

Estudio termofísico de las mezclas compuestas por un alquil levulinato y un alcohol de cadena corta

Trabajo de Fin de Grado

Autor: Mario García Gracia

Director: Dr. Carlos Enrique Lafuente Dios

Departamento Química Física



Universidad
Zaragoza



Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza

INDICE

Resumen	1
Introducción	2
Parte experimental	4
Productos utilizados.....	4
Dispositivos experimentales utilizados.....	5
Balanza analítica.....	5
Analizador de densidad y velocidad de propagación del sonido.....	6
Calorímetro	7
Tratamiento de datos experimentales	8
Volumen de exceso.....	9
Compresibilidad isoentrópica de exceso	10
Entalpías de exceso.....	10
Resultados experimentales	11
Discusión de resultados.....	13
Conclusiones.....	21
Bibliografía.....	22

Anexos

Resumen

Se ha realizado el estudio termofísico de las mezclas binarias formadas por un alquil levulinato y un alcohol de cadena corta. Los alquil levulinatos estudiados son metil levulinato y etil levulinato mientras que los alcoholes son metanol, etanol, 1-propanol y 1-butanol. Se han determinado experimentalmente las densidades y las velocidades de propagación del sonido a $p = 0,1$ MPa y $T = 298,15$ K de dichos sistemas haciendo uso de un analizador de densidad y de velocidad del sonido. A partir de estas medidas se han obtenido los volúmenes de exceso y las compresibilidades de exceso. Asimismo, se han medido las entalpías de exceso con la ayuda de un calorímetro. El objetivo de este estudio es adquirir mayor información acerca de las propiedades de los sistemas estudiados. Los resultados hallados pueden justificarse atendiendo a diferencias estructurales y efectos energéticos. Gracias al estudio de este comportamiento termofísico se puede relacionar las diferencias encontradas con el alquil levulinato estudiado y con la longitud de la cadena del alcohol.

Abstract

The thermophysical study of binary mixtures formed by an alkyl levulinate and a short chain alcohol has been carried out. Alkyl Levulinates studied are methyl levulinate and ethyl levulinate while alcohols are methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol. The densities and propagation velocities of the sound at $p = 0.1$ MPa and $T = 298.15$ K of these systems have been experimentally determined using a density and sound speed analyzer. From these measures have been obtained the excess volumes and the excess compressibilities. Also, the excess enthalpies have been measured with the help of a calorimeter. The objective of this study is to acquire more information about the properties of the systems studied. The results found can be justified in response to structural differences and energy effects. Thanks to the study of this thermophysical behavior can relate the differences found with the alkyl levulinate studied and with the length of the alcohol chain.

Introducción

La química es un campo muy amplio y complejo, con su estudio se pueden abordar y tratar de resolver problemas que se encuentran en nuestra vida cotidiana. Con la Química podemos conocer la materia que nos rodea así como sus propiedades. Es evidente que una persona no puede abarcar el estudio y conocimiento de toda la Química, por eso elegir un tema en el que se va a investigar o adquirir mayor conocimiento es una buena forma de comenzar.

En este estudio se pretende ampliar el conocimiento de los líquidos. Como bien se conoce, la materia se puede encontrar en tres estados de agregación: sólido, líquido o gaseoso, dependiendo de las condiciones de temperatura o presión, de las interacciones existentes entre las moléculas, etc. A lo largo de la historia se han llevado a cabo multitud de experimentos con sólidos y gases y es por esto que hoy en día están muy estudiados y se encuentran multitud de teorías y fórmulas experimentales sobre estos dos estados de agregación. Sin embargo, el estado líquido no ha sido estudiado con tanta profundidad y debido a esto hoy su conocimiento no es tan detallado. Esta es una de las razones de por qué ha habido problemas a la hora de encontrar valores de la literatura con el que poder compararlos con los valores obtenidos en nuestro laboratorio. Aún así se ha encontrado un estudio anterior sobre las propiedades del ácido levulínico [1], molécula que está estrechamente relacionada con las aquí estudiadas.

Este trabajo estudia las propiedades termofísicas de mezclas compuestas por un alcohol levulinato y un alcohol de cadena corta. Las propiedades que se han determinado a $p = 0,1 \text{ MPa}$ y $T = 298,15 \text{ K}$ son el volumen de exceso y la compresibilidad isoentrópica de exceso, gracias a medidas de densidad y velocidad de propagación del sonido, y las entalpías de exceso a una temperatura. Con la ayuda de estas tres propiedades termofísicas de exceso se puede entender la estructura y ordenamiento de las moléculas en estas mezclas y por otro lado se pueden estudiar los fenómenos energéticos durante el proceso de mezcla mediante las entalpías de exceso.

El metil levulinato y el etil levulinato han sido los ésteres estudiados debido a la gran cantidad de aplicaciones en los que se pueden encontrar. Estos ésteres de levulinatos son una clase de ésteres grasos de cadena corta, procedentes del ácido levulínico, con características similares a los ésteres metílicos del ácido graso del biodiesel (FAME).

Estos compuestos son usados como aditivos en gasolina y diesel debido a sus excelentes propiedades como su poca o nula toxicidad, alta lubricidad, estabilidad del punto de inflamación y buenas propiedades de flujo bajo condiciones de frío. Además, los ésteres de levulinato también se han usado en aromas o como substratos en varios tipos de condensación y en reacciones de adición. Tanto los ésteres de levulinato como cualquier otro disolvente utilizado puede presentar problemas con el medio ambiente. Es por esto que tanto los productos químicos como los procesos en los que intervienen puedan asociarse a la Química Verde definida por Anastas y Warner en sus Green Chemistry principles [2].

En total se han estudiado 8 mezclas que son las siguientes:

Metil levulinato	Etil levulinato
+ metanol	+ metanol
+ etanol	+ etanol
+1-propanol	+1-propanol
+ 1-butanol	+ 1-butanol

Fijándonos en todos los compuestos empleados en las mezclas, se observa que todos ellos presentan un parte hidrofílica mediante el grupo alcohol o el grupo éster, y una parte hidrofóbica debido a la cadena hidrocarbonada.

También puede señalarse que se han usado cuatro alcoholes con longitud de cadena variable, atendiendo a este hecho se podrán relacionar las diferencias que encontremos en las propiedades de las mezclas con esta característica de los alcoholes. Es decir, la influencia será exclusivamente de la longitud de dicha cadena. En cuanto a los ésteres levulinato la única diferencia entre el metil levulinato y el etil levulinato es la introducción de un grupo $-CH_2$ en la cadena. Por tanto llevando a cabo una comparación de las medidas entre los dos ésteres las diferencias encontradas se deberán al aumento de la longitud de la cadena hidrocarbonada.

Por último, desde un punto de vista académico, este trabajo me ha ayudado a entender mejor los líquidos y la termofísica en general, así como enfrentarme a un estudio de investigación por primera vez. Además, me ha ayudado a tener más seguridad en mí mismo dentro de un laboratorio y a aprender de los errores que he podido cometer y entender el por qué de ellos.

Parte experimental

Productos utilizados

Las estructuras de los alquil levulinatos estudiados se muestra en la Figura 1.

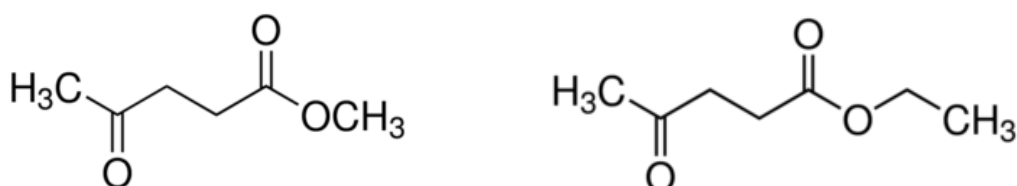


Figura 1. Alquil levulinatos utilizados: metil levulinato (izquierda) y etil levulinato (derecha).

En la Tabla 1 se recoge la información acerca de los líquidos utilizados.

Las purezas fueron certificadas por los suministradores, estas purezas se han determinado mediante cromatografía de gases. Dado la elevada pureza de los líquidos han sido utilizados sin necesidad de purificarlos.

Por otra parte el contenido en agua se determinó mediante valoraciones de Karl Fischer utilizando un valorador automático Crison KF 1S-2B. Dicha valoración se basa en la siguiente reacción:

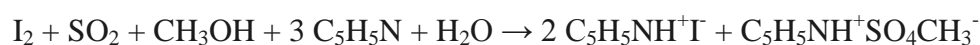


Tabla 1. Líquidos utilizados

Nombre químico	Fórmula	Número CAS	Fuente	Pureza ^a	Contenido en agua / ppm	Método
Metil levulinato	C ₆ H ₁₀ O ₃	624-45-3	Aldrich	0,997	177	KF
Etil levulinato	C ₇ H ₁₂ O ₃	539-88-8	Aldrich	0,993	200	KF
Metanol	CH ₄ O	67-56-1	Sigma-Aldrich	0,998	185	KF
Etanol	C ₂ H ₆ O	64-17-5	Acros	0,998	175	KF
1-Propanol	C ₃ H ₈ O	71-23-8	Sigma-Aldrich	0,998	190	KF
1-Butanol	C ₄ H ₁₀ O	71-36-3	Sigma-Aldrich	0,999	170	KF

^aLa pureza está expresada en fracción en masa.

En este estudio se trabaja con mezclas binarias de un éster levulinato + un alcohol de cadena corta. Para los sistemas binarios se considera apropiado trabajar con al menos nueve fracciones molares que se distribuyen en todo el rango de concentraciones (0,10-0,90) con un intervalo de 0,10. También se preparan dos fracciones molares adicionales en los extremos de baja y alta concentración, fracciones molares 0,05 y 0,95. De esta forma se preparan en total once fracciones molares recomendadas.

Dispositivos experimentales utilizados

Vamos a describir los instrumentos que se han usado para la obtención de las propiedades termofísicas consideradas, así como los procedimientos de medida seguidos:



Balanza analítica

Para conocer con exactitud la fracción molar de la muestra con la que se está trabajando se hace uso de una balanza analítica Sartorius Semimicro balance CP225-D cuya incertidumbre es $1 \cdot 10^{-5}$ g.

La masa exacta de las muestras se calculó gracias al método de la diferencia de pesada. Para

ello se llevan a cabo 3 pesadas: primero se pesa el recipiente vacío, luego añadimos el volumen de alquil levulinato establecido para cada fracción molar y por último el volumen del correspondiente alcohol necesario para tener unos 3,5 mL de mezcla. Después de pesar la muestra, esta se agita vigorosamente durante unos minutos con el fin de conseguir una mezcla totalmente homogénea.

Se estima que el error máximo cometido en la determinación de la composición (en fracción molar) de las mezclas es menor que 0,0001.

Analizador de densidad y velocidad de propagación del sonido

Para la medición de las densidades y las velocidades de propagación del sonido a presión atmosférica se ha usado un analizador de densidad y velocidad del sonido Anton Paar DSA-5000. Este dispositivo permite la determinación simultánea de ambas propiedades y dispone de termostatos Peltier que mantienen la temperatura en $\pm 0,005$ K.



El calibrado del equipo se realiza con agua ultrapura proporcionada por SH Calibration Service GmbH (Graz, Austria) y aire seco.

Para la medida de la densidad, este equipo se fundamenta en la determinación electrónica del periodo de oscilación de un tubo en forma de U en el que se introduce la muestra. La incertidumbre en la medida de la densidad es $1 \cdot 10^{-5}$ g·cm⁻³. La determinación de la velocidad de propagación del sonido se basa en la resonancia de una cavidad cilíndrica de longitud conocida llena de la muestra, cuando es atravesada por pulsos ultrasónicos en la dirección del eje de la cavidad, por ondas longitudinales. En este caso la incertidumbre en la medida de la velocidad de propagación del sonido es $0,5$ m·s⁻¹.

Para llevar a cabo las medidas, en primer lugar, se introduce la muestra con una jeringuilla poniendo atención en que no haya burbujas tanto dentro de esta como dentro del tubo interior en forma de U. Si apareciesen burbujas provocaría errores en las

medidas. Tras esto se indica al dispositivo el valor de la temperatura al que se va a medir, y tras un tiempo aparece en valor de la medida.

La limpieza de este analizador se lleva a cabo con acetona y posteriormente se pasa una corriente de aire a su través gracias a una bomba que lleva consigo el equipo.

Gracias a estas medidas de densidad y velocidad de propagación del sonido se pueden calcular el volumen molar de exceso y la compresibilidad isoentrópica de exceso para cada fracción molar considerada.



Calorímetro

Para la obtención de las entalpías de exceso se empleó un calorímetro de flujo-mezcla y un par de bombas HPLC.

Dos bombas Shimadzu LC-10ADVP HPLC son las encargadas de llevar los dos líquidos con un flujo constante al interior del calorímetro. Estas bombas deben calibrarse previamente para conocer el flujo real de cada uno de los componentes. La incertidumbre en las fracciones molares es 0,001

El calorímetro propiamente dicho es un monitor 2277 TAM de Thermometric [3]. Los líquidos bombeados llegan a una celdilla donde se mezclan. Al mezclarse se produce un enfriamiento o calentamiento debido a los procesos energéticos y el propio equipo compensa esta ganancia o pérdida de calor gracias al empleo de un dispositivo Peltier, manteniendo constante la temperatura en un intervalo de $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ K. Más información acerca del calibrado del equipo y su funcionamiento se puede encontrar en un trabajo previo [4].

El calorímetro proporciona la potencia a lo largo del experimento, sus principales características son:

- Seguimiento a tiempo real.
- Estudio de procesos endotérmicos o exotérmicos.
- Temperaturas de trabajo de 5 a 80 grados.

Tratamiento de datos experimentales

En primer lugar, antes de proceder al tratamiento de los resultados experimentales para obtener las propiedades de exceso. Se van a proporcionar los valores de las propiedades termofísicas a la presión de 0,1 MPa y a la temperatura de 298,15 K necesarias para llevar a cabo dichos cálculos y se va a comparar los valores obtenidos de densidad, y velocidad de propagación del sonido con valores de la literatura [5-17].

Tabla 2. Densidades, ρ , velocidades de propagación del sonido, u , expansibilidades isobáricas, α_p , y capacidades caloríficas molares a presión constante, C_p , de los líquidos utilizados a $p = 0,1$ Mpa y a $T = 298,15$ K y comparación de las densidades y velocidades de propagación del sonido con los valores de la literatura.^a

Compuesto	$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$		$u / (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$		$\alpha_p / \text{kK}^{-1}$	$C_p / (\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.		
Metil levulinato	1,045401	1,045396 [5]	1386,62	1386,22[5]	0,947	222,5
Etil levulinato	1,007610	1,007542 [6]	1350,90	1351,22[6]	0,9711	261,2
Metanol	0,78653	0,78664 [7] 0,78670 [8]	1103,95	1104,30 [9] 1104 [10]	1,0219	81,01 [18]
Etanol	0,78516	0,78511 [8] 0,7850 [11]	1143,25	1143 [7] 1143,17 [12]	1,0995	112,28 [18]
1-Propanol	0,79966	0,79966 [13] 0,79962 [14]	1205,97	1206 [13] 1205,96 [9]	1,0085	144,18 [18]
1-Butanol	0,80595	0,80593 [9] 0,80606 [15]	1240,43	1240,09 [16] 1240,37 [17]	0,9527	177,1 [18]

^a Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0.005$ K, $u(p) = 0.0025$ Mpa, y las incertidumbres expandidas combinadas U_c son $U_c(\rho) = 0.00001$ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $U_c(u) = 0.5$ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ con un nivel de confianza de 0.95 ($k = 2$).

En la Tabla 2 se puede apreciar como las medidas tanto de densidad como de velocidad de propagación del sonido concuerdan satisfactoriamente con los valores de la literatura. Las expansibilidades isobáricas se han obtenido a partir de medidas de densidad en función de la temperatura.

En lo que respecta a las capacidades caloríficas de los cuatro alcoholes no hubo problema en hallar sus valores a cualquier temperatura, sin embargo para los dos alquil levulinatos no se encontraron valores de la capacidad calorífica en la literatura. Por tanto las C_p de estos dos compuestos fueron estimadas utilizando la relación termodinámica siguiente:

$$C_p = \frac{(\kappa_T - \kappa_S)}{TV\alpha_p^2} \quad (1)$$

κ_T es la compresibilidad isotérmica, κ_S la compresibilidad isoentrópica, T la temperatura, V el volumen molar y por último α_p la de expansibilidad isobárico. Los valores de la compresibilidad isotérmica pueden encontrarse en trabajos anteriores [5,19].

Como se ha dicho anteriormente se ha llevado a cabo la determinación de tres propiedades: volumen molar de exceso, compresibilidad isoentrópica de exceso y entalpía de exceso.

Para caracterizar estas propiedades se han realizado medidas de densidades y velocidad de propagación del sonido, y por otro lado medidas de entalpías de exceso de las diferentes mezclas. Cada una de todas estas medidas para cada fracción molar y en cada mezcla es importante ya que a partir de ellas vamos a tener un mejor conocimiento del comportamiento de estas mezclas y por tanto de estas tres propiedades. Es decir, necesitamos cuantificar estas propiedades mediante fórmulas que relacionen todos los valores que nosotros poseemos como podrían ser las masas molares, las densidades o las velocidades de propagación del sonido de los compuestos puros.

Volumen de exceso

Para el volumen de exceso molar se ha utilizado la siguiente fórmula derivada directamente de su definición:

$$V^E = \sum_i x_i M_i \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_i} \right) \quad (2)$$

como se puede ver para calcular V^E es necesario conocer los valores de densidad de los compuestos puros, ρ_i , la densidad que se ha medido para cada fracción molar, ρ , y la masa molar de los componentes, M_i , y por último conocer la fracción molar de estos, x_i .

Compresibilidad isoentrópica de exceso

La compresibilidad isoentrópica, κ_S , puede ser calculada a partir de la densidad, ρ , y de la velocidad de propagación del sonido, u , suponiendo que la absorción ultrasónica es despreciable, haciendo uso de la ecuación de Newton-Laplace, $\kappa_S = 1/(\rho u^2)$.

La compresibilidad isoentrópica de exceso se define al igual que el resto de las propiedades de exceso, como la diferencia entre su valor real, κ_S , y el ideal, κ_S^{id} :

$$\kappa_S^E = \kappa_S - \kappa_S^{id} \quad (3)$$

El cálculo de la compresibilidad isoentrópica ideal se obtiene mediante el uso de una relación formulada por Benson y Kiyohara [20]:

$$\kappa_S^{id} = \sum_i \phi_i \left[\kappa_{S,i} + \frac{TV_i \alpha_i^2}{C_{p,i}} \right] - T \left(\sum_i x_i V_i \right) \frac{\left(\sum_i \phi_i \alpha_i \right)^2}{\left(\sum_i x_i C_{p,i} \right)} \quad (4)$$

ϕ_i indica la fracción de volumen referida al estado no mezclado del componente i en la mezcla, mientras que los demás símbolos ya han sido mencionados.

Entalpías de exceso

La entalpía de exceso, puede calcularse directamente a partir de la energía térmica generada en el proceso de mezcla, puesto que la entalpía de mezcla para un proceso ideal es cero, y de los flujos de los componentes mediante la siguiente expresión:

$$H^E = \frac{\dot{Q}}{(\dot{n}_1 + \dot{n}_2)} \quad (5)$$

aquí \dot{Q} es la energía térmica por unidad de tiempo y las unidades son $J \cdot s^{-1}$, mientras que \dot{n}_i es el flujo de cada componente de la mezcla y sus unidades son $mol \cdot s^{-1}$.

Resultados experimentales

Los valores experimentales de la densidad y la velocidad de propagación del sonido junto con la compresibilidad isoentrópica calculada se recogen en la Tabla A1 de los anexos. En esta Tabla se muestran también los valores calculados del volumen molar de exceso y de la compresibilidad isoentrópica de exceso. Por otra parte, la entalpía molar de exceso se encuentra en la Tabla A2 de los anexos.

La representación gráfica de las propiedades de exceso se muestra en las Figuras 1-6.

Estas propiedades de exceso han sido correlacionadas con la composición utilizando la conocida ecuación de Redlich-Kister [21]:

$$Y^E = x_1(1 - x_1) \sum_{i=0} A_i (2x_1 - 1)^i \quad (6)$$

siendo Y^E la propiedad de exceso estudiada, x_1 la fracción molar del componente 1 y A_i son los coeficientes de ajuste que se obtienen por un ajuste de mínimos cuadrados, el número de coeficientes empleado se decide utilizando el criterio de menor desviación estándar.

La desviación estándar de los ajustes, se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\sigma(Y^E) = \sqrt{\frac{\sum_i (Y_{i,exp}^E - Y_{i,cal}^E)^2}{n - p}} \quad (7)$$

siendo $Y_{i,exp}^E$ la magnitud experimental, $Y_{i,cal}^E$ la magnitud calculada con la expresión polinómica del ajuste Redlich-Kister, n es el número de puntos experimentales y p es el número de parámetros utilizados.

En la Tabla 3 se recogen los parámetros de Redlich-Kister junto con las desviaciones estándares asociadas.

Tabla 3. Parámetros, A_i , y desviaciones estándares, $\sigma(Y^E)$, para la ecuación de Redlich-Kister.

Propiedad	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$\sigma(Y^E)$
Metil levulinato (1) + metanol (2)						
$V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	-1,3510	0,3544	-0,1590	0,6076		0,0024
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	-43,12	-4,35	-2,77	11,78		0,11
$H^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	5024	-528	-90	-1236		3,8
Metil levulinato (1) + etanol (2)						
$V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	-0,3082	0,0412	-0,1176	0,1767		0,0009
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	-88,76	40,69	-16,40	8,40		0,22
$H^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	6643	-467	1703	-387		6,7
Metil levulinato (1) + 1-propanol (2)						
$V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	0,4727	-0,1533	0,0653	-0,013		0,0006
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	-171,77	103,92	-94,71	87,82		0,56
$H^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	7867	-275	1766	-1631		5,3
Metil levulinato (1) + 1-butanol (2)						
$V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	1,2143	-0,4134	0,4592	0,0999		0,0016
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	-215,46	152,71	-160,19	82,77		0,60
$H^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	8391	88	2065	-2077		7,7
Etil levulinato (1) + metanol (2)						
$V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	-1,3191	0,5330	-0,3662	0,4258		0,0029
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	-150,16	146,61	-123,83	220,02	-190,38	0,49
$H^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	4610	-341	-294	-1273		4,4
Etil levulinato (1) + etanol (2)						
$V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	-0,3413	0,4642	-0,0269	-0,1597		0,0009
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	-118,91	114,29	-118,06	84,09		0,31
$H^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	5986	-511	962	-702		6,6
Etil levulinato (1) + 1-propanol (2)						
$V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	0,4493	-0,0013	0,1369	0,0622		0,001
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	-60,00	40,17	-37,33	24,08		0,12
$H^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	7148	-426	1495	-1186		6,6
Etil levulinato (1) + 1-butanol (2)						
$V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	0,9676	-0,1526	0,2190	-0,1839		0,0021
$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$	-23,91	4,57	-5,38	2,30		0,05
$H^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	7634	-164	1719	-1361		11,7

Discusión de resultados

En este apartado vamos a analizar y discutir los resultados obtenidos que es el principal objetivo del trabajo ya que gracias a este análisis se podrá conocer mejor el comportamiento real de las mezclas objeto de estudio.

En este trabajo, como se ha dicho anteriormente, se han estudiado tres propiedades distintas como lo son el volumen de exceso molar, la compresibilidad entrópica de exceso y la entalpía de exceso. Las propiedades se van a analizar por separado para así poder determinar cómo influye en estas la longitud de cadena del alcohol o el éster levulinato empleado. Es por esto que para cada propiedad tenemos dos gráficas, una para el metil levulinato con los cuatro alcoholes y por otro lado una para el etil levulinato con los alcoholes.

Siguiendo los pasos que hemos hecho en el laboratorio, en primer lugar vamos a discutir los datos obtenidos para el volumen de exceso molar:

En cuanto al volumen molar de exceso, cuánto más negativos son los valores quiere decir que hay un mejor aprovechamiento del espacio en la mezcla respecto a los líquidos puros por separado. Fijándonos tanto en la figura 1 como en la figura 2, vemos que esto sucede cuánto menor es la longitud de cadena del alcohol, es decir, la mezcla con el metanol tanto del metil levulinato como del etil levulinato aprovecha mejor el espacio. Esto podría explicarse debido a que las moléculas de metanol que tienen un tamaño más reducido pueden acoplarse más fácilmente con los ésteres levulinato. Mientras que con el butanol que es el alcohol con mayor longitud de cadena presenta problemas a la hora de introducirse en la estructura del éster.

Que los distintos alcoholes interaccionen mejor o peor depende en gran parte también de las interacciones que se van a llevar a cabo. Estas interacciones pueden ser enlaces por puentes de hidrógeno y en su mayor medida interacciones dipolo-dipolo. Pero a la hora de estudiar el volumen molar de exceso es más importante la influencia del tamaño ya que como se ha dicho anteriormente, cuánto más pequeña sea la longitud de cadena del alcohol más facilidad va a encontrar la molécula de alcohol para aproximarse a la estructura del éster levulinato estudiado

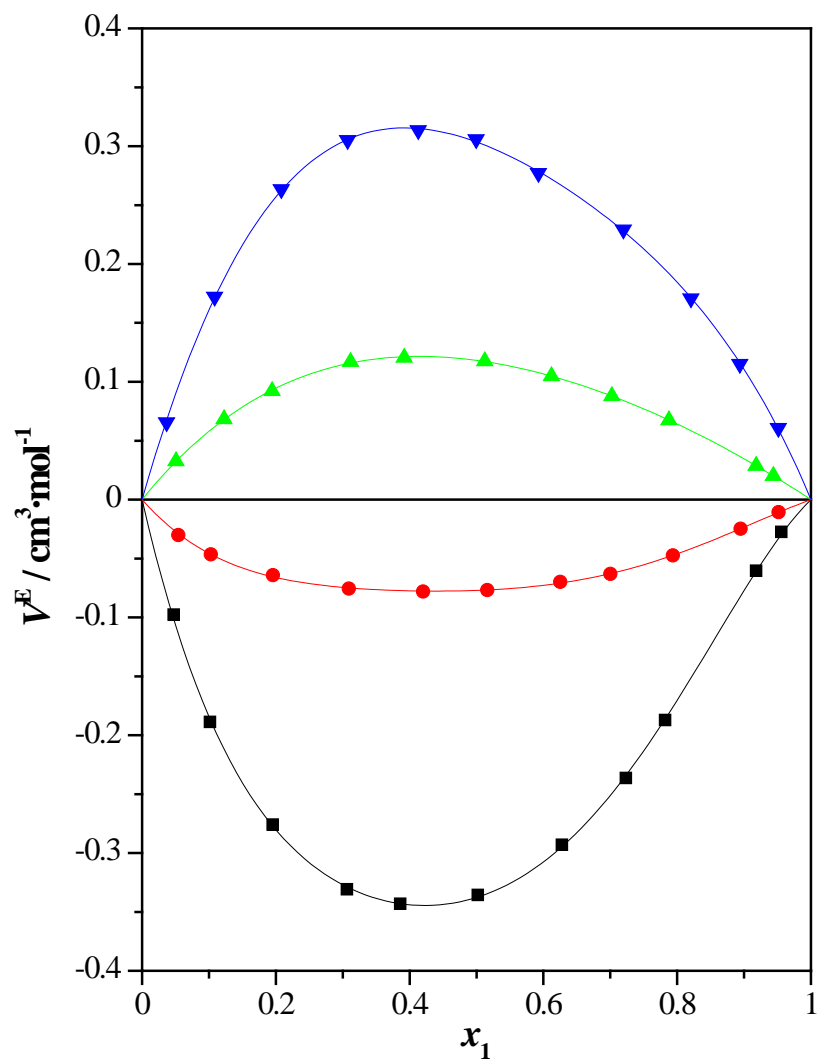


Figura 1. Volumen molar de exceso, V^E , de las mezclas binarias: metil levulinato (1) + alcohol(2): (■) metanol; (●) etanol; (▲) 1-propanol; (▼) 1-butanol; (—) ecuación de Redlich-Kister.

Si comparamos la Figura 1 con la Figura 2, no apreciamos muchas diferencias significativas entre los dos ésteres levulinato estudiados. Sí que es verdad que en la mezcla metil levulinato + butanol se obtienen unos volúmenes molares de exceso más elevados en comparación con la mezcla etil levulinato + butanol de la Figura 2.

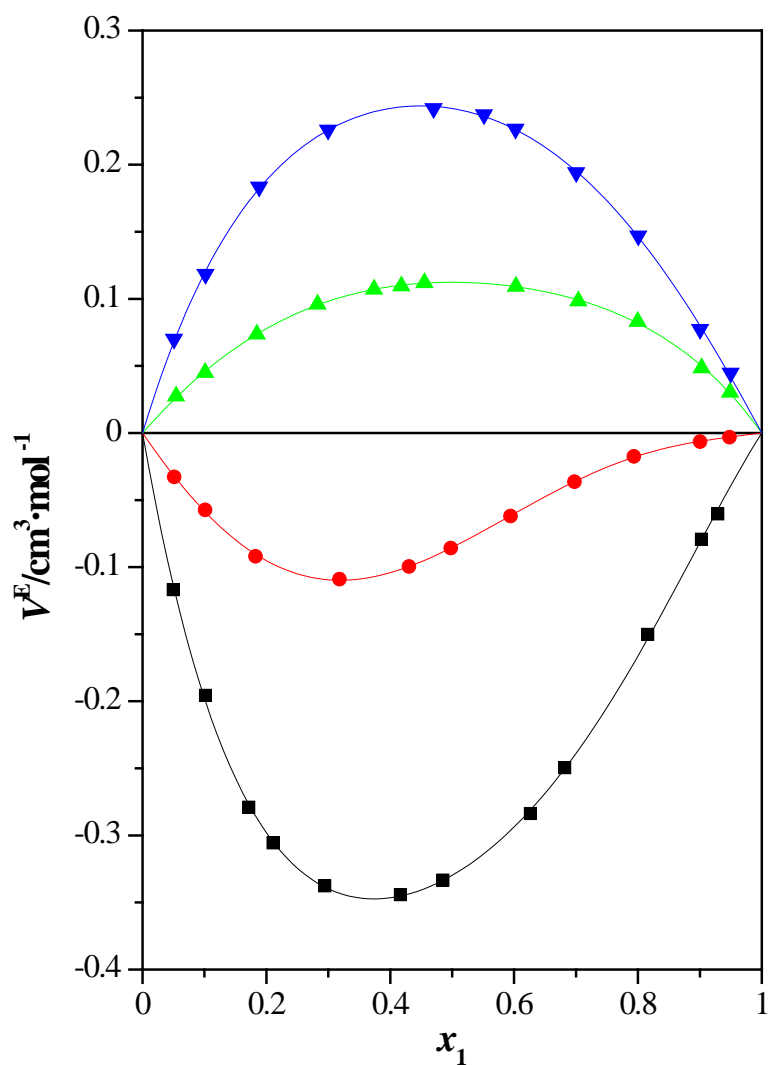


Figura 2. Volumen molar de exceso, V^E , de las mezclas binarias: etil levulinato (1) + alcohol (2): (\blacksquare) metanol; (\bullet) etanol; (\blacktriangle) 1-propanol; (\blacktriangledown) 1-butanol; (—) ecuación de Redlich-Kister.

En segundo lugar se van a analizar los valores obtenidos de compresibilidad isoentrópica de exceso tanto del metil levulinato con los diferentes alcoholes como del etil levulinato:

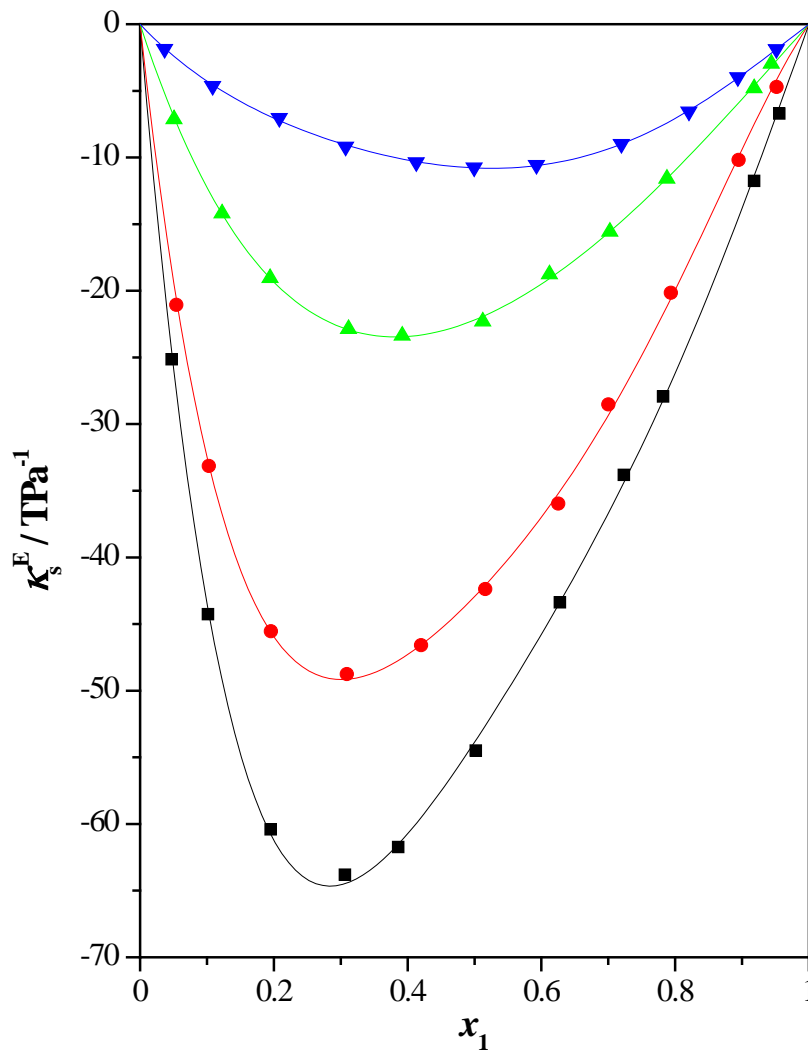


Figura 3. Compresibilidad isoentrópica de exceso, κ_s^E , de las mezclas binarias: metil levulinato (1) + alcohol (2): (■) metanol; (●) etanol; (▲) 1-propanol; (▼) 1-butanol; (—) ecuación de Redlich-Kister.

La compresibilidad isoentrópica es una propiedad que está relacionada con la organización interna de las moléculas. En general, a mayor compresibilidad equivale a un peor empaquetamiento de las moléculas. Que la compresibilidad de exceso sea negativa quiere decir que la mezcla real tiene una compresibilidad menor que la ideal. Es decir el sistema está mejor empaquetado, siendo más compacto que antes de la mezcla. Debido a esto, las mezclas con el metanol presentan valores más negativos de esta propiedad lo que equivale a un mejor empaquetamiento que con los otros alcoholes. Esto nos refuerza lo expuesto para el volumen de exceso molar.

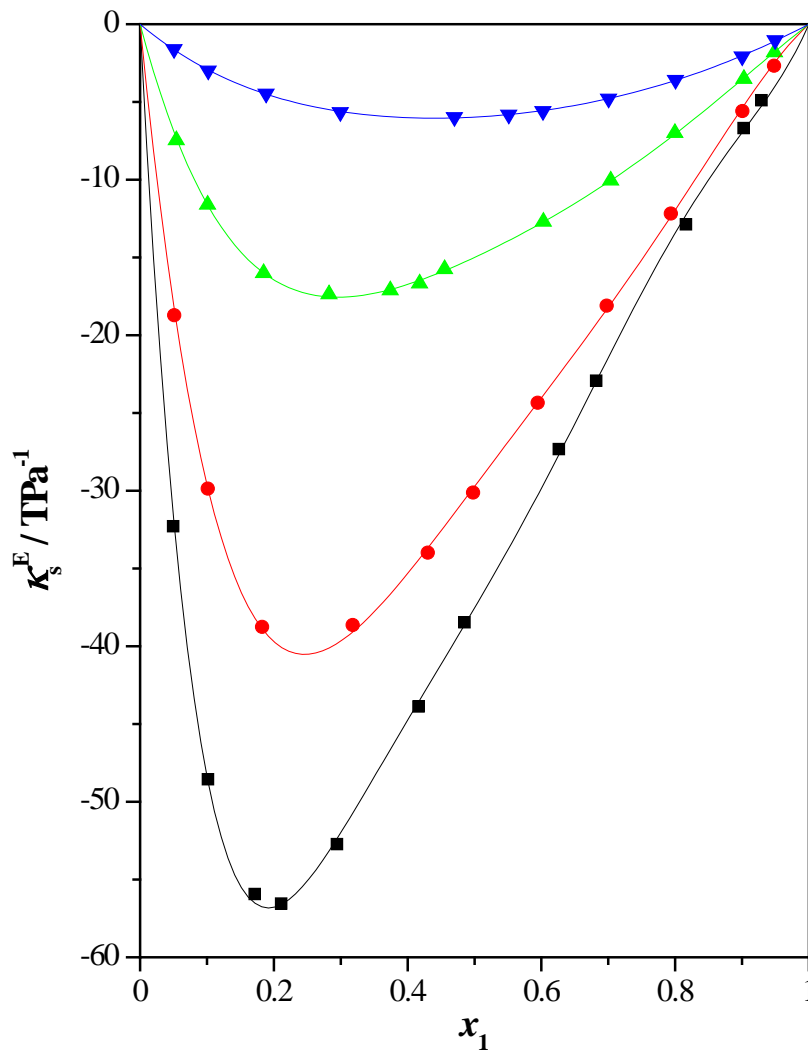


Figura 4. Compresibilidad isoentrópica de exceso, κ_s^E , de las mezclas binarias: etil levulinato (1) + alcohol (2): (■) metanol; (●) etanol; (▲) 1-propanol; (▼) 1-butanol; (—) ecuación de Redlich-Kister.

Fijándonos en primer lugar en la Figura 3, la cuál representa las mezclas de metil levulinato con los diferentes alcoholes, se puede observar que los valores más negativos que se obtienen son con el metanol. Esto nos refuerza lo que se había comentado con el volumen de exceso molar anteriormente, ya que el éster levulinato estudiado presenta una mejor interacción con los alcoholes a medida que vamos reduciendo la longitud de la cadena de dicho alcohol.

En cuanto a la Figura 4 que representa las mezclas del etil levulinato con los cuatro diferentes alcoholes ocurre lo mismo que lo expuesto en el apartado anterior. Es decir,

los valores más negativos se encuentran para la mezcla etil levulinato + metanol, lo cuál nos indica que existe una mejor organización a nivel molecular.

Por último, si comparamos los dos gráficos se puede observar que los valores más negativos de compresibilidad isoentrópica de exceso los encontramos para las mezclas con metil levulinato. Con esta objeción, estamos viendo la variabilidad de la compresibilidad isoentrópica de exceso dependiente del éster levulinato estudiado, por lo que ya no nos estamos fijando en la variación de la longitud de cadena del alcohol. Tras esta comparación se puede deducir que el etil levulinato presenta un empaquetamiento a nivel estructural más pobre que para el metil levulinato.

Por último vamos a comentar los resultados obtenidos de los valores de entalpías de exceso en las distintas mezclas:

En primer lugar, observando la Figura 5 y la Figura 6 se puede afirmar que tanto el metil levulinato como el etil levulinato presentan un balance energético desfavorable en las mezclas con los distintos alcoholes ya que todos los valores de sus entalpías de exceso de las mezclas son positivos, es decir mayor que 0.

Esta entalpía de exceso no es más que la energía que se absorbe o se desprende en el proceso de mezcla a una temperatura constante de 25 °C. Que esta entalpía tenga valores positivos nos indica que se trata de procesos endotérmicos porque siguiendo el convenio de signos nos indica que es calor absorbido por el sistema. Por tanto, la entalpía de exceso solamente es un parámetro energético en el que su valor depende de las energías de formación de enlaces y de ruptura de estos entre las moléculas que se encuentran en las mezclas. Al ser valores positivos se puede afirmar que la energía necesitada en la ruptura de los enlaces iniciales no se llega a compensar con la energía desprendida en la formación de los nuevos enlaces.

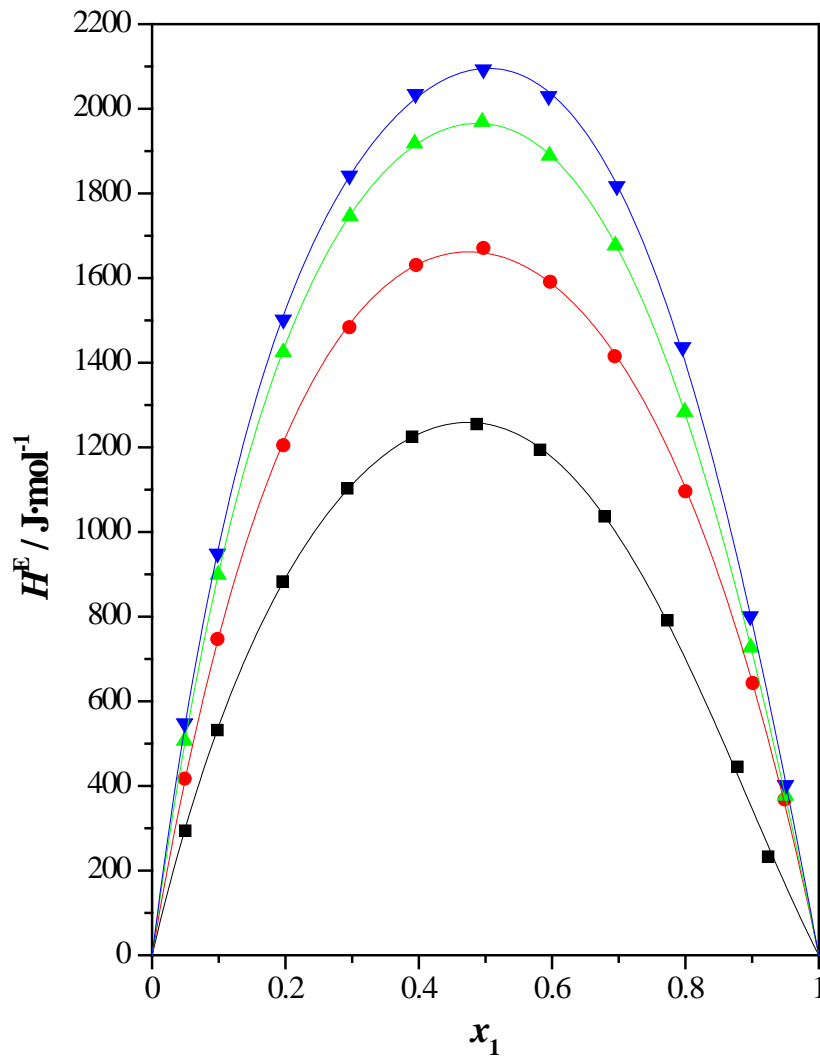


Figura 5. Entalpía molar de exceso, H^E , de las mezclas binarias: metil levulinato (1) + alcohol (2): (■) metanol; (●) etanol; (▲) 1-propanol; (▼) 1-butanol; (—) ecuación de Redlich-Kister.

Fijándonos tanto en la figura 5 como en la figura 6 se ve claramente una dependencia de la entalpía de exceso con la longitud de cadena del alcohol ya que a medida que aumentamos esta los valores de entalpía son más positivos para una misma fracción molar. Es decir, la entalpía de exceso va aumentando desde el metanol hasta el 1-butanol siendo el proceso más endotérmico para este último.

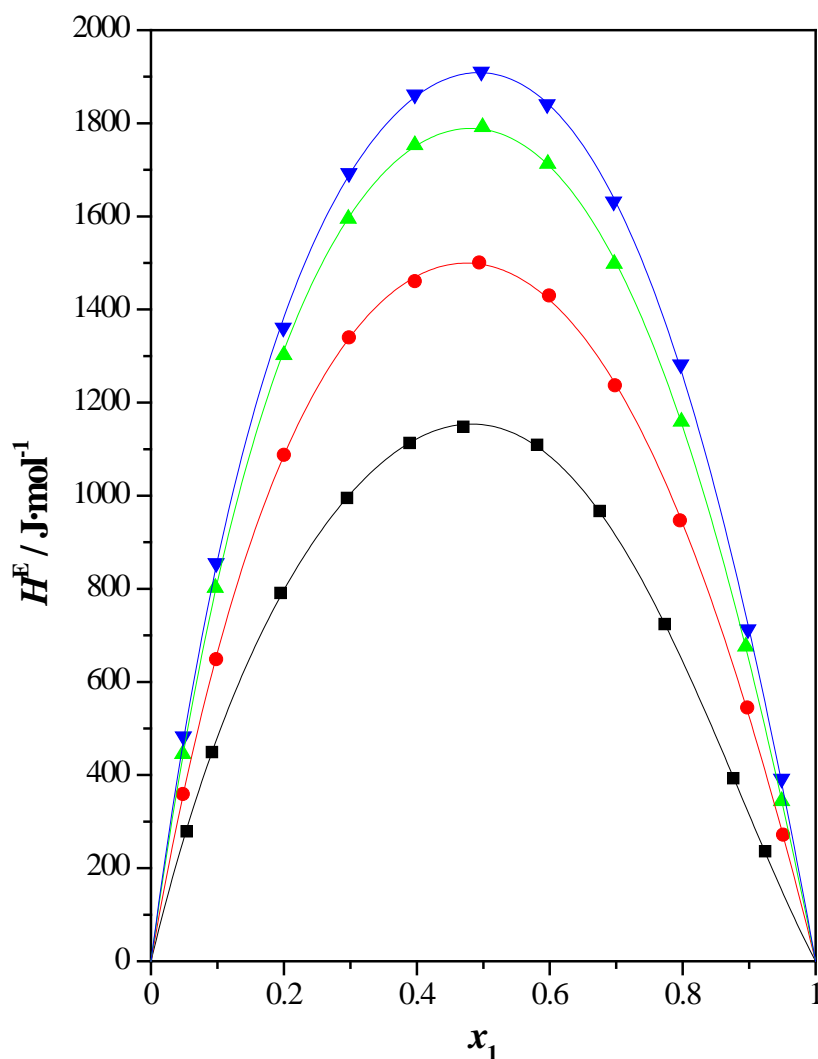


Figura 6. Entalpía molar de exceso, H^E , de las mezclas binarias: etil levulinato (1) + alcohol (2): (■) metanol; (●) etanol; (▲) 1-propanol; (▼) 1-butanol; (—) ecuación de Redlich-Kister.

Si llevamos a cabo una comparación entre la figura 5 y la figura 6 se puede observar que las curvas experimentales obtenidas de las entalpías de exceso frente a las distintas fracciones molares son distintas en ambos casos. Es decir en la figura 5 del metil levulinato los máximos de los distintos alcoholes tienen valores más positivos que en el caso del etil levulinato representado en la figura 6. Este hecho podría deberse a que al estudiar el etil levulinato nos encontramos con un grupo $-\text{CH}_2-$ más, lo que nos indica que el producto es más apolar en comparación con el metil levulinato. Un aumento de la parte apolar del éster puede generar menos repulsiones con los distintos alcoholes utilizados.

Por último cabe destacar que los máximos de todas las representaciones están desplazadas hacia la izquierda, es decir, hacia la fracción molar más rica en alcohol. Este hecho podría deberse a que en los alcoholes se encuentran interacciones por puente de hidrógeno en sus compuesto puros, los cuáles al romperse necesitan un mayor aporte de energía en comparación con los enlaces constituyentes del éster, los cuáles son interacciones dipolo-dipolo y necesitan menos energía para su ruptura.

Conclusiones

Como se ha comentado durante todo el trabajo se ha estudiado las propiedades termofísicas de mezclas binarias entre un alquil levulinato y un alcohol de cadena corta. Para ello se ha utilizado metil levulinato y etil levulinato como alquil levulinato y los primero cuatro alcoholes de cadena corta: metanol, etanol, 1-propanol y 1-butanol. Dicho estudio se ha realizado en condiciones isotérmicas exactamente a una temperatura de 298,15 K.

Para las tres propiedades analizadas se ha llevado una comparación entre las mezclas formadas por metil levulinato y etil levulinato para observar la influencia tanto del éster levulinato usado como la variación de los resultados experimentales con una mayor o menor longitud de cadena del alcohol.

Gracias a esta comparación y al análisis de los datos se ha podido determinar que las mezclas estudiadas son procesos endotérmicos presentando un balance energético desfavorable.

Además se ha observado tanto para el metil levulinato como para el etil levulinato un mejor aprovechamiento del espacio en las mezclas cuánto menor es la longitud de cadena del alcohol, lo que se traduce en un mejor ordenamiento a nivel molecular.

Por último hay que resaltar que al comparar ambos ésteres levulinato estudiados, se ha observado que el etil levulinato presenta mejores valores que el metil levulinato, ya que presenta balances energéticos menos desfavorables y una mayor compresión en su estructura gracias a los valores de volumen de exceso y compresibilidad isoentrópica de exceso.

Bibliografía

- [1] D. Reichert, A. Montoya, X. Liang, H. Bockhorn and B. S. Haynes, *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010) 12323-12329.
- [2] P. Anastas and J. C. Warner, *Green chemistry: theory and practice*, Oxford University Press, Oxford, 2000.
- [3] P. Monk, I. Wadsö, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 1842-1852.
- [4] C. Lafuente, H. Artigas, M. C. López, F. M. Royo, J. S. Urieta, *Phys. Chem. Liq.* 39 (2001) 665-673.
- [5] L. Lomba, C. Lafuente, M. García-Mardones, I. Gascón, B. Giner, *J. Chem. Thermodyn.* 65 (2013) 34-41.
- [6] L. Lomba, B. Giner, I. Bandrés, C. Lafuente, M. R. Pino, *Green Chem.* 13 (2011) 2062-2070.
- [7] E. J. González, L. Alonso, A. Domínguez, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 1446-1452.
- [8] V. H. Álvarez, S. Mattedi, M. Martín-Pastor, M. Aznar, M. Iglesias, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 997-1010.
- [9] S. Singh, M. Aznar, N. Deenadayalu, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 238-247.
- [10] B. González, A. Domínguez, J. Tojo, *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 1590-1596.
- [11] F. A. M. M. Gonçalves, A. R. Trindade, C. S. M. F. Costa, J. C. S. Bernardo, I. Johnson, I. M. A. Fonseca, A. G. M. Ferreira, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 1039-1049.
- [12] R. Salinas, J. Pla-Franco, E. Lladosa, J. B. Montón, *J. Chem. Eng. Data* 60 (2015) 525-540.
- [13] A. Rodríguez, J. Canosa, J. Tojo, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 1476-1486.
- [14] C. Coquelet, A. Valtz, D. Richon, J.C. de la Fuente, *Fluid Phase Equilib.* 259 (2007) 33-38.

- [15] C. Yang, H. Lai, Z. Liu, P. Ma, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 1345-1351.
- [16] M. M. Papari, H. Ghodrati, F. Fadaei, R. Sadeghi, S. Behrouz, M.N.S. Rad, J. Moghadasi, *J. Mol. Liq.* 180 (2013) 121-128.
- [17] M. Varfolomeev, K. Zaitseva, I. Rakipov, B. Solomonov, W. Marczak, *J. Chem. Eng. Data* 59 (2014) 4118-4132.
- [18] M. Zabransky, V. Ruzicka, V. Majer, E.S. Domalski, *Heat capacity of liquids: volume 1 - Critical review and recommended values, J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.* 6 (1996).
- [19] H. Guerrero, C. Lafuente, F. Royo, L. Lomba, B. Giner, *Energy & Fuels* 25 (2011) 3009-3013.
- [20] G. C. Benson, O. Kiyohara, *J. Chem. Thermodyn.* 11 (1979) 1061-1064.
- [21] O. Redlich, A.T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 341-345.

ANEXOS

Tabla A1. Densidad, ρ , velocidad del sonido, u , y compresibilidad isoentrópica, κ_S , en función de la fracción molar, x_1 , y volúmenes molares de exceso, V^E , y compresibilidades isoentrópicas de exceso, κ_S^E , de las mezclas binarias alquil levulinato (1) + alcohol (2) a $T = 298.15$ K y a $p = 0.1$ MPa.^a

x_1	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	$V^E / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$
Metil levulinato (1) + metanol (2)					
0.0000	0.786542	1103.94	1043.25		
0.0472	0.822374	1133.54	946.36	-0.0977	-25.15
0.1017	0.856362	1166.11	858.74	-0.1888	-44.26
0.1955	0.901209	1216.09	750.31	-0.276	-60.41
0.3064	0.939930	1263.94	665.97	-0.3309	-63.81
0.3861	0.961324	1292.60	622.57	-0.3432	-61.74
0.5020	0.985959	1325.92	576.78	-0.3356	-54.50
0.6278	1.006502	1352.71	542.82	-0.2931	-43.38
0.7234	1.018991	1367.80	524.39	-0.2364	-33.82
0.7820	1.025568	1375.53	515.21	-0.1872	-27.93
0.9180	1.038583	1385.90	501.26	-0.0604	-11.76
0.9558	1.041778	1386.98	498.95	-0.0274	-6.70
1.0000	1.045401	1386.62	497.51		
Metil levulinato (1) + etanol (2)					
0.0000	0.785162	1143.24	974.46		
0.0544	0.813867	1167.37	901.63	-0.0302	-21.05
0.1030	0.836740	1187.12	848.05	-0.0466	-33.15
0.1958	0.874590	1221.19	766.71	-0.0642	-45.54
0.3091	0.912765	1256.70	693.71	-0.0755	-48.76
0.4201	0.943678	1287.59	639.18	-0.0780	-46.59
0.5163	0.966491	1311.58	601.47	-0.0769	-42.37
0.6253	0.988781	1335.81	566.77	-0.0699	-35.97
0.7002	1.002307	1347.80	549.22	-0.0631	-28.53
0.7938	1.017451	1362.42	529.50	-0.0475	-20.15
0.8949	1.031968	1375.19	512.40	-0.0247	-10.18
0.9518	1.039426	1381.70	503.94	-0.0107	-4.71
1.0000	1.045401	1386.62	497.51		
Metil levulinato (1) + 1-propanol (2)					
0.0000	0.799615	1205.92	859.97		
0.0509	0.819324	1217.59	823.27	0.0326	-7.13
0.1225	0.845067	1233.53	777.70	0.0682	-14.20
0.1945	0.868891	1249.32	737.37	0.0922	-19.04
0.3118	0.903822	1279.58	681.70	0.1170	-22.87
0.5124	0.954605	1333.81	607.45	0.1174	-22.31

Tabla A1. Continuación

x_1	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	$V^E / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$
0.6121	0.976417	1345.02	579.05	0.1048	-18.76
0.7025	0.994561	1357.52	555.74	0.0879	-15.57
0.7877	1.010408	1358.03	536.64	0.0674	-11.59
0.9181	1.032595	1376.34	511.23	0.0287	-4.80
0.9440	1.036731	1379.22	507.07	0.0202	-2.97
1.0000	1.045401	1386.62	497.51		
Metil levulinato (1) + 1-butanol (2)					
0.0000	0.806005	1240.09	806.78		
0.0367	0.817171	1244.77	789.78	0.0656	-1.86
0.1086	0.838386	1254.05	758.45	0.1722	-4.63
0.2083	0.866565	1267.18	718.66	0.2634	-7.03
0.3072	0.893129	1281.53	681.75	0.3052	-9.18
0.4129	0.920025	1297.37	645.76	0.3136	-10.35
0.4996	0.940938	1310.90	618.44	0.3058	-10.75
0.5926	0.962374	1325.67	591.27	0.2772	-10.56
0.7196	0.989927	1345.77	557.77	0.2292	-8.99
0.8205	1.010641	1361.14	534.07	0.1708	-6.55
0.8938	1.025108	1371.59	518.54	0.1152	-3.98
0.9515	1.036201	1379.82	506.89	0.0608	-1.87
1.0000	1.045401	1386.62	497.51		
Etil levulinato (1) + metanol (2)					
0.0000	0.786540	1103.94	1043.25		
0.0495	0.822821	1140.85	933.77	-0.1168	-32.28
0.1016	0.852649	1172.74	852.76	-0.1957	-48.55
0.1716	0.883872	1206.66	777.04	-0.2790	-55.93
0.2109	0.897983	1222.66	744.93	-0.3056	-56.55
0.2943	0.922311	1250.12	693.77	-0.3377	-52.73
0.4165	0.948491	1281.10	642.40	-0.3443	-43.88
0.4852	0.959861	1294.96	621.27	-0.3334	-38.46
0.6263	0.978155	1317.41	589.05	-0.2838	-27.33
0.6819	0.983911	1324.36	579.48	-0.2495	-22.93
0.8161	0.995485	1338.05	561.07	-0.1502	-12.88
0.9025	1.001610	1344.81	552.05	-0.0793	-6.69
0.9290	1.003347	1346.66	549.58	-0.0603	-4.89
Etil levulinato (1) + etanol (2)					
0.0000	0.785162	1143.24	974.46		
0.0512	0.811453	1166.43	905.77	-0.0328	-18.71
0.1012	0.833794	1186.46	851.99	-0.0574	-29.87
0.1824	0.864612	1214.44	784.20	-0.0919	-38.76
0.3180	0.904672	1250.43	706.95	-0.1090	-38.64

Tabla A1. Continuación

x_1	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	$V^E / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\kappa_S^E / \text{TPa}^{-1}$
0.4303	0.930309	1274.63	661.61	-0.0995	-33.98
0.4979	0.943336	1287.09	639.90	-0.0858	-30.12
0.5944	0.959520	1303.04	613.81	-0.0620	-24.35
0.6976	0.974337	1317.97	590.86	-0.0364	-18.10
0.7936	0.986309	1329.92	573.24	-0.0175	-12.18
0.9005	0.998015	1341.29	556.95	-0.0064	-5.59
0.9479	1.002730	1345.74	550.67	-0.0032	-2.67
1.0000	1.007610	1350.90	543.83		
Etil levulinato (1) + 1-propanol (2)					
0.0000	0.799615	1205.92	859.97		
0.0544	0.819862	1218.65	821.30	0.0274	-7.46
0.1010	0.835805	1228.57	792.67	0.0450	-11.60
0.1846	0.861538	1245.07	748.76	0.0736	-16.00
0.2826	0.887849	1262.07	707.12	0.0960	-17.37
0.3740	0.909330	1276.75	674.63	0.1071	-17.11
0.4179	0.918757	1283.47	660.74	0.1095	-16.67
0.4553	0.926366	1288.62	650.08	0.1120	-15.75
0.6031	0.953283	1308.85	612.34	0.1093	-12.70
0.7038	0.969179	1321.30	591.01	0.0984	-10.06
0.7996	0.982783	1331.86	573.62	0.0831	-6.99
0.9029	0.996135	1342.24	557.21	0.0485	-3.52
0.9487	1.001648	1346.36	550.76	0.0303	-1.80
Etil levulinato (1) + 1-butanol (2)					
0.0000	0.806005	1240.09	806.78		
0.0508	0.820893	1245.71	785.02	0.0701	-1.60
0.1018	0.835209	1251.47	764.48	0.1184	-2.98
0.1885	0.857974	1261.28	732.67	0.1835	-4.46
0.2996	0.884701	1274.16	696.23	0.2259	-5.66
0.4701	0.920991	1293.93	648.52	0.2419	-5.97
0.5514	0.936537	1303.45	628.47	0.2373	-5.82
0.6024	0.945814	1309.33	616.73	0.2266	-5.59
0.7004	0.962672	1320.32	595.89	0.1942	-4.78
0.8006	0.978708	1331.14	576.63	0.1470	-3.58
0.9004	0.993671	1341.44	559.26	0.0773	-2.07
0.9496	1.000641	1346.13	551.50	0.0447	-1.03
1.0000	1.007610	1350.90	543.83		

^a Las incertidumbres estándar, u , son $u(T) = 0.005 \text{ K}$, $u(p) = 0.0025 \text{ MPa}$, and $u(x_1) = 0.0001$, y las incertidumbres expandidas combinadas U_c son $U_c(\rho) = 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $U_c(u) = 0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ con un nivel de confianza de 0.95 ($k = 2$).

Tabla A2. Entalpía de exceso, H^E , en función de la fracción molar, x_1 , de las mezclas binarias alquil levulinato (1) + alcohol (2) a $T = 298.15$ K y a $p = 0.1$ MPa. ^a

x_1	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
Metil levulinato (1) + metanol (2)					
0.049	297	0.389	1225	0.774	792
0.099	534	0.488	1257	0.877	430
0.197	885	0.583	1195	0.925	263
0.294	1104	0.680	1039		
Metil levulinato (1) + etanol (2)					
0.050	416	0.395	1631	0.801	1097
0.099	749	0.496	1670	0.900	642
0.198	1206	0.596	1591	0.950	358
0.297	1486	0.695	1416		
Metil levulinato (1) + 1-propanol (2)					
0.050	506	0.395	1919	0.798	1284
0.098	898	0.496	1971	0.899	728
0.196	1424	0.597	1890	0.949	376
0.298	1748	0.696	1679		
Metil levulinato (1) + 1-butanol (2)					
0.050	542	0.396	2036	0.795	1430
0.097	948	0.498	2095	0.898	802
0.196	1501	0.596	2032	0.949	406
0.295	1841	0.698	1819		
Etil levulinato (1) + metanol (2)					
0.054	279	0.389	1113	0.773	724
0.092	449	0.470	1148	0.876	393
0.195	791	0.581	1109	0.924	236
0.295	995	0.675	967		
Etil levulinato (1) + etanol (2)					
0.048	359	0.397	1461	0.796	947
0.098	649	0.494	1501	0.897	545
0.200	1088	0.599	1430	0.951	272
0.298	1340	0.698	1237		
Etil levulinato (1) + 1-propanol (2)					
0.048	445	0.397	1753	0.798	1159
0.097	802	0.499	1792	0.895	676
0.200	1302	0.597	1713	0.949	344
0.297	1595	0.697	1498		

Tabla A2. Continuación.

x_1	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_1	$H^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$
Etil levulinato (1) + 1-butanol (2)					
0.049	483	0.397	1862	0.797	1282
0.098	855	0.497	1911	0.898	713
0.199	1361	0.596	1841	0.949	392
0.298	1693	0.696	1632		

^a Las incertidumbres estándar, u , son $u(T) = 0.0002 \text{ K}$, $u(p) = 0.0025 \text{ MPa}$, and $u(x_1) = 0.001$, y la incertidumbre expandida combinada, U_c , es $U_c(H^E) = 1 \%$ con un nivel de confianza de 0.95 ($k = 2$).