

Predicción de volúmenes de exceso molar de mezclas binarias alcohol-solvente desde índices de refracción

Prediction of excess molar volumes of binary mixture alcohol-solvent from refractive index

Marlon Doney Martínez Reina^{1*}, Eliseo Amado González²

¹ *Ingeniero de Materiales, Estudiante de Doctorado Ciencias Químicas, Departamento de Química, Universidad del Valle, Cali - Colombia*
* *marpao3008@gmail.com*

² *Doctor en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Pamplona, Pamplona - Colombia*

Fecha de recepción del artículo:

: Fecha de aceptación del artículo:

Resumen

El volumen de exceso molar de 38 mezclas binarias que contienen alcohol: (metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-decanol, 2-propanol, 2-butanol, 2-pentanol, 2-metil-1-propanol y 3-metil-1-butanol) con diferentes solventes: (pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano, metilciclohexano, 1,1,2,2-tetracloroetano, acetonitrilo, etilbenceno, o-xileno, m-xileno, p-xileno, 2-butanona, acetato de etilo, 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato y agua), se predice desde datos de índice de refracción, usando 3 tipos de métodos acoplados con diferentes reglas de mezcla para el cálculo del índice de refracción: Lorentz-Lorenz, Dale-Gladstone, Eykman, Arago-Biot, Newton y Oster. En estos sistemas las interacciones moleculares y fuerzas intermoleculares durante la mezcla provocan desviaciones positivas o negativas del comportamiento ideal. Los resultados obtenidos son analizados en términos de la naturaleza de los componentes y la influencia de la longitud de cadena del alcohol.

Palabras claves

Volumen de exceso molar, índice de refracción, predicción, sistemas binarios, alcohol.

Abstract

The excess molar volumes of 38 binary mixtures containing alcohol: (methanol, ethanol, propan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol, heptan-1-ol, octan-1-ol, decan-1-ol, propan-2-ol, butan-2-ol, pentan-2-ol, 2-methylpropan-1-ol and 3-methylbutan-1-ol) with different solvents: (pentane, hexane, heptane, octane, cyclohexane, methyl cyclohexane, 1,1,2,2-tetrachloroethane, acetonitrile, ethyl benzene, o-xylene, m-xylene, p-xylene, 2-butanone, ethyl acetate, 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate and water), were predicted from the refractive index data, using 3 types of methods coupled with several different mixing rules for refractive index calculations: Lorentz-Lorenz, Dale-Gladstone, Eykman, Arago-Biot, Newton and Oster. In these systems, molecular interactions and intermolecular forces during mixing produce positive or negative deviations from ideal behavior. The results are analyzed in terms of the nature of the components and the influence of alcohol chain length.

Key Words

Excess molar volume, refractive index, prediction, binary systems, alcohol

Introducción

En los últimos años se han publicado datos de densidad e índice de refracción de mezclas binarias de alcoholes con solventes en función de temperatura [1-2]; el estudio de las interacciones líquido-líquido son de particular interés en investigación teórica y áreas aplicadas como destilación y extracción líquida [3]; por ejemplo, la termodinámica de mezclas alcohol + alcano se estudia ampliamente por la aplicación de los alcoholes como aditivos para gasolinas. El tipo y naturaleza de las interacciones moleculares se estudian en términos de propiedades de mezcla como el volumen de exceso molar (V_M^E), que para una mezcla binaria se define como [4]:

$$(1) V_M^E = \sum_{i=1}^2 x_i M_i (\rho^{-1} - \rho_i^{\circ-1})$$

donde, ρ es la densidad de la mezcla, ρ_i° , M_i y x_i es la densidad, peso molecular y fracción molar de los componentes 1 y 2 del sistema binario.

Las técnicas experimentales para determinar el índice de refracción de sistemas líquidos son relativamente simples [5], aplicando la regla de mezclas es posible predecir el volumen de exceso molar desde índices de refracción de sistemas multicomponentes [6-7].

Para la predicción del V_M^E desde índices de refracción de mezcla η_D , tres métodos son estudiados [5]:

(Método I) ecuación propuesta por Nakata y Sakurai en 1987 [7] basada en el uso de la refracción específica, $f(\eta_D/\rho)$, y la definición de volumen de exceso molar:

$$(2) \frac{f(\eta_D)}{\rho} = \sum_{i=1}^2 w_i \frac{f(\eta_{Di})}{\rho_i}$$

$$(3) V_M^E = \sum_{i=1}^2 \left[(f(\eta_{Di}) - f(\eta_D)) \left(\frac{x_i V_i}{f(\eta_D)} \right) \right]$$

donde w_i , ρ_i , η_{Di} y x_i son fracción molar, densidad, índice de refracción y fracción molar del componente i , $f(\eta_{Di})$ y $f(\eta_D)$ representan funciones del índice de refracción de los componentes puros y de la mezcla; y V_i es el volumen molar pre-mezcla del componente i .

Típicas funciones $f(\eta_D)$ son Lorentz-lorenz (L-L, $(\eta_D^2 - 1)/(\eta_D^2 + 2)$), Dale-Gladstone (D-G, $\eta_D - 1$), Eykman (Ey, $(\eta_D^2 - 1)/(\eta_D + 0.4)$), Arago-Biot (A-B, η_D), Newton (New, $\eta_D^2 - 1$) y Oster (Os, $(\eta_D^2 - 1)(2\eta_D^2 + 1)/\eta_D^2$) [8].

(Método II) considerando V_M^E en la ec 3 como una función de η_D y expandiendo hasta primer orden [5] con $\eta_{D\phi} = \eta_{D1}\phi_1 + \eta_{D2}\phi_2$ se obtiene:

$$(4) V_M^E = \sum_{i=1}^2 x_i V_i \left(\frac{f(\eta_{Di})}{f(\eta_{D\phi})} - 1 \right) - \Delta\eta_D \left[\left(\frac{f'(\eta_{D\phi})}{f(\eta_{D\phi})^2} \right) \sum_{i=1}^2 x_i V_i f(\eta_{Di}) \right]$$

donde $f(\eta_{D\phi})$ representa una función del índice de refracción de una mezcla como en el método I, $f'(\eta_{D\phi})$ es la primera derivada de $f(\eta_{D\phi})$ y $\Delta\eta_D$ representa el cambio del índice de refracción de la mezcla binaria desde la mezcla ideal

$$(5) \Delta\eta_D = \eta_D - (\eta_{D1}\phi_1 + \eta_{D2}\phi_2)$$

donde η_D es el índice de refracción de la mezcla, η_{D1} y η_{D2} son los índices de refracción de los componentes puros y ϕ_1 y ϕ_2 es la fracción en volumen basada en el volumen molar de los componentes puros.

(Método III) para mezclas isorefractivas $\eta_{D1} \approx \eta_{D2} \approx \eta_D$ la ec 3 se reduce a [5]:

$$(6) V_M^E = -\Delta_D \eta_D \left[\frac{f'(\eta_{D1})}{f(\eta_{D1})} \right] \sum_{i=1}^2 x_i V_i$$

donde $f(\eta_{D1})$ representa la función del índice de refracción como en el método I y $f'(\eta_{D1})$ la primera derivada de la función L-L, D-G, Eyk, A-B, New y Os evaluada en el índice de refracción isorrefractivo.

Resultados y discusión

La predicción del V_M^E desde datos de índice de refracción fue realizada en 38 sistemas binarios con datos tomados de la literatura, la calidad de la predicción del volumen de exceso molar con los métodos I, II y III utilizando las funciones de L-L, D-G, Eyk, A-B, New y Os se calcula con la siguiente expresión [5]:

$$(7) \sigma_{Pred} = \left(\frac{\sum_i^{nDAT} (V_{Exp,i}^E - V_{Pred,i}^E)^2}{nDAT} \right)^{1/2}$$

donde σ_{Pred} es la desviación de la predicción, $V_{Exp,i}^E$ es el volumen de exceso molar experimental, $V_{Pred,i}^E$ es el volumen de exceso molar calculado con los métodos I, II y III y $nDAT$ es el número de datos.

El mejor método para predecir V_M^E en cada sistema binario se calcula con el porcentaje de desviación promedio, PD [5]:

$$(8) PD = \frac{100}{nDAT} \sum_{i=1}^{nDAT} \left| \frac{V_{Exp,i}^E - V_{Pred,i}^E}{(V_{Exp,i}^E)_{md}} \right|_i$$

donde $(V_{Exp,i}^E)_{md}$ representa la mayor desviación experimental de volumen de exceso (positiva o negativa) según la tendencia observada para cada sistema binario.

Los resultados y fuentes de literatura son resumidos en la Tabla 1 y representados gráficamente en las Figuras 1 y 2; en la Tabla 2 se resume para los sistemas binarios el PD mínimo (mejor predicción)

de cada mezcla. Para el análisis de los resultados las mezclas se dividen en 6 grupos de sistemas binarios:

Sistemas binarios alcohol + alcano

En este grupo se analizan 12 sistemas binarios de 3 alcoholes (metanol, etanol y 1-propanol) mezclado cada uno con 4 alcanos (pentano, hexano, heptano y octano); a 298.15 K se reportan volúmenes de exceso molar positivos que se incrementan con la longitud de cadena del alcano, excepto para el sistema 1-propanol + pentano que muestra V_M^E positivos a baja fracción molar de alcohol y V_M^E negativos a altos contenidos de 1-propanol [9]. En este grupo 3 sistemas: metanol + (hexano, heptano y octano) presentan una zona de inmiscibilidad que se incrementa desde hexano hasta octano; el grupo -OH del alcohol proporciona a la corta cadena alquílica de las moléculas de metanol una polaridad suficiente para disminuir su solubilidad en los alcanos que se hacen más apolares con el incremento de longitud de cadena. Las menores desviaciones de predicción para estos binarios se obtienen con la función L-L, en la figura 1A se comparan para el sistema binario etanol + heptano todas las funciones usando el método II. En la tabla 2 se observa que la mejor predicción para el V_M^E en los sistemas alcohol + alcano se obtienen con el método II y la función L-L, aunque para el binario 1-propanol + pentano los mejores resultados se obtienen con la función A-B; esto se explica por el cambio de signo que presenta el V_M^E para este binario en función de fracción molar, esto indica que la mezcla se comporta de forma ideal $V_M^E = 0$ a una fracción molar de 1-propanol ($x_1 = 0.4$), este comportamiento ideal de la mezcla concuerda con la simplicidad de la función A-B. En la figura 1B se muestra la mejor predicción (tabla 2) para los sistemas binarios etanol + hexano y 1-propanol + octano.

Sistemas binarios cicloalcano + alcohol

En este grupo se consideran 7 sistemas binarios: metilciclohexano con alcohol (etanol, 1-propanol, 1-butanol, 2-propanol, 2-metil-1-propanol y

3-metil-1-butanol) y ciclohexano con 2-propanol; a 298.15 K se reportan V_M^E/V_M^E positivos para todas las mezclas excepto para el sistema metilciclohexano + 3-metil-1-butanol [10], la ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares en el alcohol por metilciclohexano conduce a la desviación positiva [11]. La magnitud del V_M^E positivo en estos sistemas

es muy similar, debido a que estos alcoholes tienen casi el mismo valor de momento dipolar [10]; en la figura 2A se comparan los sistemas binarios con 2-propanol utilizando el método II con la función L-L, se observa coincidencia en el signo de la desviación del volumen de exceso molar entre los valores experimentales y los valores de predicción.

Tabla 1. Desviaciones de predicción para el volumen de exceso molar de los sistemas binarios con los métodos I, II y III

Sistema [Referencia]	σ Pred	Método			Sistema [Referencia]	σ Pred	Método		
		I	II	III			I	II	III
metanol + pentano 298.15 K [9]	L-L	0.156	0.152	0.175	1,1,2,2-tetracloroetano + 1-pentanol 293.15 K [12]	L-L	0.121	0.121	0.194
	D-G	0.199	0.194	0.213		D-G	0.236	0.235	0.220
	Eyk	0.177	0.172	0.192		Eyk	0.196	0.195	0.209
	A-B	0.189	0.190	0.188		A-B	0.117	0.117	0.115
	New	0.269	0.264	0.276		New	0.391	0.390	0.254
Os	0.217	0.184	0.196	Os	0.312	0.301	0.224		
metanol + hexano 298.15 K [9]	L-L	0.041	0.041	0.040	1,1,2,2-tetracloroetano + 1-hexanol 293.15 K [12]	L-L	0.027	0.027	0.089
	D-G	0.057	0.054	0.068		D-G	0.113	0.113	0.105
	Eyk	0.043	0.042	0.052		Eyk	0.081	0.081	0.098
	A-B	0.222	0.223	0.221		A-B	0.065	0.065	0.065
	New	0.120	0.117	0.118		New	0.240	0.239	0.128
Os	0.074	0.053	0.055	Os	0.176	0.170	0.108		
metanol + heptano 298.15 K [9]	L-L	0.053	0.053	0.048	1,1,2,2-tetracloroetano + 1-heptanol 293.15 K [12]	L-L	0.026	0.026	0.053
	D-G	0.058	0.057	0.060		D-G	0.081	0.081	0.071
	Eyk	0.052	0.052	0.053		Eyk	0.051	0.051	0.063
	A-B	0.151	0.151	0.150		A-B	0.066	0.067	0.067
	New	0.098	0.096	0.086		New	0.201	0.201	0.099
Os	0.068	0.058	0.054	Os	0.140	0.132	0.075		
metanol + octano 298.15 K [9]	L-L	0.093	0.094	0.103	1,1,2,2-tetracloroetano + 1-octanol 293.15 K [12]	L-L	0.028	0.028	0.044
	D-G	0.095	0.095	0.114		D-G	0.085	0.084	0.070
	Eyk	0.093	0.093	0.107		Eyk	0.054	0.053	0.058
	A-B	0.136	0.136	0.134		A-B	0.093	0.093	0.094
	New	0.116	0.116	0.134		New	0.208	0.207	0.111
Os	0.100	0.094	0.108	Os	0.143	0.131	0.076		
etanol + pentano 298.15 K [9]	L-L	0.063	0.063	0.065	1,1,2,2-tetracloroetano + 1-decanol 293.15 K [12]	L-L	0.045	0.046	0.018
	D-G	0.048	0.048	0.049		D-G	0.058	0.058	0.037
	Eyk	0.055	0.056	0.057		Eyk	0.022	0.021	0.018
	A-B	0.163	0.163	0.163		A-B	0.186	0.186	0.189
	New	0.027	0.027	0.028		New	0.194	0.192	0.102
Os	0.042	0.052	0.053	Os	0.120	0.100	0.046		
etanol + hexano 298.15 K [9]	L-L	0.027	0.027	0.023	acetonitrilo + 2-propanol 293.15 K [13]	L-L	0.158	0.158	0.157
	D-G	0.028	0.027	0.031		D-G	0.159	0.159	0.166
	Eyk	0.022	0.022	0.022		Eyk	0.157	0.157	0.161
	A-B	0.196	0.197	0.196		A-B	0.111	0.111	0.111
	New	0.068	0.068	0.071		New	0.162	0.162	0.179
Os	0.037	0.024	0.026	Os	0.158	0.152	0.162		
etanol + heptano 298.15 K [9]	L-L	0.048	0.049	0.037	acetonitrilo + 2-butanol 293.15 K [13]	L-L	0.345	0.346	0.352
	D-G	0.040	0.040	0.045		D-G	0.347	0.348	0.373
	Eyk	0.039	0.039	0.037		Eyk	0.344	0.344	0.362
	A-B	0.228	0.228	0.227		A-B	0.233	0.233	0.234
	New	0.085	0.083	0.087		New	0.357	0.358	0.405
Os	0.050	0.039	0.040	Os	0.345	0.334	0.366		

Sistema [Referencia]	σ Pred	Método			Sistema [Referencia]	σ Pred	Método		
		I	II	III			I	II	III
etanol + octano 298.15 K [9]	L-L	0.030	0.030	0.044	acetoneitrilo + 2-pentanol 293.15 K [13]	L-L	0.534	0.535	0.550
	D-G	0.056	0.055	0.080		D-G	0.538	0.540	0.586
	Eyk	0.036	0.035	0.061		Eyk	0.532	0.533	0.567
	A-B	0.232	0.232	0.230		A-B	0.301	0.302	0.305
	New	0.133	0.132	0.141		New	0.549	0.551	0.643
Os	0.080	0.057	0.070	Os	0.534	0.514	0.574		
1-propanol + pentano 298.15 K [9]	L-L	0.143	0.144	0.127	1-decanol + o-xileno 298.15 K [14]	L-L	0.326	0.324	0.356
	D-G	0.151	0.151	0.145		D-G	0.480	0.478	0.433
	Eyk	0.145	0.146	0.136		Eyk	0.422	0.421	0.401
	A-B	0.054	0.054	0.054		A-B	0.108	0.108	0.103
	New	0.164	0.164	0.172		New	0.686	0.683	0.533
Os	0.152	0.141	0.142	Os	0.573	0.542	0.448		
1-propanol + hexano 298.15 K [9]	L-L	0.047	0.047	0.047	1-decanol + m-xileno 298.15 K [14]	L-L	0.296	0.295	0.318
	D-G	0.037	0.037	0.038		D-G	0.419	0.418	0.383
	Eyk	0.041	0.041	0.042		Eyk	0.373	0.371	0.353
	A-B	0.119	0.119	0.119		A-B	0.104	0.104	0.100
	New	0.032	0.032	0.033		New	0.584	0.582	0.468
Os	0.034	0.038	0.040	Os	0.493	0.466	0.395		
1-propanol + heptano 298.15 K [9]	L-L	0.015	0.016	0.015	1-decanol + p-xileno 298.15 K [14]	L-L	0.299	0.297	0.326
	D-G	0.023	0.022	0.023		D-G	0.420	0.419	0.388
	Eyk	0.014	0.013	0.014		Eyk	0.375	0.373	0.362
	A-B	0.162	0.162	0.162		A-B	0.117	0.117	0.113
	New	0.061	0.060	0.061		New	0.583	0.581	0.469
Os	0.033	0.019	0.020	Os	0.493	0.468	0.399		
1-propanol + octano 298.15 K [9]	L-L	0.028	0.027	0.035	1-decanol + etilbenceno 298.15 K [14]	L-L	0.539	0.533	0.527
	D-G	0.061	0.060	0.068		D-G	0.726	0.719	0.656
	Eyk	0.045	0.044	0.051		Eyk	0.651	0.645	0.602
	A-B	0.167	0.167	0.166		A-B	0.096	0.096	0.089
	New	0.114	0.113	0.118		New	0.976	0.968	0.825
Os	0.077	0.058	0.062	Os	0.830	0.774	0.679		
metilciclohexano + etanol 298.15 K [10]	L-L	0.278	0.278	0.258	metanol + agua 298.15 K [15]	L-L	0.090	0.074	0.070
	D-G	0.294	0.293	0.281		D-G	0.034	0.023	0.022
	Eyk	0.283	0.283	0.270		Eyk	0.064	0.048	0.045
	A-B	0.224	0.224	0.225		A-B	0.515	0.514	0.514
	New	0.344	0.342	0.318		New	0.064	0.086	0.090
Os	0.306	0.290	0.281	Os	0.019	0.042	0.040		
metilciclohexano + 1-propanol 298.15 K [10]	L-L	0.144	0.142	0.140	etanol + agua ^a 298.15 K [16]	L-L	0.075	0.068	0.077
	D-G	0.206	0.203	0.186		D-G	0.097	0.111	0.102
	Eyk	0.178	0.176	0.165		Eyk	0.077	0.082	0.079
	A-B	0.136	0.136	0.138		A-B	0.559	0.557	0.558
	New	0.298	0.295	0.254		New	0.198	0.223	0.211
Os	0.238	0.211	0.186	Os	0.119	0.092	0.088		
Metilciclohexano + 1-butanol 298.15 K [10]	L-L	0.121	0.121	0.117	etanol + 2-butanona 298.15 K [11]	L-L	0.052	0.052	0.053
	D-G	0.155	0.154	0.148		D-G	0.061	0.061	0.064
	Eyk	0.139	0.138	0.133		Eyk	0.056	0.056	0.059
	A-B	0.131	0.131	0.132		A-B	0.030	0.030	0.029
	New	0.210	0.209	0.196		New	0.074	0.075	0.082
Os	0.172	0.155	0.147	Os	0.064	0.057	0.061		
metilciclohexano + 2-propanol 298.15 K [10]	L-L	0.080	0.079	0.075	2-propanol + 2-butanona 298.15 K [11]	L-L	0.083	0.083	0.083
	D-G	0.125	0.124	0.104		D-G	0.073	0.073	0.073
	Eyk	0.101	0.100	0.089		Eyk	0.078	0.078	0.078
	A-B	0.207	0.207	0.208		A-B	0.140	0.140	0.140
	New	0.219	0.216	0.162		New	0.059	0.059	0.059
Os	0.158	0.134	0.104	Os	0.069	0.075	0.075		

Sistema		Método			Sistema		Método		
[Referencia]	σ Pred	I	II	III	[Referencia]	σ Pred	I	II	III
metilciclohexano + 2-metil-1-propanol	L-L D-G EyK A-B	0.100 0.076 0.085 0.202	0.101 0.076 0.086 0.202	0.096 0.079 0.086 0.203	2-propanol + acetato de etilo	L-L D-G EyK A-B	0.104 0.072 0.088 0.291	0.105 0.073 0.089 0.291	0.107 0.076 0.091 0.291
298.15 K [10]	New Os	0.068 0.069	0.068 0.073	0.066 0.079	298.15 K [11]	New Os	0.026 0.059	0.027 0.079	0.030 0.082
metilciclohexano + 3-metil-1-butanol	L-L D-G EyK A-B	0.376 0.396 0.387 0.301	0.376 0.396 0.387 0.301	0.377 0.394 0.386 0.301	etanol + octano ^a	L-L D-G EyK A-B	0.069 0.063 0.060 0.234	0.069 0.062 0.060 0.234	0.056 0.069 0.060 0.232
298.15 K [10]	New Os	0.424 0.406	0.424 0.398	0.416 0.393	298.15 K [16]	New Os	0.114 0.075	0.113 0.062	0.111 0.064
ciclohexano + 2-propanol	L-L D-G EyK A-B	0.027 0.117 0.077 0.266	0.024 0.113 0.074 0.266	0.093 0.154 0.124 0.263	etanol + 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato	L-L D-G EyK A-B	0.117 0.064 0.066 0.294	0.119 0.064 0.067 0.294	0.090 0.123 0.104 0.288
298.15 K [11]	New Os	0.245 0.163	0.241 0.127	0.245 0.143	298.15 K [17]	New Os	0.157 0.108	0.155 0.125	0.188 0.113

^a Datos experimentales publicados por los autores.

Tabla 2. Valor PD mínimo para cada sistema binario

Sistema	PD mínimo ^a			Sistema	PD mínimo ^a		
	Valor	Método	Función		Valor	Método	Función
Binarios alcohol + alcano							
metanol + pentano	28.4	II	L-L	etanol + heptano	4.7	III	L-L
metanol + hexano	6.70	II	L-L	etanol + octano	4.6	I	L-L
metanol + heptano	10.0	II	L-L	1-propanol + pentano	34.2	II	A-B
metanol + octano	23.0	II	Os	1-propanol + hexano	9.0	III	New
etanol + pentano	7.0	I	New	1-propanol + heptano	3.1	II	EyK
etanol + hexano	3.1	II	EyK	1-propanol + octano	5.4	II	L-L
Binarios cicloalcano + alcohol							
mcicloC ₆ ^b + etanol	50.6	I	A-B	mcicloC ₆ + 2-metil-1-propanol	11.3	I	Os
mcicloC ₆ + 1-propanol	32.5	III	L-L	mcicloC ₆ + 3-metil-1-butanol	68.3	III	A-B
mcicloC ₆ + 1-butanol	26.4	III	L-L	ciclohexano + 2-propanol	3.2	II	L-L
mcicloC ₆ + 2-propanol	11.2	III	L-L				
Binarios halo-alcano + alcohol							
TCIE ^c + 1-pentanol	63.9	III	A-B	TCIE + 1-octanol	17.3	I	L-L
TCIE + 1-hexanol	16.5	I	L-L	TCIE + 1-decanol	2.9	III	EyK
TCIE + 1-heptanol	11.7	I	L-L				
Binarios acetonitrilo + alcohol							
acetonitrilo+2-propanol	59.7	I	A-B	acetonitrilo+2-pentanol	75.4	I	A-B
acetonitrilo+2-butanol	64.2	I	A-B				
Binarios alcohol + hidrocarburo aromático							
1-decanol + o-xileno	66.1	III	A-B	1-decanol+p-xileno	137.8	III	A-B
1-decanol+m-xileno	67.2	III	A-B	1-decanol+etilbenceno	22.9	III	A-B
Otros binarios con alcohol							
metanol+agua	1.2	I	Os	2-propanol+acetato de etilo	4.2	I	New
etanol+agua	4.1	II	L-L	etanol+octano	8.6	III	L-L
etanol+2-butanona	28.6	III	A-B	etanol+EMIM-EtSO ₄ ^d	6.8	II	D-G
2-propanol+2-butanona	21.3	III	New				

^a Corresponde al menor valor con la ec 8 para cada sistema binario ^b metilciclohexano ^c 1,1,2,2-tetracloro-etano ^d 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato.

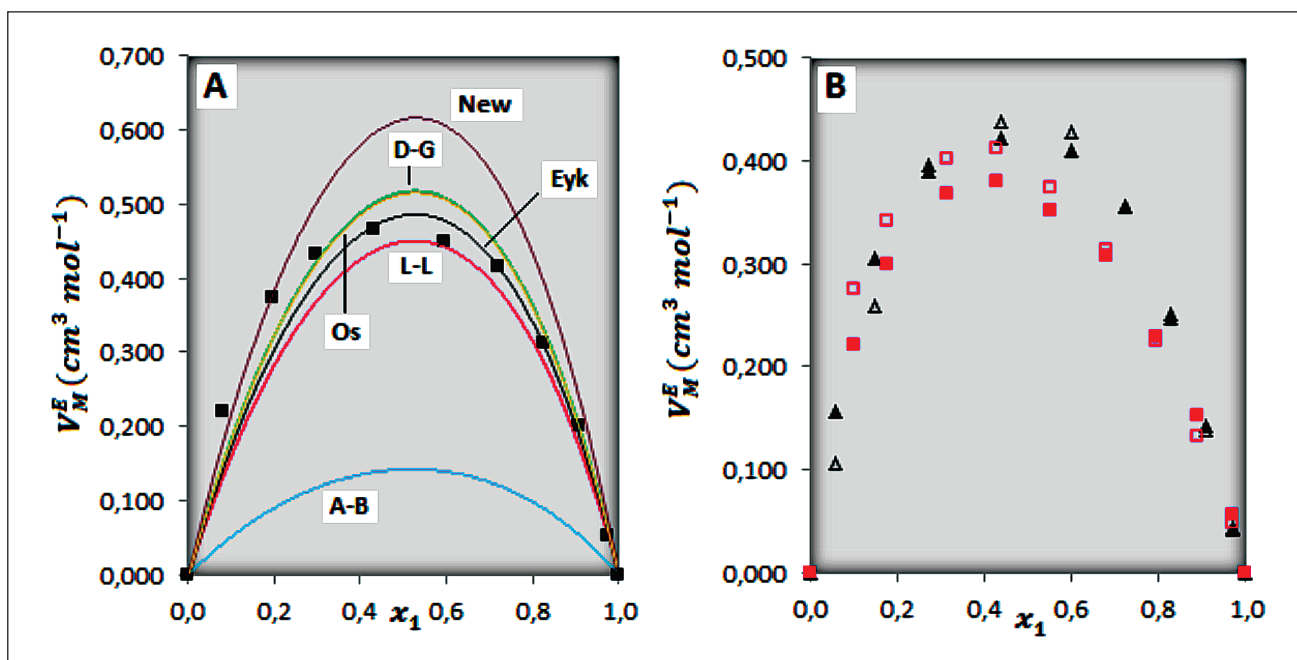


Figura 1. (A) Sistema binario etanol(1)+heptano(2), ■: datos experimentales [9], líneas de predicción del V_M^E método II, funciones L-L, D-G, Eyk, A-B, New y Os. (B) Sistema binario etanol(1)+hexano(2), ▲: datos experimentales [9], Δ: predicción función Eyk método II y sistema binario 1-propanol(1)+octano, ■: datos experimentales [9], □: predicción función L-L método II.

Sistemas binarios halo-alcano + alcohol

En este grupo se consideran 5 sistemas binarios: 1,1,2,2-tetracloroetano con alcohol (1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol y 1-decanol); a 293.15 K se reportan $V_M^E V_M^E$ positivos en todo el rango de fracción molar; a concentración equimolar de acetonitrilo, el $V_M^E V_M^E$ se hace más positivo con el incremento de la longitud de cadena del alcohol desde 2-propanol hasta 2-pentanol. El acetonitrilo presenta una estructura ordenada y estabilizada por interacciones dipolo-dipolo, en tanto que los alcoholes se asocian con puentes de hidrógeno en su grupo hidroxilo; el $V_M^E V_M^E$ positivo se atribuye al rompimiento de puentes de hidrógeno entre las moléculas del alcohol y la formación de interacciones dipolo-dipolo entre el acetonitrilo y la cadena alquílica del alcohol [13]. La predicción del $V_M^E V_M^E$ para estos sistemas binarios desde datos de índices de refracción no muestra resultados satisfactorios; la función que más se aproxima a los datos experimentales es A-B con mejores resultados en la fracción rica en acetonitrilo; para

Sistemas binarios acetonitrilo + alcohol

En este grupo se consideran tres sistemas binarios: acetonitrilo con alcohol (2-propanol, 2-butanol y 2-pentanol); a 293.15 K se reportan $V_M^E V_M^E$ positivos en todo el rango de fracción molar; a concentración equimolar de acetonitrilo, el $V_M^E V_M^E$ se hace más positivo con el incremento de la longitud de cadena del alcohol desde 2-propanol hasta 2-pentanol. El acetonitrilo presenta una estructura ordenada y estabilizada por interacciones dipolo-dipolo, en tanto que los alcoholes se asocian con puentes de hidrógeno en su grupo hidroxilo; el $V_M^E V_M^E$ positivo se atribuye al rompimiento de puentes de hidrógeno entre las moléculas del alcohol y la formación de interacciones dipolo-dipolo entre el acetonitrilo y la cadena alquílica del alcohol [13]. La predicción del $V_M^E V_M^E$ para estos sistemas binarios desde datos de índices de refracción no muestra resultados satisfactorios; la función que más se aproxima a los datos experimentales es A-B con mejores resultados en la fracción rica en acetonitrilo; para

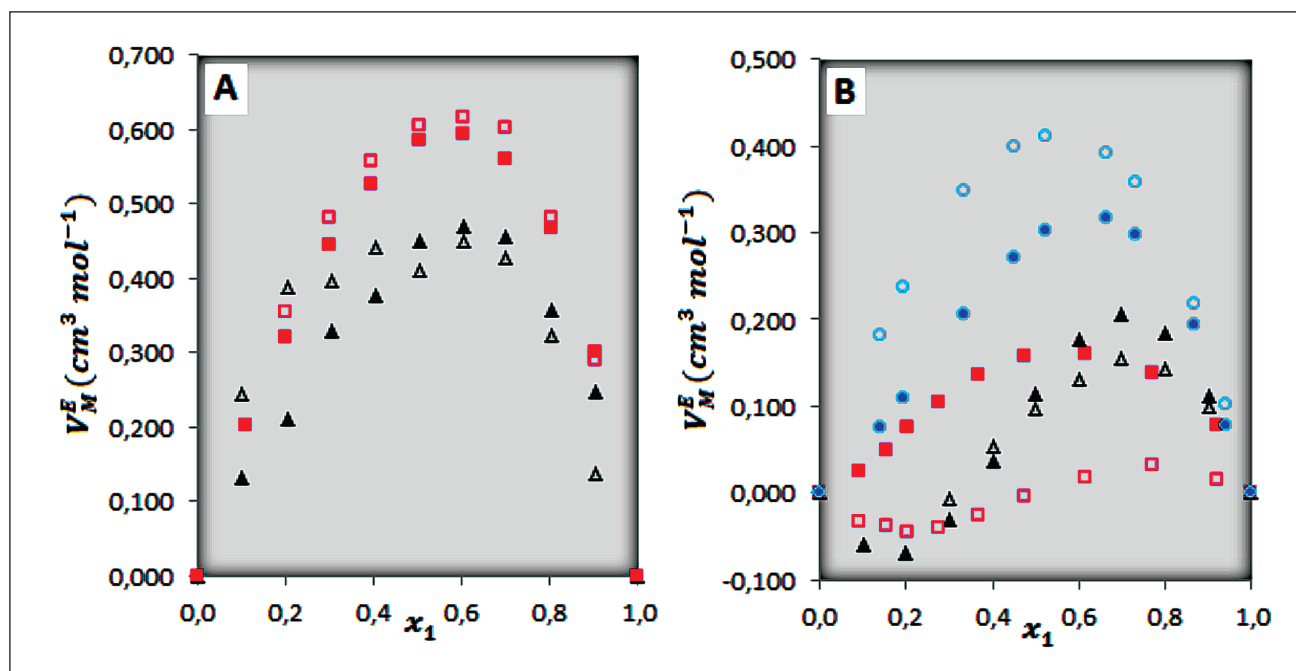


Figura 2. (A) Sistema binario metilciclohexano(1)+2-propanol(2), ▲: datos experimentales [10], △: predicción función L-L método II y sistema binario ciclohexano(1)+2-propanol(2), ■: datos experimentales [11], □: predicción función L-L método II. (B) Sistema binario 1,1,2,2-tetracloro-etano(1)+1-heptanol(2), ▲: datos experimentales [12], △: predicción función L-L método I; sistema binario acetonitrilo(1)+2-propanol(2), ■: datos experimentales [13], □: predicción función A-B método I y sistema binario etilbenceno(1)+1-decanol(2), ●: datos experimentales [14], ○: predicción función A-B método III.

estos sistemas binarios en la fracción rica en alcohol se predicen $V_M^E V_M^E$ negativos, esto indica que las ecuaciones y métodos aquí descritos no son adecuados para predecir el $V_M^E V_M^E$ de los sistemas binarios acetonitrilo + 2-propanol, acetonitrilo + 2-butanol y acetonitrilo + 2-pentanol; en la Figura 2B se muestran los datos experimentales y los valores de predicción con la función A-B método I para la mezcla acetonitrilo + 2-propanol.

Sistemas binarios alcohol + hidrocarburo aromático

En este grupo se consideran 4 sistemas binarios: 1-decanol con los isómeros aromáticos C_8H_{10} (o-xileno, m-xileno, p-xileno y etilbenceno); a 298.15 K se reportan $V_M^E V_M^E$ positivos en todo el rango de fracción molar para la mezcla 1-decanol + etilbenceno, los otros sistemas muestran

comportamiento sigmoideo con $V_M^E V_M^E$ más negativos en el siguiente orden: p-xileno < m-xileno < o-xileno y con tendencia a $V_M^E V_M^E$ positivos en la región rica en hidrocarburo aromático. Las interacciones características en estos sistemas son entre electrones π del aromático con el grupo funcional del alcohol ($\pi \dots H-O$) [14]. Los resultados de predicción de $V_M^E V_M^E$ desde índices de refracción para estos sistemas muestran que la mejor predicción se obtiene con la función A-B; con las otras funciones se obtienen valores altos de $\sigma_{Pred} \sigma_{Pred}$. En la Figura 2B se muestran los datos experimentales y los valores de predicción con la función A-B método III para la mezcla 1-decanol + etilbenceno.

Otros sistemas binarios con alcohol

En este grupo se reportan cuatro sistemas con $V_M^E V_M^E$ negativo a 298.15 K: metanol + agua, etanol

+ agua, etanol + 2-butanona y etanol + 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato; los binarios de alcohol con agua y líquido iónico presentan desviaciones muy negativas en comparación con el sistema etanol + 2-butanona, que de los 4 sistemas es el que menos se desvía de la idealidad y se predice adecuadamente con la función A-B, esto también se observó en los sistemas acetonitrilo + alcohol y alcohol + hidrocarburo aromático, sistemas con poca desviación de la idealidad que se predicen con menor error con la función A-B. En contraste, la función de A-B es la menos indicada para predecir el $V_M^E V_M^E$ desde índices de refracción en sistemas binarios con desviaciones considerables de $V_M^E V_M^E$, como es el caso de los sistemas metanol + agua, etanol + agua y

etanol + 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato que se predicen mejor con las otras funciones: L-L, D-G, Eyk, New y Os. En la Figura 3A se muestra la mejor predicción (Tabla 2) para los sistemas binarios con $V_M^E V_M^E$ negativo.

También se reportan tres sistemas con $V_M^E V_M^E$ positivo a 298.15 K: 2-propanol + 2-butanona, 2-propanol + acetato de etilo y etanol + octano; El $V_M^E V_M^E$ positivo indica que las interacciones entre el alcohol con 2-butanona, acetato de etilo y octano son más pequeñas que las interacciones entre moléculas de los componentes puros [15]. En la Figura 3B se muestra la mejor predicción para estos sistemas.

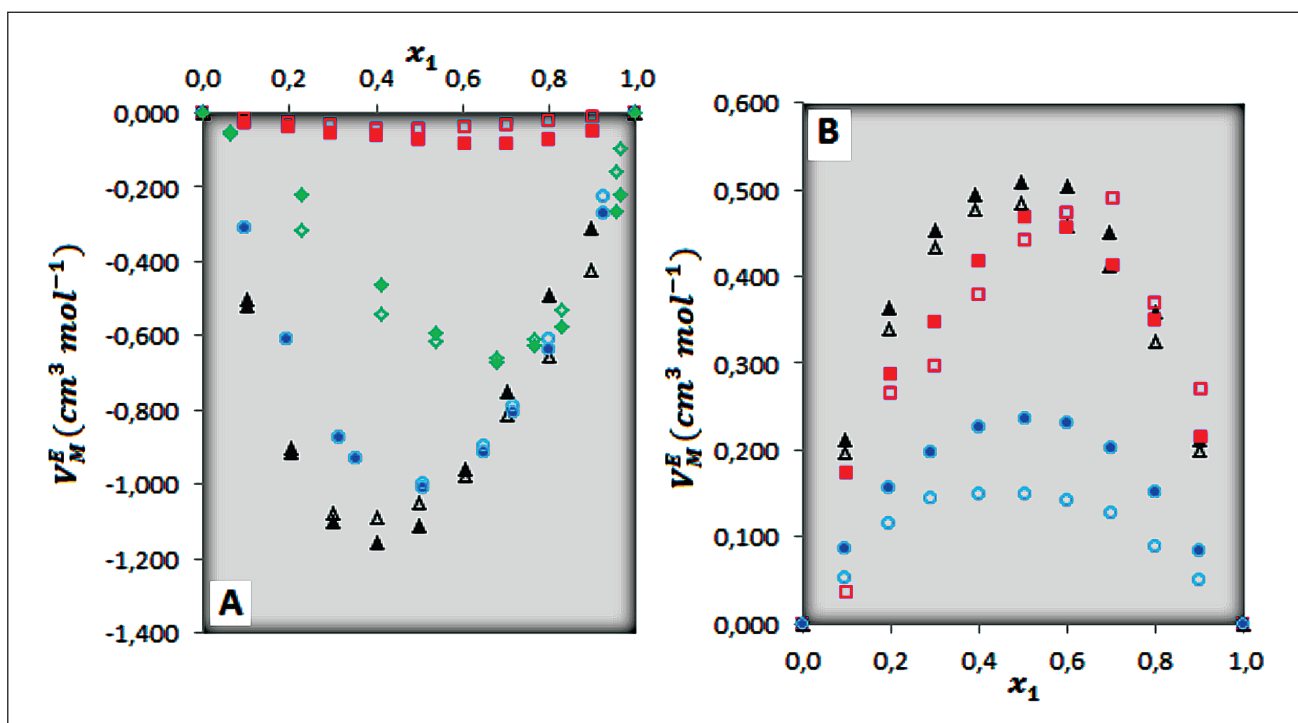


Figura 3. (A) Sistema binario etanol(1)+2-butanona(2), ■: datos experimentales [11], □: predicción función A-B método III; sistema binario metanol(1)+1-agua(2), ●: datos experimentales [15], ○: predicción función Os método I; sistema binario etanol(1)+agua(2), ▲: datos experimentales [16], △: predicción función L-L método II y sistema binario etanol(1)+1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato(2), ◆: datos experimentales [17], ◇: predicción función D-G método II. (B) Sistema binario etanol(1)+octano(2), ■: datos experimentales [16], □: predicción función L-L método III; sistema binario 2-propanol(1)+acetato de etilo(2), ▲: datos experimentales [11], △: predicción función New método I y sistema binario 2-propanol(1)+2-butanona(2), ●: datos experimentales [11], ○: predicción función New método III

Conclusiones

Las mejores predicciones del volumen de exceso molar desde índices de refracción para sistemas binarios alcohol + (alcano y cicloalcano) se reportan con la función L-L; el método y función no influyen significativamente en la forma de la curva de predicción.

La función L-L y Eyk predicen el comportamiento sigmoide del volumen de exceso molar de los sistemas binarios 1,1,2,2-tetracloro-etano con (1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol y 1-octanol) a 293.15 K.

La función A-B reporta el peor ajuste para muchos de los sistemas investigados; no obstante es la función más útil para predecir el volumen de exceso molar de mezclas binarias con comportamiento muy cercano al ideal como las mezclas acetónitrilo + (2-propanol, 2-butanol y 2-pentanol) y 1-decanol + (o-xileno, m-xileno, p-xileno y etilbenceno) que no se predicen adecuadamente con las otras funciones.

Volúmenes de exceso molar muy negativos se predicen adecuadamente con los métodos aquí reportados, metanol + agua con función Os método I y etanol + agua con función L-L método II.

Referencias

1. Al-Hayan, M., Al-Bader, M. (2006). Densities, excess molar volumes, and refractive indices of 1,1,2,2-tetrabromoethane and 1-alkanols binary mixtures, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 38, 1100–1104
2. Mutalik, V., Manjeshwar, L., Sairam, M., Aminabhavi, T. (2006). Thermodynamic interactions in binary mixtures of anisole with ethanol, propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, and 3-methylbutan-1-ol at T = (298.15, 303.15, and 308.15) K, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 38, 1620–1628
3. Calvar, N., Gómez, E., González, B., Domínguez, A. (2009). Experimental densities, refractive indices, and speeds of sound of 12 binary mixtures containing alkanes and aromatic compounds at T = 313.15 K, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41, 939–944
4. Aralaguppi, M., Jadar, C., Aminabhavi, T. (1999). Density, Refractive Index, Viscosity, and Speed of Sound in Binary Mixtures of Cyclohexanone with Hexane, Heptane, Octane, Nonane, Decane, Dodecane, and 2,2,4-Trimethylpentane, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 44, 435–440
5. Radovic, I., Kijevcanin, M., Gabrijel, M., Serbanovic, S., Djordjevi, B. (2008). Prediction of excess molar volumes of binary mixtures of organic compounds from refractive indices, *Chemical Papers*, 62 (3), 302–312
6. Piñeiro, Á., Brocos, P., Amigo, A., Pintos, M., Bravo, R. (1999). Surface tensions and refractive indices of (tetrahydrofuran + n-alkanes) at T=298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 31, 931–942
7. Nakata, M., Sakurai, M. (1987). Refractive index and excess volume for binary liquid mixtures. Part 1. Analyses of new and old data for binary mixtures. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 83, 2449–2457
8. Heller, W. (1965). Remarks on refractive index mixture rules. *The Journal of Physical Chemistry*, 69, 1123–1129
9. Orge, B., Iglesias, M., Rodríguez, A., Canosa, J., Tojo, J. (1997). Mixing properties of (methanol, ethanol, or 1-propanol) with (n-pentane, n-hexane, n-heptane and n-octane) at 298.15 K, *Fluid Phase Equilibria*, 133, 213–227
10. Aralaguppi, M., Baragi, J. (2006). Physico-chemical and excess properties of the binary mixtures of methylcyclohexane + ethanol, + propan-1-ol, + propan-2-ol, + butan-1-ol, + 2-methyl-1-propanol, or 3-methyl-1-butanol at T =

- (298.15, 303.15, and 308.15) K, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 38, 434–442
11. Pereiro, A., Rodríguez, A. (2007). Mixing properties of binary mixtures presenting azeotropes at several temperatures, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 39, 1219–1230
 12. Al-Hayan, M. (2006). Densities, excess molar volumes, and refractive indices of 1,1,2,2-tetrachloroethane and 1-alkanols binary mixtures, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 38, 427–433
 13. Iloukhani, H., Almasi, M. (2009). Densities, viscosities, excess molar volumes, and refractive indices of acetonitrile and 2-alkanols binary mixtures at different temperatures: Experimental results and application of the Prigogine–Flory–Patterson theory, *Thermochimica Acta*, 495, 139–148
 14. Bhatia, S., Rani, R., Bhatia, R. (2011). Viscosities, densities, speeds of sound and refractive indices of binary mixtures of o-xylene, m-xylene, p-xylene, ethylbenzene and mesitylene with 1-decanol at 298.15 and 308.15 K, *Journal of Molecular Liquids*, 159, 132–141
 15. Iglesias, M., Orge, B., Tojo, J. (1996). Refractive indices, densities and excess properties on mixing of the systems acetone + methanol + water and acetone + methanol + 1-butanol at 298.15 K, *Fluid Phase Equilibria* 126 (1996) 203-223
 16. Martínez, M., Amado, E. (2010). Refractive indices, densities and excess properties of binary mixtures of ethanol with hexane, heptane, octane and water at (293.15 , 298.15 , 303.15, and 308.15) K, *Bistua*, 8(2), 45-56
 17. Gómez, E., González, B., Calvar, N., Tojo, E., Domínguez, A. (2006). Physical Properties of Pure 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and Its Binary Mixtures with Ethanol and Water at Several Temperatures, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, 2096-2102.