

## FORMULACIÓN DE UNA EOS A PARTIR DEL COEFICIENTE DE EXPANSIÓN PARA REPRESENTAR EL COMPORTAMIENTO VOLUMÉTRICO DE UNA SERIE DE ALCOHOLES

**Juan Ortega, Adriel Sosa, Beatriz Lorenzo, Luis Fernández, Fernando Espiau**

División de Ingeniería Térmica e Instrumentación (IDeTIC),  
Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, Islas Canarias, España

### Resumen

*Se presenta la aplicación de una ecuación de estado (EoS), cuyo desarrollo se origina en la definición del coeficiente de expansión térmica. La relación  $f(p,v,T)=0$  obtenida se comprueba con datos reales de una serie de 14 alcoholes de hasta 5 átomos de carbono, cuyas medidas  $p$ - $\rho$ - $T$  se obtienen directamente en un intervalo de  $p/\text{MPa} \in [0.1-40]$  y  $T/\text{K} \in [278-358]$ , utilizando una instalación propia. En general, los resultados experimentales son aceptables, ya que la comparativa con los existentes en la literatura muestran desviaciones inferiores al 0.4% para las medidas de densidad. A partir de la EoS obtenida se derivan analíticamente los coeficientes volumétricos,  $\alpha$  y  $\beta$  y sus promedios. Se utiliza otra forma de la ecuación de estado general, que contiene  $\alpha$  y  $\beta$ , para comprobar la hipótesis de invariabilidad de estos parámetros con  $p$  y  $T$ . El empleo de los coeficientes termodinámicos volumétricos promedio en la EoS provocó errores menores del 0.3%. La estabilidad de dichos coeficientes en el intervalo de trabajo confirma que las aproximaciones del volumen molar de los alcoholes considerados son aceptables, validando la EoS obtenida.*

**Palabras clave:** alcoholes,  $p$ - $\rho$ - $T$ , EoS, coeficientes termodinámicos

### Abstract

*The application of an equation of state (EoS), whose development is started from the definition of the thermal expansion coefficient, is presented. The relationship  $f(p,v,T)=0$  obtained is checked with real data of a series of 14 alcohols of up to 5 carbon atoms, whose  $p$ - $\rho$ - $T$  measurements are obtained directly in a range of  $p/\text{MPa} \in [0.1-40]$  and  $T/\text{K} \in [278-358]$ , in our laboratory. In general, the experimental results are acceptable, since the comparison with those in the literature shows deviations less than 0.4% for density. From the EoS obtained, the volumetric coefficients,  $\alpha$  and  $\beta$  and their averages are analytically derived. Another form of the general equation of state containing  $\alpha$  and  $\beta$  is used to test the hypothesis of invariance of these parameters with  $p$  and  $T$ . The use of the average volumetric thermodynamic coefficients in the EoS caused errors less than 0.3%. The stability of these coefficients in the working range confirms that the approximations of the molar volume of the alcohols considered here are acceptable, validating the EoS obtained.*

**Keywords:** alcohols,  $p$ - $\rho$ - $T$ , EoS, thermodynamic coefficients

## 1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se muestra el empleo de un modelo matemático que representa a los valores de densidad (o de volumen) medidos en un rango amplio de presiones y temperaturas; es decir, un modelo válido de ecuación de estado (EoS),  $p, v, T$ . Para la verificación del modelo se han obtenido datos reales de las tres variables de estado ( $p, \rho, T$ ) para una serie de alcoholes, desde el metanol al pentanol, incluyendo entre ellos a algunos de sus isómeros, en un rango de  $p \in [0.1-40]$  MPa y de  $T \in [278-358]$  K. La densidad  $\rho$  ( $\rho$ ), es una propiedad característica de las sustancias que puede medirse con cierta facilidad, cuya relación con el volumen es conocida,  $v=M/\rho$ .

Esta contribución científica se ha realizado sobre un grupo de alcoholes para:

(a) disponer de mayor conocimiento sobre el comportamiento volumétrico de estas sustancias, cuyo empleo, tanto en sectores industriales como de investigación, es tremendamente significativo. En el último de los sectores mencionados, no solo los alcoholes son destinados a su empleo como disolventes y como intermediarios en síntesis de compuestos orgánicos, sino que determinados alcoholes también son empleados en procesos específicos. Destacar, asimismo, el empleo de los primeros de la serie en el sector farmacéutico y especialmente como antiséptico en labores hospitalarias; en este sentido, mencionar un caso concreto y reciente, en el que una universidad española investiga sobre los efectos de inhalación de etanol (en determinadas dosis) para frenar el avance del COVID-19.

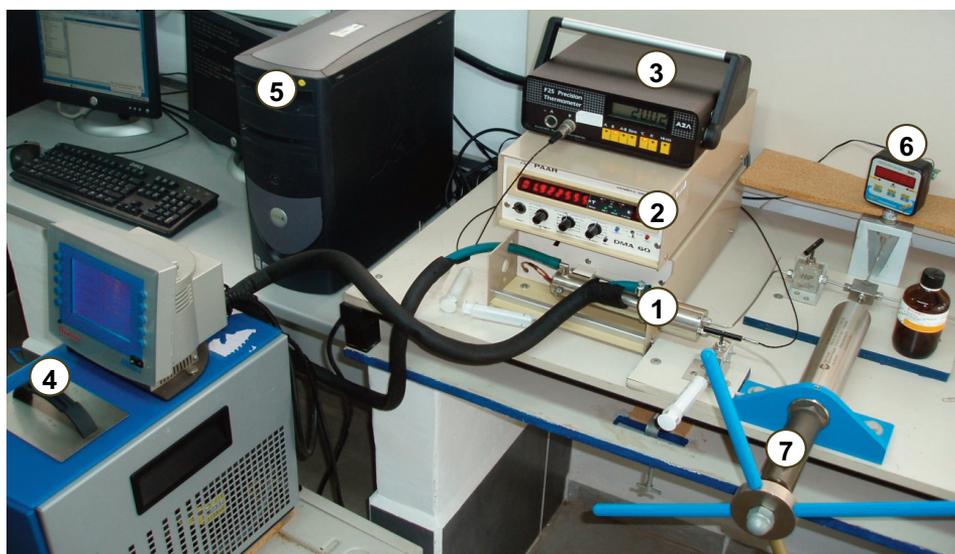
(b) dar a conocer en sectores industriales propiedades específicas para mejorar sus aplicaciones, que son tan innumerables que incrementan su mención sobre usos genéricos, salvo excepciones, ya que ello depende de la naturaleza química del alcohol. No obstante, los primeros de la serie, metanol a butanol, son los de mayor importancia industrial, mientras que los amílicos (pentanoles) tienen menos aplicaciones, aunque estas están incrementándose.

En el campo energético, el uso más importante es el de los biocombustibles, como el biodiesel y, en general, los bioalcoholes. Aunque los más empleados en este sector son el metanol y el etanol, los alcoholes de mayor cadena hidrocarbonada han demostrado también su utilidad [1,2], debido a su alta densidad energética y a su calidad de ignición. Los motores actuales alcanzan presiones de hasta 200 MPa [3] y ello requiere tener un conocimiento exhaustivo sobre el comportamiento de los alcoholes en condiciones extremas de presión y temperatura. A veces, no es posible conseguir valores reales a esos extremos de  $p$  y  $T$ , pero si acercarnos a ellos mediante la extrapolación empleando modelos adecuados.

La literatura contiene una cantidad significativa de datos de densidad a alta presión para algunos de los alcoholes seleccionados [4-20]; sin embargo, la información existente para otros es limitada [21-23]. Por ello, en este trabajo se plantea, utilizando una base de datos de densidades determinadas experimentalmente en un amplio rango de presiones y de temperaturas, la definición de un modelo, o EoS, generando una versión diferente para una de las ecuaciones más utilizadas, asignada a Tait [24], pero definida a partir de la pendiente que relaciona el volumen con la temperatura, en lugar de usar la correspondiente a la presión, como se cree realizó dicho autor. Además, para comprobar la validez y la generalidad del modelo obtenido, adicionalmente se calculan otros parámetros característicos de las sustancias, como el coeficiente de expansión isobárica,  $\alpha_p$ , y el de compresibilidad isotérmica,  $\beta_T$ , de los alcoholes elegidos. En todos los casos, las determinaciones y cálculos se comparan con datos de literatura.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

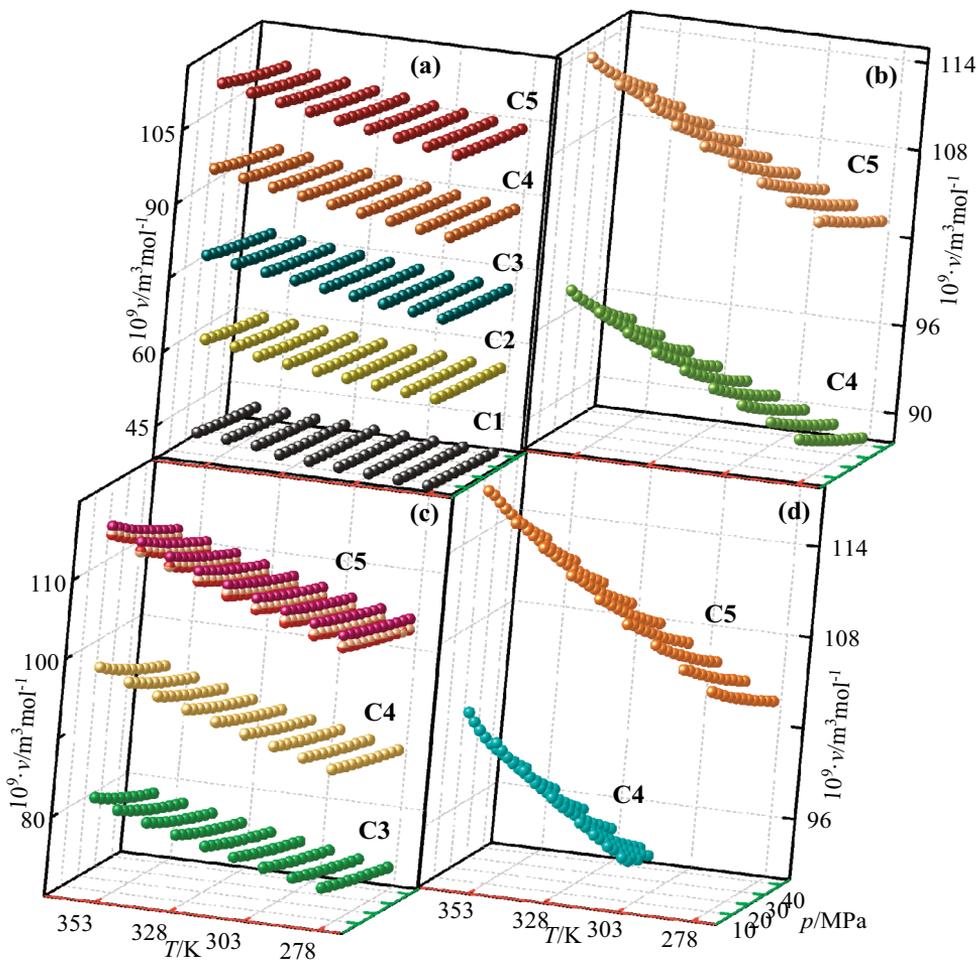
Para las medidas se utilizaron alcoholes de la más alta calidad, todos de la firma comercial Sigma-Aldrich, cuya pureza se comprobó por cromatografía de gases. No obstante, las sustancias fueron previamente desgasificadas con ultrasonidos y tratadas durante varios días con tamiz molecular Fluka de 3Å, para eliminar cualquier traza de humedad. El agua utilizada para calibración del sistema se obtuvo en nuestro laboratorio mediante bidestilaciones sucesivas hasta obtener una conductancia inferior a 1  $\mu\text{S}$ . Las densidades de los alcoholes seleccionados se midieron en los siguientes intervalos de  $p$  y  $T$ :  $p \in [0.1-40]$  MPa,  $T \in [278-358]$  K, utilizando la instalación diseñada y construida en nuestro laboratorio que se muestra en la **Figura 1**. Los límites de dichas variables se establecieron convenientemente considerando las especiales limitaciones del metanol, etanol, propan-2-ol y 2-metilpropan-2-ol, debido a las curvas de saturación sólido-líquido y líquido-vapor, y a las restricciones de operación propias del equipo.



**Figura 1.** Instalación para medidas de  $p$ - $\rho$ - $T$ . 1. densímetro, 2. frecuencímetro, 3. termómetro, 4. baño termostático, 5. ordenador, 6. manómetro, 7. generador de alta presión

La calibración del densímetro se realizó con agua a varias presiones y temperaturas, abarcando todo el intervalo de trabajo establecido, según el procedimiento propuesto en Lagourette y col. [25]. Adicionalmente a este comentario, el procedimiento de medida se describe ampliamente en una publicación anterior [26].

Los puntos experimentales discretos ( $p, \nu, T$ ) para cada compuesto, se muestran en la **Figura 2**, con agrupación de los valores de los alcoholes dependiendo de la posición del grupo funcional -OH [primarios (a) y (b), secundarios (c), o terciarios (c)] y de la estructura de la cadena (lineales o ramificados). Los volúmenes molares de los isómeros secundarios del pentanol son casi idénticos entre sí, **Figura 2c**. En el intervalo de medida considerado, los alcoholes muestran una relación cuasi-lineal  $\nu = \nu(T)$  en un plano de  $p = \text{Cte}$  pero, la variación con la presión en el intervalo de trabajo refleja una ligera curvatura.



**Figura 2.** Datos experimentales  $p$ - $v$ - $T$  para: (●) metanol, (●) etanol, (●) propan-1-ol, (●) propan-2-ol, (●) butan-1-ol, (●) butan-2-ol, (●) 2-metilpropan-1-ol, (●) 2-metilpropan-2-ol, (●) pentan-1-ol, (●) pentan-2-ol, (●) pentan-3-ol, (●) 2-metilbutan-1-ol, (●) 2-metilbutan-2-ol, (●) 3-metilbutan-2-ol. (a) alcoholes primarios, (b) alcoholes ramificados, (c) alcoholes secundarios, (d) alcoholes terciarios.

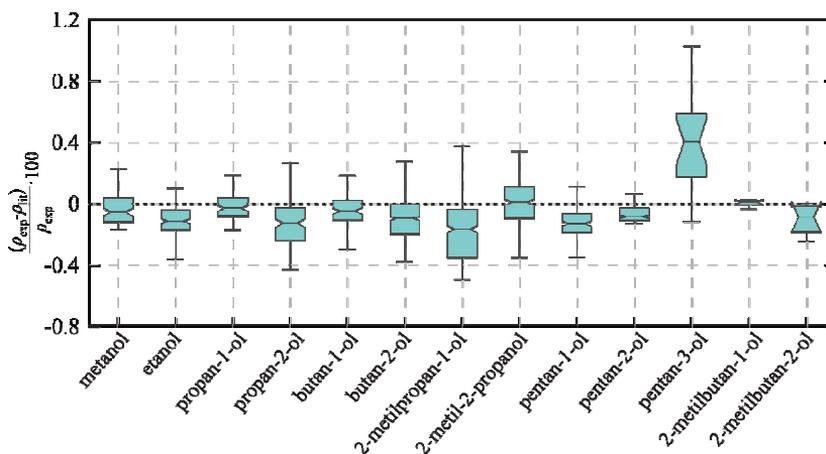
## 2.1. Validación de datos experimentales. Comparación con literatura

Con el fin de asumir la experimentación realizada y validar los resultados, estos se compararon con los de la literatura existente utilizando la **Figura 3**, de cajas/bigotes. Las desviaciones relativas están en el intervalo  $\pm 0.4\%$ , excepto el caso del pentan-3-ol, cuya comparativa con los datos de Wappmann y col. [21] mostró la mayor diferencia,  $\approx 1\%$ ; todos los demás compuestos presentaron valores de acuerdo a lo anterior. Algunos detalles particulares se comentan para determinados compuestos.

- metanol y etanol: Hasta  $T \approx 320$  K, los valores de literatura y los obtenidos para este trabajo presentan desviaciones que oscilan en  $\pm 0.2\%$  en todo el rango de presiones. A

temperaturas superiores, se incrementan las desviaciones hasta  $\pm 0.4\%$ . No obstante, estos valores son considerados aceptables.

- 2-metilpropan-2-ol: Los datos experimentales reportados para este compuesto están limitados por la curva de saturación sólido-líquido. Una observación particular es que las desviaciones no son sensibles al aumento de temperatura.
- pentan-2-ol, pentan-3-ol, 2-metilbutan-1-ol, 2-metilbutan-2-ol, 3-metilbutan-2-ol: Para estos compuestos los datos de literatura son escasos no pudiéndose establecer una comparación tan objetiva como en los casos anteriores. A  $T=280$  K el pentan-3-ol presenta la máxima desviación,  $\approx 1\%$ . Para el 3-metilbutan-2-ol no existen datos  $p$ - $v$ - $T$  en la bibliografía, siendo novedosa la contribución realizada aquí.



**Figura 3.** Desviaciones relativas entre datos experimentales presentados en este trabajo y los de literatura para los alcoholes de la serie.

### 3. MODELIZACIÓN

Para relacionar las tres variables, medidas directamente, de compuestos puros, se han desarrollado a lo largo de la historia muchas ecuaciones, son las denominadas ecuaciones de estado (EoS), que representan la dependencia mutua de dichas variables de forma implícita  $f(p,v,T)=0$ , o explícita  $v=v(p,T)$ . Tait [24], **Figura 4**, formuló la siguiente relación matemática en 1888, relacionando el volumen de un líquido con la presión.

$$\frac{v_0 - v}{v_0 \Delta p} = \frac{A}{\Pi + p} \quad (1)$$

donde  $v_0$  es el volumen en condiciones de referencia (normalmente la atmosférica),  $v$  el volumen a la presión de trabajo  $p$ ,  $A$  y  $\Pi$ , dos parámetros a determinar. Aunque muchos autores atribuyen la ecuación (1) a Tait, en sus escritos realizados en el viaje del “HMS Challenger” no parece estar totalmente claro que dicha expresión fuera propuesta por ese autor, ya que únicamente intentó verificar la constancia del primer miembro que denominó “average compressibility”, aplicado al agua de mar. Es conocida la definición del coeficiente de compresibilidad, establecido como:

$$\beta_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{dv}{dp} \right)_T \quad (2)$$

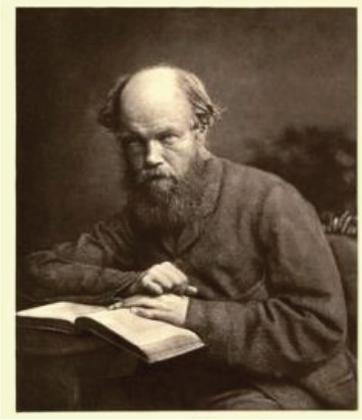


Figura 4. Peter Guthrie Tait, 1831-1901

por lo que, es de suponer que Tait intentó determinar dicho coeficiente para el agua de mar. Posteriormente, fue Tammann [27] quien clarificó la ecuación (1), escribiéndola como:

$$-\frac{dv}{dp} = \frac{A}{B+p} \quad (3)$$

cuya integración da lugar a una de las expresiones más empleadas, que se atribuye a Tait sin seguridad

$$\int_{v_0}^v dv = -\int_{p_0}^p \frac{A}{B+p} dp; \quad v_0 - v = A \ln \left( \frac{B+p}{B+p_0} \right) \quad (4)$$

ecuación reformulada por diferentes investigadores con el fin de adaptarlas a situaciones particulares. También, basándonos en la ecuación (2), podemos acercarnos a la evaluación del módulo establecido por Tait en la ecuación (1), consiguiendo:

$$\frac{v_0 - v}{v_0} = A \ln \left( \frac{B+p}{B+p_0} \right); \quad v = v_0 \left[ 1 - A \ln \left( \frac{B+p}{B+p_0} \right) \right] \quad (5)$$

Esta forma de la ecuación, o bien otra puesta en función de la densidad (ya que normalmente es la magnitud que se mide/calcula directamente en lugar del volumen) es muy empleada

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left[ 1 - A \ln \left( \frac{B+p}{B+p_0} \right) \right]} \quad (6)$$

Como se deduce de lo establecido, en las diferentes formas de la ecuación que se han planteado, se describe únicamente la compresión de fluidos a una temperatura determinada. Por ello, la extensión de la misma se realiza considerando que los parámetros  $A$  y  $B$  son funciones de la temperatura, como proponen varios autores. Entre otros, Cibulka y col. [28,29] lo plantearon en varios de sus trabajos. De esta forma, las últimas expresiones, que también muchos autores atribuyen a Tait, se convierten en EoS y son empleadas para representar el comportamiento de fluidos, especialmente compuestos puros y disoluciones en estado líquido. Dichas representaciones suelen ser aceptables tal como se ha demostrado incluso en trabajos de nuestro grupo [26,30].

Sin embargo, en opinión de los autores de este trabajo, en lugar de llevar a cabo el desarrollo que aquí se ha planteado utilizando el módulo de compresibilidad, puede llevarse a cabo un desarrollo muy análogo, pero empleando el correspondiente módulo de expansividad, parámetro o coeficiente termodinámico, característico de las sustancias, que se define en condiciones isobáricas como:

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left( \frac{dv}{dT} \right)_p \quad (7)$$

y esto con el fin de evaluar la pendiente  $(dv/dT)_p$ , ya que la variación del volumen con la temperatura de los líquidos es más relevante que la correspondiente a la presión. Por ello, desarrollamos aquí una reformulación, partiendo del cálculo de un módulo similar

al que empleó Tait en los comienzos, como el representado por la ecuación (1), pero utilizando ahora la relación:

$$\frac{v-v_0}{v_0\Delta T} = m \quad \text{considerando lógicamente que: } m = \varphi(T) \quad (8)$$

la cual se ha comprobado para diferentes presiones, resultando que la función  $\varphi(T)$  más adecuada podría ser una cuadrática cuando se considera un rango de temperaturas elevado, >450 K. Esto indica que la pendiente  $(\partial v/\partial T)_p$ , considerando incluso un intervalo de temperaturas inferior, como el que corresponde a este trabajo, con  $T \in [278-358]$  K, queda bien representada, esto es, sin demasiado error, mediante una relación lineal. De esta forma se define una función explícita del volumen con la temperatura, haciendo luego que los respectivos coeficientes estén relacionados con la otra variable, la presión. Esto no es más que asumir un planteamiento inverso al que llevaron otros autores con las ecuaciones (3-6), como Cibulka y col. [28,29].

Con el razonamiento anterior, la representación más sencilla para expresar la dependencia del volumen con la temperatura, es una relación lineal y, por tanto, se escribe:

$$\frac{\partial v}{\partial T} = A + BT; \quad \int_{v_0}^v dv = \int_{T_0}^T (A + BT)dT; \quad v(T) = v_0(T_0) + A(T - T_0) + \frac{B}{2}(T^2 - T_0^2) \quad (9)$$

Contrariamente al planteamiento realizado, ahora pueden establecerse relaciones dependientes de la presión para  $A$ ,  $B$  y  $v_0$ , teniendo en cuenta una relación de naturaleza logarítmica, generando de esta forma una analogía con la resolución de la ecuación (3). La ecuación (9) entonces se escribe como:

$$v(p, T) = v_0(p, T_0) + A(p)(T - T_0) + B(p)(T^2 - T_0^2) \quad (10)$$

La forma de presentar dicha dependencia se detalla a continuación con este párrafo intermedio:

---

**Dependencia de los parámetros  $A$ ,  $B$  y  $v_0$ , con la presión:** De acuerdo a la ecuación (9), los coeficientes se hacen funcionales de la presión ya que la integral de la ecuación (9) se realiza con la constancia de dichos parámetros. Nótese que el término cuadrático,  $B(T^2 - T_0^2)/2$ , procedente de la integración, el multiplicador  $1/2$  puede incorporarse en la definición del propio parámetro sin alterar el resultado anterior. Habiéndose comprobado con datos reales, para los funcionales de  $A(p)$ ,  $B(p)$  y  $v_0(p)$  puede adoptarse una relación hiperbólica, siguiendo una vía similar a la de la ecuación (3).

Para conseguir una clara justificación de lo que nos proponemos plantear, utilizaremos una función arbitraria  $\Psi(p)$ , tal como se escribe para la ecuación (11). En dicha ecuación se particularizan asimismo las funcionales de cada parámetro en virtud del modelo adoptado para describir la variación de las propiedades volumétricas de los compuestos con la presión.

$$\begin{aligned} \frac{d\Psi(p)}{dp} &= \frac{\psi_1}{\psi_2 + p} \Rightarrow \Psi(p) = \underbrace{\left[ \Psi(p_0) - \psi_1 \ln(\psi_2 + p_0) \right]}_{\psi_0} + \psi_1 \ln(\psi_2 + p) \\ &= \psi_0 + \psi_1 \ln(\psi_2 + p) \end{aligned} \quad (11)$$

Este resultado genérico conduce a plantear unas relaciones analíticas análogas para los parámetros mencionados arriba, esto es:

$$\begin{aligned} v_0(p) &= \psi_0^{v_0} + \psi_1^{v_0} \ln(\psi_2^{v_0} + p) \\ A(p) &= \psi_0^A + \psi_1^A \ln(\psi_2^A + p) \\ B(p) &= \psi_0^B + \psi_1^B \ln(\psi_2^B + p) \end{aligned} \quad (12)$$

El procedimiento de parametrización global de la ecuación (10) consta de las dos siguientes etapas:

(a) ajuste de los valores de volumen a la temperatura seleccionada como referencia,  $T_0$ , obteniéndose los valores correspondientes a los parámetros  $\psi_i^{v_0}$ .

(b) ajuste de los correspondientes  $\psi_i^A$  y  $\psi_i^B$  en todo el intervalo de presiones y temperaturas experimentales. En ambas etapas, los valores de los parámetros se obtienen empleando el método de Lagarias [31] para minimizar la función objetivo:

$$s_v = \left[ \sum_{i=1}^N (v_{i,\text{exp}} - v_{i,\text{cal}})^2 / N \right]^{1/2} \quad (13)$$

Los dos coeficientes volumétricos, el de expansión isobárica  $\alpha_p$ , y el de compresibilidad isotérmica  $\beta_T$ , se derivaron del modelo obtenido para proporcionar una prueba más robusta de la fiabilidad de las parametrizaciones obtenidas. Según sus propias definiciones, estos dos coeficientes informan sobre la estabilidad de la pendiente del coeficiente generado. Las expresiones para ambos, teniendo en cuenta lo anterior, son:

$$\alpha(p, T) = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} [A(p) + 2B(p)T] \quad (14)$$

$$\beta(p, T) = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} [v_{0,p}(p) + A_p(p)(T - T_0) + B_p(p)(T^2 - T_0^2)] \quad (15)$$

$$\text{Siendo: } v_{0,p}(p) = \left( \frac{\partial v_0}{\partial p} \right)_T, \quad A_p(p) = \left( \frac{\partial A}{\partial p} \right)_T, \quad B_p(p) = \left( \frac{\partial B}{\partial p} \right)_T \quad (16)$$

Los coeficientes volumétricos calculados con las ecuaciones (14) y (15), se comparan con los encontrados en la literatura. Es importante aclarar que se observa una importante dispersión en varias de las referencias encontradas, seguramente achacable al empleo de técnicas experimentales diferentes [32-40]. Así, en las referencias [33-38] los coeficientes volumétricos se comparan directamente a partir de las ecuaciones (14,15); sin embargo, los coeficientes proporcionados por Egorov [39,40] son valores promedios, determinados por la forma genérica de la ecuación (17), de la compresibilidad isotérmica sobre la presión, mientras que los encontrados en Riddick y col. [32] se promedian sobre la temperatura,  $t/^{\circ}\text{C} \in [0,40]$ , a presión atmosférica. La información más interesante proporcionada por los datos de literatura, en referencia a los coeficientes volumétricos, se resume en la **Tabla 1**, y se utiliza una expresión adicional, basada en las ecuaciones (14) y (15) para permitir la comparación entre el modelo propuesto y estas referencias.

$$\hat{y} = \frac{1}{\varphi_1 - \varphi_0} \int_{\varphi_0}^{\varphi_1} y(\varphi | \bar{\varphi}) d\varphi \quad (17)$$

“y” se identifica con los coeficientes volumétricos,  $\alpha$  y  $\beta$ , siendo  $\hat{y}$  el correspondiente valor promedio;  $\varphi$  se corresponde con la variable intensiva,  $T$  o  $p$ , a la que se promedia “y” en el intervalo  $\varphi \in [\varphi_0, \varphi_1]$ , mientras que  $\bar{\varphi}$  se corresponde con la otra variable no elegida de las dos mencionadas, que se mantiene constante a una cierta condición arbitraria.

**Tabla 1.** Descripción de la información bibliográfica sobre los coeficientes volumétricos,  $\alpha$  y  $\beta$ .

Ref.	Parámetro considerado	$p$ o $T$ promediada	rango- $T$ /K	rango- $p$ /MPa
[32]	$\alpha$	$T$	273-313	0.1
[33]	$\alpha$	None	278-300	0.6-45
[34]	$\alpha$	None	278-328	5-45
[35]	$\alpha$	None	278-328	5-45
[36]	$\beta$	None	298-333	0.1
[37]	$\alpha$	None	298-328	0.1
[38]	$\beta$	None	293,298	0.1
[39]	$\beta$	$p$	278-323	0.1-[10-100]
[40]	$\beta$	$p$	323	0.1-[10-100]

Por tanto, la función  $y(\varphi | \bar{\varphi})$  indica que “y” es función de  $\varphi$ , a  $\bar{\varphi}$  constante. Como se indicó antes, es habitual encontrar en la literatura [32] valores promedio de los coeficientes volumétricos y, por ello, la forma más sencilla de estimar valores de volumen molar,  $v$ , y/o de densidad,  $\rho=M/v$ , es emplear los promedios de los coeficientes volumétricos ( $\hat{\alpha}$ ,  $\hat{\beta}$ ) considerándolos constantes en un rango limitado de condiciones establecido, y resolver la siguiente EoS en forma diferencial:

$$\frac{dv}{v} = \alpha dT - \beta dp \Rightarrow v(p, T) = v_0(p_0, T_0) \exp[\hat{\alpha}(T - T_0) - \hat{\beta}(p - p_0)] \quad (18)$$

donde  $p_0$  y  $T_0$  son condiciones iniciales de las variables intensivas, tomadas como referencia. La EoS (18) es una aproximación válida en un intervalo de trabajo, cuando los coeficientes volumétricos promedios se obtienen en ese rango de integración, considerando las correspondientes ecuaciones. En este trabajo, las ecuaciones (14) y (15) se emplean para llevar a cabo una comparación con los resultados emitidos por esta ecuación (18), para todas las series de datos. La EoS (18) tiene una interesante ventaja sobre otras, y es que contiene valores de dos parámetros propios de la sustancia en estudio. Por ello, aquí se determinan los valores promedio de los coeficientes volumétricos en todo el dominio  $p$ - $T$  de acuerdo con la expresión matemática siguiente, conocida como el “teorema del valor medio”:

$$\hat{y}_{pT} = \frac{1}{(T_1 - T_0)(p_1 - p_0)} \int_{p_0}^{p_1} \int_{T_0}^{T_1} y(p, T) dT dp \quad (19)$$

donde  $\hat{y}_{pT}$  es el promedio de un coeficiente volumétrico genérico obtenido para todo el dominio. En el caso de este trabajo, el intervalo de integración de las variables intensivas fue: para  $T \in [278-313]$  K, excepto para el ter-butanol, cuyos límites fueron 303-308 K, evitando la curva de saturación sólido-líquido, para  $p \in [0.1-40]$  MPa.

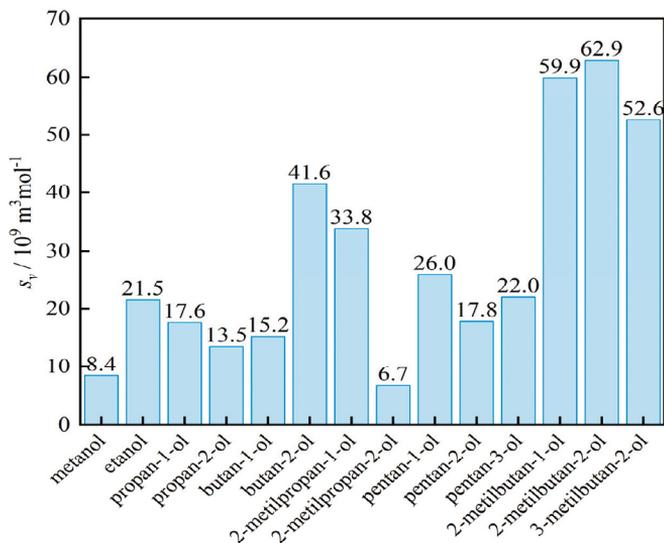
#### 4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los parámetros de las ecuaciones (10) y (12), obtenidos mediante el procedimiento indicado en la sección anterior, se presentan en la **Tabla 2**. Dichas ecuaciones  $v=v(p,T)$  representan aceptablemente la información experimental, tanto bajo un punto de vista cualitativo como cuantitativo, mostrando unas desviaciones del orden de magnitud  $<10^{-8} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  en todos los casos (**Figura 5**), coincidente con la incertidumbre del equipo de medida. No se ha realizado la representación combinada modelo/datos para evitar confusiones cualitativas de ambos conjuntos; sin embargo, se ha observado un incremento progresivo de las desviaciones con el aumento del peso molecular del alcohol, siendo la desviación máxima la del 2-metilbutan-2-ol, achacable a la dificultad que se presenta en las medidas precisas en los alcoholes más pesados.

Los resultados confirman la hipótesis establecida para la funcional particular  $v=v(T)$ , ver ecuación (9). A pesar de la bondad del comportamiento observado, la suposición es válida solo en el dominio de la información experimental realizada; es decir, no puede asegurarse su utilidad en otras condiciones. Aún así, los resultados sugieren que un desarrollo polinómico como el de este trabajo, es un enfoque adecuado para describir el comportamiento  $\rho$ - $T$  de los alcoholes. Además, la forma polinómica puede extenderse al considerar unas condiciones más amplias. En relación a la influencia de la presión sobre la variación del volumen de los alcoholes, se confirma que la funcional de las ecuaciones (12) describe bien la curvatura de la variación isoterma del volumen en el plano  $p$ - $\rho$ . Como se comentaba antes, no puede extenderse este comportamiento a todo el intervalo de la fase líquida, aunque en este caso, la variación del proceder volumétrico, como resultado de la compresión de los fluidos, se ha caracterizado en un intervalo más amplio que el de la temperatura, por lo que las conclusiones acerca de la validez de la expresión deducida son más confiables.

**Tabla 2.** Parámetros de las ecuaciones (12), obtenidos al minimizar la ecuación (13). La entrada de datos a estas ecuaciones deben hacerse en  $T/\text{K}$  y  $p/\text{kPa}$ , mientras que los resultados calculados estarán en  $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ .

	$106\times$ $\psi_0^{10}$	$10^4\times$ $\psi_1^{10}$	$10^4\times$ $\psi_2^{10}$	$10^8\times$ $\psi_0^A$	$10^4\times$ $\psi_1^A$	$10^7\times$ $\psi_2^A$	$10^{10}\times$ $\psi_0^B$	$10^4\times$ $\psi_1^B$	$10^9\times$ $\psi_2^B$	$10^9\times$ $s_v$
metanol	-3.728	7.366	0.825	1.264	0.797	-1.207	-0.395	1.251	0.467	8.4
etanol	-5.298	8.032	1.185	1.990	0.839	-1.956	-0.571	1.233	0.673	21.5
propan-1-ol	-8.173	11.54	1.704	6.659	3.407	-7.370	-1.416	3.307	1.672	17.6
propan-2-ol	-6.022	6.807	1.440	5.340	1.285	-5.989	-1.255	1.560	1.510	13.5
butan-1-ol	-10.70	13.31	2.181	5.443	3.222	-6.057	-1.261	3.166	1.524	15.2
butan-2-ol	-7.909	8.801	1.825	5.922	2.164	-6.610	-1.413	2.334	1.707	41.6
2-metilpropan-1-ol	-7.452	7.915	1.770	6.581	4.054	-7.305	-1.453	3.555	1.730	33.8
2-metilpropan-2-ol	-7.917	5.611	1.841	9.324	0.941	-10.41	-1.971	1.089	2.342	6.7
pentan-1-ol	-8.587	8.953	2.067	3.926	2.278	-3.936	-1.058	2.587	1.241	26.0
pentan-2-ol	-8.324	7.970	2.035	7.052	1.963	-7.843	-1.673	2.245	2.009	17.8
pentan-3-ol	-8.428	8.575	2.038	6.899	2.052	-7.863	-1.684	2.362	2.062	22.0
2-metilbutan-1-ol	-12.63	13.86	2.577	2.043	1.597	-1.950	-0.711	1.973	0.874	59.9
2-metilbutan-2-ol	-8.452	7.193	2.043	3.130	0.365	-3.097	-0.979	0.885	1.188	62.9
3-metilbutan-2-ol	-8.683	8.392	2.068	0.869	0.142	-0.927	-0.585	1.211	0.795	52.6



**Figura 5.** Desviaciones obtenidas para cada compuesto, utilizando la ecuación (13)

En la **Figura 5** se muestra como las desviaciones aumentan en el grupo de los isómeros del pentanol, siguiendo una norma que se cumple para otros isómeros, salvo excepciones; por el contrario, las desviaciones para los alcoholes normales son menores. Globalmente, el comportamiento volumétrico de los alcoholes estudiados, y más concretamente la variación que presentan con la temperatura en planos de  $p=Cte$ , muestra cierta curvatura no compatible con la versión del modelo propuesto aquí, ver **Figura 2**. No obstante, a pesar de ello, no es recomendable forzar el modelo con una sobreparametrización ya que, además de requerirse información en un mayor intervalo  $T \geq 353 \text{ K}$ , también podría empeorarse la extrapolación de datos.

La calidad de la modelización realizada con las ecuaciones (10)-(12), también puede valorarse mediante la comparación de los coeficientes volumétricos  $\alpha$  y  $\beta$ , calculados con el modelo que representa las ecuaciones mencionadas (ver expresiones 14 y 15) y aquellos encontrados en la literatura. No obstante, debe hacerse una previa consideración: es conocido que la literatura no contiene valores puntuales (a diferentes  $p$  y  $T$ ) de estos coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$  para todos los compuestos, sino valores promediados en un intervalo de condiciones (consultar **Tabla 1**), cuyo cálculo se llevó a cabo con la ecuación (17), con la que se determinaron valores medios de dichas cantidades. En la **Tabla 3** se muestra las desviaciones absolutas relativas medias (MARD), que fueron obtenidas mediante la ecuación.

$$MARD = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{exp}}} \left| \frac{y_{k,\text{exp}} - y_{k,\text{cal}}}{y_{k,\text{exp}}} \right| \quad (20)$$

donde  $y_{k,\text{exp}}$  y  $y_{k,\text{cal}}$  representan, respectivamente, a cantidades genéricas de la  $k$ -ésima observación para las obtenidas experimentalmente y las calculadas por el modelo como se indicó antes,  $N_{\text{exp}}$  es el número de datos totales determinados. La correspondencia entre los coeficientes volumétricos calculados a partir del modelo propuesto y los de literatura es aceptable. Sin embargo, se encontró un valor atípico al comparar el valor de  $\beta$  para el iso-propanol con la referencia [39] ya que, para la mayoría de compuestos, los MARD de ese coeficiente rondan el 10% o bien son inferiores, mientras que para ese compuesto el porcentaje de diferencia se situó en el 64%.

**Tabla 3.** Desviaciones absolutas relativas medias (MARD) entre valores de  $\alpha$  y  $\beta$  extraídos de literatura, y los calculados con la ecuación (17).

Compuesto / Ref.	$\alpha$					$\beta$			
	[33]	[34]	[35]	[37]	[32]	[36]	[38]	[39]*	[40]*
metanol	0.81				0.66	0.92	0.82		
etanol		2.43			0.46	0.82	0.45		
propan-1-ol		13.71			9.05	2.34	5.65		
propan-2-ol			1.73	3.98			2.06	64.04	
butan-1-ol				4.72	4.47	2.74	4.69		
butan-2-ol					23.52		1.74		
2-metilpropan-1-ol				4.08	5.46				
2-metilpropan-2-ol									10.62
pentan-1ol		10.89			1.84	1.17	1.88		
pentan-2-ol		17.12			9.14		1.19		
pentan-3-ol		18.02		4.75	27.99		0.53		
2-metilbutan-1-ol							10.25		
2-metilbutan-2-ol					11.69		7.17		
3-metilbutan-2-ol							11.68		

\*Estos errores han sido calculados para el intervalo de  $p$  y  $T$  empleado en este trabajo. Si se realiza la comparación en el intervalo de cada referencia, el MARD para estas dos referencias sería 77.2 y 24.5%, respectivamente.

**Tabla 4.** Valores promedio, ecuación (19), de  $\alpha/K^{-1}$  y  $\beta/kPa^{-1}$  en el rango  $T \in [278-353]$  K y  $p \in [0.1-40]$  MPa, y MARDs, ecuación (20), relativa a estimaciones del volumen molar con las EoS ecuaciones (3-4) (rigurosa) y ecuación (18) (simplificada).

	$10^4 \cdot \hat{\alpha}_{pT} \text{ K}^{-1}$	$10^7 \cdot \hat{\beta}_{pT} \text{ kPa}^{-1}$	MARD ecuaciones (10-12)	MARD ecuación (18)
metanol	10.68	9.926	0.01	0.19
etanol	9.828	9.122	0.02	0.20
propan-1-ol	9.266	8.088	0.03	0.19
propan-2-ol	9.794	9.059	0.04	0.23
butan-1-ol	8.771	7.631	0.02	0.18
butan-2-ol	9.812	7.942	0.03	0.23
2-metilpropan-1-ol	8.858	8.108	0.02	0.20
2-metilpropan-2-ol	11.68	8.674	0.03	0.18
pentan-1ol	8.249	7.216	0.01	0.16
pentan-2-ol	9.228	7.675	0.03	0.21
pentan-3-ol	9.725	7.393	0.03	0.23
2-metilbutan-1-ol	8.740	7.216	0.03	0.25
2-metilbutan-2-ol	10.78	8.343	0.03	0.21
3-metilbutan-2-ol	10.00	7.573	0.03	0.24

Adicionalmente a todo lo anterior, resulta interesante efectuar algún comentario de los resultados comprobando la hipótesis de invariabilidad de los coeficientes

volumétricos en los rangos de trabajo de  $p$  y de  $T$ , pero situados en otra forma de una EoS. Los valores medios de  $\alpha$  y  $\beta$ , se emplearon para determinar las cantidades de  $v(p,T)$  de todos los compuestos puros con la ecuación (18) “*forma simplificada*”, comparándolos con los de una versión más rigurosa del modelo, ecuaciones (10)-(12). Dicha comparativa se realiza en virtud del estadístico MARD y se presenta en la **Tabla 4**. La consideración de valores medios de los coeficientes volumétricos de todos los compuestos, ocasionó unos errores relativos ligeramente superiores a los obtenidos anteriormente. Aun así, la mayor discrepancia del *modelo simplificado* respecto a los datos resultó ser inferior al 0.3%, por lo que las desviaciones continúan siendo de un orden de magnitud comparable a la incertidumbre experimental y, en consecuencia, se validan las estimaciones de  $v(p,T)$  que se realicen con la EoS simplificada, dada por la ecuación (18).

Como resumen, comentar que el modelo propuesto concuerda bien con la información (literatura y experimentación) disponible, mostrando la buena fiabilidad de las parametrizaciones obtenidas para cada compuesto.

## 5. CONCLUSIONES

Este trabajo reporta información teórico-experimental del comportamiento volumétrico de 14 alcoholes (primarios, secundarios y terciarios) de hasta 5 átomos de carbono. La fiabilidad de los valores  $p$ - $\rho$ - $T$  determinados en una instalación propia es comprobada con datos de literatura, estimándose errores relativos alrededor de  $\pm 0.4\%$ , en los valores experimentales obtenidos. Se llevó a cabo un modelización utilizando una EoS, resultante de la formulación extendida del coeficiente de expansión térmica, la cual dio lugar a una representación aceptable de los datos, ocasionando un error medio global inferior al 0,05%. A partir del modelo obtenido se dedujeron los coeficientes volumétricos, calculándose los valores promedios, que también presentaron buena coherencia con respecto a datos de referencia. Se comprobó que la suposición de invariabilidad de los coeficientes volumétricos es válida en el rango establecido en este trabajo para  $T$  y  $p$  ya que, los errores estimados para el volumen ( $<0.3\%$ ) son admisibles para cálculos aproximados. Resumiendo, se ha propuesto una forma de EoS,  $v=v(T,p)$ , que demuestra ser útil para representar el comportamiento de una serie de alcoholes, cuyo interés para la modelización de ciertos procesos, resulta evidente. Su extensión a disoluciones es motivo de futuros trabajos.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Rajesh Kumar, B.; Saravanan, S. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 60 (2016) 84–115. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.085>.
- [2] Vinod Babu, M.; Madhu Murthy, K.; Amba Prasad Rao, G. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 78 (2017) 1068–1088. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.038>.
- [3] High Pressure Common Rail - an overview | ScienceDirect Topics, (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/high-pressure-common-rail> (accessed June 17, 2021).
- [4] Scholz, C.W.; Frotscher, O.; Pohl, S.; Span, R.; Richter, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 3745–3757. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c06248>.
- [5] Muche, D.N.F.; Olivieri, G.V.; Torres, R.B. *J. Chem. Eng. Data.* 64 (2019) 1909–

1921. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00975>.
- [6] Alaoui, F.E.M.; Aguilar, F.; González-Fernández, M.J.; El Amarti, A.; Montero, E.A. *J. Chem. Eng. Data*. 59 (2014) 2856–2864. <https://doi.org/10.1021/je5004912>.
- [7] Muñoz-Rujas, N.; Aguilar, F.; García-Alonso, J.M.; Montero, E.A. *J. Chem. Thermodyn.* 131 (2019) 630–647. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.12.018>.
- [8] Gómez-Álvarez, P.; González-Salgado, D.; Bazile, J.P.; Bessieres, D.; Plantier, F. *Fluid Phase Equilib.* 358 (2013) 7–26. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.08.007>.
- [9] Alaoui, F.E.M.; Montero, E.A.; Bazile, J.P.; Aguilar, F.; Boned, C. *J. Chem. Thermodyn.* 54 (2012) 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.05.016>.
- [10] Pimentel-Rodas, A.; Galicia-Luna, L.A.; Castro-Arellano, J.J. *J. Chem. Eng. Data*. 64 (2019) 324–336. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b00812>.
- [11] Fang, D.; Meng, X.; Wu, J. *J. Chem. Eng. Data*. 62 (2017) 2937–2943. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00176>.
- [12] Torín-Ollarves, G.; Martín, C.; Segovia, J. *J. Chem. Thermodyn.* 111 (2017) 41–51. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.03.006>.
- [13] Bravo-Sánchez, M.G.; Guerrero-Zárate, D.; Iglesias-Silva, G.A.; Estrada-Baltazar, A.; Bouchot, C. *J. Chem. Eng. Data*. 61 (2016) 1555–1565. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00934>.
- [14] Dakkach, M.; Aguilar, F.; Alaoui, F.E.M.; Montero, E.A. *J. Chem. Thermodyn.* 89 (2015) 278–285. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.05.027>.
- [15] Iglesias-Silva, G.A.; Bravo-Sánchez, M.; Estrada-Baltazar, A.; Bouchot, C.; Hall, K.R. *J. Chem. Eng. Data*. 60 (2015) 1076–1090. <https://doi.org/10.1021/je5010214>.
- [16] Kodama, D.; Kato, M.; Kaneko, T. *Fluid Phase Equilib.* 357 (2013) 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.02.003>.
- [17] Kubota, H.; Tanaka, Y.; Makita, T. *Int. J. Thermophys.* 8 (1987) 47–70. <https://doi.org/10.1007/BF00503224>.
- [18] Dávila, M.J.; Alcalde, R.; Atilhan, M.; Aparicio, S. *J. Chem. Thermodyn.* 47 (2012) 241–259. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.10.023>.
- [19] Sommer, D.; Kleinrahm, R.; Span, R.; Wagner, W. *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 117–132. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.08.010>.
- [20] Olivieri, G.V.; Torres, R.B. *J. Chem. Thermodyn.* 133 (2019) 229–260. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.02.011>.
- [21] Wappmann, S.; Karger, N.; Lüdemann, H.D. *J. Chem. Eng. Data*. 40 (1995) 233–236. <https://doi.org/10.1021/je00017a049>.
- [22] Zúñiga-Moreno, A.; Galicia-Luna, L.A. *Int. J. Thermophys.* 28 (2007) 146–162. <https://doi.org/10.1007/s10765-006-0139-x>.
- [23] Bennett, R.G.; Hall, G.H.; Calderwood, J.H. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 6 (1973) 781–789. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/6/6/320>.
- [24] Tait, P.G. *Physics and Chemistry of the Voyage of HMS Challenger*, vol. 2, part 4,

HMSO, London, 1888.

- [25] Lagourette, B.; Boned, C.; Saint-Guirons, H.; Xans, P.; Zhou, Z. *Meas. Sci. Technol.* 3 (1992) 699–703. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/3/8/002>.
- [26] Ortega, J.; Fernández, L.; Sosa, A.; Lorenzo, B.; Ríos, R.; Wisniak, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 8346–8360. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c00850>.
- [27] Tamman G. *Z. Phys. Chem.* 17 (1895) 620.
- [28] Cibulka, I.; Zikova, M. *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 876. <https://doi.org/10.1021/je00016a055>
- [29] Cibulka, I.; Takagi, T. *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 1037. <https://doi.org/10.1021/je0200463>
- [30] Sosa, A.; Ortega, J.; Fernández, L.; Lorenzo, B. *J. Ind. Eng. Chem.* In press. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.01.009>.
- [31] Lagarias, J.C.; Reeds, J.A.; Wright, M.H.; Wright, P.E. *SIAM J. Optim.* 9 (1998) 112–147. <https://doi.org/10.1137/S1052623496303470>.
- [32] Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K. *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification* (1986).
- [33] Taravillo, M.; Pérez, F.J.; Núñez, J.; Cáceres, M.; Baonza, V.G. *J. Chem. Eng. Data.* 52 (2007) 481–486. [https://doi.org/10.1021/JE060415L/SUPPL\\_FILE/JE060415L-FILE004.PDF](https://doi.org/10.1021/JE060415L/SUPPL_FILE/JE060415L-FILE004.PDF).
- [34] Navia, P.; Troncoso, J.; Romani, L. *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 23–27. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2009.07.002>.
- [35] Navia, P.; Troncoso, J.; Romani, L. *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 1607–1611. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2008.06.007>.
- [36] Diaz-Peña, M.; Tardajos, G. *J. Chem. Thermodyn.* 11 (1979) 441–445. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(79\)90121-6](https://doi.org/10.1016/0021-9614(79)90121-6).
- [37] Alavianmehr, M.M.; Hemmati, N.; Ghodrati, H. *Phys. Chem. Liq.* 55 (2017) 85–99. <https://doi.org/10.1080/00319104/SUPPLFILE/GPCHA1166361SM1503.DOCX>.
- [38] Sahli, B.P.; Gager, H.; Richard, A.J. *J. Chem. Thermodyn.* 8 (1976) 179–188. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(76\)90091-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(76)90091-4).
- [39] Egorov, G.I.; Makarov, D.M. *Russ. J. Phys. Chem. A, Focus Chem.* 2008 826. 82 (2008) 1037–1041. <https://doi.org/10.1134/S0036024408060320>.
- [40] Egorov, G.I.; Makarov, D.M.; Kolker, A.M. *J. Chem. Thermodyn.* 61 (2013) 161–179. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2012.09.008>.

