	1278,8	1276,4	1278,3	1277,8	2,4	0,5	1,0	0,19	0,04	0,08
0,9422	1285,4	1284,2	1285,3	1285,0	1,2	0,1	0,4	0,09	0,01	0,03
1	1293,4	1293,4	1293,4	1293,4	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
<i>% error medio</i>								<i>0,31</i>	<i>0,06</i>	<i>0,12</i>

Sistema x valerónitrilo + (1-x) propanoato de butilo										
X	$u / (\text{m s}^{-1})$				$u_{EXP.} - u_{CALC.} / (\text{m s}^{-1})$			% error		
	Exp.	V. Dael	Nomoto	Ernst	V. Dael	Nomoto	Ernst	V. Dael	Nomoto	Ernst
0	1207,2	1207,2	1207,2	1207,2	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
0,0479	1210,2	1207,3	1210,1	1210,0	2,9	0,1	0,2	0,24	0,01	0,02
0,1106	1214,4	1208,0	1214,0	1213,8	6,4	0,4	0,6	0,53	0,04	0,05
0,1904	1220,0	1209,8	1219,1	1218,9	10,2	0,9	1,1	0,84	0,07	0,09
0,3267	1230,0	1215,2	1228,7	1228,3	14,8	1,3	1,7	1,20	0,11	0,14
0,3735	1233,6	1217,8	1232,2	1231,8	15,8	1,4	1,8	1,28	0,12	0,15
0,4461	1239,4	1222,5	1237,8	1237,4	16,9	1,6	2,0	1,36	0,13	0,17
0,4834	1242,5	1225,4	1240,8	1240,4	17,1	1,7	2,1	1,38	0,13	0,17
0,5401	1247,3	1230,1	1245,6	1245,1	17,2	1,7	2,2	1,38	0,14	0,18
0,5802	1250,8	1233,8	1249,1	1248,6	17,0	1,7	2,2	1,36	0,14	0,18
0,6443	1256,5	1240,4	1254,9	1254,4	16,1	1,6	2,1	1,28	0,13	0,17
0,7950	1271,0	1259,3	1269,8	1269,4	11,7	1,2	1,6	0,92	0,09	0,13
0,8851	1280,4	1273,0	1279,6	1279,4	7,4	0,8	1,0	0,58	0,06	0,08
0,9448	1287,0	1283,1	1286,6	1286,5	3,9	0,4	0,5	0,30	0,03	0,04
1	1293,4	1293,4	1293,4	1293,4	0,0	0,0	0,0	0,00	0,00	0,00
<i>% error medio</i>								<i>0,97</i>	<i>0,09</i>	<i>0,12</i>

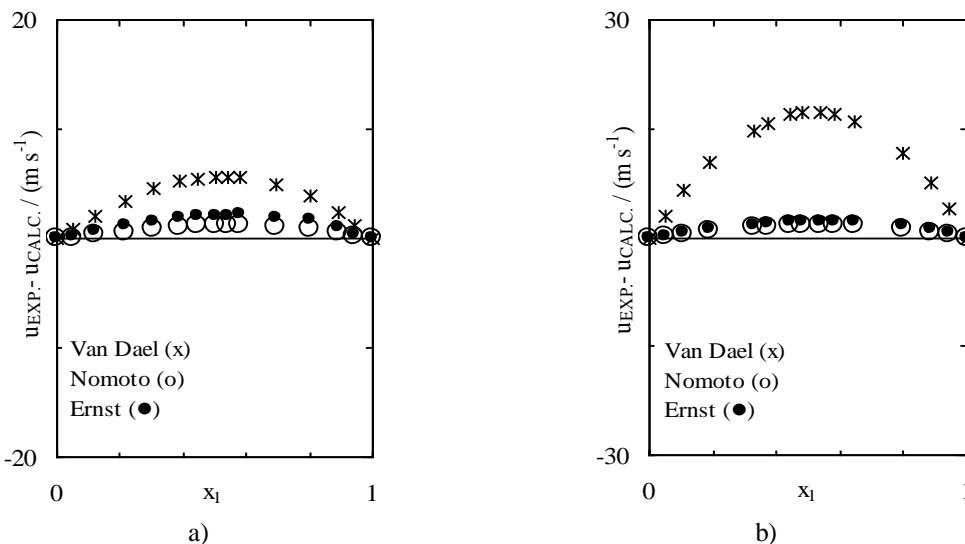


Fig. 3: Desviaciones de la velocidad del sonido, valores experimentales respecto de calculados con los modelos de predicción, $u_{\text{EXP}} - u_{\text{CALC.}}$, para cada fracción molar, y a 298.15 K. Sistemas: a) x valeroneitrilo / $(1-x)$ propanoato de propilo, b) x valeroneitrilo / $(1-x)$ propanoato de butilo.

Conclusiones

Las cuatro propiedades de exceso estudiadas, V^E , α^E , κ_s^E y Δu , presentaron valores negativos en ambos sistemas binarios. En las tres primeras se observa que estos valores son más negativos al aumentar la temperatura, mientras que el comportamiento de la desviación de la velocidad del sonido muestra una variación opuesta.

Los valores de V^E y κ_s^E del sistema valeroneitrilo/propanoato de butilo son más negativos que los del sistema valeroneitrilo + propanoato de propilo. Entre los factores que hacen aumentar el valor negativo del volumen de exceso, está el hecho de que las interacciones que ocurren entre moléculas distintas son más fuertes que las presentes entre moléculas iguales. Adicionalmente, en el análisis de los resultados obtenidos debemos considerar el efecto geométrico (ó de volumen libre), relacionado con las diferencias de forma y tamaño que presentan los componentes de las mezclas estudiadas. Cuando un componente puro presenta elevada asociación (nitrilo), puede ocurrir que en el proceso de mezcla con un líquido no asociado (éster), las moléculas de este último se acomoden entre los huecos de la estructura del componente asociado, lo que produciría una contracción del volumen ocupado.

La predicción de las velocidades del sonido de las mezclas analizadas, produjo buenos resultados con los tres modelos y para todas las temperaturas, obteniéndose errores significativamente mayores con el modelo de Van Dael.

Referencias

1. N Sastry, N Jain, A George, P Bahadur. Viscosities, speeds of sound and excess isentropic compressibilities of binary

mixtures of alkyl alkanooate–hydrocarbons at 308.15 K and 318.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, **163**, 275–289 (1999).

2. S Mehta & A Sharma. Effect of & unknown CN group on isentropic comp and volumetric parameters of mixtures of butyrolactam and nitriles. **Fluid Phase Equilibria**, **205(1)**, 37-51 (2003).
3. MV Rathnam, S Mohite, MS Kumar. Viscosity, density, and refractive index of some (ester + hydrocarbon) binary mixtures at 303.15 K and 313.15 K. **J. Chem. Eng. Data**, **50**, 325-329 (2005).
4. F Espiau, J Ortega, M Postigo. Excess Properties and Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Methyl Esters + tert-Butanol. **J. Chem. Eng. Data**, **49**, 1602-1612 (2004).
5. H Iloukhani, B Samiey, MA Moghaddasi. Speeds of sound, isentropic compressibilities, viscosities and excess molar volumes of binary mixtures of methylcyclohexane + 2-alkanols or ethanol at $T = 298.15$ K. **J. Chem. Thermodynamics**, **38**, 190-200 (2006).
6. G Sabater and J Ortega. Excess properties and isobaric vapor liquid equilibria for four binary systems of alkyl (methyl to butyl) methanoates with decane. **Fluid Phase Equilibria**, **291**, 18-31 (2010).
7. L Romani, A Mariano, M Postigo, D Gonzalez-Salgado. Densities, speeds of sound, and refractive indices of the ternary mixtures (toluene + methyl acetate + butyl acetate) and (toluene + methyl acetate + methyl heptanoate) at 298.15 K. **J. Chem. Thermodynamic**, **39**, 218-224 (2007).
8. MV Rathnam, K Jain, MS Kumar. Physical Properties of Binary Mixtures of Ethyl Formate with Benzene, Isopropyl Benzene, Isobutyl Benzene, and Butylbenzene at (303.15, 308.15, and 313.15) K. **J. Chem. Eng. Data**, **55**, 1722-1726 (2010).

9. S Zhao, H Chen, X Chen, J Zhou, L Wang. Liquid-Liquid Equilibrium of Ternary and Quaternary Systems Including Methyl Acetate, Benzene, Toluene, and Water at 283.2 K under Atmosphere. **J. Chem. Eng. Data**, **55**, 5276-5279 (2010).
10. SL Oswal and NB Patel. Speed of Sound, Isentropic Compressibility, Viscosity, and Excess Volume of Binary Mixtures. 1. Alkanenitriles with Alkyl Acetates. **J. Chem. Eng. Data**, **40**, 840-844 (1995).
11. TM Aminabhavi and K Banerjee. Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound in Binary Mixtures of Acrylonitrile with Methyl Acetate, Ethyl Acetate, n-Propyl Acetate, n-Butyl Acetate, and 3-Methylbutyl-2-acetate in the Temperature Interval (298.15-308.15)K. **J. Chem. Eng. Data**, **43**, 514-518 (1998).
12. SL Oswal and NB Patel. Speeds of Sound, Isentropic Compressibilities, and Excess Volumes of Binary Mixtures of Acrylonitrile with Organic Solvents. **J. Chem. Eng. Data**, **45**, 225-230 (2000).
13. AG Camacho and MA Postigo. Molar and partial molar excess volumes of benzene in methyl ester solutions at 25°C. **J. Sol. Chem.**, **27** (8), 719-729 (1998).
14. S Canzonieri, M Postigo, J Salas, M Katz M. Excess molar volumes, excess viscosities and refractive indices of a quaternary liquid mixture at 298.15K. **The Journal of the Argentine Chemical Society**, **90**(1-3), 31-48 (2002).
15. A Mariano, S Canzonieri, A Camacho, M Postigo. Densidad, viscosidad y velocidad del sonido del sistema benceno + acetato de butilo a varias temperaturas. **Innovación**, **18-19**(1-2), 25-33 (2006-2007).
16. J Moll, A Camacho, S Canzonieri, M Postigo. Vapor-liquid equilibrium data for the binary methyl esters (butyrate, pentanoate and hexanoate) (1) + propanonitrile (2) systems at 93.32kPa. **J. Chem. Eng. Data**, **52**, 871-875 (2007).
17. M Postigo, AB Mariano, AF Jara, N Zurakoski. Isobaric vapor-liquid equilibria for binary systems - benzene + methyl ethanoate, benzene + butyl ethanoate and benzene + methyl heptanoate at 101.31kPa. **J. Chem. Eng. Data**, **54**, 1575-1579 (2009).
18. L Mussari, S Canzonieri, A Camacho, R Tabarozzi, M Postigo. Volumetric and viscous behavior of the binary and ternary systems formed by methyl acetate, ethyl acetate and 1-propanol at... **Physics and Chem. of Liquids**. Article GPCH_A_637626 (2012).
19. TRC—Thermodynamic Tables Non Hydrocarbons. Thermodynamic Research Center, Texas A&M University: College Station: Tx. (1993).
20. J Ortega, F Espiau, FJ Toledo, R Dieppa, R. Thermodynamic properties of (an ester + and alkane). XVII. Experimental H^E and V^E values for (an alkyl propanoate + an alkane) at 318.15K. **J. Chem. Thermodynamics**, **37**, 967-983 (2005).
21. J Ortega. and S Galvan. Vapor-Liquid Equilibria of Propyl Propanoate with 1-Alkanols at 101.32 kPa of Pressure. **J. Chem. Eng. Data**, **39**, 907-910. (1994).
22. JP Grolier, OA Tamura, S Murakami, B Laurent. Thermodynamic properties of binary mixtures [x (2-alkoxyethanol) + (1-x)n-octane]: densities at 298.15 and 303.15 K and speeds of sound at 298.15K. **Fluid Phase Equilibria**, **173**, 285–296 (2000).
23. O Redlich, AT Kister. Thermodynamic of non electrolyte solutions. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. **Ind. Eng. Chem.**, **40**, 345-348 (1948).
24. OJ Nomoto. Molecular sound and molecular compressibility of liquid mixtures. **Chem. Phys.**, **21**, 950-951 (1953).
25. OJ Nomoto. Empirical formula for sound velocity in liquid mixtures. **J. Phys. Soc. Jpn.**, **13**, 1528-1532 (1958).
26. W Van Dael. In: Thermodynamic Properties and Velocity of Sound, Butterworths, London (1975).
27. S Ernst, J Glinski, B Jezowska-Trzebiatowska. Dependence of the ultrasound velocity on association of liquids. **Acta Phys. Pol. Part A**, **55**, 501-516 (1979).
28. A Mariano, M Orozco, L Mussari, R Tabarozzi, S Canzonieri. Evaluación de propiedades acústicas y volumétricas de los sistemas..." **Proceedings (XIX COBEQ)**. Búzios, Brasil. pp. 8327-8336. ISSN: 2178-3659. (2012).