

## Estudios físico-químicos de miscelas de aceites vegetales.

### VIII. Volumen molar, refracción molar y viscosidad de las disoluciones de laurato de metilo en hexano, ciclohexano, tricloroetileno o tetracloroetileno

Por V. Flores Luque.—Departamento de Química Técnica de la Universidad de Sevilla  
C. Gómez Herrera.—Instituto de la Grasa y sus Derivados. Apartado 1078. Sevilla-12

M. Galán Vallejo y A. M. Sancho González.—Departamento de Química Técnica de la Universidad de Cádiz

#### RESUMEN

Estudios físico-químicos de miscelas de aceites vegetales. VIII. Volumen molar, refracción molar y viscosidad de las disoluciones de laurato de metilo en hexano, ciclohexano, tricloroetileno o tetracloroetileno

PALABRAS-CLAVE: Densidad - Índice de refracción - Laurato de metilo - Miscela - Viscosidad

En todas las disoluciones estudiadas, los valores del volumen molar y de la refracción molar presentan variaciones lineales en función de la fracción molar del laurato.

Las características de estas miscelas se ajustan a la ecuación de fluidos de Hildebrand. Su parámetro  $\langle V_o \rangle$  es una función lineal de la fracción molar del laurato.

En lo referente a estas tres características, el comportamiento de las miscelas de laurato de metilo estudiadas no difiere significativamente del correspondiente a una mezcla «ideal» de dos líquidos orgánicos.

#### SUMMARY

Physico-chemical studies concerning miscelles of vegetable oils. VIII. Molar volume, molar refraction and viscosity for methyl laurate solutions in hexane, cyclohexane, trichloroethylene or tetrachloroethylene

KEY WORDS: Density - Methyl laurate - Miscella - Refraction index - Viscosity

Values of molar volume and molar refraction for every studied solutions show linear plots versus molar fractions of methyl laurate.

Data for these solutions agree with the fluidity equation of Hildebrand. Its parameter  $\langle V_o \rangle$  is a linear function of methyl laurate molar fraction.

The behaviour of studied solutions relating to these three characteristics does not disagree significantly with that one corresponding to an «ideal» mixture of two organic liquids.

#### RÉSUMÉ

Etudes physico-chimiques des miscelles des huiles végétales. VIII. Volume molaire, réfraction molaire et viscosité des solutions de laurate de méthyle dans hexane, cyclohexane, trichloroéthylène ou tétrachloroéthylène

MOTS-CLÉS: Indice de réfraction - Laurate de méthyle - Masse volumique - Miscelle - Viscosité

Les valeurs du volume molaire et de la réfraction molaire montrent, pour toutes les solutions étudiées, des variations linéaires en fonction de la fraction molaire de laurate de méthyle.

Les caractéristiques de ces miscelles s'ajustent à l'équation de fluidité de Hildebrand. Son paramètre  $\langle V_o \rangle$  est une fonction linéaire de la fraction molaire de laurate de méthyle.

Dans ce qui concerne ces trois caractéristiques, le comportement des miscelles du laurate de méthyle étudiées ne s'écarte pas significativement de celui qui correspond à un mélange «idéal» de deux liquides organiques.

#### 1.—INTRODUCCIÓN

En trabajos realizados con anterioridad y recogidos en la última comunicación de esta serie (2), se ha estudiado el comportamiento de las miscelas de aceites y de algunos de los ácidos grasos que forman parte de la composición de ellos (laurico y oleico) en distintos disolventes orgánicos.

A partir de los resultados obtenidos y de la interpretación dada a los mismos, se ha considerado de interés el conocer el comportamiento de los ácidos una vez eliminado su carácter polar por formación del correspondiente éster metílico, puesto que los procesos de separación y purificación de estos ácidos se realizan esterificándolos previamente.

En la presente comunicación se estudia la relación de los volúmenes molares, refracciones molares y viscosidades con la concentración y la temperatura, para las miscelas de laurato de metilo en hexano, ciclohexano, tricloroetileno o tetracloroetileno.

#### 2.—PARTE EXPERIMENTAL

##### 2.1.—Productos empleados

*Laurato de metilo.*—Se ha utilizado un laurato de metilo preparado según el método de Fischer (1). El producto, una vez purificado, poseía una densidad de 0,8771 g/ml a 20° C y su cromatografía gaseosa dio una pureza superior al 99,8% en peso, siendo su peso molecular medio de 214,35.







ajustan en todos los casos a la ecuación de fluidez de Hildebrand:

$$\phi = B(V - V_0) / V_0 \quad /2/$$

donde  $\phi$  es la fluidez y  $V$  el volumen molar de la miscela (3).

El valor de  $V_0$ , denominado «volumen límite», corresponde al volumen para el cual las moléculas están lo suficientemente agrupadas como para impedir la autodifusión y el flujo viscoso, sin que se anule el flujo plástico.

Para los cuatro tipos de miscelas estudiadas, se ha encontrado una regresión lineal de los valores de  $V_0$ , obtenidos mediante la expresión /2/, frente a la fracción molar del éster, igual a la expresada en la ecuación /1/.

Los valores de los parámetros, expresados en mililitros/mol, para los componentes de las miscelas estudiadas son:

Miscela	$V_0$ disolvente	$V_0$ laurato metilo
Laurato metilo-hexano .....	119	242
Laurato metilo-ciclohexano .....	100	240
Laurato metilo-tricloroetileno ..	78	240
Laurato metilo-tetracloroetileno ..	91	241

Los límites de confianza de tales parámetros, para  $P = 0,05$ , se estiman en:

Hexano .....	$\pm 0,9$ ml/mol
Ciclohexano .....	$\pm 1,0$ ml/mol
Tricloroetileno .....	$\pm 1,0$ ml/mol
Tetracloroetileno ..	$\pm 0,7$ ml/mol
Laurato de metilo ..	$\pm 2,0$ ml/mol

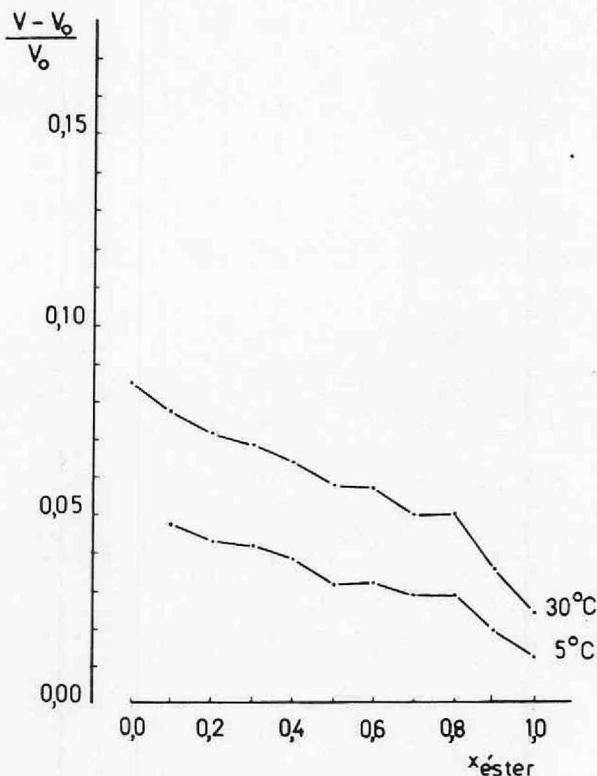
En base a lo anteriormente expuesto se puede deducir que los valores de  $V_0$  cumplen la ley de aditividad de las mezclas binarias ideales.

### 3.4.—Variación del cociente $(V - V_0) / V_0$ con la temperatura y la concentración de las miscelas

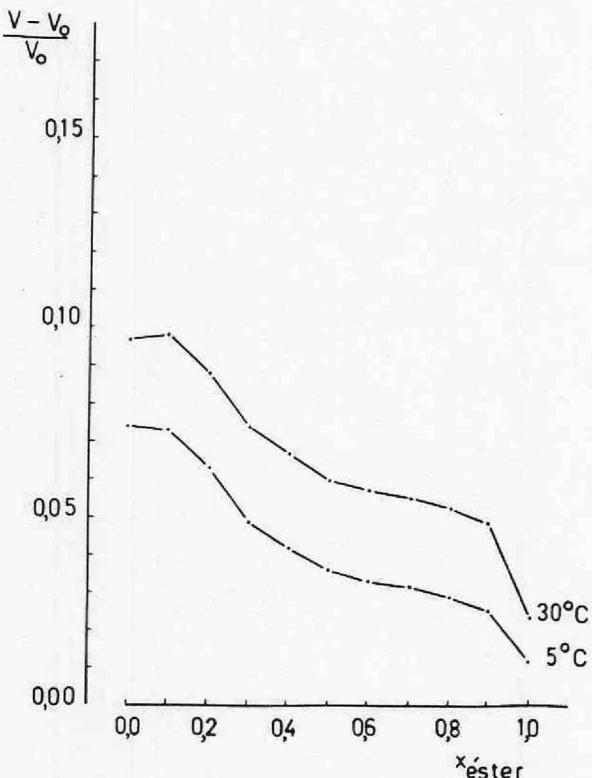
El cociente  $(V - V_0) / V_0$  indica la relación que existe entre los espacios «vacíos» que hay en un mol de miscela y el «volumen límite» de ese mol, es decir el volumen libre relativo.

La variación de dicho cociente con la temperatura y la fracción molar de las miscelas estudiadas se representa en las gráficas I a IV. Hay que hacer notar que en tales gráficas, aunque existen valores para 5, 10, 15, 20, 25 y 30°C, sólo se han representado los correspondientes a 5 y 30°C, los restantes quedan incluidos entre las curvas pertenecientes a estas dos temperaturas.

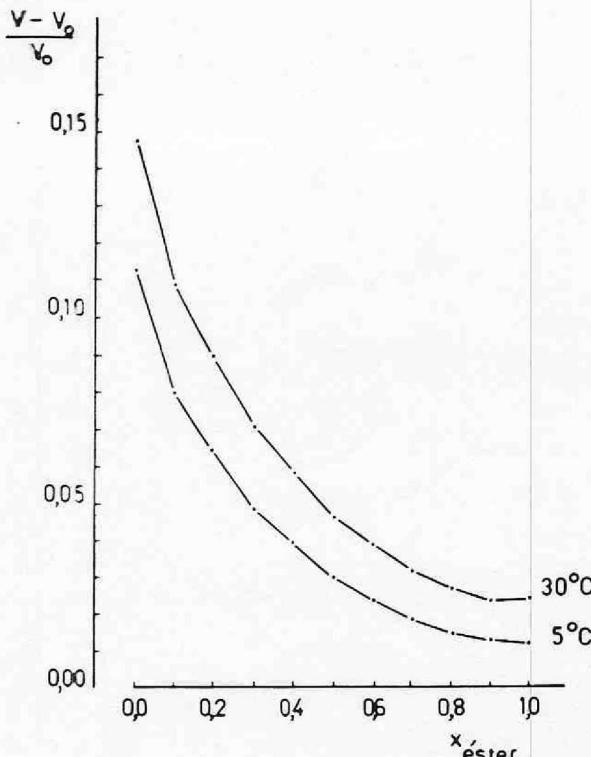
En las citadas gráficas todos los sistemas tienen de común los valores del volumen libre relativo del laurato de metilo (fracción molar igual a la unidad), valores que van aumentando de forma más o menos pronunciada según el disolvente utilizado. Dicho aumento puede estar relacionado con la mayor o menor proximidad de los márgenes de temperatura estudiados a los puntos de fusión y ebullición de los componentes de cada miscela.



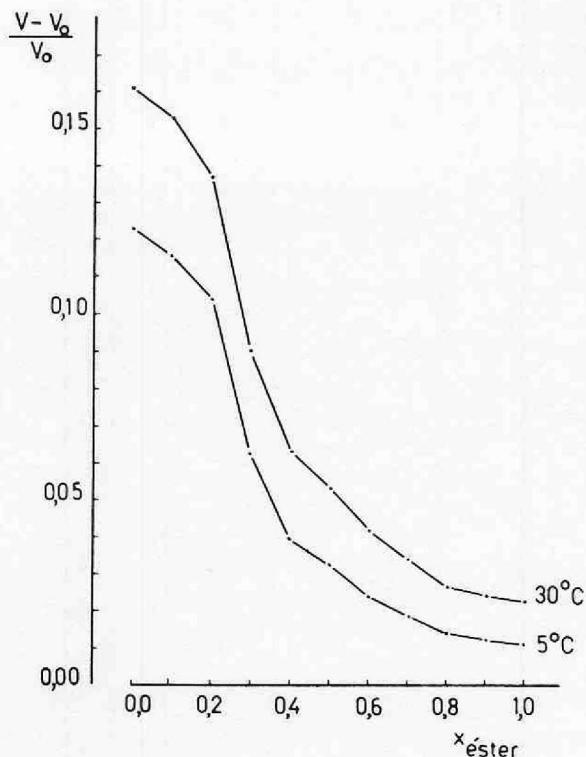
Gráfica I.—Miscelas de laurato de metilo en ciclohexano



Gráfica II.—Miscelas de laurato de metilo en tetracloroetileno



Gráfica III.—Miscelas de laurato de metilo en hexano



Gráfica IV.—Miscelas de laurato de metilo en tricloroetileno

#### 4.—CONSIDERACIONES FINALES

4.1.—Para cada tipo de miscela, a una concentración dada, la refracción específica no varía de forma significativa con la temperatura.

La variación de los volúmenes molares, o de las refracciones molares, frente a la fracción molar del laurato de metilo en la miscela, cumple la ley de aditividad.

Al aplicar la ecuación de fluidos de Hildebrand se encuentra que el cociente «(V - V<sub>0</sub>)/V<sub>0</sub>», igual a «A / B», disminuye con la temperatura. La relación de «V<sub>0</sub>» con la fracción molar cumple la ley de aditividad.

De lo anteriormente expuesto se deduce que el comportamiento de las miscelas estudiadas se approxima al de mezclas binarias ideales.

4.2.—El coeficiente de dilatación de los sistemas estudiados, que puede calcularse a partir de las

densidades, resulta constante para cada uno de ellos dentro de los márgenes de temperatura estudiados.

4.3.—En una comunicación posterior se dará cuenta del estudio de la variación de la viscosidad dinámica con la temperatura.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1.—Fieser, L. F. y Fieser, M.—«Química Orgánica Superior».—Volumen I. Ediciones Grijalbo, Barcelona, 1966, páginas 496-497.
- 2.—Flores Luque, V., Galán Vallejo, M., Sales Márquez, D. y Gómez Herrera, C.—«Estudios físico-químicos de miscelas de aceites vegetales. VII. Tensiones superficiales en disoluciones de los ácidos láurico u oleico en tricloroetileno o tetracloroetileno. Valores de la función combinada».—Grasas y Aceites 30 (1979) 355-359.
- 3.—Hildebrand, J. H.—«Viscosity and Diffusivity. A Predictive Treatment».—John Wiley and Sons, New York, 1977.

(Recibido: Julio 1982)