

ÍNDICES DE REFRACCIÓN DE MEZCLAS BINARIAS : nC5-nC8 ALCANOS, CICLOHEXANO Y ETANOL CON TOLUENO

R. Lama-Ramirez* , G. Contreras-Pérez

Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química
Departamento Académico de Operaciones Unitarias
Av Venezuela s/n Lima-Perú

Abstract : Refractive indices of binary liquid mixtures of toluene with n-pentano, n-hexane, n-heptane, ciclohexane and ethyl alcohol have been determined at $25.00 \pm 0.02^\circ\text{C}$, using a Bausch & Lomb Precision refractometer.

The mole fraction of the most volatile component determined with an accuracy of 0.0005, has been correlated with refractive indices using a polynomial equation by the least square method.

Key words : Refractive indices.

Resumen : Se ha determinado el índice de refracción experimental de las mezclas líquidas binarias de tolueno con n-pentano, n-hexano, n-heptano, Ciclohexano y Etanol a $25.00^\circ\text{C} \pm 0.02^\circ\text{C}$, utilizando un refractómetro de precisión Bausch & Lomb. La fracción molar del componente más volátil se determina con una exactitud de exactitud de ± 0.0005 .

El índice de refracción de cada binario se ha ajustado a ecuaciones polinómicas por el método de mínimos cuadrados, en función de la fracción molar del componente más volátil.

Palabras clave : Índices de refracción.

INTRODUCCIÓN

El índice de refracción se utiliza primero, como un medio de identificación de una sustancia, como un criterio de su pureza y como un medio para el análisis cuantitativo de sus soluciones. El amplio uso del índice de refracción para éstos propósitos se debe a su exactitud y a la facilidad de su determinación. El refractómetro de precisión provee valores de índice de refracción con 5 cifras decimales, ésta exactitud puede esperarse cuando se controla la temperatura de la medición con $\pm 0.02^\circ\text{C}$ de precisión y cuando la temperatura del medio ambiente se encuentre en alrededor de 20°C . La determinación de las composiciones de la fase líquida compuesta por el sistema binario se realiza calibrando el refractómetro con mezclas de composición conocida y sustancias puras.

Los sistemas estudiados n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano y ciclohexano con tolueno son de interés particular para la línea de investigación de termodinámica de soluciones, desarrollada en el Departamento Académico de Operaciones Unitarias para aplicacio-

nes específicas en adsorción sólido-líquido (gel de sílice-mezcla binaria) donde los sistemas binarios se utilizan como referencia para determinar el área superficial del adsorbente[1].

El objetivo del presente trabajo es determinar un método de cálculo confiable para la determinación de la composición de la fase líquida de los sistemas ciclohexano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano con tolueno y etanol-tolueno a 25°C .

REVISIÓN DE LA LITERATURA

El índice de refracción, n , es una constante adimensional cuyo valor para una luz de una longitud de onda es determinado por el carácter y estado de la sustancia M y del medio de referencia, aire.

Los valores de n dados en la literatura para líquidos y sólidos se refieren al aire a 20°C . Las correcciones por efecto de expresar el índice de refracción relativo al aire a condiciones normales (0°C , 760 mmHg), se encuentran en el orden de 1.0×10^{-5} y son despreciables para muchos propósitos [2].

*E. mail : d160041@unmsm.edu.pe

Los valores de n , para líquidos orgánicos se encuentran en un rango de alrededor de 1.3 a 1.8, mientras que para sólidos orgánicos es de 1.3 a 2.5. Los perfluorocarbonos se encuentran por debajo de cualquier otro tipo de compuesto orgánico y se han establecido relaciones empíricas respecto a la sustitución del flúor por el hidrógeno, esto es, a mayor sustitución mayor densidad y menor índice de refracción [2].

En la serie homóloga de compuestos no polares, el índice de refracción de sus miembros generalmente aumenta conforme la cadena carbonada es más larga, y ésta tendencia es paralela al incremento en densidad y constante dieléctrica

La linealidad aproximada entre el índice de refracción y la densidad de varios compuestos de la serie homóloga ha sido expresada por Kurtz y Ward en términos de: $n = r/2 + b$, donde b es el intercepto refractivo. Este parámetro se ha propuesto como característico de la estructura molecular para hacerlo extensivo a la serie homóloga (C_6 a C_{10}). El índice de refracción de compuestos polares de estructura similar tiende a ser similar así como las densidades.

L.P. Gualyazetdinov [3], ha propuesto un método para determinar la composición estructural de grupos de petróleo y alquitranes utilizando valores experimentales de índice de refracción, densidad, peso molecular, contenido de azufre, nitrógeno y oxígeno y grupos olefinicos. La caracterización de tales fracciones de petróleo de alto punto de ebullición (más de 250 °C) no es posible por fraccionamiento de la serie homóloga, pues consisten de hidrocarburos de estructura híbrida, fragmentos aromáticos, nafténicos y parafínicos.

N. Jagan [4], realiza estudios del índice de refracción de las mezclas binarias de ciclohexanona con diclorometano, triclorometano, 1-2,dicloroetano, tricloroetano y ciclohexano a 30 °C. Estos sistemas son de considerable interés desde el punto de vista de la existencia de una interacción de electrón dador-aceptor que conduce a la formación de complejos intermoleculares en el estado líquido.

R.F.Lama [1], estudia los sistemas n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, ciclohexano con benceno a 25 °C, y relaciona el índice de refracción de mezcla con la fracción molar de benceno, mediante una expresión empírica propuesta por Mrazek y Van Ness. La serie homóloga binaria puede ser representada linealmente por sólo dos

parámetros $x_1, x_2 / h_D^E = B + B \cdot x_1$ de manera similar a la representación de sus calores de mezcla.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL EQUIPOS Y MATERIALES:

REFRACTÓMETRO DE PRECISION BAUSH&LOMB, lámpara de sodio, prisma de calibración n_D 1.46600 de ± 0.00003 de exactitud, control de temperatura con baño de $\pm 0.025^\circ\text{F}$ (0.014°C) de precisión.

EQUIPO DE EQUILIBRIO LIQUIDO – VAPOR: Hervidor Gillespie modificado, barómetro mercurial, precisión ± 0.05 mmHg, exactitud ± 0.14 mmHg

TERMÓMETRO CALIBRADO ASTM ± 0.025 Norma ASTM E 77-92, exactitud $\pm 0.04^\circ\text{F}$ (0.022°C) (Indecopi LT – 010-99)

BALANZA ANALÍTICA AINSWORTH, precisión ± 0.0001 g., ± 0.0001 g. de exactitud

BAÑO DE TEMPERATURA CONSTANTE, precisión $\pm 0.025^\circ\text{F}$ (0.014°C), exactitud $\pm 0.04^\circ\text{C}$.

PICNÓMETRO de 5 ml, fioles de 25 ml, hipodérmicas de vidrio de 3,5,10,20 ml.

Los reactivos seleccionados para éste trabajo fueron utilizados directamente en la preparación de las mezclas, habiéndose comprobado antes la pureza de los mismos a través de la verificación de sus propiedades físico-químicas, a saber: índice de refracción y densidad a 25.00 grados centígrados [2, 15] y el punto de ebullición normal. **Tabla 1.**

Densidad : Se ha utilizado un picnómetro de 5 ml. con termómetro incorporado y capilar en un brazo lateral. Según la literatura especializada [2] la exactitud que éste modelo brinda es de ± 0.0001 g/cm³.

El picnómetro es calibrado con agua tridestilada a $25.00^\circ\text{C} \pm 0.02^\circ\text{C}$. El volumen del picnómetro es de 5.0807 cm³ con una desviación promedio de ± 0.0003 cm³.

Índice de refracción : El refractómetro se calibra previamente con un prisma de $n_D = 1.46600$ El detalle de configuración del equipo puede encontrarse en [2] y [5]. Cuando se realiza la medición en sustancias puras, es conveniente que éstas se encuentren a la temperatura del baño de temperatura del refractómetro para realizar la lectura correcta inmediatamente y evitar la evaporación de la muestra de aproximadamente 0.5 cm³.

Tabla 1. Propiedades reportadas por el Instituto Americano del Petróleo API.

Compuestos	Fórmula	Índice de refracción a 25 °C, n_D	Densidad (a) 25 °C gr/ml	punto ebul. 760 mmHg °C	dt/dp 760 mmHg °C/mmHg
n-Pentano	C5H12	1,35472	0,62139	36,074	0,03856
n-Hexano	C6H14	1,37226	0,65481	68,74	0,04191
n-Heptano	C7H16	1,38511	0,67951	98,427	0,04479
n-Octano	C8H18	1,39505	0,69849	125,665	0,04738
Ciclohexano	C6H12	1,42354	0,77389	80,738	0,0476
Tolueno	C7H8	1,49414	0,8623	110,625	0,0463
Etanol (12)	C2H5OH	1,35914	0,785	78,33	---

Los valores se presentan para hidrocarburos saturados con aire en estado líquido a 1 atmosfera. Los índices de refracción se refieren a la línea de sodio D la cual tiene una longitud de onda de 5 892.6 unidades de Angstrom la cual es la intensidad promedio de las longitudes de onda de las líneas D1 y D2 [11].

Punto de ebullición normal : El aparato Hervidor Gillespie modificado [6] fue diseñado para medir datos de equilibrio líquido - vapor de mezclas y consecuentemente puede utilizarse para determinar el punto de ebullición de la sustancia pura a la presión de 760 mmHg normales. La presión es controlada con ± 0.05 mmHg de precisión (± 0.14 mmHg de exactitud) y la temperatura de equilibrio se reporta con ± 0.01 °C. de exactitud.

PREPARACIÓN DE MEZCLAS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las fioles que contienen las mezclas se ubican en un baño de temperatura constante a 25 °C durante 15 minutos. La medición del índice de refracción puede repetirse de la misma muestra hasta por 3 veces consecutivas.

Se ha utilizado dos criterios en la preparación de las mezclas binarias con respecto al orden en que los componentes deben agregarse en la fiola. El primero, consiste en ubicar primero el componente más ligero. En el segundo, se considera como primer componente aquel que se encuentre en mayor volumen en la mezcla a prepararse. El objetivo en cada uno de ellos es favorecer el mezclado por la diferencia de densidades de los componentes, para el primer caso; y en el segundo caso, evitar los volúmenes libres en la fiola para disminuir la pérdida por evaporación del primer componente durante la pesada y carga del segundo componente.

MÉTODO DE CÁLCULO

Se realizan tres pesadas consecutivas: P1', P2', P3', que corresponden a los pesos de la fiola

de 25 ml., luego el peso de la fiola con el primer componente (C_1) y finalmente el peso de la fiola con los dos componentes.

-Reducción de pesadas en vacío.

$$P1' = P_F + V_F \cdot D_a - V_{VF} \cdot D_a + V'_{W1} \cdot D_a \quad (1)$$

$$P2' = P_F + V_F \cdot D_a + P_{C1} - V_{C1} \cdot D_a - V_{VF} \cdot D_a + V'_{W2} \cdot D_a \quad (2)$$

$$P3' = P_F + V_F \cdot D_a + P_{C1} - V_{C1} \cdot D_a + P_{C2} - V_{C2} \cdot D_{a,c1} - V_{VF} \cdot D_a + V'_{W3} \cdot D_a \quad (3)$$

Restando (1) de (2) y despejando P_{C1}

$$P_{C1} = (P2' - P1') + V_{C1} \cdot D_a - (V'_{W2} - V'_{W1}) \cdot D_a \quad (4)$$

Las pesas de la balanza son de acero de densidad 7.866 g/cm³, luego:

$$P_{C1} = (P2' - P1') + V_{C1} \cdot D_a - ((P2' - P1') / 7.866) \cdot D_a \quad (5)$$

y de manera análoga :

$$P_{C2} = (P3' - P2') + V_{C2} \cdot D_{a,c1} - ((P3' - P2') / 7.866) \cdot D_a \quad (6)$$

$$D_a = 0.001293 (Patm - K) / 760 (1 + 0.00367t) \quad (7)$$

Donde :

Patm = 754.5 mmHg en promedio

t = temperatura del medio ambiente en °C

K = 0.0038 H.P.^t_{H₂O}

P^t_{H₂O} = presión de vapor del agua a la temperatura t °C

H = 94%

D_{a,c1} : densidad de la mezcla vapor del 1er. Componente (c1) y aire (a) en la fiola.

De la ecuación del modelo del gas ideal, se deduce.

Tabla 2. Valores Experimentales de la propiedades n_D , densidad, punto de ebullición normal.

Compuestos	Tipo/Marca	Pureza mínima %	Indice de refracción a 25 °C n_D	Densidad(a) 25 °C g/ml	Pto. Ebull. Normal
n-Pentano	HPLC/Baker	100	1,35472	0,6213	36,07
n-Hexano	p. análisis/Merk	99	1,37226	0,6553	68,74
n-Heptano	HPLC/Baker	99,5	1,38511	0,6801	98,42
Ciclohexano	HPLC/Baker	99,9	1,4235	0,7741	80,74
Tolueno	HPLC/Baker	99,9	1,49414	0,8622	110,62
Eanol	p. análisis/Riedel de Haen	99,8	1,35914	0,7848	78,33

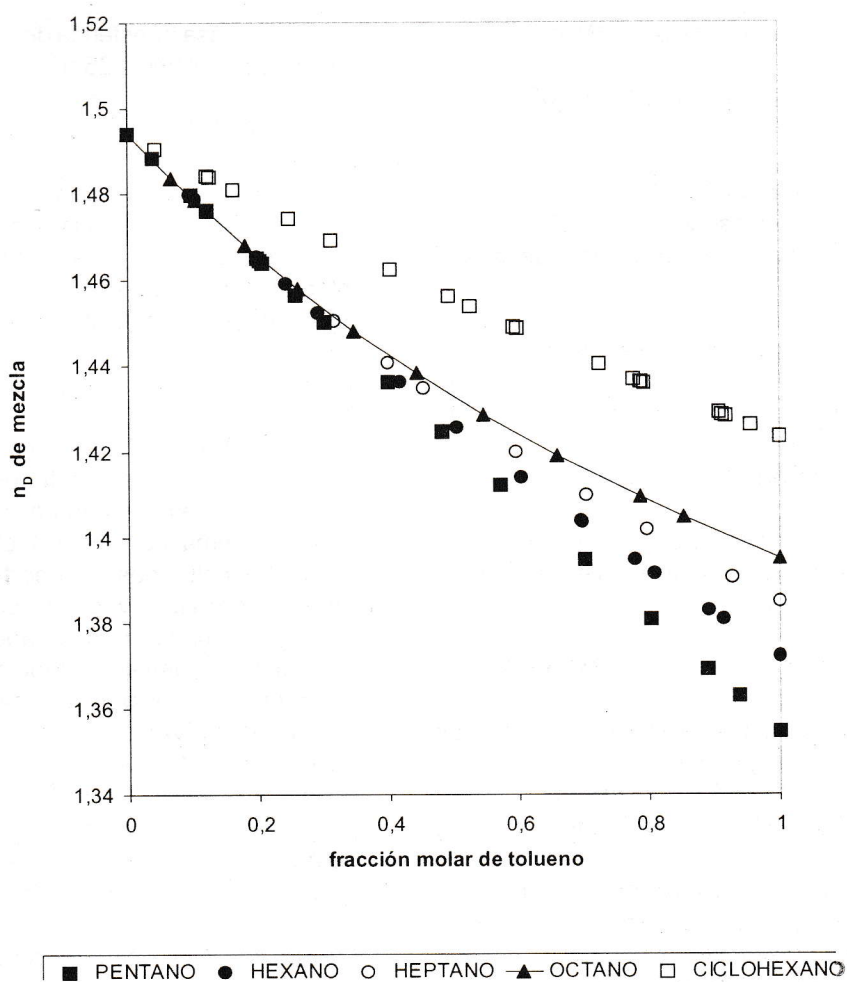


Figura 1. Índice de refracción de mezcla en función de la fracción molar de tolueno.

$$m = V \times PM \left(\frac{P_{atm}}{760} \right) \left(\frac{1}{22.4} \right) \left(\frac{273.15}{T} \right)$$

$$m = 12.1059 \times PM \times V / T \quad (8)$$

A presión atmosférica $y_{c1} = P_{v1} / P_{atm}$.
Donde, y_{c1} es la fracción molar del componente 1 en la mezcla c_1 -aire.

$V_{a,c1}$ = el volumen que ocupa la mezcla c_1 - aire en el espacio libre de la fiola.

$$V_{a,c1} = V + V_{c2} \quad (9)$$

V_1 = es el volumen libre en la fiola al final de la preparación de la mezcla (5ml. aprox.)

Reemplazando $V_{a,c1}$ y y_{c1} en la ecuación (8)

$$M_{c1v} = 12.1059 PM_1 \left(\frac{P_{v1}}{P_{atm}} \right) \cdot (5 + V_{c2}) / T \quad (10)$$

Donde M_{c1v} es la masa de componente 1 perdida por evaporación.

Para calcular la masa del aire: $P_{Ma} = 29 \text{ g/mol}$.

$$y_{a,c1} = 1 - y_{c1}$$

$$m_a = 351.07 (1 - P_{v1} / P_{atm}) (5 + V_{c2}) / T \quad (11)$$

Luego:

$$D_{a,c1} = (m_{c1v} + m_a) / (5 + V_{c2}) \quad (12)$$

Mezcla binaria en fase vapor a 25°C

Suponiendo comportamiento ideal de la fase líquida.

$$y_1 = x_1 \cdot P_{v1} / P_{atm}$$

P_{v1} = presión de vapor del compuesto más volátil (1) a 25°C. (13)

$$y_2 = x_2 \cdot P_{v2} / P_{atm} \quad (14)$$

P_{v2} = presión de vapor de tolueno a 25° C, mmHg.

x_1 , es la fracción molar aproximada de (1), producto de las pesadas realizadas en la preparación de las mezclas.

$$x_1 = (M_{x1} / PM_1) / (M_{x1} / PM_1 + M_{x2} / PM_2) \quad (15)$$

$V_1 = 5 \text{ mls}$ espacio libre en la fiola a 25°C. con la composición siguiente:

$$m_{1v} = 0.2030 PM_1 \cdot P_{v1} \cdot x_1 / P_{atm} \quad (16)$$

$$m_{2v} = 0.2030 PM_2 \cdot P_{v2} \cdot x_2 / P_{atm} \quad (17)$$

donde : m_{1v} es la masa del componente más volátil (1) y m_{2v} la masa de tolueno (2), en la fase vapor a presión atmosférica.

Peso final corregido de cada componente en la mezcla líquida:

$$P_{c1} \text{ corregido} = P_{c1} - m_{1v} - M_{c1v} \quad (18)$$

$$P_{c2} \text{ corregido} = P_{c2} - m_{2v} \quad (19)$$

Donde :

P_{c1} corregido es el peso final del componente 1 en la mezcla.

P_{c1} es el peso del componente 1 reducido a vacío.

m_{1v} es la masa transferida del componente más volátil a la fase vapor por equilibrio a 25°C.

M_{c1v} es la masa perdida por evaporación del primer componente durante la preparación de la mezcla.

P_{c2} corregido es el peso final del componente 2 en la mezcla.

P_{c2} es el peso del componente 2 reducido a vacío.

m_{2v} es la masa transferida del tolueno a la fase vapor por equilibrio a 25 °C.

RESULTADOS

En la **Tabla 1** se muestran las propiedades físico-químicas de las sustancias puras reportadas en la literatura. Una comparación de esta información con los resultados experimentales presentados en la **Tabla 2**, permite observar que los reactivos utilizados son de alta pureza y no requieren purificación ulterior.

La **Tabla 3** muestra, por ejemplo, en las primeras columnas los resultados experimentales recogidos en la preparación de las mezclas del sistema n-pentano(1)-tolueno(2). En las siguientes columnas se reportan las concentraciones en la fase vapor de los componentes y_1 y y_2 , la masa en fase vapor en equilibrio M_{1v} , M_{2v} , la masa evaporada del primer componente M_{c1v} , los pesos de cada componente reducidos a vacío P_{c1} , P_{c2} y finalmente los pesos corregidos según lo planteado en las ecuaciones (18) y (19). La fracción molar de n-pentano en la mezcla líquida X_1 es el resultado de aplicar la ecuación (15) con los pesos corregidos de cada componente.

La **Figura 1** muestra los resultados experimentales de los índices de refracción de mezcla n_D en función de la concentración del tolueno para los sistemas n-alcanos y ciclohexano con tolueno.

Los datos reportados para el sistema n-octano - tolueno obtenidos por C. Blanco (6) han sido

Tabla 3. Datos experimentales del sistema n-Pentano -Tolueno

Primer componente (1): n-Pentano

Vc1 Vc2

FECHA	Vol. de n-pentano	Vol. de tolueno	P1' g.	P2 g.	P3 g.	Mx1 g.	Mx2 g.	x1 est.	y1	y2	M1V g.	M2V g.	Mx1v n-pentano	Dac1 g/ml	Pc1 g.	Pc1 corr.-g.	Pc2 g.	Pc2 corr.-g.	X1 corr.	corrección x1 1,00E+04
19/08/1999	13,8	9,6	21,7797	30,3714	38,6775	8,5917	8,3061	0,5691	0,3868	0,0162	0,0057	0,0003	0,0237	0,0022	8,6069	8,5775	8,3257	8,3254	0,5682	9,8
31/08/1999	13,9	6,2	21,9974	32,7232	38,1010	10,7258	5,3778	0,7181	0,4881	0,0106	0,0071	0,0002	0,0182	0,0022	10,7407	10,7154	5,3904	5,3902	0,7174	6,7
31/08/1999	14,3	4,1	21,4859	32,5301	36,0386	11,0442	3,5085	0,8008	0,5443	0,0075	0,0080	0,0001	0,0147	0,0022	11,0595	11,0369	3,5167	3,5166	0,8003	4,7
31/08/1999	16,3	2,2	20,5196	33,1491	35,0489	12,6236	1,8998	0,8946	0,6081	0,0040	0,0069	0,0001	0,0117	0,0022	12,6470	12,6265	1,9043	1,9042	0,8944	2,4

Datos experimentales del sistema n-Pentano - Tolueno

Primer componente (1): Tolueno

Vc1 Vc2

FECHA	Vol. de tolueno	Vol. de Pentano	P1' g.	P2 g.	P3 g.	Mx1 g.	Mx2 g.	x1 est.	y1	y2	M1V g.	M2V g.	Mx1v tolueno	Dac1 g/ml	Pc1 g.	Pc1 corr.-g.	Pc2 g.	Pc2 corr.-g.	X1 corr.	corrección x1 1,00E+04
19/08/1999	20,1	3,0	20,5203	37,8158	39,6769	1,8611	17,2955	0,1208	0,0821	0,0331	0,0012	0,0006	0,00084	0,0013	17,3168	17,3153	1,8646	1,8634	0,1209	-0,8
19/08/1999	18,5	5,1	21,8418	37,8104	40,9652	3,1548	15,9686	0,2015	0,1369	0,0301	0,0020	0,0006	0,0010	0,0013	15,9882	15,9866	3,1608	3,1588	0,2016	-1,2
19/08/1999	16,1	6,0	21,5450	35,405	39,1623	3,7573	13,8600	0,2572	0,1748	0,0280	0,0026	0,0005	0,00113	0,0013	13,8770	13,8754	3,7644	3,7619	0,2573	-1,5
19/08/1999	13,7	9,8	21,1264	32,9038	39,0238	6,1200	11,7774	0,3989	0,2711	0,0227	0,0040	0,0004	0,00152	0,0013	11,7919	11,7899	6,1316	6,1276	0,3991	-2,0
21/09/1999	19,3	2,7	20,3653	37,0031	38,6758	1,6727	16,6378	0,1138	0,0773	0,0334	0,0011	0,0006	0,00079	0,0013	16,6583	16,6568	1,6759	1,6747	0,1139	-0,8
21/09/1999	18,1	4,8	21,7781	37,4115	40,4238	3,0123	15,6334	0,1975	0,1342	0,0303	0,0020	0,0006	0,0010	0,0013	15,6526	15,6510	3,0180	3,0160	0,1976	-1,2
21/09/1999	15,4	7,2	21,5326	34,778	39,2372	4,4592	13,2454	0,3007	0,2044	0,0264	0,0030	0,0005	0,00125	0,0013	13,2617	13,2599	4,4676	4,4647	0,3008	-1,7
21/09/1999	11,8	11,9	21,8949	32,0962	39,4974	7,4012	10,2013	0,4809	0,3269	0,0196	0,0048	0,0004	0,00173	0,0013	10,2138	10,2117	7,4152	7,4104	0,4811	-2,2
21/09/1999	9,4	13,6	21,2768	29,3931	37,8648	8,4717	8,1148	0,5714	0,3884	0,0162	0,0057	0,0003	0,00191	0,0013	8,1248	8,1226	8,4877	8,4821	0,5716	-2,3
21/09/1999	6,4	16,1	21,4481	26,9509	36,9781	10,0272	5,5028	0,6994	0,4754	0,0113	0,0070	0,0002	0,00237	0,0013	5,5096	5,5072	10,0462	10,0392	0,6997	-2,3
24/09/1999	4,1	18,0	21,5424	25,0923	36,3025	11,2102	3,5499	0,8013	0,5446	0,0075	0,0080	0,0001	0,00236	0,0013	3,5543	3,5518	11,2314	11,2234	0,8015	-2,2
24/09/1999	2,3	20,2	20,3642	22,362	34,928	12,566	1,9978	0,8893	0,6044	0,0042	0,0089	0,0001	0,00258	0,0013	2,0003	1,9976	12,5898	12,5809	0,8895	-2,0
24/09/1999	18,8	2,9	21,8946	38,1195	39,906	1,7865	16,2249	0,1233	0,0838	0,0331	0,0012	0,0006	0,00081	0,0013	16,2448	16,2434	1,7899	1,7887	0,1234	-0,8
29/09/1999	19,7	2,3	20,5183	37,4823	38,9259	1,4436	16,9640	0,0980	0,0666	0,0340	0,0010	0,0006	0,00075	0,0013	16,9849	16,9835	1,4463	1,4454	0,0981	-0,7
29/09/1999	17,4	4,9	23,5790	38,6208	41,6717	3,0509	15,0418	0,2057	0,1398	0,0299	0,0020	0,0006	0,0010	0,0013	15,0603	15,0587	3,0567	3,0546	0,2059	-1,3
29/09/1999	20,2	1,9	21,8386	39,2283	40,4276	1,1993	17,3897	0,0809	0,0550	0,0346	0,0008	0,0006	0,00071	0,0013	17,4111	17,4097	1,2016	1,2008	0,0810	-0,6
29/09/1999	20,8	0,9	21,1246	39,0882	39,6658	0,5776	17,9636	0,0394	0,0268	0,0362	0,0004	0,0007	0,00061	0,0013	17,9857	17,9844	0,5787	0,5783	0,0395	-0,3
29/09/1999	1,3	20,5	21,3364	22,4357	35,1583	12,7226	1,0993	0,9366	0,6366	0,0024	0,0093	0,0000	0,00261	0,0013	1,1007	1,0980	12,7467	12,7374	0,9368	-1,8

x1 est. = x1 estimado de n-pentano

Pc1 corr. = Pc1 corregido

utilizados directamente para el análisis de la serie homóloga de los n-alcenos con tolueno a 25.00 °C.

Las Figuras 2 y 3 muestran como ejemplo las curvas obtenidas de la correlación de los η_D de mezcla de los sistemas ciclohexano-tolueno y n-hexano-tolueno (Tablas 4 y 5) en función de X_1 , que es la fracción molar corregida del componente más volátil de acuerdo a las ecuaciones propuestas en este artículo. El procesamiento de ésta información se realiza con el programa Polymath4 que permite correlacionar los datos experimentales en ecuaciones polinómicas empíricas de η_D en función de X_1 , según:

$$\eta_D = A + B X_1 + C X_1^2 + D X_1^3 + E X_1^4 + F X_1^5 \quad (20)$$

El ajuste se realiza por el método de mínimos cuadrados, y se reportan los gráficos de η_D versus X_1 , así como la varianza de la correlación, y los gráficos de residuales de η_D y X_1 , respectivamente.

Tabla 4. Índice de refracción de mezcla (η_D) del sistema ciclohexano - tolueno a 25 °C. X_1 es la fracción molar de ciclohexano.

Nº	X_1	(η_D)	Nº	X_1	(η_D)
1	0.0000	1.49414	13	0.5972	1.44876
2	0.0428	1.49059	14	0.7228	1.44039
3	0.1220	1.48416	15	0.7754	1.43700
4	0.1257	1.48388	16	0.7863	1.43635
5	0.1619	1.48100	17	0.7883	1.43618
6	0.2463	1.47439	18	0.7908	1.43607
7	0.3111	1.46947	19	0.9064	1.42897
8	0.4031	1.46259	20	0.9115	1.42863
9	0.4923	1.45614	21	0.9168	1.42834
10	0.5250	1.45380	22	0.9562	1.42606
11	0.5920	1.44918	23	1.0000	1.42352
12	0.5963	1.44883			

Tabla 5. Índice de refracción de mezcla (η_D) del sistema n-Hexano-Tolueno a 25°C. X_1 es la fracción molar de n-Hexano

Nº	X_1	(η_D)	Nº	X_1	(η_D)
1	0.0000	1.49414	10	0.6952	1.40369
2	0.0958	1.47981	11	0.6961	1.40359
3	0.0976	1.47962	12	0.7770	1.39477
4	0.1031	1.47887	13	0.8076	1.39162
5	0.2420	1.45918	14	0.8899	1.38303
6	0.2920	1.45242	15	0.8905	1.38300
7	0.4169	1.43627	16	0.9128	1.38075
8	0.5039	1.42566	17	1.0000	1.37226
9	0.6041	1.41392			

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

-Sobre la calidad de los datos experimentales

En el caso particular de ésta investigación se consideran dos aspectos fundamentales, la acreditación de la pureza de los reactivos mediante la determinación de sus propiedades y la calidad de la técnica de medición para conseguir resultados reproducibles.

Los reactivos seleccionados para éste trabajo fueron utilizados directamente en la preparación de las mezclas, habiéndose comprobado antes la pureza de los mismos a través de la verificación de sus propiedades físico-químicas; en este caso, índice de refracción y densidad a 25 °C [15] y del punto de ebullición normal[5]. El índice de refracción se determina a 25 °C con un grado de exactitud de ± 0.00003 a una temperatura ambiente entre 19 y 20 grados centígrados. La densidad se ha calculado con cuatro cifras significativas y una desviación estándar de ± 0.0003 para el caso del tolueno, por ejemplo.

Si bien la medición del índice de refracción es prácticamente sencilla, y ésta es una de sus bondades, lograr los niveles de reproducibilidad en el quinto decimal que se han obtenido en el presente trabajo, requiere de un control preciso de la temperatura del baño en el orden de ± 0.02 °C., éstas fluctuaciones de temperatura afectan la lectura en ± 0.00001 . El grado de exactitud asignado al aparato es de ± 0.00003 .

En la Tabla 3 se presentan los datos experimentales, tal cual fueron obtenidos en el proceso experimental. Esta es una recomendación del Comité de IUPAC de la Comisión sobre Termodinámica y Termoquímica de 1971[7], que sostiene que debe presentarse suficiente información acerca de la precisión y exactitud de la información básica acerca del experimento, para que los resultados puedan consolidarse en el banco de datos de la literatura científica.

-Efectos de las correcciones por pesadas y transferencia de masa.

Las correcciones realizadas mediante las ecuaciones (5) y (6), que se han deducido para establecer el verdadero peso de cada com-

Figura 2. Correlación de los datos experimentales de η_D en función de la fracción molar del sistema Ciclohexano-Tolueno

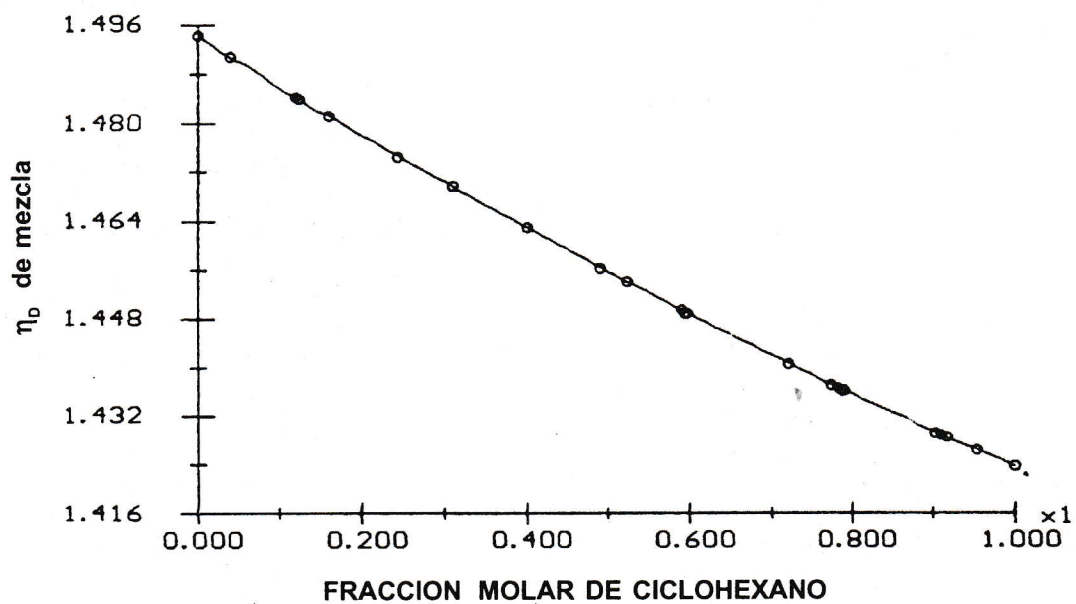
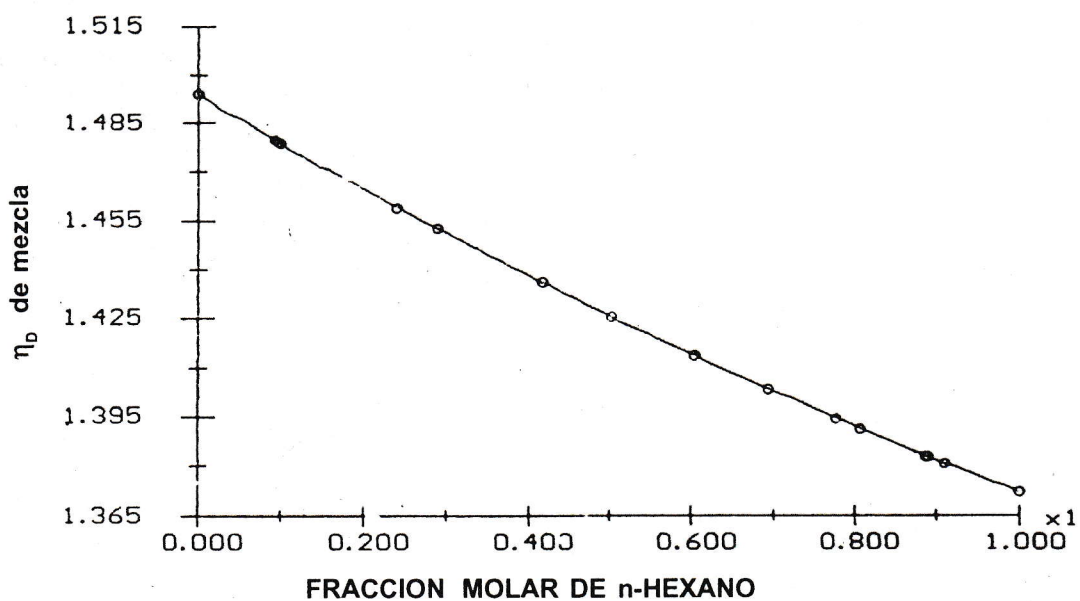


Figura 3. Correlación de los datos experimentales de η_D en función de la fracción molar del sistema n-Hexano-Tolueno



ponente, es siempre positiva y afecta el segundo decimal de los pesos expresados en gramos. La exactitud de la balanza es de $\pm 0.0001\text{g}$, y el error que se propaga [8] por efecto de los cálculos realizados para obtener x_1 , es de $\pm 0.00002\text{ g}$.

En la literatura [2] se recomienda que la reducción a vacío de los pesos obtenidos en una balanza se realizan cuando se pretenda expresar las densidades con cinco cifras decimales, sin embargo, con la información experimental obtenida en la preparación de las mezclas, los resultados muestran que éste tipo de correcciones, debe realizarse para el reporte de pesos que requieran una exactitud de ± 0.001 gramos.

En éste trabajo se plantea que la composición de la mezcla líquida preparada para calibrar el refractómetro está sujeta a los mecanismos de transferencia de masa convencionalmente reconocidos, a saber: pérdida por evaporación y desplazamiento de volumen cuando en la preparación de la mezcla se agrega el segundo componente a la temperatura ambiente; y transferencia de los componentes a una fase vapor que ocupa el volumen libre de la fiola durante los 15 minutos que la mezcla permanece en un baño de temperatura constante hasta alcanzar el equilibrio térmico.

Para el sistema n-pentano-tolueno, **Tabla 3**, se observa que las correcciones realizadas por transferencia de masa de las fases líquido-vapor son mayores cuando el primer componente en la preparación de la mezcla es el n-pentano y su fracción molar es mayor de 0.5000. En éste procedimiento se cumplen los dos criterios: el n-pentano es el más ligero y se encuentra en mayor volumen, sin embargo, el orden numérico de las correcciones llegan a afectar casi el tercer decimal para la concentraciones de alrededor de 0.5000, luego disminuyen conforme la concentración aumenta; esta corrección es siempre positiva, indicando que la concentración es siempre menor que la calculada directamente de los pesos indicados en la balanza. Para el mismo rango de fracción molar de n-pentano utilizando como primer componente tolueno, se deducen órdenes menores de corrección en la fracción molar de n-pentano, debido principalmente a las menores pérdidas por evaporación del tolueno. La presión de vapor a la temperatura de preparación de las mezclas define el nivel de éstas pérdidas y en éste sistema la relación de presiones de vapor es de casi 20 (408.23mmHg/20.682mmHg a 19 oC). La corrección del

valor estimado de x_1 cuando el tolueno es el primer componente de la mezcla es siempre negativa (el valor corregido de X_1 es mayor que el calculado directamente de las pesadas) y de un orden menor en todo el rango de concentración de n-pentano, en todo caso el efecto de la corrección del valor de x_1 se registra en la cuarta cifra decimal.

En el sistema n-hexano - tolueno, se observa que las correcciones menores se dan cuando el tolueno se agrega como primer componente en la mezcla para las fracciones menores a 0.4500 de n-hexano, en este caso la presión de vapor del n-hexano respecto a tolueno es de casi 6 (121.24/20.68 a 20 oC).

En el sistema n-heptano - tolueno, la corrección final de la fracción se reduce notablemente al orden de máximo 1.6×10^{-4} aplicando el criterio de mayor volumen para escoger el primer componente de la mezcla.

De los resultados obtenidos puede desprenderse que las sustancias de baja presión de vapor a la temperatura de preparación de las mezclas tienden a ser menos afectadas por las correcciones por evaporación planteadas.

En la **Tabla 3** puede observarse que el peso real es siempre mayor que el indicado por la balanza, debido al mayor volumen de las fiolas u objetos pesados con relación al volumen de las pesas de la balanza. Al realizar el cálculo de X_1 , es posible una cancelación de éste efecto, en el orden del cuarto decimal para el cálculo de la fracción molar X_1 .

-Correlación de n_D de mezcla en función de la fracción molar.

La identificación del polinomio adecuado para correlacionar los índices de refracción n_D con las fracciones molares de los compuestos más volátiles, X_1 de cada sistema, se realiza utilizando el criterio de la menor varianza, para este fin se utiliza el programa estadístico Polimath4. En el análisis de residuales [9] del ajuste de datos de n_D , en primer lugar, se observa que las diferencias de los valores calculados con el polinomio y el valor experimental esta en un rango de ± 0.00006 como máximo para los sistemas como el n-pentano y n-hexano, como se observa en las **Figuras 4 y 5**, y de ± 0.00004 de n_D como máximo para sistemas como el n-heptano, n-octano, ciclohexano y etanol. Es muy satisfactorio que la bondad del ajuste se encuentre dentro del límite de certidumbre que se tiene en cada medición (± 0.00003 exactitud del aparato) o muy cerca de él.

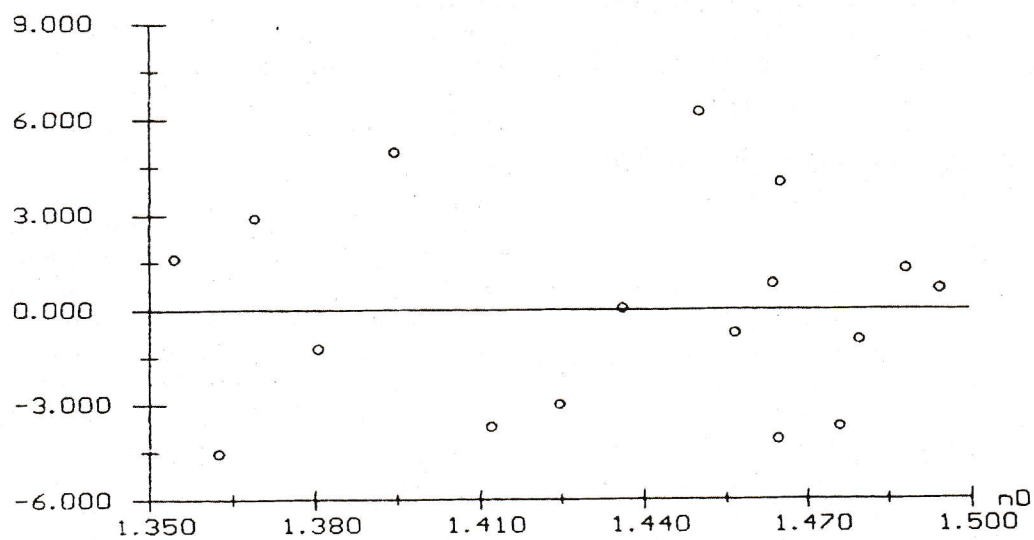
Error * 10⁵

Figura 4. Residuales de η_D sistema n-Pentano-Tolueno

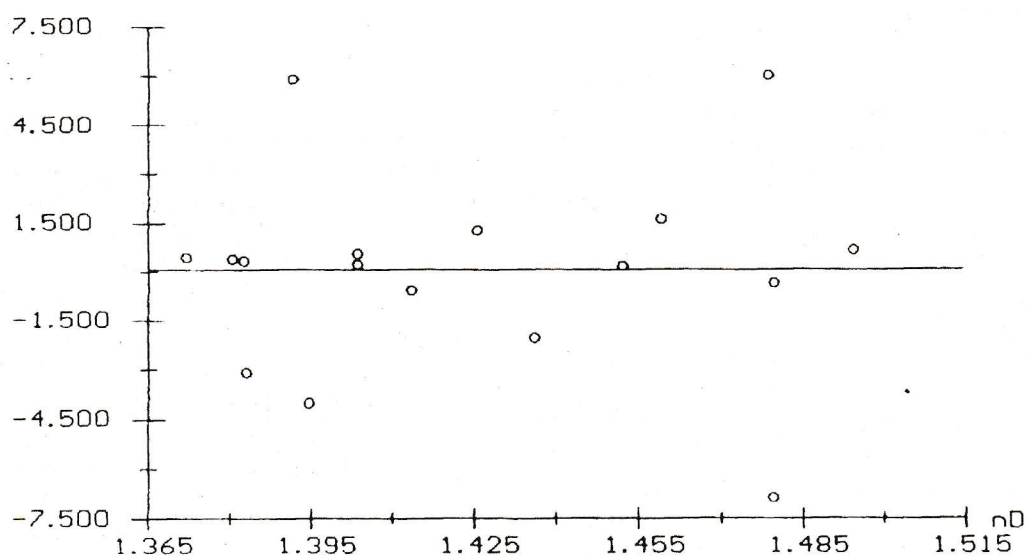
Error * 10⁵

Figura 5. Residuales de η_D sistema n-Hexano-Tolueno

Del análisis de residuales de la fracción molar del compuesto más volátil con el índice de refracción η_D puede observarse que la diferencia entre los valores calculados y los experimentales está en el orden de ± 0.0005 en promedio para los sistemas estudiados.

INTERPRETACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS INDICES DE REFRACCION DE LA MEZCLA

El problema para representar el comportamiento de las soluciones reales se debe a las diferencias en el tamaño molecular, forma y fuerzas intermoleculares de los componentes puros.

La representación de los $\Delta\eta_D$ de la mezcla, definida como una pseudo-propiedad de exceso de manera análoga a la expresión de las propiedades en exceso termodinámicas; se plantean en éste trabajo como una herramienta que permita determinar la existencia o no de fuerzas intermoleculares específicas en una solución líquida.

Los sistemas binarios líquidos que tienen de componente ciclohexano pueden ser tratados como sistemas de referencia [1,4], a partir de la suposición de que no existen fuerzas específicas, como son la formación de asociaciones complejas, entre el ciclohexano y el otro componente del binario. En la **Figura 6** se muestra los valores calculados de $\Delta\eta_D$ de la mezcla: ciclohexano - tolueno y de los n-alcanos (c5-c8), además del sistema etanol - tolueno. Es posible observar que el sistema ciclohexano - tolueno tiene la menor desviación de la regla de aditividad del índice de refracción de las sustancias puras; tolueno y ciclohexano. Les siguen en orden de desviación de esta regla el sistema n-pentano - tolueno, n-hexano - tolueno, n-heptano - tolueno y n-octano - tolueno [5]. De acuerdo a la teoría de las soluciones, las moléculas de naturaleza química (no polares) y tamaño similar, como es el caso de tolueno y ciclohexano cumplirían mejor las condiciones de comportamiento ideal de soluciones. El distanciamiento sistemático de los $\Delta\eta_D$ de la mezclas: n-alcanos(c5-c8) - tolueno, podría considerarse un indicador cuantitativo del alejamiento del comportamiento "ideal" de estas soluciones, basado fundamentalmente en la longitud de la cadena carbonada, cuando el tolueno se encuentra como el otro componente del binario. Se observa además que la pseudo-propiedad $\Delta\eta_D$ de la mezclas: n-alcanos(c5-c8) - tolueno,

y ciclohexano - tolueno, es negativa para todo el rango de concentración de tolueno, lo que indicaría la inexistencia de fuerzas intermoleculares específicas por efecto de la concentración de la mezcla.

Los sistemas benceno - n-alcanos y ciclohexano-benceno reportadas por R.F. Lama [1] presentan una desviación negativa de los $\Delta\eta_D$ de la mezclas de manera similar a los sistemas estudiados con tolueno. Sin embargo, cuantitativamente ésta desviación es mayor, a pesar de que la molécula de benceno es muy parecida a la molécula de tolueno. El sistema etanol-tolueno presenta una desviación positiva del $\Delta\eta_D$ de mezcla, este sistema de naturaleza polar es también cuantitativamente menos ideal que cualquiera de los otros sistemas estudiados de naturaleza no polar, **Figura 7**.

CONCLUSIONES

- Es necesario realizar las correcciones propuestas para el reporte de pesadas, cuando se requiera una exactitud de ± 0.001 g.
- En los sistemas binarios estudiados: n-alcanos, ciclohexano y etanol con tolueno, donde se pretende utilizar las mezclas para la calibración del refractómetro, se ha determinado que la composición de la fase líquida se ve afectada por los procesos de equilibrio de fases convencionalmente reconocidos.
- Se ha definido una técnica experimental que permite obtener medidas del índice de refracción de mezclas binarias que pueden ser correlacionadas para un reporte en función de la fracción molar con ± 0.0005 de exactitud, a fin de determinar la composición en una mezcla binaria, limitando la expresión de la fracción molar a cuatro cifras significativas.
- Del estudio del índice de refracción como una pseudo-propiedad de exceso de la mezclas estudiadas puede establecerse una relación cuantitativa para la serie homóloga carbonada acerca de su comportamiento en la fase líquida, por la naturaleza de los componentes del binario y la inexistencia de fuerzas intermoleculares específicas por efecto de la concentración, en las mezclas polares y las no polares.

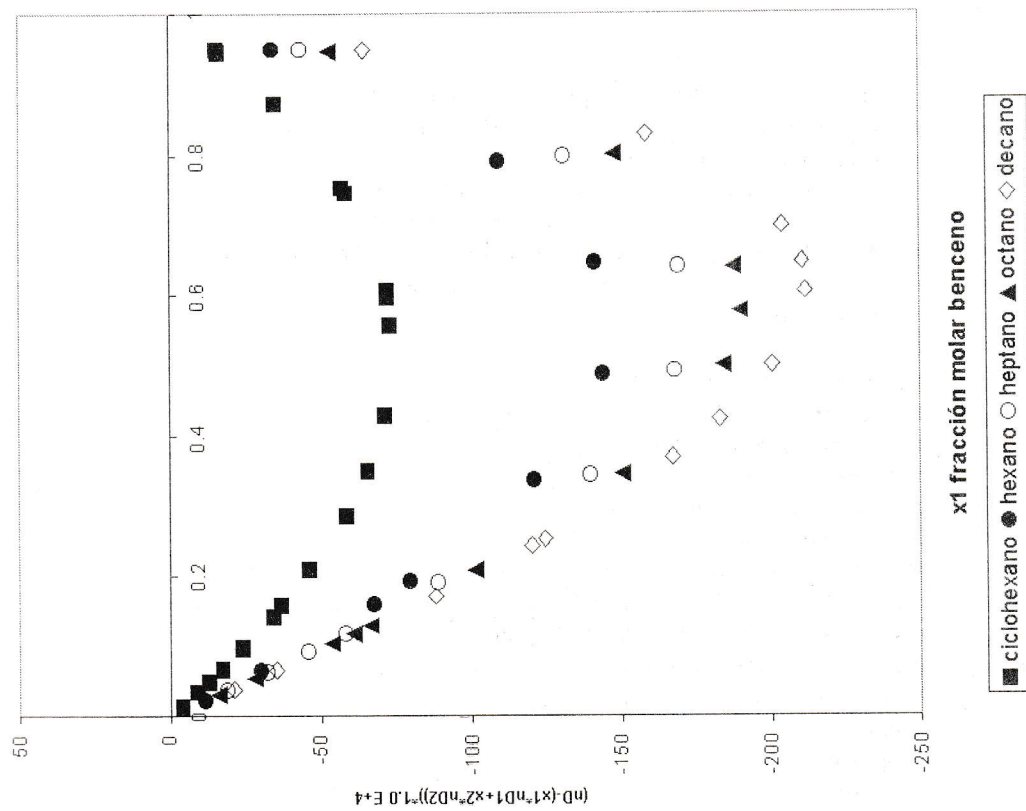


Figura 7. Función exceso del índice de refracción de las mezclas binarias con respecto a la fracción molar de benceno. R.F.Lama [7]

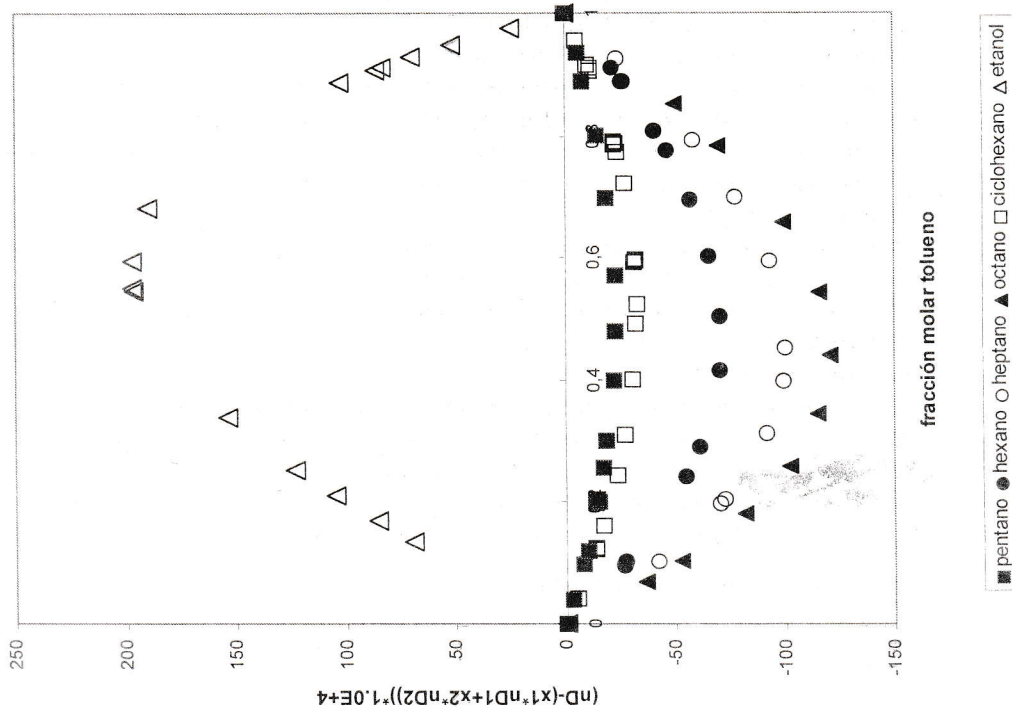


Figura 6. Función exceso del índice de refracción de las mezclas binarias con respecto a la fracción molar de tolueno

NOMENCLATURA

D_a	=	densidad del aire, g/cm^3 .
D_{a-c1}	=	densidad de la mezcla aire-vapor del primer componente, g/cm^3 .
D_{a-M2}	=	densidad del aire-mezcla vapor del binario a $25^\circ C$, g/cm^3 .
H	=	humedad relativa, por ciento.
$Mx1$	=	peso aproximado del más volátil en la mezcla líquida, g.
$Mx2$	=	peso aproximado del tolueno en la mezcla líquida, g.
$m1v, m2v$	=	masa en el vapor del solvente más volátil (1) y del tolueno (2), g.
$Mc1v$	=	masa del componente 1 perdido por evaporación, g.
m_a	=	masa del aire, g.
n	=	moles
n_D	=	índice de refracción
Δn_D	=	función exceso del índice de refracción.
PM_i	=	peso molecular de compuesto i
P_{c1}	=	peso del componente 1 reducido a vacío, g.
P_{c2}	=	peso del componente 2 reducido a vacío, g.
P_F	=	peso real de la fiola de 25 ml., g.
$P1'$	=	peso de la fiola vacía (indicado en la balanza), g.
$P2'$	=	peso de la fiola más el primer componente agregado en la mezcla, g.
$P3'$	=	peso total de la fiola con los dos componentes, g.
P_{vi}	=	presión de vapor de la sustancia pura i, mmHg.
$P_{atm.}$	=	presión atmosférica local, mmHg.
t	=	temperatura, C.
T	=	temperatura, K.
V	=	volumen del gas, lt.
$V_{a,c1}$	=	volumen total libre en la fiola luego agregar el primer componente, ml.
V_{c1}	=	volumen del primer componente, ml.
V_{c2}	=	volumen del segundo componente, ml.
V_L	=	volumen final libre en la fiola, ml.
V_F	=	volumen total de la fiola, ml.
V_{VF}	=	volumen de la fiola como material de vidrio, ml.
V'_P	=	volumen aproximado del picnómetro, ml.
V_w	=	volumen de las pesas de la balanza, ml.
V_{PIC}^T	=	volumen total del picnómetro (ocupado en el espacio), ml.
V_{OP}^O	=	volumen del cuerpo de vidrio del picnómetro, ml.
V'_{w1}	=	volumen de las pesas del registro de P'_1 , ml.
V'_{w2}	=	volumen de las pesas del registro de P'_2 , ml.
V'_{w3}	=	volumen de las pesas del registro de P'_3 , ml.
W'_1	=	peso indicado en la balanza para el picnómetro vacío, g.
W'_2	=	peso del picnómetro enrrasado con agua, g.
W'_3	=	peso del picnómetro enrrasado con la sustancia, g.
W_{pic}	=	peso real del picnómetro, g.
W_w	=	peso real del agua, g.
$x1, x2$	=	fracción molar aproximada del más volátil (1) y el tolueno (2).
$X1$	=	fracción molar corregida del componente más volátil en la fase líquida
$yc1$	=	fracción molar del componente 1 en la fase vapor
y_a	=	fracción molar del aire en la fase vapor
y_1	=	fracción molar del solvente más volátil en la fase vapor.
y_2	=	fracción molar de tolueno en la fase vapor.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Blanco, C., "Índice de Refracción de Mezclas Binarias", Tesis de grado, UNMSM 1972.
- [2] Himmelblau D. M., "Process Analysis by Statistical Methods" Prentice Hall N.Y, USA, 1970.
- [3] Guilyazetdinov, L. P., "Structural Group Composition and Thermodynamic Properties of Petroleum and Coal Tar Fractions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1352 (1995).
- [4] Jagan Nath, Sanjay Kumar Mishra. "Relative permittivities and refractive indices of binary mixtures of cyclohexanone, trichloromethane, 1,2-dichloroethane, trichloroethene and cyclohexane at T=303.15 K," *Fluid Phase Equilibria* **145**, 89 (1998).
- [5] Kahre, Leroy C., «Liquid density of light hydrocarbon mixtures» *J.Chem. Eng. Data* **18**, 175, N° 3, (1973).
- [6] Kolesov V. P. (U.S.S.R), McGlashan (U.K), Jean Rouquerol (France), *J. Chem. Eng. Data*, **18**,3, N° 1, (1973).
- [7] Lama, R. F., "Heats of immersion of silicas in liquids", Tesis doctoral. Ottawa, Canadá, 1965.
- [8] Lama, R., Armijo, J., Contreras, G. "Proyecto de investigación 1998-UNMSM", 1998.
- [9] Prausnitz, J. M., Anderson, T. F., Greens E. A. y otros «Computer Calculations for Multicomponent Vapor - Liquid Equilibria» Prentice Hall Inc., N. J.,USA, 1980.
- [10] Prausnitz, J. M., Lichtenchaler, R.N., Edmundo Gómez de Azevedo, "Molecular Thermodynamic of Fluid Phase Equilibria", Prentice Hall Inc., N. J.,USA, 1999.
- [11] Rossini F. D., "Selected Values of Physical and thermodynamics properties of hydrocarbons and related compounds", Carnage Press, Pittsburg, Pennsylvania, 1953.
- [12] Reid, R. C., J. M. Prausnitz, and B. E. Poling. "Properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw-Hill, N.Y., 1987.
- [13] Sherwood, T., "Applied mathematics in chemical engineering", 2da.ed., N.Y, McGraw-Hill, 1957
- [14] Weissberger A., "Technique of Organic Chemistry, Physical Methods of Organic Chemistry" Vol. I, Part. II. 3era. Ed. Interscience Publishers Inc. New York, 1960.
- [15] ASTM, Designation: E 77 – 89 Standard Test Method for Inspection and Verification of Liquid-in-Glass Thermometers, 1990.
- [16] Notas técnicas de la OMM Nro. 61 " Nota sobre la normalización de los métodos de reducción de la presión en la red internacional de estaciones sinópticas", y Nro. 91 " Métodos en uso para la reducción de la presión atmosférica".