

PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE VOLUMEN DEL SISTEMA BINARIO n-HEPTANO + CICLOOCTANO EN UN INTERVALO MODERADO DE TEMPERATURAS. COMPARACIÓN CON PREDICCIONES DEL MODELO DE NITTA Y COL.

J.S. Matos, J.L. Trenzado y E. González

Departamento de Física. Universidad de Las Palmas de G.C. Campus de Tafira, 35017 Las Palmas de G.C.

La predicción de propiedades termodinámicas y de transporte de mezclas multicomponentes de no-electrolitos, a partir de la información extraíble de las propiedades de sus componentes binarios, constituye uno de los retos importantes en el estudio teórico-experimental de los líquidos y sus mezclas. Las propiedades volumétricas, en particular, por ser extraordinariamente sensibles a las interacciones moleculares y efectos de tipo estructural, presentes en el proceso de mezcla, constituyen una información valiosa a la hora de valorar la capacidad predictiva de aquellos modelos que, independientemente de su naturaleza, sean capaces de predecirlas.

En este trabajo se obtienen varias propiedades volumétricas del sistema binario n-heptano + ciclooctano con el fin de utilizarlas posteriormente en el análisis de propiedades de sistemas ternarios que lo involucran. Experimentalmente, se determinaron las densidades del sistema binario citado, a la presión atmosférica y a las temperaturas comprendidas entre 283.15 y 313.15 K, cada 5 K, cubriendo todo el intervalo de fracciones molares. Las mediciones se llevaron a cabo con un densímetro de tubo vibrante Anton-Paar (modelo DMA 60/602). La temperatura del oscilador fue siempre controlada con una precisión de ± 0.01 K. Los resultados experimentales presentaron una incertidumbre máxima de 2×10^{-2} kg m⁻³. Los volúmenes molares de exceso V^E calculados a partir de datos composición-densidad se obtuvieron con una exactitud mejor que ± 0.002 cm³ mol⁻¹. La dependencia con la composición (fracción molar del n-heptano) de V^E es mostrada, para el sistema considerado, en la Figura 1.

Las ternas de datos experimentales (x , V^E , T), donde x es la fracción molar del n-heptano y T la temperatura absoluta, se ajustaron a la función:

$$V^E = x(1-x) \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^3 A_{ij} (2x-1)^{i-1} (T-298.15)^{j-1} \quad (1)$$

obteniéndose los parámetros A_{ij} mediante el algoritmo propuesto por Marquardt[1]. La desviación estándar de la mejor optimización, que se produjo con doce parámetros, fue 1.1×10^{-3} cm³ mol⁻¹, lo que pone de manifiesto una excelente concordancia entre resultados experimentales y calculados. Los V^E calculados a las temperaturas investigadas, haciendo uso de la función $V^E(x,T)$, se muestran también en la Figura 1 como líneas de trazo continuo; además, partiendo de la misma función, fue posible predecir los valores de V^E a 298.15 K siendo mostrados éstos en la Figura 2, para su comparación, con datos obtenidos para el mismo sistema por Letcher y Spiteri [2] y Martin y Symons[3].

Los parámetros de la ecuación (1), en conjunción con los coeficientes de expansión térmica isobáricos de las sustancias puras (calculados con densidades de los mismos en el intervalo (278.15-318.15) K), fueron utilizados para obtener otras

propiedades volumétricas como el coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso $(\partial V^E/\partial T)_p$ y los coeficientes de expansión térmica isobáricos de mezcla α según:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_p + \sum_i x_i V_i^0 \alpha_i^0 \right] \quad (2)$$

donde α_i^0 es el coeficiente de expansión térmica isobárico del componente i puro y V es el volumen molar de la mezcla. Adicionalmente, a cada composición y temperatura, fueron determinados los coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso.

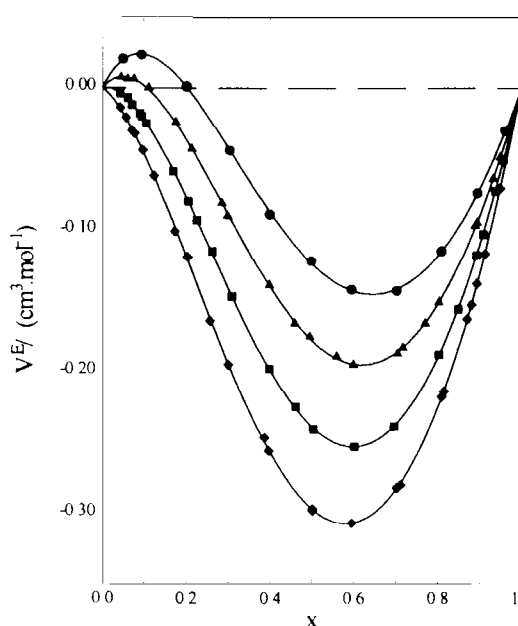


Figura 1 Volúmenes molares de exceso de la mezcla n-heptano + ciclooctano a: ●, 283.15 K; ▲, 293.15 K; ■, 303.15 K; ◆, 313.15 K. (—) calculados con la ec.(1)

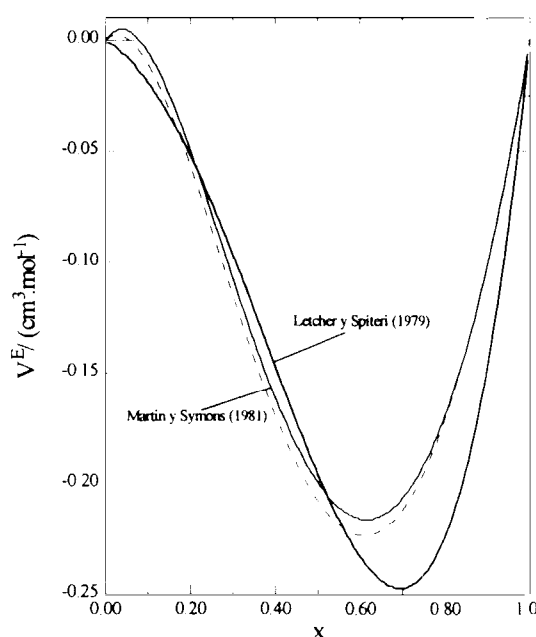


Figura 2 Volúmenes molares de exceso a 298.15K. (---) predichos con la ecuación (1), (—) experimentales obtenidos en [2] y [3].

Tanto los volúmenes molares de exceso como las propiedades calculadas, citadas anteriormente, se utilizaron para testear el modelo molecular por contribución de grupos propuesto por Nitta y col.[4] para líquidos y mezclas multicomponentes. El modelo fue aplicado con la corrección para el efecto entrópico introducida por Koukios y col.[5] al objeto de optimizar el volumen efectivo de elementos o grupos constituyentes de moléculas de estructura cíclica. Los parámetros utilizados en la aplicación fueron tomados de la referencia [5].

Referencias

- [1] D.W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, **2** (1963) 431.
- [2] T.M. Letcher y W.L. Spiteri, *J. Chem. Thermodyn.*, **11** (1979) 435.
- [3] M.L. Martín y L. Symons, *J. Chem. Thermodyn.*, **13** (1981) 81.
- [4] T. Nitta, E. Turek, R.A. Greenkorn y K.C. Chao, *AIChE J.*, **23** (1977) 144.
- [5] E.G. Koukios, C.H. Chien, R.A. Greenkorn y K.C. Chao, *AIChE J.*, **30** (1984) 662.