



Departamento de
Química Física
Universidad Zaragoza

TRABAJO DE FIN DE GRADO
Grado en Química

Propiedades químico-físicas de distintos ésteres en un amplio rango de temperaturas

Autor:

Paul Adrian RUTA

Director:

Carlos Enrique LAFUENTE DIOS

Departamento de Química Física
Facultad de Ciencias, Junio 2024



Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza

Índice

1. Introducción	4
2. Equipos utilizados	6
2.1. Refractómetro	6
2.2. Densímetro con analizador de la velocidad de propagación del sonido	6
2.3. Viscosímetro	7
2.4. Tensiómetro	7
2.5. Ebulómetro	8
2.6. Medidor de permitividades	8
3. Propiedades derivadas	9
3.1. Compresibilidad isoentrópica, κ_S	9
3.2. Expansividad térmica isobárica, α_p	10
3.3. Volumen libre, f_m	10
3.4. Entropía y entalpía superficiales, ΔS^σ , ΔH^σ	10
3.5. Entalpía de vaporización, ΔH_{vap}	11
3.6. Momento dipolar, μ	12
4. Resultados experimentales y discusión	12
5. Comparación con la bibliografía	20
6. Conclusiones	21

Agradecimientos

En este trabajo se refleja el esfuerzo de toda la carrera, es por esto que quiero agradecerles a todos los profesores de los que he tenido la oportunidad de aprender, especialmente al Dr. Carlos Lafuente Dios, al Dr. Héctor Artigas Lafaja y al Dr. Pascual Pérez, por los conocimientos sin los cuales no habría sido posible realizar este trayecto.

Agradecerles a mis padres, a mi hermana y a mis abuelos por el apoyo y la oportunidad para tomar este largo camino; a ellos y a mis amigos, que me han convertido en quien soy.

A Ane, Lucía y Raquel, mis compañeras de piso, por hacerme pasar muchos momentos divertidos.

Finalmente, a Bea por apoyarme y acompañarme en los momentos difíciles y compartir conmigo otros memorables.

Resumen

En este trabajo se lleva a cabo la caracterización de algunas propiedades termofísicas de dos sustancias puras en un rango de temperaturas de entre 5 y 65 °C a presión atmosférica. Se ha determinado experimentalmente: el índice de refracción, densidad, velocidad de propagación del sonido, viscosidad, tensión superficial, permitividad y presión de vapor en el rango de temperaturas mencionado. A partir de estos datos podremos calcular algunas magnitudes termofísicas derivadas.

La evaluación de la calidad de las medidas la llevaremos a cabo comparándolas con los valores correlacionados mediante el propio ajuste de los datos experimentales, cuantificado por la DRCM(%). Además se ha hecho una comparación de algunos resultados experimentales con los encontrados en la bibliografía.

También propondremos hipótesis para explicar el comportamiento de estas propiedades en función de la temperatura y las características del compuesto, como son la masa y la estructura molecular y las interacciones que establecen entre sus moléculas.

Summary

In this study, we analyze a variety of properties of the propionic acid propyl ester and pivalic acid (trimethylacetic) in a temperature range from 5 to 65 °C at atmospheric pressure. These properties are: refractive index, density, speed of sound, viscosity, surface tension, permittivity and vapour pressure. With this data, the following derivative magnitudes are calculated: isentropic compressibility, isobaric expansibility, free volume, surface formation entropy and enthalpy, vaporisation enthalpy and finally the dipolar momentum of the liquid.

For the results evaluation, comparison with the fitted models is used, also the comparison for the available bibliographical data with the experimental results.

We will also propose hypotheses to explain the behavior of these properties in relation to temperature and the characteristics of the compound, such as molecular mass and structure, and the interactions established between their molecules.

1. Introducción

La oferta de este trabajo la escogí porque representa una complementación de las prácticas que realicé anteriormente en este departamento. En estas solamente pude medir la densidad bajo diversas condiciones de presión y temperatura para cuatro ésteres similares entre sí. Por tanto, este trabajo me ha proporcionado una oportunidad para ampliar mis conocimientos y habilidades, manejando equipos que no se utilizan a lo largo de la carrera, además de caracterizar un abanico más amplio de propiedades de dos compuestos que poseen diferencias significativas tanto en su naturaleza física como química.

La caracterización de las propiedades termofísicas de los compuestos químicos resulta de vital importancia para la comprensión del comportamiento de estos y su aplicación tanto en la industria como en el campo de la investigación, por ejemplo, la viscosidad es importante para el diseño de sistemas de transporte en la producción industrial, la presión de vapor, en las operaciones de separación y la tensión superficial es relevante en la formación de emulsiones y procesos de recubrimiento.

En este trabajo voy a determinar experimentalmente las propiedades anteriormente mencionadas para el propionato de propilo (PP) y el ácido pivalico (Piv) (ácido trimetilacético). El primero es un éster derivado del ácido propanoico, presente de forma natural en algunas frutas tropicales y tomates, responsable en parte del aroma característico de estos. No tiene usos importantes en el sector de la industria química, pero sí en la alimentaria, donde tiene aplicaciones como aromatizante [1]. Por otro lado, el ácido pivalico es un derivado del ácido acético. Tiene su principal aplicación en la industria farmacéutica por sus propiedades antiespasmódicas [2]. Además, se emplea en la producción de polímeros, principalmente aplicaciones ópticas, ya que su combinación con alcoholes vinílicos produce lacas altamente reflectantes.

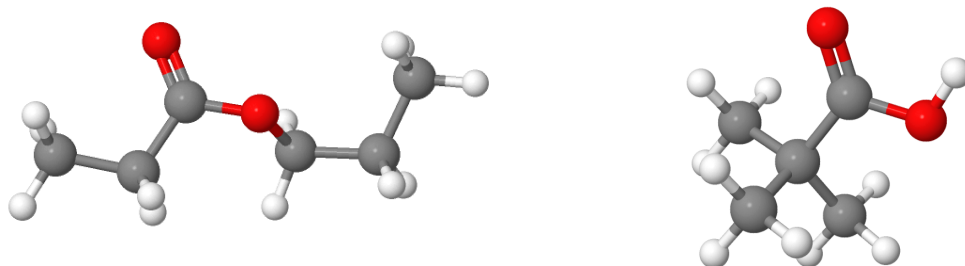


Figura 1: Estructuras 3D del propionato de propilo (izquierda) y ácido pivalico (derecha)

Tabla 1: Identificación de los productos utilizados

Nombre	Fórmula	Peso molar	N.º CAS	Proveedor	Pureza %
Ácido piválico	$C_5H_{10}O_2$	102,13 g/mol	75-98-9	Sigma-Aldrich	99
Propilpropionato	$C_6H_{12}O_2$	116,16 g/mol	106-36-5	Sigma-Aldrich	99

Las medidas están hechas en un rango de temperatura desde 5 hasta 65 °C para el PP. En el caso del Piv, al ser un sólido a temperatura ambiente ($T_{fus}=32-34$ °C) las medidas se realizaron en un rango de 37.5-65 °C. No se ha llevado a cabo ningún proceso de purificación para ninguno de los dos compuestos y se han almacenado a temperatura ambiente en la vitrina del laboratorio.

Las propiedades estudiadas serán utilizadas para calcular el factor de compresibilidad isoentrópico y el factor de expansión isobárica, usando la densidad y la velocidad de propagación del sonido; la entalpía y entropía superficiales, a partir de las medidas de tensión superficial en función de la temperatura a presión constante; la entalpía de vaporización con las medidas de la presión de vapor en el rango de temperaturas estudiado y finalmente, a partir de las permitividades dieléctricas, los momentos dipolares.

Para justificar las propiedades observadas, es esencial considerar tanto las diferencias estructurales de cada molécula como las interacciones intermoleculares que estas puedan establecer. En el caso del propionato de propilo, su estructura alargada se asocia con mayores efectos estéricos en comparación con el ácido piválico, cuya estructura es más compacta. Además, dado que el ácido piválico tiene su grupo carboxílico libre, se espera que pueda formar interacciones dipolares más fuertes y establecer puentes de hidrógeno.

2. Equipos utilizados

2.1. Refractómetro



Figura 2: Refractómetro Abbemat HP

La medida del índice de refracción se realiza mediante un refractómetro Abbemat HP, introduciendo la muestra en la cavidad del instrumento. La propiedad se mide a una longitud de onda de $589,3 \pm 0,1$ nm (línea del sodio). La temperatura se controla con una célula termoeléctrica Peltier incorporada.

El índice de refracción se define como el quociente entre la velocidad de la luz en el vacío (c) y a través del medio en cuestión (v):

$$n_D = \frac{c}{v} \quad (1)$$

2.2. Densímetro con analizador de la velocidad de propagación del sonido



Figura 3: Analizador de densidades y velocidades del sonido Anton Paar DSA-5000

La densidad y la velocidad del sonido se miden simultáneamente con un analizador Anton Paar DSA-5000. La muestra es introducida en un tubo con forma de “U”, que es sometido a una oscilación mecánica, detectando el período de oscilación, transformándolo mediante su

calibración en valores de densidad. La velocidad del sonido se obtiene del tiempo que tardan los pulsos ultrasónicos en atravesar longitudinalmente una determinada distancia del tubo.

2.3. Viscosímetro



Figura 4: Equipo para la medida de viscosidades

Mediante un tubo viscosímetro capilar Ubbelohde (derecha en la imagen) acoplado a la unidad automática de medida Schott Gerate AVS 440 (arriba en la imagen), se mide el tiempo de flujo del líquido entre los dos puntos de lectura. La transformación a medidas de viscosidad cinemática ν se obtiene con la ecuación:

$$\nu = k \left(t - \frac{E}{kt^2} \right) \quad (2)$$

donde k es la constante característica del tubo capilar, t es el tiempo de flujo y E una constante cuyo valor es =100 La relación entre las viscosidades cinemática y dinámica es a través de la densidad:

$$\eta = \nu \rho \quad (3)$$

2.4. Tensiómetro

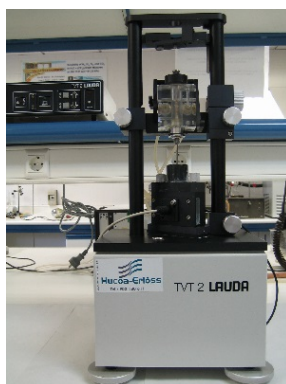


Figura 5: Tensiómetro Lauda TVT2

Las tensiones superficiales se miden con el método del volumen de gota usando un tensiómetro Lauda TVT2, controlando la temperatura mediante un termostato Lauda E200. En

este método, un pistón que avanza a velocidad constante empuja el émbolo de la jeringa del tensiómetro, de modo que el flujo de líquido que sale por el extremo del capilar, formando la gota, está establecido y es constante. El volumen necesario hasta que cae la gota es el que se utiliza para calcular la tensión superficial, conocidos el radio del capilar y las densidades del líquido y el aire.

2.5. Ebullómetro

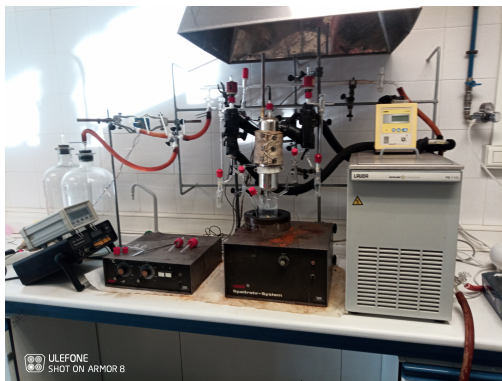


Figura 6: Ebullómetro de recirculación de ambas fases Fischer-Labodest

El equipo que utilizamos para la determinación de las presiones de vapor es un ebullómetro de recirculación de ambas fases, en el que calentamos el líquido controlando la temperatura mediante el ajuste de la presión del sistema, de modo que, para cada punto de temperatura, la presión de vapor del líquido es la que hay dentro del sistema.

2.6. Medidor de permitividades

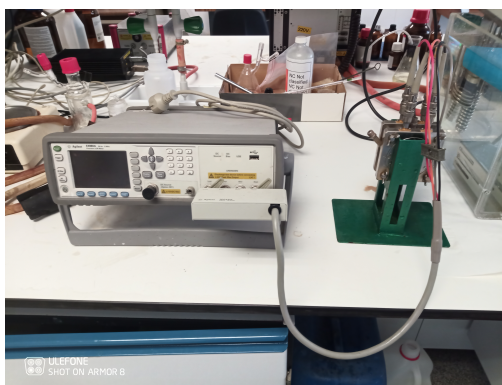


Figura 7: Equipo para la medida de permitividades

El momento dipolar se calcula a partir de las permitividades dieléctricas determinadas con un medidor LCR Agilent E4980A, cuyos parámetros de funcionamiento son 2 MHz de frecuencia a 2 V, midiendo primero la permitividad del aire como referencia y posteriormente la de los líquidos.

3. Propiedades derivadas

3.1. Compresibilidad isoentrópica, κ_S

La propiedad que determina la capacidad para comprimir una sustancia de en condiciones isoentrópica se define por la variación del volumen molar en función de la presión:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_S \quad (4)$$

Sin embargo, una forma experimental más sencilla se basa en utilizar la velocidad de propagación del sonido a través del líquido, usando la ecuación de Newton-Laplace. Partiendo del modelo del pistón de sección S lleno de líquido, que, al aplicar una presión repentina, hace comprimir el líquido con un frente de compresión que viaja a la velocidad del sonido [3]:

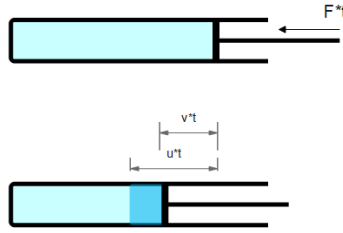


Figura 8: Modelo de pistón

La presión aplicada: $\Delta p = \frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta V}{\kappa_S}$, donde v es la velocidad de desplazamiento, u es la velocidad de propagación del frente de compresión, $\Delta V = S \cdot vt$ es la variación del volumen del líquido y $V = S \cdot ut$ es el volumen del líquido que se ha comprimido por la acción del pistón, por tanto:

$$\Delta p = \frac{v}{u \cdot \kappa_S} \quad (5)$$

Por la ley de conservación del momento lineal, el impulso del pistón, I , debe ser igual al momento lineal del líquido desplazado (comprimido) $M = mu$:

$$I = Ft = \Delta p \cdot St = M \quad (6)$$

Como $m = \rho Svt$ y despejando κ_S nos queda [4], [5]:

$$\kappa_S = \frac{1}{\rho u^2} \quad (7)$$

La ecuación general que describe la velocidad del sonido a través de un medio:

$$u = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (8)$$

donde K representa la rigidez o elasticidad del medio, y que en este caso coincide con $\frac{1}{\kappa_S}$.

3.2. Expansividad térmica isobárica, α_p

La expansividad térmica isobárica representa la variación del volumen de la sustancia con la temperatura a presión constante:

$$\alpha_p = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (9)$$

A nivel práctico esta propiedad se determina a partir de la densidad [4], [5], [6], según la siguiente ecuación:

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (10)$$

donde la derivada parcial representa la pendiente del ajuste de ρ frente a T (en Kelvin).

3.3. Volumen libre, f_m

La diferencia entre el volumen total de un líquido o sólido y el que realmente ocupa la suma de las moléculas que lo componen se denomina volumen libre, y es el espacio no ocupado debido a la forma tridimensional de las moléculas. Este se calcula según la ecuación [4], [7]:

$$f_m = V_m - R_m \quad (11)$$

donde R_m es la refracción molar:

$$R_m = \left(\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) V_m \quad (12)$$

Por tanto, el volumen libre se puede escribir como:

$$f_m = V_m \left(\frac{3}{n_D^2 + 2} \right) \quad (13)$$

3.4. Entropía y entalpía superficiales, ΔS^σ , ΔH^σ

En la interfase entre un líquido y una fase gaseosa, las propiedades difieren significativamente respecto al interior de cada una de las fases. Así, se puede definir la energía de Gibbs en función de la temperatura (T), la presión (P), la composición y el área superficial (A):

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i n_i d\mu_i + \sigma dA \quad (14)$$

Trabajando a presión constante:

$$dG = -SdT + \sum_i n_i d\mu_i + \sigma dA \quad (15)$$

Con variaciones infinitesimales de temperatura, esta se puede considerar constante ($dT \approx 0$):

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sigma dA \quad (16)$$

Escogiendo la interfase de modo que la concentración superficial $\sum_i n_i d\mu_i = 0$:

$$dG = \sigma dA \quad (17)$$

Integrando y derivando posteriormente respecto a ambas variables:

$$G = \sigma A \implies dG = \sigma dA + Ad\sigma \quad (18)$$

Restando esta con la expresión a presión constante y teniendo en cuenta que $\sum_i n_i d\mu_i = 0$:

$$0 = -SdT - Ad\sigma \quad (19)$$

De donde, dividiendo por el área de la interfase, se obtiene la expresión matemática de la entropía superficial [4], [5], [6]:

$$S^s = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right) \quad (7) \quad (20)$$

Dado que $G = H - TS$ y $G = \sigma A$:

$$H^s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P \quad (8) \quad (21)$$

siendo la derivada parcial la pendiente del ajuste de la tensión superficial en función de la temperatura.

3.5. Entalpía de vaporización, ΔH_{vap}

En el equilibrio, un líquido con su vapor, tienen el mismo potencial químico, dada una perturbación en el sistema, el potencial aumenta en una de las fases y disminuye en la misma cantidad en la otra, así se puede definir en función de la variación de la energía de Gibbs como:

$$dG^l = dG^g \quad (22)$$

$$-S^l dT + V^l dp = -S^g dT + V^g d \quad (23)$$

donde los superíndices representan la fase líquida (l) y gaseosa (g). Reordenando las variables:

$$dp = \frac{(S^g - S^l)}{(V^g - V^l)} dT = \frac{\Delta S^{l \rightarrow g}}{\Delta V^{l \rightarrow g}} \quad (24)$$

Como en un cambio de fase $\Delta S^{l \rightarrow g} \equiv (\Delta S)_{p,T} = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb}}$

$$dp = \frac{\Delta H_{vap}}{T_{eb} \Delta V^{l \rightarrow g}} dT \quad (25)$$

siendo, para una transición de fase líquida a gaseosa, ΔH_{vap} la entalpía de vaporización, T_{eb} la temperatura de ebullición, y $\Delta V^{l \rightarrow g}$ la diferencia entre los volúmenes de ambas fases. Si consideramos que el volumen molar de la fase gaseosa es mucho mayor que el de la líquida y un comportamiento ideal de la primera:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT_{eb}^2} dT \quad (26)$$

que al integrar, se obtiene la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\ln p_V = -\frac{\Delta H_{vap}}{RT_{eb}} + A \quad (27)$$

pudiendo calcular a partir de la pendiente del ajuste $\ln p_V$ frente a $\frac{1}{T}$, la entalpía de vaporización.

3.6. Momento dipolar, μ

El momento dipolar nos proporciona información acerca de la polaridad de una molécula. Su cálculo se puede aproximar según la ecuación de Onsager [8] a partir de medidas de índice de refracción, densidad y permitividad en función de la temperatura:

$$\mu^2 = \frac{9KTM}{4\pi N_A \rho} \frac{(\epsilon - n_D^2)(2\epsilon + n_D^2)}{\epsilon(n_D^2 + 2)^2} \quad (28)$$

Esta propiedad se ha calculado a 25 y 40 °C para el propionato y a 40 °C para el piválico.

4. Resultados experimentales y discusión

La representación gráfica de los datos obtenidos en la medida del índice de refracción, la densidad, la velocidad de propagación del sonido, la tensión superficial y el volumen libre, indican un comportamiento lineal de estas propiedades con la temperatura, para caracterizar este comportamiento se ha aplicado un ajuste según la siguiente ecuación, donde Y es la propiedad estudiada, T la temperatura de medida [5], [6]. Los parámetros A y B se recogen en la tabla 2.

$$Y = A * T + B \quad (29)$$

Los datos obtenidos de las medidas de viscosidad se ajustan según el modelo de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [5, 6, 9, 10]:

$$\eta = \eta_0 e^{\left(\frac{B}{T-T_0}\right)} \quad (30)$$

donde η_0 , B y T_0 son parámetros ajustables del modelo; B se relaciona con la energía de activación de la movilidad de las moléculas E_a/R y η_0 con la viscosidad a temperatura infinita [5], [6], [9]. En la tabla 2: η_0 , B y T_0 corresponden con A , B y C respectivamente.

Finalmente, para las presiones de vapor se utiliza un ajuste según la ecuación de Antoine [11]:

$$\log p_V = A - \frac{B}{C + T} \quad (31)$$

cuyos parámetros de ajuste se recogen en la tabla 2.

Para evaluar la calidad de las medidas, utilizamos la desviación relativa cuadrática media:

$$\text{DRCM}(\%) = 100 \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{Y^{\text{exp}} - Y^{\text{corr}}}{Y^{\text{exp}}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (32)$$

donde Y^{exp} es el valor experimental de la propiedad, Y^{corr} el valor de la propiedad calculado a partir de los parámetros de ajuste y n el número de puntos que se han usado para el ajuste.

Los valores obtenidos experimentalmente de todas las propiedades se recogen más adelante en las tablas 3, 4 y 5.

Tabla 2: Parámetros experimentales de ajuste para las propiedades estudiadas

Compuesto	propiedad	A	B	C	DRCM (%)
Propionato de propilo	n_D	-0,000503	1,540538	-	0,008
	ρ (kg/m^3)	-1,07005	1195,99	-	0,013
	u (m/s)	-4,125	2413,32	-	0,140
	σ (mN/m)	-0,0950	52,39	-	0,017
	η (mPa · s)	0,0362	634,30	76,41	0,180
	$\log p_V$	5,4859	1013,572	-103,657	2,970
Ácido piválico	n_D	-0,000444	1,530568	-	0,001
	ρ (kg/m^3)	-0,97495	1209,41	-	0,006
	u (m/s)	3,688	2232,68	-	0,036
	σ (mN/m)	-0,0849	48,43	-	0,002
	η (mPa · s)	0,0566	559,78	162,87	0,036
	$\log p_V$	5,4337	944,498	-159,206	1,600

Tanto la densidad como el índice de refracción (figura 9) son mayores en el caso del ácido piválico, y ambas propiedades decrecen al aumentar la temperatura. El comportamiento de la densidad con respecto a la temperatura no parece depender del tipo de compuesto, ya que ambas series de datos son paralelas. Por otro lado, para el índice de refracción las pendientes

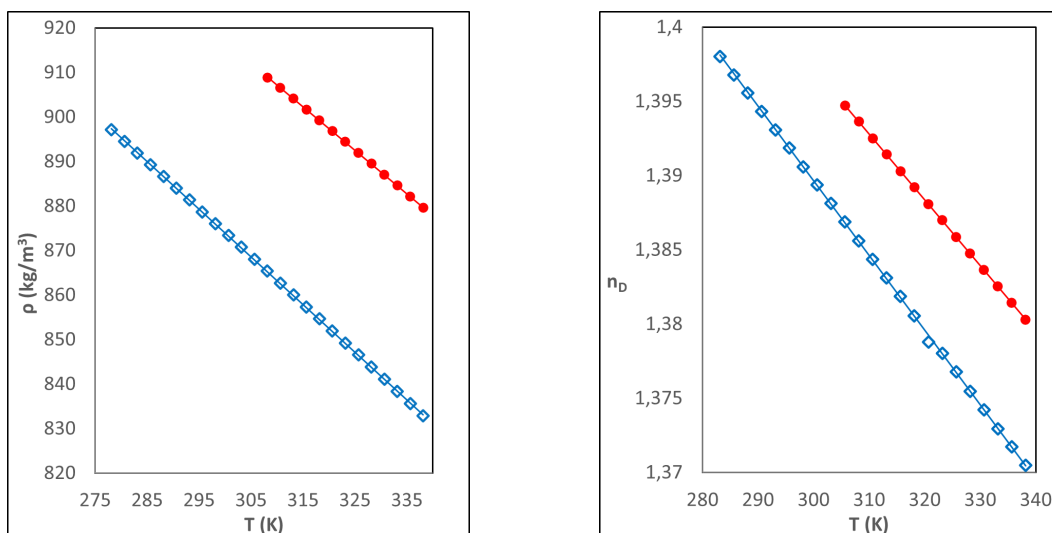


Figura 9: Densidad (izquierda) e índice de refracción (derecha) frente a la temperatura. Propionato de propilo (\diamond); acido píválico (\bullet)

son distintas para ambos compuestos, lo cual se puede justificar teniendo en cuenta que éste depende de entre varios factores de la polarizabilidad de la molécula y el grado de empaquetamiento de estas dentro del fluido, una mayor polarizabilidad y mejor empaquetamiento producen una mayor interacción de la luz con el medio, reduciendo la velocidad de propagación y, por tanto, un mayor n_D (ec.1), [4].

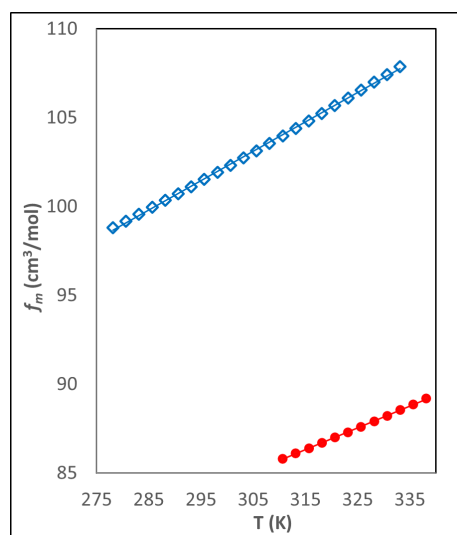


Figura 10: Volumen libre-temperatura. Propionato de propilo (\diamond); Ácido píválico (\bullet)

En ambos casos el f_m aumenta con la temperatura (figura 10) debido al aumento de energía cinética de las moléculas que debilita los enlaces entre estas, de manera que para el ácido píválico este aumenta con menor intensidad por tener interacciones dipolares más fuertes y la presencia de puentes de hidrógeno, los cuales el propionato de propilo no tiene. Además, el valor de la propiedad está relacionado con el grado de empaquetamiento que presenta una

sustancia, así, se observa que el ácido píválico presenta valores inferiores que el propionato de propilo, indicando que está mejor empaquetado.

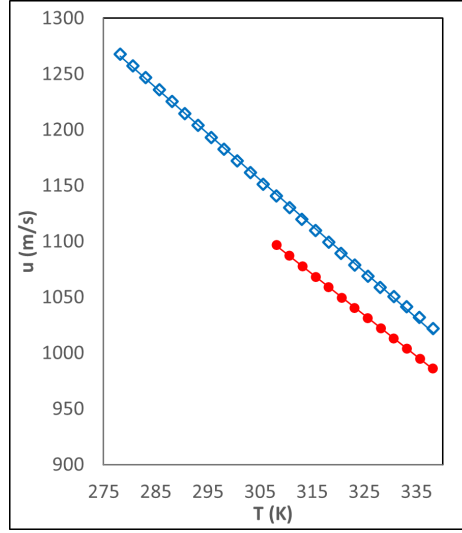


Figura 11: Velocidad del sonido-temperatura. Propionato de propilo (◇); Ácido píválico (●)

La velocidad del sonido (figura 11) aumenta con la rigidez y disminuye con la densidad del medio por el cual se propaga (ec.8). La rigidez del medio se caracteriza con $1/\kappa_S$ como la elasticidad del medio material (módulo de Young, E , en sólidos) [12, 13, 14]. Podemos observar un descenso en esta propiedad al aumentar la temperatura debido a la pérdida de rigidez del medio de propagación al debilitarse las fuerzas cohesivas por el aumento de la energía cinética. Al mismo tiempo observamos que para el propionato de propilo, la velocidad de propagación es mayor.

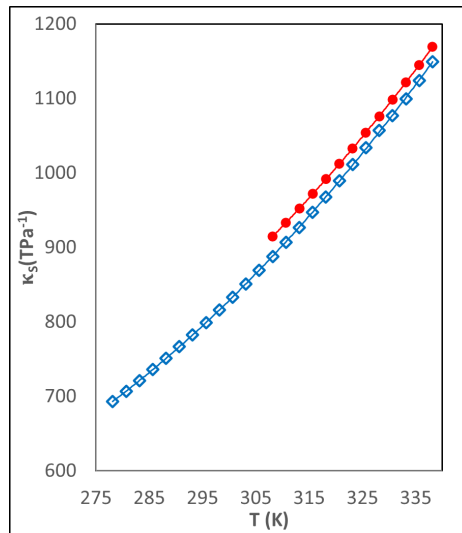


Figura 12: Compresibilidad isoentrópica-temperatura. Propionato de propilo (◇); Ácido píválico (●)

Observamos que la κ_S aumenta conforme lo hace la temperatura figura 12. Para ambos líquidos, los resultados obtenidos son similares, aunque para el ácido son ligeramente mayores. Este hecho indica que es más susceptible a la compresión a pesar de tener una estructura más compacta, y puede ser explicado por las diferencias en el tamaño molecular. El ácido píválico tiene una estructura molecular más esférica, reduciendo el impedimento estérico, en comparación con el propionato. En cuanto a la expansividad térmica isobárica, los valores más bajos se han obtenido para el ácido píválico, esto refleja la presencia de interacciones más fuertes que en el propionato, ya que el aumento de la temperatura induce un aumento menor del volumen molar.

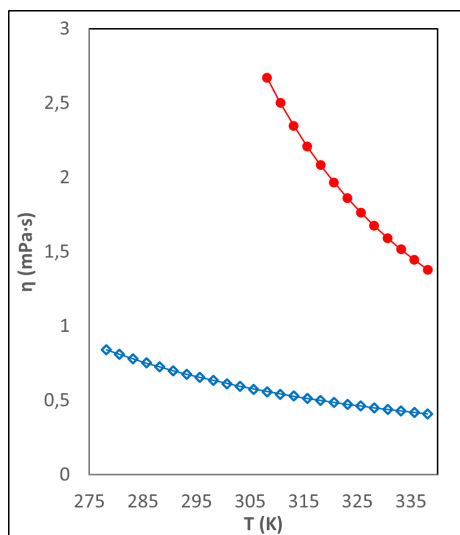


Figura 13: Viscosidad-temperatura. Propionato de propilo (◇) y Ácido píválico (●)

La viscosidad presenta un comportamiento decreciente con la temperatura (figura 13), la reducción del grado de empaquetamiento y el debilitamiento de las interacciones entre moléculas generan un aumento en la movilidad de estas, aumentando la fluidez, es decir, reduciendo la viscosidad. De este modo se observan valores para el ácido píválico notablemente superiores a los del propionato, y además con una dependencia de la temperatura más pronunciada [4].

La tensión superficial (figura 14) nos da información acerca de la fuerza de las interacciones intermoleculares, cuanto más fuertes sean, mayor será σ , es decir, la energía para introducir una molécula en la superficie del líquido desde el interior será mayor [4], [5]. Por este motivo, aumentando la temperatura se debilitan las interacciones entre moléculas y la tensión superficial disminuye. Esperaríamos que el ácido píválico presentara una tensión superficial superior, ya que es más polar, sin embargo, los valores más altos de esta se han obtenido para el propil propionato.

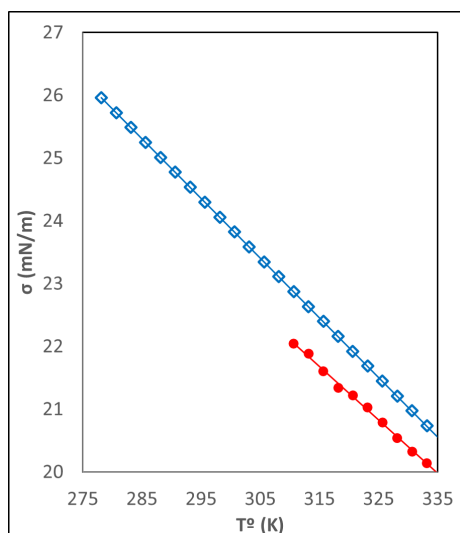


Figura 14: Tensión superficial-temperatura. Propionato de propilo (\diamond); Ácido píválico (\bullet)

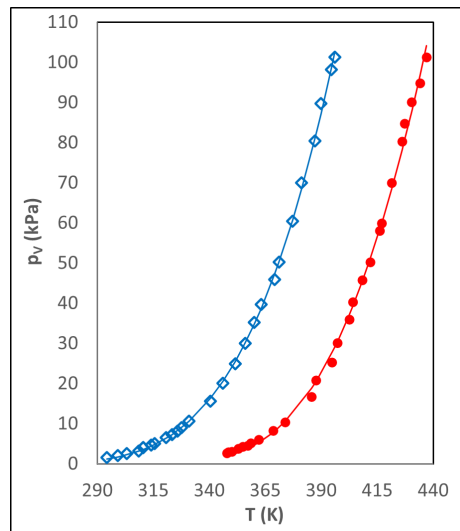


Figura 15: Presión-temperatura. Propionato de propilo (\diamond); Ácido píválico (\bullet)

La presión de vapor (figura 15) depende esencialmente de la naturaleza del compuesto en cuestión, donde es muy relevante el efecto de las fuerzas intermoleculares, siendo menor para los que poseen interacciones más fuertes como es el ácido píválico en comparación con el propionato de propilo, ya que esto dificulta la transición desde la fase líquida a la fase gaseosa. El aumento de la temperatura provoca un aumento de la presión de vapor debido al aumento de la energía cinética de las moléculas, facilitando esta transición de fase.

Tabla 3: Propiedades medidas

T (K)	n_D	$\rho(kg/m^3)$	$f_m(cm^3/mol)$	u (m/s)	$\kappa_S(TPa^{-1})$	$\eta(mPa \cdot s)$	$\sigma(mN/m)$
<i>Propionato de propilo</i>							
278,15	-	897,14	-	1268,10	693,16	0,8397	25,96
280,65	-	894,52	-	1257,47	706,99	0,8090	25,73
283,15	1,398039	891,91	98,80	1246,90	721,14	0,7797	25,49
285,65	1,396793	889,27	99,18	1236,13	735,93	0,7521	25,25
288,15	1,395570	886,63	99,56	1225,37	751,14	0,7249	25,01
290,65	1,394324	883,99	99,95	1214,67	766,72	0,6995	24,78
293,15	1,393093	881,34	100,34	1203,94	782,79	0,6764	24,54
295,65	1,391857	878,69	100,73	1193,29	799,23	0,6544	24,30
298,15	1,390603	876,04	101,12	1182,71	816,06	0,6337	24,06
300,65	1,389365	873,38	101,52	1172,22	833,25	0,6117	23,83
303,15	1,388127	870,72	101,92	1161,76	850,92	0,5932	23,59
305,65	1,386874	868,06	102,32	1151,34	869,05	0,5756	23,35
308,15	1,385612	865,39	102,73	1140,97	887,65	0,5584	23,11
310,65	1,384370	862,71	103,14	1130,42	907,10	0,5418	22,88
313,15	1,383096	860,03	103,55	1120,00	926,94	0,5292	22,64
315,65	1,381856	857,35	103,97	1109,75	947,10	0,5147	22,40
318,15	1,380554	854,66	104,39	1099,50	967,87	0,5007	22,16
320,65	1,378799	851,96	104,81	1089,31	989,18	0,4874	21,93
323,15	1,378043	849,25	105,24	1078,99	1011,41	0,4745	21,69
325,65	1,376767	846,55	105,68	1068,86	1033,97	0,4622	21,45
328,15	1,375472	843,83	106,11	1058,81	1057,08	0,4505	21,21
330,65	1,374214	841,11	106,55	1050,57	1077,20	0,4392	20,98
333,15	1,372949	838,40	106,99	1041,43	1099,74	0,4283	20,74
335,65	1,371722	835,66	107,43	1031,85	1123,93	0,4180	20,50
338,15	1,370480	832,91	107,88	1022,13	1149,18	0,4080	20,26
<i>Ácido pivalico</i>							
303,15	1,419298	-	-	-	-	-	-
305,65	1,394733	-	-	-	-	-	-
308,15	1,393656	908,87	-	1096,91	914,44	2,6699	-
310,65	1,392522	906,51	85,80	1087,22	933,24	2,5004	22,05
313,15	1,391429	904,12	86,10	1077,73	952,26	2,3473	21,89
315,65	1,390305	901,69	86,40	1068,30	971,75	2,2080	21,61
318,15	1,389207	899,27	86,70	1058,94	991,67	2,0824	21,34
320,65	1,388094	896,84	87,00	1049,65	1012,04	1,9666	21,22
323,15	1,386989	894,42	87,30	1040,40	1032,90	1,8622	21,03
325,65	1,385876	891,97	87,61	1031,21	1054,28	1,7640	20,79
328,15	1,384760	889,53	87,92	1022,12	1076,06	1,6755	20,54
330,65	1,383653	887,08	88,23	1013,05	1098,44	1,5921	20,33
333,15	1,382536	884,60	88,55	1004,07	1121,31	1,5160	20,14
335,65	1,381425	882,13	88,87	995,07	1144,88	1,4450	19,95
338,15	1,380289	879,63	89,19	986,09	1169,14	1,3796	19,72

Tabla 4: Presiones de vapor para el propionato de propilo y el ácido piválico

<i>Propionato de propilo</i>		<i>Ácido piválico</i>	
T (K)	$P_V(kPa)$	T (K)	$p_V(kPa)$
289,63	1,056	348,03	2,624
294,3	1,536	348,52	2,824
299,16	2,067	350,19	3,038
303,17	2,520	352,97	3,778
308,49	3,141	355,16	4,248
310,54	4,011	357,3	4,534
310,61	4,022	358,63	5,160
314,07	4,733	362,08	5,980
315,54	5,092	368,72	8,244
320,76	6,562	373,95	10,298
323,39	7,243	385,71	16,713
325,94	8,191	387,83	20,795
327,51	9,005	394,88	25,190
330,91	10,589	397,25	30,124
340,42	15,658	402,68	35,898
346,03	20,030	404,17	40,251
351,64	24,965	408,43	45,660
356,12	30,032	411,96	50,176
360,04	35,200	416,25	58,012
363,14	39,642	417,18	59,818
369,19	45,855	421,45	69,926
371,15	50,301	426,12	80,289
377,17	60,465	427,28	84,657
381,24	70,055	430,52	90,026
387,25	80,403	434,17	94,735
389,84	89,735	437,08	101,187
394,54	98,154		
396,05	101,325		
$\Delta H_{vap}(J/mol)$		$\Delta H_{vap}(J/mol)$	
$40,2 \times 10^3$		$52,6 \times 10^3$	

Tabla 5: Expansibilidad isobárica, entropía y entalpía superficiales y momento dipolar

	<i>Propionato de propilo</i>		<i>Ácido piválico</i>
T (K)	298,15	313,15	313,15
$\alpha_p(kK^{-1})$	1,22147	1,24420	1,07834
$\Delta S^\sigma(mNm^{-1}K^{-1})$	0,09513		0,08491
$\Delta H^\sigma(mJ/m^2)$	-4,422	-6,997	-4,699
$\mu(D)$	1,7838	1,8274	0,7239

5. Comparación con la bibliografía

La escasez de datos de referencia resalta la falta de estudio sobre estos dos compuestos, aun así he encontrado algunas propiedades caracterizadas por parte de diversos investigadores. Se ha evaluado la concordancia de los datos experimentales con los encontrados en la literatura mediante la desviación estándar relativa entre estos, siendo en todos los casos inferiores al 1,5 %.

Tabla 6: Comparación de resultados experimentales con datos bibliográficos

Compuesto	n_D		ρ (g/cm ³)		$T_{eb,n}$ (°C) ¹	
	exp	lit	exp	lit	exp	lit
Propilpropionato	1,3906 (25°C)	1,393 [15]	0,876 (25°C)	0,876 ² [1]	122.90	123 [1]
	1.393 (20°C)	1.394 ³ [1]	0,8813 (20°C)	0,8822 [15]		
		1,393 [16]		0,8809 [16]		
Ácido pivalico	1,393 ⁴ (36,5°C)	1,3931 [2]	0,894 (50°C)	0,905 [2]	163.93	164 [2]

¹Temperatura de ebullición normal (101,325 kPa)

²Promedio entre 0,873 y 0,879

³Promedio entre 1,391 y 1,396

⁴Interpolado

6. Conclusiones

En este trabajo he cumplido todos los objetivos propuestos inicialmente, habiendo adquirido un cierto nivel de autosuficiencia en el laboratorio, desde el manejo de los equipos y resolución de los problemas que se han ido presentando, hasta la capacidad de organización del trabajo. He conseguido llevar a cabo las medidas planeadas de forma satisfactoria y además, ampliar y consolidar mis conocimientos acerca de las propiedades estudiadas y su relación con las características físicas de los compuestos.

Las propiedades estudiadas en este trabajo no solamente se ven influenciadas por la naturaleza del grupo carboxilo, según si este está libre o conectado a una cadena hidrocarbonada, sino que, además, el tamaño y estructura moleculares también tienen un papel importante. Al tratarse de compuestos significativamente diferentes, su comparación ha resultado compleja y laboriosa, sin embargo, me ha supuesto una oportunidad para ampliar mi conocimiento sobre estas propiedades y la relación que existe entre ellas.

La densidad, el índice de refracción, volumen libre, expansibilidad isobárica, viscosidad y la presión de vapor concuerdan con los resultados que se esperan para ambos compuestos. En el caso de la velocidad del sonido, el factor de compresibilidad isoentrópico y la tensión superficial, es necesario tener en cuenta el tamaño, forma y estructura molecular, así, el mayor impedimento estérico del propionato de propilo puede justificar la rigidez de este, dando una mayor velocidad del sonido y menor κ_S . En cuanto la σ , la forma alargada del propionato a causa de sus cadenas hidrocarbonadas, podría provocar un entrelazamiento entre estas, resultando en una tensión superficial mayor que para el ácido pivalico.

Referencias

- [1] National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 7803, Propyl propionate. Retrieved May 10, 2024. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Propyl-propionate>.
- [2] National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 6417, Pivalic acid. Retrieved May 10, 2024. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Pivalic-acid>.
- [3] Santiago Burbano de Ercilla, Enrique Burbano García y Carlos Gracia Muñoz. *Física general*. 32^a ed. Tébar, 2006. ISBN: 9788473602358.
- [4] Antón Pérez Víctor José. «ESTUDIO TERMOFÍSICO DE TIOFENO, DERIVADOS DE TIOFENO Y ÉSTERES DE FURFURILO». En: (2018).
- [5] David Lapeña, Laura Lomba, Manuela Artal, Carlos Lafuente y Beatriz Giner. «The NADES glycine as a potential Green Solvent: A comprehensive study of its thermophysical properties and effect of water inclusion». En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 128 (2019), págs. 164-172. ISSN: 0021-9614.
- [6] Laura Lomba, Isabel Aznar, Ignacio Gascón, Carlos Lafuente y Beatriz Giner. «Thermophysical study of the furan family». En: *Thermochimica Acta* 617 (2015), págs. 54-64. ISSN: 0040-6031.
- [7] Héctor Díez, Alberto Lafuente, Sahar Mrad y Carlos Lafuente. «Thermophysical characterization of 1-propylpyridinium 1,1,1-trifluoromethanesulfonate, effect of alkyl chain length of the cation, and anion structure». En: (2023).
- [8] Lars Onsager. «Electric Moments of Molecules in Liquids». En: *Journal of the American Chemical Society* 58 (8 ago. de 1936), págs. 1486-1493. ISSN: 0002-7863.
- [9] R B Haj-Kacem, N Ouerfelli, J V Herráez, M Guettari, H Hamda y M Dallel. «Contribution to modeling the viscosity Arrhenius-type equation for some solvents by statistical correlations analysis». En: *Fluid Phase Equilibria* 383 (2014), págs. 11-20. ISSN: 0378-3812.
- [10] Abel G M Ferreira, Ana P V Egas, Isabel M A Fonseca, Ana C Costa, Danielly C Abreu y Lélío Q Lobo. «The viscosity of glycerol». En: *The Journal of Chemical Thermodynamics* 113 (2017), págs. 162-182. ISSN: 0021-9614.
- [11] GW THOMSON. «The Antoine equation for vapor-pressure data». En: *Chemical reviews* 38 (feb. de 1946), págs. 1-39. ISSN: 0009-2665.
- [12] Mikhailov I G, A Solovyov B y P Syrnikov Y. «Fundamentos de acústica molecular.» En: *Ciencia* 514 (1964), págs. 483-510.
- [13] F Alton Everest. *Master Handbook of Acoustics*. McGraw-Hill Education, 2022. ISBN: 9781260473599.
- [14] Austin R Frey, Lawrence E. Kinsler, Alan B. Coppens y James V. Sanders. *Fundamentals of Acoustics*. 4.^a ed. Wiley, 2000.

- [15] Arthur I Vogel. «130. Physical properties and chemical constitution. Part XIII. Aliphatic carboxylic esters». En: *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (0 1948), págs. 624-644. ISSN: 0368-1769.
- [16] Mathews y Faville. «The Physical Properties of a Number of Pure Esters». En: 22 (1917).