

## REFRACCIÓN MOLAR Y PROPIEDADES VOLUMÉTRICAS EN MEZCLAS DE ALCANODIOL + ACETONITRILLO

Carmen Raquel Barrero<sup>1</sup>, Adriana Elena Sarkozy<sup>1</sup>, Jorge Álvarez Juliá<sup>2</sup>, Carlos Miguel Marschoff<sup>3</sup> y María del Carmen Grande<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, <sup>2</sup>Departamento de Matemática, <sup>3</sup>Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires.

Avenida Paseo Colón 850, 1063, Buenos Aires, Argentina. E-mail: mgrande@fi.uba.ar

### Introducción

Si bien en la literatura se encuentran datos sobre mezclas de acetonitrilo con dioles del tipo 1,2 (1) no hay estudios realizados sobre mezclas de acetonitrilo con dioles del tipo 1,3. Por lo tanto, se decidió realizar determinaciones experimentales sobre mezclas de 1,3-butanodiol (1) + acetonitrilo (2) del índice de refracción, la velocidad del sonido y la densidad, calcular las propiedades derivadas y correlacionar los resultados con los de otras mezclas de alcanodiol + acetonitrilo.

El 1,3-butanodiol tiene importantes aplicaciones en productos cosméticos y como solvente no tóxico para la preparación de soluciones y suspensiones estériles de uso farmacéutico. Además, participa en un importante número de reacciones de síntesis de diferentes tipos de polímeros. Resulta de interés el estudio de sus mezclas con un compuesto como el acetonitrilo que tiene amplio uso como solvente en los procesos industriales.

### Parte experimental

Se utilizó 1,3-butanodiol anhidro y acetonitrilo grado espectroscópico, provistos por Sigma Aldrich. El análisis por cromatografía mostró agua como única impureza con una fracción molar menor a 0.0010. Las soluciones se prepararon por pesada utilizando una balanza con una precisión mejor que  $10^{-5}$  g.

Las mediciones de densidad ( $\rho$ ) y velocidad de sonido ( $u$ ) entre 293.15 K y 323.15 K se realizaron con un equipo Anton Paar DSA 5000 y para las de índice de refracción ( $n_D$ ) se empleó un refractómetro Abbemat RXA 156. La precisión de las mediciones fue, respectivamente,  $1 \cdot 10^{-5}$  g·cm<sup>-3</sup>, 0.1 m·s<sup>-1</sup> y 0,000001.

### Resultados

Los valores experimentales para ambos compuestos puros coinciden satisfactoriamente con los datos publicados. Los valores experimentales obtenidos para las mezclas, de densidad, velocidad del sonido e índice de refracción, se muestran en las Tablas 1 - 3.

# XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

Tabla 1. Valores experimentales de densidad ( $\rho$ ) entre 293.15 y 323.15 K.

$x_2$	T/K				
	293.15	298.15	308.15	318.15	323.15
	$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$				
0.0000	1.00354	1.00013	0.99384	0.98665	0.98314
0.0299 <sub>4</sub>	1.00069	0.99695	0.99038	0.98284	0.97909
0.0588 <sub>5</sub>	0.99717	0.99353	0.98668	0.97899	0.97518
0.0787 <sub>8</sub>	0.99496	0.99125	0.98409	0.97627	0.97243
0.1092 <sub>6</sub>	0.99101	0.98722	0.97995	0.97193	0.96806
0.1528 <sub>2</sub>	0.98530	0.98116	0.97370	0.96568	0.96165
0.2086 <sub>9</sub>	0.97728	0.97308	0.96534	0.95697	0.95283
0.2556 <sub>7</sub>	0.97019	0.96579	0.95784	0.94918	0.94499
0.3597 <sub>3</sub>	0.95291	0.94824	0.93970	0.93059	0.92620
0.4662 <sub>7</sub>	0.93291	0.92786	0.91881	0.90937	0.90474
0.5463 <sub>2</sub>	0.91608	0.91073	0.90142	0.89176	0.88690
0.6548 <sub>4</sub>	0.89060	0.88485	0.87529	0.86531	0.86024
0.7528 <sub>0</sub>	0.86401	0.85870	0.84872	0.83838	0.83326
0.8464 <sub>7</sub>	0.83560	0.83035	0.82015	0.80953	0.80429
0.9263 <sub>6</sub>	0.80900	0.80364	0.79314	0.78228	0.77692
0.9592 <sub>7</sub>	0.79730	0.79194	0.78127	0.77032	0.76488
0.9787 <sub>4</sub>	0.79016	0.78477	0.77404	0.76304	0.75758
1.0000	0.78207	0.77669	0.76591	0.75485	0.74936

Tabla 2. Valores experimentales de velocidad del sonido ( $u$ ) entre 293.15 y 323.15 K.

$x_2$	T/K				
	293.15	298.15	308.15	318.15	323.15
	$u / (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$				
0.0000	1538.29	1523.61	1494.82	1469.60	1455.91
0.0299 <sub>4</sub>	1531.36	1517.19	1488.67	1463.49	1449.98
0.0588 <sub>5</sub>	1524.78	1510.69	1482.16	1456.67	1442.88
0.0787 <sub>8</sub>	1520.09	1505.98	1477.30	1451.56	1437.68
0.1092 <sub>6</sub>	1512.69	1498.46	1469.44	1443.28	1429.19
0.1528 <sub>2</sub>	1501.54	1487.03	1457.49	1430.78	1416.44
0.2086 <sub>9</sub>	1486.01	1471.19	1441.28	1413.80	1399.14
0.2556 <sub>7</sub>	1472.38	1457.22	1426.95	1398.96	1384.21
0.3597 <sub>3</sub>	1441.93	1426.19	1394.54	1365.44	1350.40
0.4662 <sub>7</sub>	1410.91	1394.01	1361.30	1330.91	1315.10
0.5463 <sub>2</sub>	1386.07	1369.42	1336.41	1305.04	1289.06
0.6548 <sub>4</sub>	1354.98	1338.36	1304.26	1271.28	1254.86
0.7528 <sub>0</sub>	1330.99	1313.90	1278.50	1244.32	1227.41
0.8464 <sub>7</sub>	1314.67	1296.42	1259.11	1222.71	1204.68
0.9263 <sub>6</sub>	1304.39	1285.30	1247.18	1208.75	1189.75
0.9592 <sub>7</sub>	1301.89	1282.62	1243.34	1204.04	1184.58
0.9787 <sub>4</sub>	1300.59	1280.72	1240.81	1201.28	1181.49
1.0000	1298.96	1278.59	1238.21	1198.15	1178.18

Tabla 3. Valores experimentales de índice de refracción ( $n_D$ ) entre 293.15 y 323.15 K.

$x_2$	T/K				
	293.15	298.15	308.15	318.15	323.15
	$n_D$				
0.0000	1.33298	1.33249	1.33129	1.32972	1.32879
0.0299 <sub>4</sub>	1.33701	1.33650	1.33506	1.33334	1.33236
0.0588 <sub>5</sub>	1.34367	1.34295	1.34108	1.33922	1.33821
0.0787 <sub>8</sub>	1.34757	1.34622	1.34455	1.34237	1.34123
0.1092 <sub>6</sub>	1.35209	1.35098	1.34868	1.34637	1.34512
0.1528 <sub>2</sub>	1.35717	1.35531	1.35263	1.35028	1.34889
0.2086 <sub>9</sub>	1.36076	1.35936	1.35624	1.35347	1.35187
0.2556 <sub>7</sub>	1.36842	1.36649	1.36285	1.35938	1.35784
0.3597 <sub>3</sub>	1.37297	1.37104	1.36684	1.36334	1.36163
0.4662 <sub>7</sub>	1.37778	1.37578	1.37110	1.36738	1.36537
0.5463 <sub>2</sub>	1.37998	1.37785	1.37333	1.36920	1.36704
0.6548 <sub>4</sub>	1.38112	1.37889	1.37442	1.36992	1.36751
0.7528 <sub>0</sub>	1.38141	1.37918	1.37462	1.36991	1.36760
0.8464 <sub>7</sub>	1.38143	1.37911	1.37445	1.36963	1.36717
0.9263 <sub>6</sub>	1.38128	1.37891	1.37417	1.36925	1.36676
0.9592 <sub>7</sub>	1.38108	1.37865	1.37385	1.36886	1.36631
0.9787 <sub>4</sub>	1.38080	1.37832	1.37345	1.36839	1.36581
1.0000	1.38047	1.37796	1.37306	1.36791	1.36551

### Tratamiento de resultados

Se calcularon los valores de volumen de exceso ( $V^E$ ), volúmenes parciales molares de cada componente ( $V_i$ ), el coeficiente de expansión térmica ( $\alpha$ ), la compresibilidad isentrópica ( $\kappa_S$ ) y la compresibilidad isentrópica de exceso ( $\kappa_S^E$ ) de acuerdo con las ecuaciones:

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \left( \frac{x_1 M_1}{\rho_1^*} + \frac{x_2 M_2}{\rho_2^*} \right)$$

$$\bar{V}_i = \left[ \rho^{-1} - \frac{x_j}{M_i} (x_1 M_1 + x_2 M_2) \frac{\partial \rho^{-1}}{\partial x_j} \right]$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,x}$$

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

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

donde

$$\kappa_S^{id} = \sum_{i=1}^2 \varphi_i \left[ \kappa_{S,i}^* + \frac{T V_i^* \alpha_i^{*2}}{C_{P,i}^*} \right] - \left[ \frac{T (\sum x_i V_i^*) (\sum \varphi_i \alpha_i^*)^2}{\sum x_i C_{P,i}^*} \right]$$

La desviación del índice de refracción se calculó como:

$$\Delta_{\phi} n = n - (\phi_1 n_1 + \phi_2 n_2)$$

siendo  $\phi$  es la fracción en volumen del componente. Se calculó la refracción molar:

$$R = V(n^2 - 1) / (n^2 + 2)$$

y su desviación de la idealidad resulta ser:

$$\Delta_x R \ll V^E$$

## Conclusiones

Los resultados obtenidos indican que hay un mínimo de  $V^E$  y de  $\kappa_s^E$  y un máximo de  $\Delta_{\phi} n$  alrededor de  $x_{AN} = 0.4$ .

Se observa que el volumen molar de exceso ( $V^E$ ) de esta mezcla es fuertemente negativo, comparable (1) al que presenta la mezcla 1,2-etanodiol + AN, en tanto que para la mezcla 1,2-butanodiol + AN la desviación es positiva.

Por su parte el hecho de que  $\Delta_x R \ll V^E$  indica que el comportamiento de la mezcla se puede describir en términos de un modelo de esferas rígidas (2).

En consecuencia, es posible interpretar los resultados obtenidos en función de la capacidad de las moléculas de AN de ocupar el volumen libre de los clusters del 1,3-butanodiol.

## Referencias

- [1] Iloukhani H, Parsa JB, Soltanieh M. *J. Solution Chem.* 2001; 30: 807-814.
- [2] Brocos P, Amigo A. *Recent Res. Devel. Chemical Engg.* 2005, 6: 47-84.