

COMUNICACIONES**COMMUNICATIONS****METODO PRACTICO PARA ESTIMAR LOS COEFICIENTES DE EXPANSION TERMICA DE LIQUIDOS****A PRACTICAL METHOD OF ESTIMATING THERMAL EXPANSION COEFFICIENTS OF LIQUIDS****JUAN ORTEGA***Cátedra de Termodinámica y Fisicoquímica de la Escuela Superior de Ingenieros Industriales de Las Palmas, Islas Canarias, España.***Resumen**

A partir de las ecuaciones de Gladstone-Dale, Lorentz-Lorenz y Eykman se obtienen otras relaciones que permiten evaluar los coeficientes de expansión térmica de líquidos en función de la temperatura. Los coeficientes de expansión térmica de los alcoholes puros, obtenidos mediante las relaciones conseguidas, se aproximan bastante a los experimentales confirmando la validez de las ecuaciones en un rango de temperaturas de 20-45°C.

Abstract

From Gladstone-Dale, Lorentz-Lorenz and Eykman equations we have derived others relationships which permit to obtain the thermal expansion coefficients of liquids as a function of temperature. Thermal expansion coefficients of the pure alcohols predicted through empirical relations were found to be in fairly good agreement with the experimental data and to have validity over the temperature range 20-45°C.

Introducción

El coeficiente de expansión térmica en condiciones isobáricas viene definido por

$$\alpha = 1/V (\partial V/\partial t)_p \quad (1)$$

donde V es el volumen y t la temperatura. Si se tiene en cuenta la definición de densidad, la ecuación anterior se convierte en esta otra:

$$\alpha = -1/\rho (\partial \rho/\partial t)_p \quad (2)$$

expresándonos que α viene a ser la pendiente de la curva en la representación del logaritmo neperiano de la densidad frente a la temperatura. Normalmente, las tablas que aparecen en la bibliografía dan valores de α que vienen a representar los cambios relativos de densidad, calculados a través de

Introduction

The coefficient of thermal expansion in isobaric condition is given by:

where V is the volume and t the temperature. Taking into account the definition of density, the above equation becomes:

showing that α is the slope of the curve in the representation of the neperian logarithm of density against temperature. The tables in the references normally give α values representing the relative changes in density, calculated by

$$-\Delta \rho / \rho, \quad (3)$$

por cada grado y considerando que el coeficiente de expansión térmica permanece constante con la temperatura.

En el presente trabajo se exponen unas ecuaciones empíricas que permiten evaluar los coeficientes de expansión térmica isobáricos conociendo los índices de refracción a la misma temperatura y la pendiente de la función $n = n(t)$ para la sustancia considerada. La aplicabilidad de las ecuaciones se comprobó mediante la comparación de datos de la bibliografía con los obtenidos por las relaciones propuestas, para la primera serie de alcoholes normales.

Ecuaciones para estimar los coeficientes de expansión térmica

Tanto la densidad como el índice de refracción son magnitudes importantes en la caracterización, identificación y empleo de las sustancias. Ambas propiedades pueden contrastarse, para cada compuesto o mezcla, mediante ciertas ecuaciones empíricas que las relacionan entre sí. Las relaciones más utilizadas, basadas en la constancia de la refracción específica, son las de Gladstone-Dale (1958), Lorentz-Lorenz (1880) y Eykman (1895), cuyas expresiones son:

$$\frac{n-1}{\rho} = C_1 \quad (4) \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{\rho} = C_2 \quad (5) \quad \frac{n^2-1}{n+0,4} \cdot \frac{1}{\rho} = C_3, \quad (6)$$

donde n es el índice de refracción y ρ la densidad a la misma temperatura. Los valores de C_i permanecen casi constantes con la temperatura, lo que nos facilita la deducción de las relaciones que pretendemos.

Si se considera que tanto el índice de refracción como la densidad son funciones exclusivas de la temperatura, y se derivan con relación a ella las expresiones anteriores introduciendo nuevamente las constantes C_1 , C_2 y C_3 de las ecuaciones originales junto con la definición del coeficiente de expansión térmica dado al comienzo de este artículo, ecuación (2), se obtienen finalmente las relaciones que buscábamos, las cuales, y en el mismo orden de las que provienen, vendrán escritas así:

$$\alpha = -\frac{1}{n-1} \left(\frac{dn}{dt} \right)_p \quad (7) \quad \alpha = -\frac{6n}{(n^2-1)(n^2+2)} \left(\frac{dn}{dt} \right)_p \quad (8)$$

for each degree and considering that the coefficient of expansion remains constant with the temperature.

In this work empirical equations which permit the evaluation of the values of the isobaric thermal expansion coefficients are presented, once the refractive indices at the same temperature and the slope of the $n = n(t)$ function for the substance studied are known. In order to test the applicability of the equations obtained, the data of literature were compared with those obtained through our proposed relationships for the first series of normal alcohols.

Equations for the estimation for thermal expansion coefficients

Both the density and the refractive index are important magnitudes in the characterization, identification and use of substances. Both properties may be compared, for each compound or mixture, by means of certain empirical equations with interrelate them. The most used function, based on the constancy of the specific refraction, are those of Gladstone-Dale (1958), Lorentz-Lorenz (1880) and Eykman (1895), formulated as follows:

where n is the refractive index and ρ the density at the same temperature. The C_i values remain almost constant with the temperature which leads to the deductions of the relationships, as planned.

Considering that both the refractive index and density are exclusively temperature functions and the above expressions are derived in relation to temperature, if C_1 , C_2 and C_3 constant of the original equations are introduced, together with the definition of the coefficient of thermal expansion, as presented in the introduction, equation (2), the relationships sought are finally obtained and, in the same order as above, would be expressed thus:

$$\alpha = - \left[\frac{n^2 + 0,8n + 1}{(n^2 - 1)(n + 0,4)} \right] \left(\frac{dn}{dt} \right)_p \quad (9)$$

donde $(dn/dt)_p$, representa la pendiente de la ecuación que correlaciona el índice de refracción frente a la temperatura. Para la mayoría de los compuestos, dicha relación suele ser una línea recta, por lo que su pendiente resultaría una constante, lo cual supone una simplificación a la hora de evaluar α a partir de las expresiones anteriores. Dichas ecuaciones permiten conseguir unos valores de α a partir exclusivamente del índice de refracción a una determinada temperatura y suponiendo conocido el valor de la pendiente $(dn/dt)_p$. Para una familia de compuestos, la pendiente de la función $n = n(t)$ suele oscilar dentro de un margen no demasiado amplio. Concretamente, para el agua y soluciones acuosas, dicha pendiente puede tomar un valor aproximado de $-0,0001^\circ \text{C}^{-1}$, oscilando, para la mayoría de los líquidos orgánicos, entre $-0,00035$ y $-0,00055^\circ \text{C}^{-1}$. Con estos datos, puede establecerse un valor promedio de $-0,00045^\circ \text{C}^{-1}$ cuando se desconoce exactamente el valor de la citada pendiente. Existen, no obstante, algunos compuestos en los que el valor de $(dn/dt)_p$ alcanza valores fuera de lo usual, tal es el caso del yoduro de metileno y disulfuro de carbono, que tienen unos coeficientes de temperatura de $-0,0008^\circ \text{C}^{-1}$. Como α es directamente proporcional a $(dn/dt)_p$, si este coeficiente, para el agua y soluciones acuosas, es inferior al de los líquidos orgánicos, también lo serán sus correspondientes valores del coeficiente de expansión.

Aplicación y conclusiones

Para verificar las ecuaciones obtenidas anteriormente se ha efectuado una aplicación de las mismas a los valores conseguidos por el autor para la primera serie de alcoholes normales, desde el metanol al 1-decanol, en un trabajo anterior (Ortega, 1982), entre los 20 y 45°C. De la citada referencia se extrajeron los índices de refracción así como el valor de la pendiente $(dn/dt) = -0,0004^\circ \text{C}^{-1}$ para todos los alcoholes.

A partir de las ecuaciones (7), (8) y (9) se estimaron los coeficientes de expansión térmica entre 20 y 45°C, comparándose los valores obtenidos con los calculados empleando una co-

where $(dn/dt)_p$ represent the slope of the curve given by the equation which correlates the refractive index against the temperature. The said functions is, for the majority of the compounds, a straight line, its slope proving constant, which is, of course, a simplification when evaluating α from the above equations. That equations lead to α values, starting exclusively from the refractive index at the same temperature and using a supposedly known value for the $(dn/dt)_p$ slope. The slope of the functions $n = n(t)$, for any one family of compounds, usually oscillates within a not too ample margin. To be precise, this slope may have an approximate value of $-0.0001^\circ \text{C}^{-1}$ for water and aqueous solutions, ranging between -0.00035 and $-0.00055^\circ \text{C}^{-1}$, for the majority of organic liquids. With these data, an average value of $-0.00045^\circ \text{C}^{-1}$ may be established, when the value of the said slope is not known with accuracy. However, for some compounds the $(dn/dt)_p$ value is very uncommon, as it is the case with methylene iodide and carbon disulfide, with temperature coefficients of $-0.0008^\circ \text{C}^{-1}$. As the α value is in direct proportion to $(dn/dt)_p$, if this coefficient for water and aqueous solutions are lower than those of organic liquids, its corresponding thermal expansion coefficients will be lower too.

Applications and conclusiones

In order to verify the above equations they have been applied with the values of between 20 and 45°C obtained by the author for the first series of normal alcohols, from methanol to 1-decanol, in a previous paper (Ortega, 1982). The refractive indices and a value of $(dn/dt) = 0.0004^\circ \text{C}^{-1}$ for all alcohols were taken from the above reference.

From equations (7), (8) and (9) the thermal expansion coefficients between 20 and 45°C were evaluated, and then were compared with those calculated using a correlation $\alpha = \alpha(t)$

relación $\alpha = \alpha(t)$, para los existentes en la bibliografía Lange (1973). Se comprobó que los valores de α conseguidos a partir de la ecuación (9), sacada de la expresión de Eykman (1895), están siempre comprendidos entre los correspondientes a los de las ecuaciones (7) y (8), sacadas de las de Gladstone-Dale (1958) y Lorentz-Lorenz (1895), respectivamente. Este hecho, sin embargo, no conduce a dar una buena idea comparativa de los resultados ya que, en la mayor parte de la bibliografía consultada, aparecen valores promedios de α para un intervalo de temperaturas determinado. Por ello, se calcularon los valores medios de α , que luego se emplearon en la tabla I junto a los experimentales y a los extraídos de la bibliografía para su comparación.

taken from Lange (1973). It can be observed that α values obtained from equation (9), following the Eykman (1895), are always within those obtained from equations (7) and (8), taken from the Gladstone-Dale (1958) and Lorentz-Lorenz (1895) equations, respectively. This fact does not necessarily give a comparatively good assessment of the reality, since, in most of the references consulted, average α values are given for a fixed interval of temperatures. For this reason, the average α values have been calculated and later used in table I together with the experimental data and those from the literature, for comparison purposes.

TABLA I.— Coeficientes de expansión térmica medios para los alcoholes puros entre 20 y 45°C

TABLE I.— Average thermal expansion coefficients for pure alcohols between 20 and 45°C

	$\alpha \cdot 10^3 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$							Referencias (references)	
	Este trabajo (this work)								
	Exp. Ortega, 1982	Ecuac. (7)	δ_α	Ecuac. (8)	δ_α	Ecuac. (9)	δ_α	Riddick, 1970	Perry, 1973
Methanol	1,23	1,23	0,00	1,13	-0,10	1,18	-0,05	1,2	1,27
Ethanol	1,13	1,12	-0,01	1,01	-0,12	1,07	-0,06	1,1	1,11
1-Propanol	1,02	1,05	0,03	0,94	-0,08	0,99	-0,03	0,96	0,97
1-Butanol	0,95	1,02	0,07	0,90	-0,05	0,96	-0,01	0,94	0,96
1-Pentanol	0,91	0,99	0,08	0,87	-0,04	0,93	0,02	0,92	0,94
1-Hexanol	0,89	0,97	0,08	0,85	-0,04	0,91	0,02	0,87	
1-Heptanol	0,86	0,95	0,09	0,84	-0,02	0,90	0,04		
1-Octanol	0,85	0,94	0,09	0,82	-0,03	0,89	0,04	0,83 (0-25°)	
1-Nonanol	0,83	0,93	0,10	0,82	-0,01	0,88	0,05		
1-Decanol	0,82	0,93	0,11	0,81	-0,01	0,87	0,05		
			$\bar{\delta}_\alpha = 0,07$		$\bar{\delta}_\alpha = 0,05$		$\bar{\delta}_\alpha = 0,04$		

Con la ecuación (7), la más sencilla de las tres, se han conseguido unos valores de α muy próximos a los experimentales, pero sólo con los alcoholes de bajo número de átomos de carbono, apreciándose unas desviaciones mayores a medida que aumenta la cadena de alcohol. Las diferencias entre los valores calculados y los experimentales,

α values closest to the experimental data have been obtained from equation (7), the simplest of all three, but only for alcohols with a low number of carbon atoms, and greater shifts are noted as the alcohols chain increases. The differences between the calculated and experimental data,

$$\delta_\alpha = \alpha_{\text{cal.}} - \alpha_{\text{exp.}} \quad (10)$$

son siempre positivas, si se exceptúan los dos primeros, favoreciendo a los datos estimados mediante la referida ecuación (7). Sin embargo, las desviaciones entre las cifras calculadas por la ecuación (8) y las experimentales son siempre negativas, verificándose entonces el proceso contrario al que ocurre con la ecuación (7); ahora, los errores disminuyen progresivamente con el aumento de la cadena de alcohol. La ecuación (9), extraída de la de Eykman, a pesar de ser la más compleja, actúa en un plan intermedio pasando desde desviaciones negativas para los primeros alcoholes de la serie, hasta desviaciones positivas para los compuestos de cadena más larga. La tabla I también nos muestra que los errores absolutos conseguidos con la ecuación (9) son más pequeños que los de las otras dos, hecho que se traduce finalmente en una desviación media igualmente inferior.

Finalmente, y con los valores calculados a cada temperatura, se efectuó una correlación de las parejas de valores (t, α) a través de una función potencial del tipo:

$$\alpha = a + b \cdot t + c \cdot t^2, \quad (11)$$

empleándose un procedimiento de regresión lineal y utilizando un programa en lenguaje Basic para un calculador HP-9830A, siendo la bondad de ajuste (r^2) superior a 0.997 para todos los casos. A partir de la ecuación (11) se reprodujeron nuevamente los valores de los coeficientes de expansión térmica entre los 20 y 45°C, dando un error medio para los diez alcoholes inferior al 3,7%. Este error hace que puedan recomendarse las ecuaciones propuestas para calcular los coeficientes de expansión térmica, ya que se aproximan bastante bien a los valores conseguidos experimentalmente a partir de las densidades, a diferentes temperaturas y para los líquidos.

Nomenclatura

constante de la ecuación de Gladstone-Dale C_1
 constante de la ecuación de Lorentz-Lorenz C_2
 constante de la ecuación de Eykman C_3
 índice de refracción n
 temperatura, °C t
 volumen, cm³ V

are always positive, with the exception of the first two, supporting the data estimated by means of equation (7). However, the differences between the values obtained experimentally and from equation (8) are always negative; in this case the process is contrary to that occurring with equation (7); the errors decreasing progressively as the alcohols chain increase. Equation (9), following the Eykman rule, despite the fact that it is the most complex, takes an intermediate line of action, varying from negative deviations, for the first alcohols of the series to positive with the longerchain products. Table I also shows that the absolute errors give by equation (9) are smaller than is the case with the other two, the output also being a lower average deviation.

Finally, the data calculated at each temperature have been used in a correlation of the (t, α) pairs of values, using a potential function of the form

Here, a linear-regression procedure was adopted with a Basic language program for a HP-9830A calculator, the goodness of fit (r^2) being above 0.997 for all cases. Starting of equation (11) the values of the thermal expansion coefficients were again reproduced, between 20 and 45°C, showing an average error below 3.7% for the ten alcohols. This error implies that the equations described for calculating the thermal expansion coefficients may be proposed as they are fairly approximate to the values obtained experimentally, starting from the densities, at different temperatures, and for the liquids.

Nomenclature

constant of Gladstone-Dale equation C_1
 constant of Lorentz-Lorenz equation C_2
 constant of Eykman equation C_3
 refractive index n
 temperature, °C t
 volume, cm³ V

Letras griegas

coeficiente de expansión térmica, °C⁻¹
diferencia entre dos valores
desviación media, $(\sum |\delta_\alpha|) / N$
densidad, g.cm⁻³

Grek letters

α thermal expansion coefficients, °C⁻¹
 δ differences between two values
 $\bar{\delta}$ mean deviation $(\sum |\delta_\alpha|) / N$
 ρ density, g.cm⁻³

Referencias

- Eykman, J. F.: *Rec. Trav. Chem.* **14**: 185 (1895).
Dale, D. and Gladstone, F.: *Philos. Trans. R. Soc. London*, **148**: 887 (1958).
Lange, N. A.: "Handbook of Chemistry" 11th. ed.; Mc. Graw-Hill, New York (1973).
Lorentz, H. A.: *Wied. Ann.*, **9**: 641, 1880; Lorenz, L.: *Ibid.*, **11**: 70 (1880).
Ortega, J. J.: *Chem. Eng. Data.* **27** (3): 312 (1982).
Perry, R. H. and Chilton, C. H.: "Chemical Engineers Handbook" 5th. ed. Mc Graw-Hill: New York (1973).
Riddick, J. A. and Bunger, W. B.: "Organic Solvents" 3rd. ed. Wiley, interscience: New York (1970).

Recibido: Diciembre 10, 1982
Aceptado: Junio 9, 1983

Received: December 10, 1982
Accepted: June 9, 1983