

Víctor José Antón Pérez

Estudio termofísico de tiofeno, derivados de tiofeno y ésteres de furfurilo

Departamento
Química Física

Director/es

LAFUENTE DIOS, CARLOS E.
ARTIGAS LAFAJA, HÉCTOR

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Reconocimiento – NoComercial – SinObraDerivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

ESTUDIO TERMOFÍSICO DE TIOFENO, DERIVADOS DE TIOFENO Y ÉSTERES DE FURFURILO

Autor

Víctor José Antón Pérez

Director/es

LAFUENTE DIOS, CARLOS E.
ARTIGAS LAFAJA, HÉCTOR

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Química Física

2018



Universidad
Zaragoza



TESIS DOCTORAL

Estudio termofísico de tiofeno, derivados de tiofeno y ésteres de furfurilo

Thermophysical study of thiophene, thiophene derivatives and furfuryl esters

Víctor Antón Pérez
Departamento de Química Física
Zaragoza-2018



Facultad de Ciencias

Departamento de Química Física

CARLOS E. LAFUENTE DIOS, Profesor Titular de Química Física del Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.

HÉCTOR ARTIGAS LAFAJA, Profesor Titular de Química Física del Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.

CERTIFICAN:

Que la memoria de la Tesis Doctoral titulada: “Estudio termofísico de tiofeno, derivados de tiofeno y ésteres de furfurilo. Thermophysical study of thiophene, thiophene derivatives and furfuryl esters” que presenta Víctor Antón, ha sido realizada en el departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, bajo la dirección de ambos, autorizando la presentación de la misma para que pueda ser juzgada por el Tribunal correspondiente.

Y, para que así conste, expiden el presente certificado, en Zaragoza, a 18 de abril de 2018.

Fdo.: Carlos E. Lafuente Dios

Fdo.: Héctor Artigas Lafaja

AGRADECIMIENTOS

El trabajo llevado a cabo durante estos años no hubiera llegado a buen puerto sino hubiese sido por el apoyo de muchas personas. En especial quiero destacar,

Al Dr. Carlos Lafuente Dios, director de esta tesis. Por tu ayuda cuando la he necesitado, en especial en los primeros momentos en el laboratorio cuando llegue para realizar el Trabajo Académicamente Dirigido. Por tu paciencia y enseñanzas que han hecho esta memoria posible.

Al Dr. Héctor Artigas Lafaja, director de esta tesis. Por tu ayuda desinteresada en cualquier momento para solucionar los problemas que fueron apareciendo durante estos años.

Al Dr. Félix M. Royo Longás. Pese haber coincidido poco tiempo en la universidad, gracias por toda la ayuda prestada.

A la Dra. M^a Carmen López Montanya. Por tu simpatía y ánimos dados durante todos estos años

A la Dra. Pilar Cea Mingueza. Aunque no hemos coincidido mucho, siempre ha tenido una palabra amable conmigo.

Al Dr. Ignacio Gascón Sabaté. Gracias por todos los consejos dados y por tu simpatía tanto dentro como fuera de la universidad.

Al Dr. Santiago Martín Solans. Gracias por todos los momentos divertidos vividos dentro y fuera de la universidad, así como la ayuda y los consejos prestados.

Al Dr. Guillaume Galliero. Por darme la posibilidad de realizar una estancia de investigación en la Universidad de Pau. Gracias por hacerme sentir uno más y por todas las facilidades dadas.

Al Dr. Miguel Baya García. Por esos momentos inolvidables dentro y fuera de la universidad

Al resto de miembros del grupo PLATÓN, en especial a la Dra. Mónica García, al Dr. Henry Marcelo, al Dr. Javier Benito, a Lucía Herrer, a Miguel Ángel Andrés, Silvia Ruiz y Aitor García. Gracias por las horas pasadas juntos en el despacho o en el laboratorio, sin vosotros esto hubiera sido mucho más difícil.

Finalmente, quiero acordarme de mi familia y amigos en especial,

A mis padres, José Antonio y M^a Teresa, sin vosotros realmente no hubiera realizado este trabajo. Por estar a mi lado tanto en lo bueno como en lo malo, esto último mucho más importante. Por animarme en los momentos en los que la moral y el ánimo no estaban tan altos. Por permitirme estudiar en Zaragoza con el esfuerzo que ello conlleva. Siempre os estaré eternamente agradecido por ayudarme a crecer personalmente.

A mis tíos, primos y abuelos. Me habéis ayudado a ser quien soy, gracias de verdad por todo lo que me habéis enseñado.

A mis amigos de Zaragoza, Jorge, Guillermo, Angel, Luis, Alejandro, Walvin y Giovanni. Me acordaré toda mi vida de la época en la que hicimos la licenciatura, de esas situaciones divertidas y otras no tanto. Cómo olvidar los momentos fuera de la universidad. Gracias por todo esto y más, seguro que me olvido de algo.

A mi compañero de piso, Carlos. Gracias por los momentos divertidos que hemos vivido juntos, te considero un miembro más de mi familia.

A mis amigos de Alfaro, David, Camilo, Gustavo, Sergio, Mario, Eunate, Ruben, Sara, Sergio, Inma y Asier. Nos conocemos desde hace años. Gracias por vuestra amistad.

Índice

CAPÍTULO I JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	I-1
1.1 JUSTIFICACIÓN	I-1
1.2 OBJETIVOS	I-2
Summary	I-4
CAPÍTULO II. INTRODUCCIÓN	II-1
2.1. Tiofeno y sus derivados.....	II-1
2.1.1. Oligómeros y polímeros de tiofeno con propiedades electrónicas	II-1
2.1.2. Oligómeros de tiofeno como sondas fluorescentes en el sistema biológico.....	II-5
2.1.3. Microfibras y nanopartículas basadas en derivados de oligo- y politiofenos.....	II-9
2.1.4. Otros usos para el tiofeno y sus derivados	II-10
Tiofeno	II-11
2,5-Dimetiltiofeno	II-12
2-Eiltiofeno	II-12
2-Metiltiofeno	II-13
2-Acetiltiofeno	II-13
2-Tiofenaldehído.....	II-14
2-Tiofenmetanol.....	II-15
2.2. Furano y derivados	II-15
2.2.1. 5-Hidroximetilfurfural.....	II-16
2.2.2. Furfural.....	II-17
2.2.3. Otros usos para el furano y sus derivados	II-18
2-Etilfurano	II-18
Acetato de furfurilo	II-18
Propionato de furfurilo	II-19
Butirato de furfurilo	II-19
Summary	II-20
Referencias	II-25
CAPÍTULO III. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	III-1
3.1. Caracterización químico-física.....	III-1
3.2. Instrumentación	III-1
3.2.1. Valoración Karl Fischer	III-1

3.2.2. Índice de refracción	III-3
3.2.3. Densidad y velocidad de propagación del sonido a presión atmosférica	III-5
3.2.4. Densidad a alta presión	III-8
3.2.5. Viscosidad a presión atmosférica	III-10
3.2.6. Tensión superficial	III-14
3.2.7. Permitividad estática	III-17
3.2.8. Presión de vapor	III-18
Summary	III-20
Referencias	III-23
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	IV-1
4.1. Clasificación y descripción de los disolventes	IV-1
4.1.1. Tiofeno y derivados con cadena alquílica	IV-2
4.1.2. Derivados oxigenados del tiofeno	IV-6
4.1.3. Familia de los ésteres de furfurilo	IV-7
4.2. Caracterización químico-física	IV-7
4.2.1 Compuestos estudiados	IV-8
4.2.2. Índice de refracción (n_D)	IV-9
4.2.3. Densidad a presión atmosférica (ρ)	IV-14
4.2.4. Refracción molar (R_m)	IV-19
4.2.5. Densidad a alta presión	IV-25
4.2.6. Expansibilidad isobárica (α_p)	IV-35
4.2.7. Velocidad de propagación del sonido (u)	IV-43
4.2.8. Compresibilidad (κ)	IV-47
4.2.9. Viscosidad dinámica a presión atmosférica (η)	IV-58
4.2.10. Tensión superficial (σ)	IV-63
4.2.11. Entropía y entalpía superficial (ΔS_σ , ΔH_σ)	IV-67
4.2.12. Permitividad estática (ϵ)	IV-69
4.2.13. Momento dipolar (μ)	IV-73

4.2.14. Presión de vapor (p_v)	IV-74
Summary	IV-80
Referencias	IV-91
CAPÍTULO V. VISCOSIDAD A ALTA PRESIÓN.....	V-1
5.1. Introducción	V-1
5.2. Técnicas para la determinación de la viscosidad.....	V-1
5.2.1. Flujo capilar	V-2
5.2.2. Cuerpo oscilante.....	V-2
5.2.3. Torsión de cristal.....	V-3
5.2.4. Hilo vibrante.....	V-4
5.2.5. Caída de cuerpo.....	V-5
5.3. Técnica empleada en el estudio de la viscosidad en función de la presión y de la temperatura.....	V-6
5.4. Trabajo experimental.....	V-9
5.5. Resultados y discusión	V-10
Summary	V-15
Referencias.....	V-17
CAPÍTULO VI. CÁLCULOS TEÓRICOS: PC-SAFT Y DGT.....	VI-1
6.1. Antecedentes	VI-1
6.2. Ecuación de estado SAFT	VI-3
6.3. Ecuación de estado PC-SAFT	VI-6
6.4. Precedentes del estudio de derivados del tiofeno con la ecuación de estado SAFT	VI-7
6.5. Teoría del Gradiente de Densidad (DGT).....	VI-8
6.5.1. Tratamiento matemático de la DGT.....	VI-8
6.6. Resultados y discusión	VI-8
6.6.1. Tiofeno y derivados alquílicos.....	VI-9
6.6.2. 2-Etiltiofeno y 2-Etilfurano.....	VI-10

6.6.3. Derivados oxigenados del tiofeno.....	VI-11
6.6.4. Derivados oxigenados del furfurilo	VI-12
Summary	VI-15
Referencias.....	VI-19
CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES.....	VII-1

CAPÍTULO I

JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Justificación

La línea de investigación en termofísica del grupo PLATÓN está dirigida hacia el análisis de propiedades termodinámicas y de transporte, así como a su modelado teórico para sistemas líquidos, ya sean éstos puros o mezclas.

El estado líquido de la materia es objeto de interés tanto desde un punto de vista teórico como práctico ya que la mayor parte de las reacciones químicas tienen lugar en este medio. El diseño y puesta a punto de nuevos procesos industriales, tales como procesos de transporte o de separación, se llevan a cabo en este estado. Para un uso eficaz y competitivo de cualquier disolvente a nivel industrial es necesario disponer de la mayor cantidad posible de información sobre el mismo en diferentes condiciones de trabajo, así como entender su comportamiento a nivel molecular. Esto último hace referencia a todo aquello que se pueda conocer sobre cómo se empaquetan las moléculas atendiendo a su tamaño y a su forma, y cómo interaccionan con el entorno que les rodea y con las paredes que las confinan.

Desde hace un tiempo, este grupo de investigación viene investigando con líquidos cuya composición química es un heterocíclico en el que un átomo de oxígeno es el heteroátomo. La Dra. Laura Lomba Eraso en su Tesis Doctoral, Caracterización fisicoquímica y ecotoxicológica de disolventes procedentes de la biomasa, estudió el furano y algunos de sus derivados alquílicos u oxigenados. Dentro del primer grupo, los compuestos analizados fueron el 2-metilfurano y el 2,5-dimetilfurano. Para el segundo grupo se examinaron el furfural, el 5-metilfurfural, el alcohol furfurílico y el alcohol tetrahydrofurfurílico.

Para el desarrollo de la presente memoria se acordó continuar profundizando en el estudio de los heterociclos, pero esta vez remplazando el heteroátomo de oxígeno por otro de azufre. Así pues, los compuestos objeto de estudio son el tiofeno, el 2-metiltiofeno, el 2-etiltiofeno, el 2,5-dimetiltiofeno, el 2-acetiltiofeno, el 2-tiofenaldehído y el 2-tiofenmetanol. Por otra parte, se prosiguió con el estudio de otros cuatro derivados del furano que complementasen el trabajo ya realizado. Éstos son el 2-etilfurano, el acetato de furfurilo, el propionato de furfurilo y finalmente el butirato de furfurilo.

1.2 Objetivos

Este trabajo se planteó con el fin último de recopilar toda la información químico-física posible de los once líquidos mencionados anteriormente en diferentes condiciones de presión y de temperatura.

Para alcanzar dicho objetivo se determinaron a presión atmosférica las siguientes propiedades: el índice de refracción, la densidad, la velocidad de propagación del sonido, la viscosidad cinemática, la tensión superficial, y la permitividad estática. Todas estas medidas, a excepción del índice de refracción, fueron realizadas en un rango de temperaturas comprendidas entre 278,15 K hasta 338,15 K. Para el índice de refracción, las medidas comenzaron a una temperatura de 283,15 K y finalizaron a 338,15 K. En segundo lugar, la densidad y la viscosidad fueron analizadas en función de la presión y de la temperatura. Esta última propiedad fue medida para el 2,5-dimetiltiofeno, el 2-etiltiofeno, el 2-metiltiofeno y el 3-metiltiofeno. Para concluir, la presión de vapor fue a su vez estudiada.

A partir de las propiedades experimentales enumeradas en el párrafo anterior se han calculado otras propiedades derivadas como la refracción molar, la expansibilidad isobárica, la compresibilidad isoentrópica e isotérmica, la viscosidad dinámica, la entropía y la entalpía superficial, o el momento dipolar.

Todos los resultados experimentales fueron tratados matemáticamente para averiguar las funciones y los parámetros que mejor relacionen cada una de estas propiedades con la temperatura y la presión. Una vez recopilada toda esta información es posible estudiarla descendiendo a un nivel molecular. Respecto al aspecto estructural, se puede comprender como afecta a cada propiedad la longitud de la cadena que actúa como sustituyente o cómo varía dicha propiedad en función de la posición que ocupe la cadena en el anillo. Por otra parte, propiedades como la viscosidad o la presión de vapor se ven claramente influenciadas por la presencia de grupos funcionales que permitan la existencia de intensas interacciones intermoleculares. Para concluir, con la ayuda de ecuaciones de estado se quiere caracterizar estas mismas moléculas y comparar los resultados obtenidos de forma experimental con los obtenidos de forma matemática.

Para que resulte más sencilla la lectura de la presente memoria se detalla brevemente el modo en cómo se ha estructurado.

En el segundo capítulo se da en primer una descripción general de algunos usos y aplicaciones que muestran algunos derivados del tiofeno, más concretamente, oligómeros y polímeros, así como los derivados del furano. A continuación, se proporciona una breve historia

acerca del descubrimiento del tiofeno y de sus derivados, centrándonos más en los compuestos objeto de estudio, así como algunas reacciones empleadas para su síntesis química y sus posibles aplicaciones.

En el capítulo 3 se presentan los equipos empleados para llevar a cabo todo el trabajo experimental, los fundamentos teóricos de cada una de las técnicas manejadas y la incertidumbre asociada a cada uno de los equipos.

En el siguiente capítulo se comenta en primer lugar de forma escueta el método empleado para clasificar y organizar los compuestos investigados para que su posterior análisis resulte más fácil. Posteriormente se ofrece la bibliografía científica hallada para cada uno de los once líquidos. Finalmente se procederá a comentar el tratamiento matemático de los resultados obtenidos por vía experimental y su posterior discusión.

En el capítulo 5 se van a comentar las mediciones realizadas durante una estancia de investigación para la viscosidad en función de la presión y de la temperatura para algunos de los derivados del tiofeno, así como su posterior tratamiento matemático y su estudio en función de la longitud de la cadena que actúa como sustituyente o de la posición de la cadena en el anillo.

En el sexto capítulo se describen los resultados obtenidos de forma teórica mediante el empleo de una ecuación de estado Perturbed-Chain Statical Associating Fluid Theory y su combinación con Density Gradient Theory para alguna de las propiedades investigadas.

En el séptimo y último capítulo se aportarán las conclusiones obtenidas tras el análisis exhaustivo de todos los resultados obtenidos de forma teórica y empírica.

Summary

The liquid state has a great interest from theoretical and practical application in industrial process design. For example, transport or separation process, and many chemical reactions take place in this state. Therefore, it is very important to obtain good and accurate experimental data to understand the liquid state. The objective is to collect all possible thermodynamic information about derivatives of thiophene and furan.

In this Doctoral Thesis is investigated the thermophysical properties of eleven chemical compounds (thiophene, 2-methylthiophene, 2-ethylthiophene, 2,5-dimethylthiophene, 2-acetylthiophene, 2-thiophenecarboxaldehyde, 2-thiophenemethanol, 2-ethylfuran, furfuryl acetate, furfuryl propionate, and furfuryl butyrate) at atmospheric pressure in a wide range of temperature. Density, speed of sound, kinematic viscosity, surface tension, and static permittivity have been measured from 278.15 K to 338.15 K. On the other hand, the refractive index is studied from 283.15 K until 338.15 K. Secondly, density and viscosity at high pressure are investigated. For viscosity at high pressure, the studied compounds are 2,5-dimethylthiophene, 2-ethylthiophene, 2-methylthiophene and 3-methylthiophene. Finally, vapour pressure of these eleven compounds is analysed. Several derivative properties as molar refraction, isobaric expansibility, isentropic and isothermal compressibility, or dipolar moment are calculated from the experimental data. At the end, the thermophysical behaviour of these compounds is studied using some an equation of state and Density Gradient Theory.

This memory is structured in the following chapters.

The chapter 2 starts with a review about the applications and uses of thiophene and its derivatives, including oligomers and polymers of thiophene. Afterwards, it will make a brief analysis about the existing and future applications of furan derivatives. Finally, there are a review about discovery, synthesis and applications of chemical compounds object of study.

In the third chapter is published the next information. The employed devices are presented together the theoretical basis of the employed techniques.

The chapter 4 is divided in the following points. Firstly, the classification used to organize the different compounds is described. Secondly, it is presented the bibliographic review for thiophene and its derivatives, and derivatives for furan. Finally, the results, their mathematical treatment and their subsequent discussion are described.

In the fifth chapter, the measurements of viscosity at high pressure and high temperature for four derivatives of thiophene with a falling body viscometer are displayed. In addition, it is

shown the employed equation to fit the experimental values with temperature and pressure. Finally, there is a discussion about the achieved results.

The objective for chapter 6 is to collect all the possible information about the mathematical calculations of Perturbed-Chain Statical Associating Fluid Theory (PC-SAFT), and Density Gradient Theory (DGT). Furthermore, it is analysed these results and it is compared them with their respective experimental values.

Finally, in the last chapter, the conclusions are collected after carrying out the study of all available data.

CAPÍTULO II

INTRODUCCIÓN

En este capítulo de la Tesis Doctoral se expone en primer lugar una visión general sobre los posibles usos y aplicaciones de los derivados del tiofeno y del furano para pasar a continuación a describir con algo más de detalle las moléculas objeto de estudio, con el fin de poner de manifiesto la importancia de las mismas a nivel industrial o farmacéutico. Quiero subrayar en este punto que, para los derivados del tiofeno, la mayoría de las aplicaciones, se han hallado para compuestos oligómeros y polímeros del tiofeno, de ahí que me haya centrado en esta introducción en las aplicaciones de este tipo de compuestos.

2.1. Tiofeno y sus derivados

El tiofeno y sus derivados, más concretamente los oligómeros y los polímeros, son compuestos químicos de gran interés para la comunidad científica por sus aplicaciones en áreas tan diversas de la ciencia como la Medicina, la Biología o la Ciencia de Materiales, entre otras. Una de sus propiedades, la buena conductividad eléctrica, asociada a su estructura química de electrones deslocalizados a través del anillo, convierte a estos compuestos en unos excelentes emisores de luz, aplicables al seguimiento de procesos bioquímicos en organismos vivos. En los últimos años los investigadores están enfocando su trabajo en conseguir derivados del tiofeno funcionalizados a partir de una determinada ruta sintética, con el fin último de disponer de un compuesto concreto con una aplicación específica [1]. Por ejemplo, llevando a cabo cambios en el tamaño o en la funcionalización de los derivados del tiofeno se consigue que los mismos sean fluorescentes en el visible.

2.1.1. Oligómeros y polímeros de tiofeno con propiedades electrónicas

La producción y el diseño de dispositivos electrónicos está incrementándose de forma exponencial debido principalmente a la fuerte demanda existente en el mercado. Hasta el momento estos aparatos se han focalizado en la Química Inorgánica, basada principalmente en el silicio. Sin embargo, según el trabajo publicado por el investigador Printz [2] de la Universidad de California, algunas de las propiedades que hacen pensar que los compuestos orgánicos sustituirán al silicio en un futuro son su mejor flexibilidad, un coste más bajo del proceso de fabricación, una producción ligada a la sostenibilidad con el medio ambiente y la posibilidad de modificar sus propiedades electrónicas mediante una determinada ruta sintética.

En la actualidad ya hay disponibles algunas pantallas de televisión curvas, o alguna pantalla para teléfonos inteligentes sintetizados a partir de estos componentes orgánicos [1]. Aun así, falta mucha investigación por desarrollar todavía para hacer factible la transición de la electrónica basada en el silicio a otra fundamentada en los polímeros orgánicos. En los apartados posteriores se exhibirán algunos ejemplos de hacia dónde se encamina esta tecnología.

2.1.1.1. Transistor orgánico de efecto de campo

Se ha comprobado cómo las moléculas o polímeros orgánicos constituidos por estructuras moleculares hetero-aromáticas π -conjugadas disponen de la capacidad de transportar carga y de interactuar de forma eficaz con la luz. Los transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs, por sus siglas en inglés) son elementos básicos en los circuitos electrónicos orgánicos [3]. El Premio Nobel de Química del año 2000 para los investigadores Alan Heeger, Alan MacDiarmid y Hideki Shirakawa, fue una muestra de la importancia que tuvo el descubrimiento de la posibilidad de transportar electricidad por parte de polímeros de poliacetileno dopado, como ejemplo de los sistemas conjugados mencionados previamente [4]. Los dispositivos OFETs están constituidos por una película de un semiconductor orgánico, otra capa que actúa como aislante y tres electrodos (fuente, sumidero y puerta). Puede afirmarse que estos equipos actúan como condensadores. El material semiconductor es depositado sobre la capa de aislante. El semiconductor puede establecer contacto eléctrico con los electrodos. Si se aplica un voltaje en el electrodo “puerta” se generan unas cargas que se desplazarán a través del semiconductor desde el electrodo que actúa como “fuente” hasta el que actúa como “sumidero”.

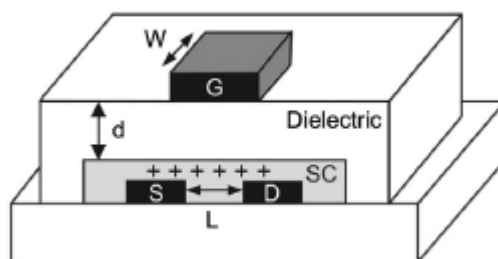


Figura 1. Representación esquemática de un transistor de efecto de campo [1]

Uno de los polímeros más analizado para la fabricación de OFETs ha sido el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT). De hecho, uno de los primeros estudios sobre transistores basados en oligómeros de tiofenos fue el publicado por Horowitz y col. en 1989 [5]. El trabajo de estos investigadores versó en el diseño de un transistor basado en oligómeros de α -sexitiofeno. Estos materiales se pueden comportar como semiconductores tipo *p* (se transporta carga positiva en respuesta a la aplicación de un voltaje negativo) o, por el contrario, como semiconductores de

tipo n (la carga que se transporta es negativa debida a la aplicación de un voltaje positivo). En lo referido a los polímeros basados en tiofeno, la mayoría de ellos ejercen como conductores de tipo p [6], si bien es cierto que también pueden encontrarse materiales con un comportamiento de tipo n , como los sintetizados por Usta y col. [7]. El trabajo de estos investigadores consistió en introducir grupos terminales ricos en electrones, como perfluoroalquilo ($-n-C_6F_{13}$) o perfluoroareno ($-C_6F_4-$). A día de hoy los de tipo p son los más abundantes debido sobre todo a su mayor accesibilidad sintética y a una mayor estabilidad para el transporte de carga.



Figura 2. Ejemplos de estructuras moleculares empleadas en transistores de efecto de campo [1]

2.1.1.2. Dispositivos fotovoltaicos

Por todo el mundo es conocido el grave problema asociado a la producción de energía a partir de recursos fósiles, petróleo y carbón, debido al agotamiento de dichas materias primas y a los problemas medioambientales generados durante su consumo. Aparte de la energía nuclear, existen otras energías alternativas que pueden ayudar a solucionar dicho contratiempo. Una de estas opciones es transformar la energía procedente del sol en energía eléctrica mediante el empleo de células solares. Hasta el momento, la química del silicio es el eje principal sobre el que orbitan las células solares convencionales. Los oligómeros o polímeros de pequeñas moléculas π -conjugadas pueden jugar un importante papel en la fabricación de una nueva generación de células solares orgánicas. La Fotovoltaica Orgánica es compatible con sustratos flexibles y además se pueden controlar las propiedades de los materiales activos a través de una correcta síntesis química [8; 9].

Según sea la disposición del material donador y aceptor, las células solares se pueden catalogar como disposición en bicapa o “bulk heterojunction” (BHJ), tal como puede observarse en la Figura 3. La disposición en bicapas se consigue por deposición del material donador de electrones y del material aceptor por separado. La segunda disposición, BHJ, se realiza mediante la mezcla del componente donador y aceptor en un determinado volumen con el fin de maximizar el área interfacial entre ambos. Los materiales donadores más habituales son los polímeros π -conjugados, entre los cuales se encuentran los polímeros basados en el tiofeno. Por su parte, como material aceptor se puede emplear el fullereno (C_{60}) debido a la afinidad que muestra hacia los electrones [9]. El mecanismo de funcionamiento de las células solares está dividido en las siguientes cuatro etapas:

- 1) La absorción de un fotón por parte del donador, generando la formación de un excitón (combinación de un hueco y un electrón).
- 2) Difusión del excitón dentro de la capa activa hasta la interfase donador-aceptor.
- 3) Disociación del excitón desde el LUMO (orbital molecular desocupado de menor energía) del donador hasta el LUMO del aceptador.
- 4) Transporte de las diferentes cargas a sus electrodos correspondientes.

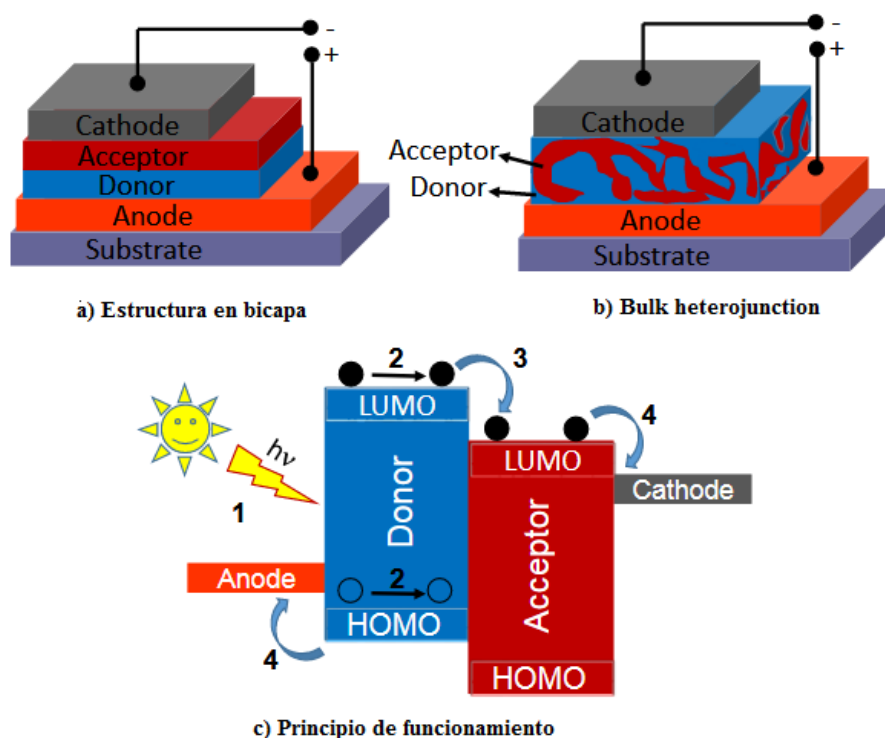


Figura 3. Disposición del ánodo y del cátodo, y principio de funcionamiento del dispositivo fotovoltaico [8]

El electrodo positivo suele estar constituido por vidrio recubierto por una capa de ITO, óxido de indio dopado con estaño ($\text{Sn-In}_2\text{O}_3$), siendo éste un sustrato conductor de la electricidad y transparente. Se le puede depositar una capa de PEDOT:PSS, polímero constituido por tiofeno, para mejorar la calidad de la superficie del electrodo [9].

Los oligómeros y polímeros derivados del tiofeno pueden convertirse en unos excelentes materiales para la producción de células solares debido a sus magníficas propiedades ópticas y de transporte de carga asociadas ambas a su estructura química característica. Se está realizando un esfuerzo considerable por parte de los investigadores en controlar la energía de la banda prohibida (gap) de estos materiales modificando las diferentes rutas sintéticas de los mismos. El P3HT está considerado como uno de los materiales que presenta unas mejores cualidades para ser empleado como donador de electrones. Un dispositivo sintetizado a partir de

P3HT como donador de electrones, un derivado de fullereno como aceptor de electrones y como aditivo 1-cloronaftaleno ha logrado alcanzar un 7,40 % de eficiencia de conversión, en comparación con el 4,12% alcanzado con un dispositivo sin ningún aditivo [10].

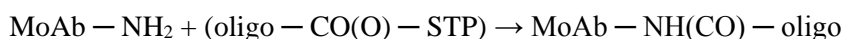
2.1.2. Oligómeros de tiofeno como sondas fluorescentes en el sistema biológico

El fenómeno de la fluorescencia para algunos de los oligómeros derivados del tiofeno está íntimamente ligado a su estructura molecular [11]. Estos compuestos suelen ser ópticamente estables y muestran la posibilidad de emitir señales de forma intensa. Una característica muy importante de los mismos es que poseen la capacidad de reconocer proteínas específicas de algunos organismos vivos, de ahí un factible uso de estos materiales para el diagnóstico y tratamiento de algunas enfermedades, como aquellas que afectan al sistema neuronal [1].

2.1.2.1. Marcaje de ADN y proteínas y tinción de células

Un derivado del tiofeno fue funcionalizado mediante la reacción del ácido 5-bromo-2-carboxílico con el 4-sulfo-2,3,5,6-tetrafluorofenil éster (STP), de forma rápida y dando un buen rendimiento [12]. Zambianchi y col. comprobaron cómo variaba la longitud de onda de emisión y el rendimiento cuántico en función del tamaño del oligómero.

Algunos de estos oligómeros sintetizados presentan la capacidad de formar un enlace covalente con algunos anticuerpos, como el anticuerpo monoclonal CD38 (MoAb), a través del grupo $-NH_2$ de la proteína lisina en condiciones básicas.



El ensayo fue realizado con el anticuerpo CD-38, un anticuerpo humano que presenta actividad anticancerígena. Experimentalmente se demostró cómo este anticuerpo unido al oligómero emitía un intenso color blanco cuando era irradiado con una lámpara de ultravioleta. A su vez pudieron conservarlo a cuatro grados centígrados durante años, sin variación alguna de sus propiedades fluorescentes y biológicas.

Otro ejemplo es el trabajo desarrollado por Di Maria y col. [13], estos investigadores desarrollaron una serie de fluoróforos a partir de un monómero constituido por una unidad de tiofeno. Los oligómeros sintetizados se caracterizaron por una emisión intensa de fluorescencia de color verde o roja en el interior de células vivas de ratón, según el compuesto empleado. Así mismo, se comprobó cómo estas moléculas no alteraban la funcionalidad y reproducibilidad de las células que los contenían.

Los fluoróforos sintetizados por el equipo de Di Maria poseen la capacidad de atravesar la membrana celular y producir la tinción del citoplasma de un color verde o rojo, dependiendo del oligómero que contengan. En el interior del citoplasma se lleva a cabo la reacción de una parte del oligómero con el correspondiente grupo amina perteneciente a las proteínas presentes en este entorno celular. La parte reactiva del oligómero es un grupo éster N-hidroxisuccinimidil (NHS). Se observó cómo el fenómeno de fluorescencia se transmitía a las células descendientes durante la reproducción celular.

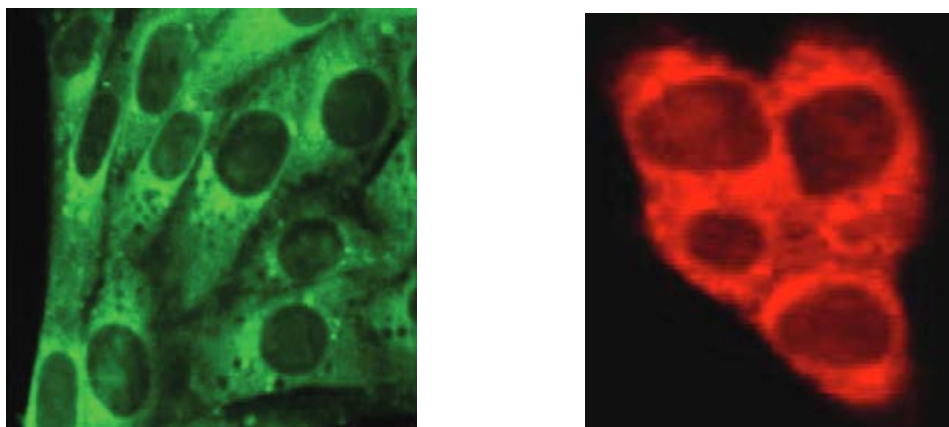


Figura 4. Células de NIH-3T3 tintadas con diferentes fluoróforos [1]

En cuanto a las aplicaciones del tiofeno en el estudio del ácido desoxirribonucleico (ADN) se va a exponer el próximo ejemplo.

Las balizas moleculares, o “Molecular beacons” (MB) [14] son oligonucleótidos doblemente marcados para su reconocimiento molecular. Se caracterizan por disponer de una estructura tipo “horquilla”, tal como puede visualizarse en la Figura 5. El fluoróforo se enlaza a uno de los extremos de la horquilla y en el otro extremo se sitúa un elemento que actúa como inhibidor (quencher, en inglés, sustancia que disminuye la fluorescencia). En la estructura tipo “horquilla” ambos componentes, el fluoróforo y el inhibidor, están situados muy próximos uno del otro, por lo que el fluoróforo no emitirá radiación. Sin embargo, cuando el oligonucleótido es desnaturalizado por ejemplo mediante la aplicación de calor, la estructura “horquilla” desaparece y el fluoróforo volverá a emitir.

La secuencia de ADN es funcionalizada con dabcyI (ácido 4-[4-(dimetilamino) fenil]-azo] benzoico) en la posición terminal 5'. Es característico del dabcyI (quencher) su intensa absorción, pero no su fluorescencia. Posteriormente en la posición libre de la cadena, posición 3', se enlazaré el oligómero derivado del tiofeno que posee en su estructura química un grupo éster NHS. Cuando el sistema dabcyI-oligonucleótido-oligotiofeno está dispuesto en una estructura tipo “horquilla”, ésta no es fluorescente, por la proximidad en el espacio de los dos

componentes enlazados al oligonucleótido. Cuando se introduce la cadena complementaria de ADN, se produce la interacción entre ambas cadenas, desaparece la estructura tipo horquilla (desnaturalización) y los dos componentes, el dabcyl y el tiofeno-NHS están lo suficientemente alejados como para recuperar la fluorescencia [15]. La desnaturalización de la horquilla también se puede producir por calentamiento.

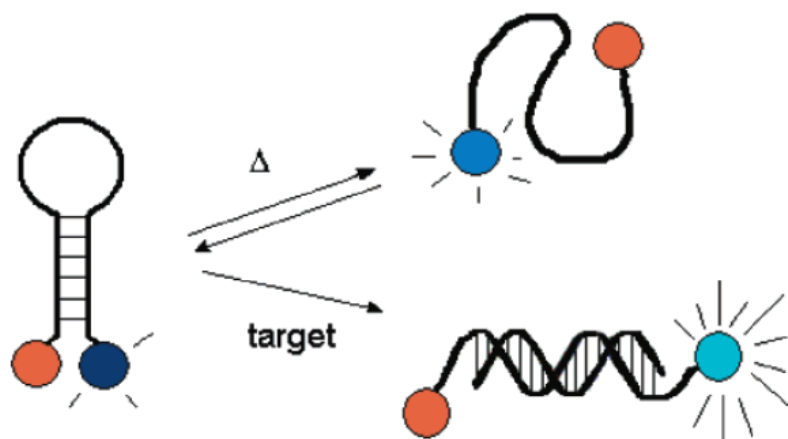


Figura 5. Molecular beacon con estructura tipo horquilla, y posterior desnaturalización mediante tratamiento térmico o hibridación [15]

2.1.2.2. Quinquetiofeno modificado químicamente para el estudio de agregados de proteínas presentes en enfermedades cerebrales

El Alzheimer es una enfermedad neurodegenerativa manifestada por la pérdida de memoria debido a la muerte paulatina de las células nerviosas, las neuronas, que afecta a buena parte de la población mundial.

Se ha demostrado experimentalmente cómo algunos oligómeros derivados del tiofeno manifiestan cierta afinidad por interactuar específicamente con ciertos agregados de proteínas, como pueden ser los constituidos por fibrillas de amiloide, que son proteínas mal plegadas que se desarrollan durante la enfermedad del Alzheimer.

Algunos derivados del quinquetiofeno con capacidad fluorescente, han sido señalados como posibles herramientas en el diagnóstico de problemas relacionados con las fibrillas de amiloide ya que son ligandos selectivos a estas fibrillas, en detrimento de otros constituyentes presentes en el medio celular o de los tejidos vivos [16]. Algunos de estos oligómeros derivados del tiofeno son el p-HTAA y el p-FTAA, tal como puede observarse en la Figura 6. La cadena principal de estos compuestos puede rotar, por lo que se puede modular la absorción y la emisión de fluorescencia de los mismos. Nilsson y col. [17] comprobaron cómo tanto la longitud de onda de absorción como de emisión se desplaza hacia el rojo al entrar en contacto estas sustancias con las fibrillas de amiloide. En el momento de producirse el enlace entre el

compuesto biológico y el derivado de tiofeno se genera un cambio en la geometría de este último, variando la longitud de onda de la radiación emitida. Algunas de estas moléculas muestran capacidad para atravesar la barrera hematoencefálica (barrera altamente selectiva cuya principal función es la de evitar que algunas sustancias pasen de la sangre al encéfalo) [18].

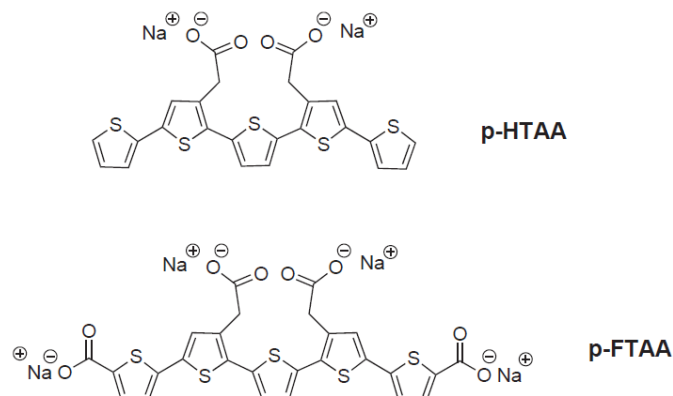


Figura 6. Estructura molecular de dos quinquetiofenos funcionalizados [1]

2.1.2.3. Oligómeros derivados del tiofeno unidos a proteínas en células vivas con capacidad fluorófora

Palamà y col. [19] sintetizaron una serie de derivados del 4,4-dióxido-ditientiofeno con la capacidad de atravesar la membrana celular de los fibroblastos embrionarios de ratones, y de reconocer e interactuar con proteínas intracelulares. Cuando realizaron los diferentes ensayos comprobaron cómo las células captaban el oligotiofeno, provocando la tinción del citoplasma y generando en último término la secreción de microfibrillas fluorescentes verdes constituidas principalmente por colágeno del tipo I.

Las microfibrillas fueron el resultado de la acumulación del oligómero en la región perinuclear, lugar donde se realiza la síntesis de las proteínas intracelulares y su reconocimiento por parte de los componentes encargados de la formación del colágeno. Además, la estructura química del fluoróforo permitió que la estructura tridimensional del colágeno, en forma de hélice, no se viese alterada en ningún momento, como tampoco su funcionalidad.

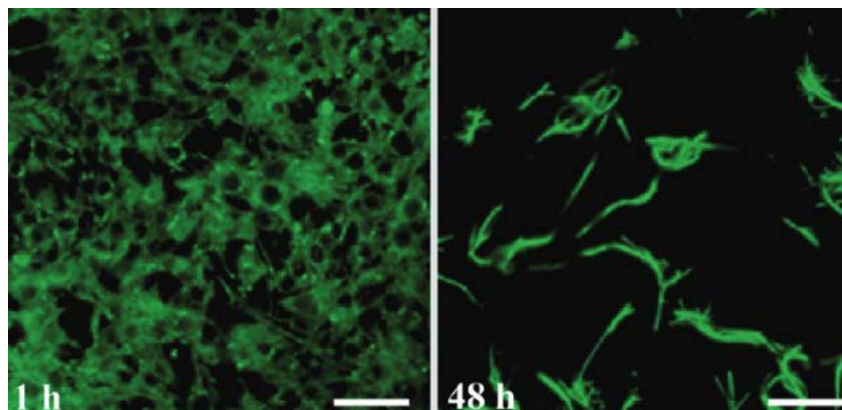


Figura 7. Imagen de células NIH-3T3 teñidas con el fluoróforo después de una hora del tratamiento, y otra imagen pasadas 48 horas, con fibrillas fluorescentes [19]

A su vez estos oligómeros, al poseer una estructura que permite la deslocalización de electrones, pueden ser conductores de la electricidad además de emisores de fluorescencia. Los buenos resultados alcanzados por los investigadores, en cuanto a la conductividad y a la fluorescencia, manteniendo inalterable su funcionalidad hacen pensar en el posible uso de estas fibras como biomateriales en Ciencia de Materiales con aplicaciones médicas [20].

2.1.3. Microfibras y nanopartículas basadas en derivados de oligo- y politiofenos

El diseño y producción de transistores de efecto de campo, diodos de emisión de luz o células fotovoltaicas orgánicas, empleando nanopartículas poliméricas semiconductoras como punto de partida se ha incrementado considerablemente en los últimos años [21]. Aunque todavía es necesario seguir profundizando en el conocimiento de su estructura y de sus propiedades, tanto eléctricas como ópticas.

Frechet y col. [22] trabajaron con nanopartículas de poli (3-hexiltiofeno) (P3HT) como componentes fundamentales en las capas activas de los transistores de efecto de campo y en células fotovoltaicas. Experimentalmente comprobaron cómo controlando las propiedades físicas del polímero en cuestión y variando la concentración de éste, fueron capaces de modificar el tamaño y la cristalinidad resultante de las nanopartículas derivadas del tiofeno sintetizadas. Los transistores orgánicos de efecto de campo fabricados mediante este método han dado buenos resultados en cuanto a sus propiedades conductoras. El fin último de su investigación es la fabricación y optimización de aparatos eléctricos basados en la Química Orgánica.

2.1.4. Otros usos para el tiofeno y sus derivados

Un compuesto derivado del tiofeno presente en diversos fármacos con actividad antiinflamatoria, antidepresiva, o anticancerígena entre otras, es el benzotiofeno. En el mercado existen en la actualidad medicamentos relacionados con este compuesto, pudiendo ser destacados el Raloxifeno, el Zileuton, o el Sertaconazol, entre otros muchos.

El primero de estos compuestos químicos, el Raloxifeno, actúa en el tratamiento de la osteoporosis en mujeres en edad postmenopáusia. Este fármaco es un modulador selectivo del receptor estrogénico (SERMs), exhibiendo su actividad sobre el tejido óseo. De hecho, fue uno de los primeros SERMs aprobado por los gobiernos de Estados Unidos y de Europa para el tratamiento de la osteoporosis [23]. A su vez, se constató cómo reducía la probabilidad de sufrir cáncer de pecho por parte de mujeres en este periodo de su vida.

Por otro lado, el Sertaconazol es un medicamento con actividad fungicida que inhibe el desarrollo completo del compuesto ergosterol, una molécula esencial en la pared celular de los hongos. Está disponible en el mercado en forma de crema para el tratamiento de problemas dermatológicos, como la candidiasis cutánea [24]. Otra molécula que está constituida por el benzotiofeno es el fármaco Zileuton, el cual posee una función inhibidora de la 5-lipoxigenasa, empleado en el tratamiento del asma crónico [25; 26].

Los retinoides, ya sean éstos naturales o sintéticos, son derivados de la vitamina A. Su misión en el organismo es la regulación de varios procesos fisiológicos, como el metabolismo de carbohidratos y lípidos, o el proceso de diferenciación celular. Los retinoides interactúan con el grupo proteico receptor X [27]. Haffner y col. [28] sintetizaron una serie de moléculas complejas derivadas del tiofeno que actúan como antagonistas del receptor X para el tratamiento de la diabetes.

Por su parte, el trabajo de Lisowski y col. [29] sintetizó una molécula compleja de tiofeno fusionado con otros anillos aromáticos para el tratamiento del cáncer. A partir de un derivado de la tetrahidrotieno[3,2-c]piridina se diseñó una ruta sintética para la síntesis de una molécula con una oxazolidina relacionada con el Linezolid, medicamento con actividad antibacteriana contra patógenos Gram-positivos [30]. Como agentes antiinflamatorios, el equipo de investigación de Kumar [31], desarrolló una serie de derivados del tiofeno [3,2-b] pirrol. Estos investigadores partieron de la formulación del 2-metiltiofeno en posición cinco, para conseguir una vez terminado el proceso sintético un complejo heterocíclico fusionado.

El estudio del factor Xa serina proteasa es fundamental para investigar posibles terapias contra la trombosis. Estos factores son enzimas que intervienen en el sistema de coagulación de

la sangre. Nazaré y col. [32] han desarrollado potentes inhibidores del factor Xa. La molécula de partida de estos científicos fue el 2-acetil-5-clorotiofeno, la cual tras una serie de reacciones químicas dio lugar al heterociclo deseado con las propiedades necesarias para su aplicación como agente terapéutico.

En los párrafos posteriores se va a desarrollar con más detalle la historia, los usos y aplicaciones de los derivados del tiofeno investigados durante el desarrollo de todo el trabajo experimental.

Tiofeno

El tiofeno está constituido por un ciclo aromático con cuatro átomos de carbono y uno de azufre. Fue descubierto y aislado por Victor Meyer en el año 1882 en la hulla del carbón. Meyer comprobó cómo mezclando benceno procedente de la hulla con vitriolo, (denominación del ácido sulfúrico) con un posterior proceso de destilación, se obtenía un líquido claro, con apariencia similar a la del benceno, que contiene azufre y que hierve aproximadamente a 83 grados [33]. Inicialmente, Victor Meyer quiso llamarlo *thianthren*, luego *thiophan*, siguiendo por *thiol* y finalmente *thiophen*, para indicar que era una sustancia que contenía azufre y que generaba derivados análogos a los del benceno. En 1888, publicó un monográfico sobre el tema bajo el título *Die Thiophengruppe*. Meyer estableció la estructura del mismo mediante una reacción de ciclación del ácido succínico con pentasulfato de fósforo. En 1941, Dr. Wilhelm Steinkopf [34] publicó un libro en el que se recogía toda la química conocida del tiofeno hasta el momento, por ejemplo, procesos como la mercurización del tiofeno, la halogenación o a la síntesis de numerosos derivados del mismo. El tiofeno es un heterociclo aromático con 6 electrones π deslocalizados por el anillo aromático. El átomo de azufre posee dos pares de electrones, uno formando parte del sexteto aromático y el otro par se localiza en un orbital híbrido sp^2 en el plano del anillo. Se encuentra estabilizado por resonancia, de hecho, es el compuesto más aromático de los heterociclos de cinco miembros. Su química se fundamenta sobre todo en reacciones de sustitución electrófila.

En 1944, Socony-Vacuum Laboratory empezó a sintetizar y distribuir tiofeno a pequeña escala a universidades, a la industria farmacéutica, a la industria de resinas, de colorantes y en general a la industria química. El proceso de síntesis consistía en la deshidrogenación del butano usando para ello azufre como agente deshidrogenante, seguido de una ciclación con azufre para dar lugar al anillo de tiofeno [35]. Un proceso obvio de fabricación del tiofeno es la reacción de un compuesto 1,4-dicarbonílico con un compuesto que aporte azufre. Como fuente de éste se puede emplear P_4S_{10} , o el reactivo de Lawesson (convierte el grupo carbonilo en el grupo tiocarbonilo) [36].

Originalmente se encontró en depósitos de carbón como el lignito, la turba, la antracita, la hulla o el petróleo. Recientemente, se ha comprobado que se encuentra presente en las raíces de algunas hierbas, como las del género *Tagetes L.* (familia de Asteraceae) [37], originarias del Centro y del Sur de América.

Como ya se ha mencionado previamente el tiofeno y sus derivados pueden emplearse para tratamientos médicos o con aplicaciones en Ciencias de Materiales.

En la Química de Coordinación, se están realizando estudios acerca de la coordinación de derivados del tiofeno con metales de transición. Se quiere comprender el rol que cumple el metal en la catálisis heterogénea de procesos de hidrosulfuración en compuestos organosulfurados [38]. Asimismo, estos compuestos pueden ser empleados como intermedios de reacción, con el fin de conseguir la formación de nuevos enlaces carbono-carbono mediante la reacción de un enolato con un grupo carbonilo [39].

2,5-Dimetiltiofeno

El compuesto de fórmula molecular C_6H_8S , posee dos grupos metilo unidos al ciclo aromático del tiofeno en posición dos y cinco. Se han encontrado dos referencias acerca de cómo se sintetizaba inicialmente este compuesto químico. El primer método consistía en una reducción de Wolff modificada, mediante el calentamiento de una semicarbazida con hidróxido de potasio en polvo. Steinkopf sintetizó el 2-metil-5-etiltiofeno mediante una reducción de Clemmensen del 2-metil-5-acetiltiofeno [40], por lo que el 2,5-dimetiltiofeno puede sintetizarse a partir del 5-metil-2-tiofenaldehído. Otra posible ruta sintética para el 2,5-dimetiltiofeno es la reacción de 2,5-hexanodiona con pentasulfuro de fósforo, con un rendimiento del 70 % [41].

Se está estudiando el posible uso del tiofeno o del 2,5-dimetiltiofeno como aditivo de la gasolina para incrementar el índice de octanaje [42]. A partir del 2,5-dimetiltiofeno se sintetizó por una reacción de Friedel Crafts el antagonista EP4 prostaglandina [43], es un compuesto sintetizado para el tratamiento de desórdenes asociados al metabolismo del ácido araquidónico.

2-Etiltiofeno

El heterociclo derivado del tiofeno con un radical etilo enlazado al anillo en posición dos y con fórmula molecular C_6H_8S , es un líquido de un color amarillo claro. Una de las rutas sintéticas para este compuesto es hacer pasar acetileno sobre azufre fundido a una temperatura de 300 °C [34], pero esta reacción posee un bajo rendimiento. Otra posible vía de síntesis para 2-etiltiofeno es hacer reaccionar 1-hexanol con disulfuro de carbono, calentando a una temperatura comprendida entre 500 y 550 °C con el catalizador $Cr_2O_3/Al_2O_3K_2CO_3$ [44]. En

general, se puede introducir una cadena alquílica en posición dos mediante la reacción del tiofeno con butil-litio, seguido de la alquilación con el haloalcano correspondiente. Sus posibles aplicaciones serían las ya mencionadas para los compuestos anteriores.

2-Metiltiofeno

De fórmula molecular C_5H_6S , se encuentra presente en la hulla. La reacción de dos moles de acetileno con una fuente de azufre y una molécula de metano da como resultado la formación de dicho producto. Esta ruta fue originalmente descrita por Steinkopf. Meyer comprobó que el rendimiento de dicha reacción se incrementaba si el metano se introducía simultáneamente con el acetileno y el azufre [34]. La reacción de pentadieno con sulfuro de hidrógeno genera este mismo compuesto [45]. Otro ejemplo es la reacción de tiociclohexano sobre catalizador en medio ácido con trifenil carbinol y ácido trifluoroacético [46].

Este compuesto es el punto de partida de otros derivados del tiofeno sustituidos en posición dos; un ejemplo de ello es el 2-cloruro de tionilo, éste debe ser sintetizado *in situ*, debido a su inestabilidad [44]. Una posible aplicación para el 2-metiltiofeno es uso como material químico para el almacenamiento de hidrógeno, debido a la reacción de hidrogenación y deshidrogenación que pueden sufrir los hidrocarburos cíclicos o los heterociclos. Se ha comprobado como los anillos aromáticos con un heteroátomo y que posean algún grupo donador de electrones favorecen la liberación de una molécula de hidrógeno termodinámica y cinéticamente a temperaturas moderadas.; en comparación con la deshidrogenación de hidrocarburos cíclicos cuya reacción es altamente termodinámica y sólo se ve favorecida a elevadas temperaturas. La teoría DFT sugiere que la deshidrogenación en anillos de cinco miembros se ve favorecida frente a los ciclos de seis miembros. Un catalizador metálico finamente dispersado lleva a cabo la reacción de ciclación y deshidrogenación de sulfuros de alquilo para dar lugar al correspondiente tiofeno. En primer lugar, se lleva a cabo la hidrogenación de la molécula del tiofeno con dos moles de hidrógeno. A continuación tiene lugar la apertura del anillo a través del enlace C-S, acto que permite introducir un mol adicional de hidrógeno [47]. Un uso para este compuesto químico es la síntesis de un medicamento con actividad antiinflamatoria [31].

2-Acetiltiofeno

Con fórmula molecular C_6H_6OS , es líquido a 25 °C y presión atmosférica. Se tienen referencias desde finales del siglo XIX sobre la síntesis del mismo mediante una acilación Friedel-Crafts con $AlCl_3$ actuando como ácido de Lewis [48].

La aplicación anhídrido trifluorometanosulfónico (Tf_2O) con ácido acético, mejora el método anterior ya que proporciona excelentes rendimientos, tiempos de reacción más pequeños, condiciones más suaves de reacción, un coste más bajo y una preparación más fácil: Se llega a sintetizar 2-acetiltiofeno en sólo dos o tres minutos con un rendimiento superior al 90% [49].

La reacción de anhídrido acético ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) con tiofeno, más triflato de escandio (III) ($\text{Sc}(\text{OTf})_3$) como ácido de Lewis y con CH_3NO_2 genera el compuesto de interés con un rendimiento más que aceptable, concretamente de un 87 % [50]. Así mismo, el ácido malónico ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$) se han empleado como agente de acilación en presencia de ácido polifosfórico (PPA) que actúa como catalizador y a la vez de disolvente. Probablemente el intermedio de reacción sea el anhídrido malónico. La descarboxilación seguida de la acilación da como resultado el producto deseado [51].

El 2-acetiltiofeno se ha encontrado en diversos alimentos como harinas o extracto de levaduras, de los cuales emana un olor sulfuroso [52; 53]. La Duloxetina es un potente inhibidor de la captura de la serotonina y de la noradrenalina. A su vez posee un gran potencial médico para el tratamiento de desórdenes depresivos. La síntesis de esta molécula se inicia con la reacción de Mannich en la que el 2-acetiltiofeno actúa como reactivo de partida [54]. Otra molécula obtenida a partir de 2-acetiltiofeno es 1,1-[1-Naftiloxi-2-tiofenil]-2-metilaminometilciclopropano [55].

La actividad de algunos derivados del 2,6-diterbutinol como anti-inflamatorio y como inhibidor de la cicloxigenasa y de la 5-lipoxigenasa ha quedado demostrada. Uno de estos derivados está constituido por 2-acetiltiofeno [56]. Se está indagando sobre la eliminación de la *leishmaniasis* (o leishmaniosis), enfermedad causada por parásitos del género *Leishmania*, mediante el empleo del anterior compuesto como reactivo para la síntesis de nuevos medicamentos [57]. Los metales de la serie de transición pueden coordinarse a través de los átomos de oxígeno y azufre a la molécula de 2-acetiltiofeno; por lo que cabe la posibilidad de emplear catalizadores con estos mismos metales para llevar a cabo la hidrogenación del 2-acetiltiofeno en 2-tiofenometanol [58]. Finalmente, en la síntesis orgánica de indolpiridinas se ha publicado recientemente que la utilización de 2-acetiltiofeno proporciona tiempos de reacción más pequeños y buenos rendimientos [59].

2-Tiofenaldehído

Es un líquido con tonalidad entre amarillo y marrón, cuya fórmula molecular es $\text{C}_5\text{H}_4\text{OS}$.

La primera referencia bibliográfica acerca la síntesis de este compuesto viene datada en 1885, en la cual se describe cómo mediante la descarboxilación del ácido 2-tiofenoglixílico calentando a una temperatura 473 K durante dos horas y bajo una corriente de hidrógeno se obtiene el producto de interés junto a la liberación de dióxido de carbono. Este método fue conocido como *síntesis de Biedermann* [34]. El *método de Gattermann* sintetiza el 2-tiofenaldehído mediante una reacción en la que participa el monóxido de carbono. Un tercer método para la síntesis de esta molécula heterocíclica es el conocido como *método de Rosenmund*, el cual consiste en una reducción de cloruro de 2-tiofenocarbonilo en tolueno con un catalizador de paladio mediante la acción de una corriente de hidrógeno. El rendimiento obtenido es del 20% [60].

Existe alguna referencia sobre el uso del 2-tiofenoaldehído como intermediario de reacción la síntesis de antihistamínicos [61]. Otra aplicación importante es la síntesis del vermífugo *pirantel* para el tratamiento en animales [62].

2-Tiofenmetanol

La molécula orgánica cuya fórmula molecular corresponde a C_5H_6OS presenta cierta tonalidad amarilla. La *reacción de Cannizzaro*, empleada para la producción de este compuesto consiste en la reacción del 2-tiofenoaldehído con hidróxido de potasio en metanol a una temperatura 338 K. Para mejorar el rendimiento de dicha reacción, se añade formaldehído [63]. Un procedimiento biológico fue descrito por Dunn. Consistía en la acción de fermentación de una levadura de Budweiser sobre el 2-tiofenoaldehído. El 2-tiofenometanol obtenido fue idéntico al que se obtuvo mediante una reacción cruzada de Cannizzaro [64].

El 2-tiofenometanol se ha empleado en la química organometálica, por ejemplo para la formación de complejos con aluminio, ya que el protón hidroxilo reacciona rápidamente a temperatura ambiente con el triálquil-aluminio liberando el alcano y proporcionando el alcóxido-organometálico correspondiente [65]

2.2. Furano y derivados

El furano es un heterociclo aromático compuesto por cuatro átomos de carbono y uno de oxígeno, pudiendo ser obtenido a partir de la biomasa. El componente principal de la biomasa es la lignocelulosa, la cual está constituida por los siguientes azúcares [66]:

- Hemicelulosa
 - Xilosa
- Celulosa
 - Glucosa
- Lignina

Mediante procesos de degradación de la lignocelulosa se obtienen diversos derivados del furano con importantes aplicaciones industriales. De la degradación de la xilosa se obtiene el furfural, mientras que por la degradación térmica de la glucosa se deriva el 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) [67]. En los siguientes apartados se verán algunas aplicaciones de interés de los derivados del furano.

2.2.1. 5-Hidroximetilfurfural

Como ya se ha comentado en el anterior párrafo, una de las rutas de síntesis para la producción de esta molécula orgánica es la degradación térmica de la glucosa, con la consiguiente pérdida de tres moléculas de agua [68]. Según el Departamento de Energía de Estados Unidos, esta molécula está encuadrada dentro de los catorce productos derivados de carbohidratos obtenidos mediante procesos de biorrefinería con mayor valor añadido [69].

Mediante una técnica de eterificación se produce 5-etoximetilfurfural, un compuesto con un futuro esperanzador como biocombustible líquido de segunda generación. El proceso de síntesis consiste en la reacción del 5-HMF con etanol. Debido a su alta miscibilidad con el diésel, puede emplearse como aditivo, o directamente como sustituto. Posee una elevada densidad energética, con un valor equivalente a $30,3 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$, muy próximo al valor que ofrece el diésel, $33,6 \text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$ [70].

A través de un proceso de hidrogenación selectivo, se convierte el 5-hidroximetilfurfural en 2,5-dimetilfurano (2,5-DMF). Este compuesto ofrece una elevada densidad energética, de ahí la esperanza puesta en él como combustible líquido. Durante la conversión del 5-HMF en 2,5-DMF mediante una reacción de hidrogenólisis se eliminan dos átomos de oxígeno [71].

Otra reacción química que puede sufrir el 5-hidroximetilfurfural es la oxidación. A través de esta transformación química se sintetizan dos importantes moléculas desde un punto de vista industrial, el 2,5-diformilfurano (2,5-DFP) y el ácido 2,5-furandicarboxílico (2,5-FDCA).

Se comprobó cómo la conversión del 5-HMF en 2,5-FDCA sobre un catalizador de Ru/C alcanzaba un rendimiento del 88% [72]. El 2,5-FDCA se puede emplear como compuesto

sustitutivo del ácido tereftálico, sustancia química presente en varios poliésteres, como el tereftalato de polietileno o el poli (tereftalato de butileno) [73]. Así mismo, para el 2,5-FDCA se le ha encontrado actividad como fungicida, inhibidor de la corrosión o como intermedio de reacción en campos como el farmacéutico y el fotográfico [74].

La oxidación selectiva del 5-hidroxiacetilfurfural puede conducir a la síntesis del 2,5-diformilfuran (2,5-DFF). Este derivado del furano con dos grupos aldehído enlazados al anillo presenta varias aplicaciones a nivel industrial, por ejemplo, Gandini y col. [75] comentan el empleo de un monómero de este mismo compuesto para la síntesis de un polímero. Así mismo, Amarasekara y col. [76] elaboran una resina de 2,5-diformilfurano-urea. A nivel farmacéutico, esta sustancia actúa como intermedio en la síntesis de un tratamiento contra el hongo *Pneumocystis Carinni*, responsable de problemas respiratorios [77]. Por su parte Richter y col. [78] lo emplean como reactivo en la síntesis de ligandos macrocíclicos. El interés de estos últimos investigadores se centra en el estudio de porfirinas expandidas, con la capacidad de formar complejos metálicos y, posibles aplicaciones médicas.

2.2.2. Furfural

El compuesto químico furfural (también llamado 2-formilfuran, o 2-furancarboxaldehído, entre otros nombres) puede ser sintetizado a través de procesos de degradación de la biomasa tal como ya se comentó en apartados anteriores. Las aplicaciones de este compuesto son múltiples, tal como se especifica a continuación.

Se ha empleado furfural como disolvente en procesos de extracción de gasóleo [79] o de aceites vegetales, tal como exponen Hron y col. [80] en su trabajo de investigación. El estudio desarrollado por Crow y col. [81] expone como la aplicación de este derivado del furano, como agente nematocida, ofreció buenos resultados en el tratamiento del césped. El equipo de trabajo de Bajpai [82] extrajo aceite esencial de la planta *Nandina domestica*, procedente de Asia, para comprobar su eficacia como fungicida. Los resultados de sus experimentos confirmaron su alta actividad como fungicida, así mismo, el análisis del aceite demostró que su composición en furfural era de un 2,96 %. Tres investigadores españoles encontraron presente esta molécula en carne curada y ahumada (cecina) [83]; Frischkorn y col. [84] hallaron furfural mediante una técnica de cromatografía de fase reversa en varios licores comerciales brasileños y alemanes.

2.2.3. Otros usos para el furano y sus derivados

Para el tratamiento de la diabetes, el grupo de trabajo de Haffner [28], sintetizó una serie de moléculas derivadas del furano. Wang y col. [85] aislaron y desarrollaron una molécula llamada Neo-tanshinlactona, que fue analizada in vitro en varias líneas celulares cancerígenas para su posible aplicación como medicamento del cáncer de mama. A partir de la molécula de ácido 5-nitro-2-furoico, el equipo de Tangallapally [86] produjo una molécula para el tratamiento de la tuberculosis.

Al igual que se realizó para los derivados del tiofeno, se van a presentar a continuación ejemplos de los posibles usos y aplicaciones de los derivados del furano analizados durante este trabajo de investigación.

2-Etilfurano

El 2-etilfurano es un compuesto químico de fórmula molecular C_6H_8O . A temperatura ambiente se caracteriza por ser un líquido de color amarillo, con un característico aroma dulce. Es usado en la industria alimentaria como aromatizante. Una ruta sintética para este líquido es la deshidratación del 1-(2-furil) etanol seguida de una reducción. Otra posible vía de síntesis es partiendo de (E)-2-hexanal en presencia de un catalizador de cobre, calentando, y con oxígeno [87]. Mediante la degradación térmica de algunos carbohidratos se observó la formación de 2-etilfurano [88].

Acetato de furfurilo

El primero de los compuestos pertenecientes al grupo de los ésteres de furfurilo es líquido a 298,15 K, y de fórmula molecular $C_7H_8O_3$. Se puede sintetizar mediante la reacción del alcohol de furfurilo, obtenido de la biomasa, y el anhídrido acético [89]. Está presente en varios alimentos como el café, el cacao o la carne de cerdo. Se emplea como agente aromatizante. Se está estudiando el posible uso de este disolvente como aditivo en combustibles [90]. Estos compuestos pueden emplearse como aditivos en combustibles con múltiples funciones, como puede ser la prevención de la corrosión y la completa combustión del fuel, mejorar el rendimiento del combustible y reducir la emisión de gases contaminantes y la emisión de partículas [91]. Este compuesto puede emplearse para este cometido debido a que presenta un contenido en oxígeno similar al etanol, pero es mucho menos volátil. También comentar que posee una alta densidad energética.

Propionato de furfurilo

De fórmula molecular $C_8H_{10}O_3$, como en el caso del acetato de furfurilo, éste se sintetiza a través de la reacción del alcohol de furfurilo con anhídrido propanoico. Un posible uso de este disolvente es como aditivo de los combustibles o como agente aromatizante.

Butirato de furfurilo

Como los restantes miembros de su familia, este disolvente es líquido a temperatura ambiente. La fórmula molecular del mismo es $C_9H_{12}O_3$. Se sintetiza a través de la reacción del alcohol de furfurilo y el anhídrido correspondiente. Puede emplearse como aditivo de combustibles y en la industria alimentaria como aromatizante, tal como ocurría en los dos casos anteriores.

Summary

This Doctoral Thesis started with a review about the applications and uses of thiophene and its derivatives, including oligomers and polymers of thiophene. Afterwards, it will make a brief analysis about the existing and future applications of furan derivatives. Finally, there are a review about discovery, synthesis and applications of chemical compounds object of study.

Thiophene and its derivatives

Many fields of science (like Medicine, Biology, or Material Science) employ these compounds for their varied applications. They own an excellent electric conductivity due to their chemistry structure with conjugated double bonds and the presence of delocalised electrons around the ring. These polymers present a good light emission, so they can control biochemistry process in some life organisms. Moreover, the researchers functionalize the thiophene-based materials by multiple chemistry reactions; therefore, they are concentrated to obtain a concrete structure for a specific property [1].

At first, some examples for polythiophenes with electronic applications are presented. Until now, the technology industry has synthesized some electronic devices, such as laptops, tablets, or mobile phones through inorganic chemistry of silicon. Nevertheless, the work of Printz et al. [2] highlights some properties of these polymers, presenting them as possible substitutes for silicon in these electronic devices. These are flexibility, low cost, manufacturing not harmful to the environment, or changing the chemical synthesis changes the electrical properties. Currently in the market, the consumers can only find some curved television screens, or screens for Smartphone manufactured using this type of technology.

Organic field-effect transistors (OFETs) are basic elements in electrical circuits [3]. Heteroaromatic molecules with conjugated π -bonds are able to transport charge. The discovery of phenomenon to transport charge by molecules of polyacetylene was award winning with Nobel Prize [4]. The structure of OFETs consist of layer made with a film of organic semiconductor, then a layer that acts as an insulator, and three electrodes: drain, source, and gate. Poly (3-hexylthiophene) (P3HT) was the first polymer investigated by Horowitz et al. [5] to manufacture organic field-effect transistors. Most of these semiconductors display a *p*-type behaviour [6]. Although, it is possible to find semiconductors that act as *n*-type, Usta et al. [7] synthesized this class of thiophene-based materials. Nowadays, *p*-type semiconductors are the most common due to larger synthetic accessibility and greater stability to carriage the charge.

On the other hand, the use of clean energies helps to mitigate the problem of climate change associated with the production of energy from the combustion of fossil fuels. Solar cells

transform solar energy to electricity. Most of them are made from crystalline or amorphous silicon. Organic photovoltaics, like small molecules with conjugated double bonds, are being investigated as possible alternative for traditional devices.

Depending on the deposition of donor and acceptor material, there are two kind of architecture for organic solar cells: bilayer structure, or bulk heterojunction (BHJ). For the first class, donor and acceptor material are deposited separately in vacuum. On the other hand, for BHJ, both materials (donor and acceptor) are mixed in a volume to increase the interfacial area between them. Most common donor materials are π -conjugated polymers, such as polymers of thiophene. Fullerene and their derivatives, due to the great electron affinity that they present, are the best electron acceptor components [9].

The transformation process from sun energy to electrical energy is the following. First, donor layer absorbs incident photon and leads to formation of exciton (a combination of a hole and an electron). This exciton diffuses in the active layer until donor-acceptor interface. In third place, the exciton dissociates from the LUMO (Low Unoccupied Molecular Orbital) of the donor to the LUMO of the acceptor. Finally, charges move to the respective electrode.

Sn-In₂O₃ (ITO), a conducting substrate, frequently covers the positive electrode. On the top of ITO, PEDOT:PSS, polymer of thiophene, can be deposited to improve the surface quality of the electrode [9]. Polymers and oligomers of thiophene could be in the future excellent materials to production of photovoltaic devices due to good optical properties and transport charge properties associated with their chemical structure. Researchers believe that P3HT presents the best qualities to acts as electron donor material.

Derivatives of thiophene, due to the presence of conjugated double bonds, own the property of fluorescence [11]. These compounds are optically stables and they are able to emit intense signals. Other quality of them is that they have the ability to recognize specific proteins of some living organisms and interact with them. For example, a derivative of thiophene reacts with 4-sulfo-2,3,5,6-tetrafluorophenyl ester (STP) [12]. This oligomer displays affinity to the formation of a covalent bond with some antibodies (MoAb) through the $-NH_2$ group of the lysine protein under basic conditions. The labelled antibodies are chemically and optically stable. The complex formed by the antibody and the thiophene derivative oligomer emits a white fluorescence under irradiation with UV lamp.

Di Maria et al. [13] synthesized fluorophores with the ability to cross the cell membrane and to produce the cytoplasm staining due to these compounds are able to emit a green or red fluorescence depend on the employed fluorophore. These molecules stain the living cells

because the N-hydroxysuccinimidyl ester group (NHS) of the fluorophore reacts with the primary amine of a protein exists in the cytoplasm. These fluorophores do not alter the functionality and the reproducibility of the cells that contain it.

Molecular beacons (MB) [14] are dual-labelled oligonucleotides with a hairpin structure and self-complementary ends. This form places their ends 5' and 3' very close to each other. The fluorophore is attached to one end, and in the other one, it is placed a quencher (inhibitor), a substance that decreases the fluorescence. If the both compounds (fluorophore and quencher) are very close, this situation happens with hairpin form, the fluorophore does not work, and so, it does not emit fluorescence. Nevertheless, when the oligonucleotide is denatured, for example, by heat action, the structure of hairpin is removal and the fluorescence is restored.

The end position 5' of the oligonucleotide is functionalized with Dabcyl, characterized by an intense visible absorption but not by fluorescence. This substance acts as a quencher. A thiophene derivative with a NHS ester group reacts with the oligonucleotide at end position 3'. When Dabcyl-oligonucleotide-thiophene owns hairpin conformation does not emit radiation. Nevertheless, when this conformation is denatured, by heating, Dabcyl and derivative of thiophene are sufficiently separated from one another to interact, so the last compound recovers the fluorescence [15].

Derivatives of quinquethiophene are being investigated as possible diagnostic tools in amyloid diseases, which are involved in Alzheimer disease. These compounds exhibit some affinity toward the cellular amyloid plaques (related with this disease) which discriminate against the rest of the proteins present within the organism [16]. Examples for these thiophene derivatives are p-HTAA or p-FTAA, which chain is able to rotate around the axis and to modify their absorption and emission signals. When amyloid fibrils are connected with quinquethiophene derivatives, a change in the geometry of the complex occurs, so the variation of the wavelength of the emitted radiation can be modulate. Some of these molecules have shown the ability to cross the blood-brain barrier [18].

Other compounds, derivatives of thiophene-4,4-dioxide [19] are able to cross cell membrane of live mouse embryonic fibroblasts, and to recognize and to interact with intracellular proteins. After the absorption of fluorophore by the cell, the cytoplasm is stained, and these cells secret green fluorescent microfibers, which being mainly made of type-I-collagen. In the perinuclear region of the cells, where the synthesis of intracellular proteins take place, the accumulation of oligonucleotide is carried out. The chemical structure of fluorophore leads to unaltered formation of collagen triple helices. Due to the excellent properties such as high conductivity, fluorescence, or the inalterable maintenance of its functionality, it is possible to use these biomaterials in Material Science with medical applications [20].

Frechet et al. [22] presented a studio of water dispersed poly (3-hexylthiophene) nanoparticles deposited on appropriate substrates to be used as active layers in photovoltaic cells, and field-effect transistors. For thiophene derivative materials, the morphology of the solid state affects the optical and electrical properties. The same chemical structure can exhibit different morphology with a specific application.

A derived from thiophene presents in drugs is benzothiophene. It is a bicyclic system in which benzene ring is fused to the thiophene ring at 4,5-positions. This compound displays diverse activities; like anti-inflammatory, analgesic, anti-depressant, anti-cancer...As example of drugs that contain benzothiophene as an active ingredient, or have been synthesized from it. It can highlight: Raloxifene, Zileuton, or Sertaconazole.

Raloxifene is a drug for the prevention and treatment of osteoporosis in postmenopausal women that was approved by Europe and USA governments [23]. It acts as selective estrogen receptor modulator (SERMs) on the bone tissue.

Sertaconazole presents anti-fungal activity. It acts by inhibiting the normal development of a compound called ergosterol, a molecule presents in the cell wall of fungus. This drug is available as a cream to treat some skin diseases, as cutaneous candidiasis [24]. Zileuton is a molecule that owns benzothiophene in its molecular structure. It is applied for the treatment of asthma disease [25; 26].

Other uses of thiophene derivatives are mentioned below. Haffner et al [28] synthesized derivatives of retinoid X receptor antagonists with medical application in the treatment of diabetes. The retinoides, whether natural or synthetic, are derivatives of vitamin A. They regulate several important physiological processes, like carbohydrate and lipid metabolism, or cell differentiation processes. Meanwhile, Lisowski et al. [29] investigated about a complex molecule of thiophene fused with other aromatic rings for the treatment of cancer.

Furan and its derivatives

To comply with the agreement of climate change, new natural alternatives are being researched to replace traditional resources as a source of energy or starting reagents for the synthesis of new chemical products. One of these possible alternatives is the use of biomass as renewable resource. Lignocellulose (which is formed by cellulose, hemicellulose, and lignin) is one of the major components present in biomass [66]. The degradation processes of lignocellulose generates furan derivatives with important industrial applications. Furfural is obtained by degradation of xylose, and 5-hydroxymethylfurfural is generated from glucose [67].

5-Hydroxymethylfurfural (HMF) is a very important compound since the USA Department of Energy has listed it as one of the top fourteen value-added chemicals [69]. A second generation of biofuels as 5-ethoxymethylfurfural can be produced by an etherification reaction from the initial molecule with ethanol. Other reaction, like hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural, gives as a product the 2,5-dimethylfuran molecule that is investigated as a possible liquid fuel.

A selective oxidation of HMF can generate two furan derivatives: 2,5-diformylfuran, and 2,5-furandicarboxylic acid. This acid displays multiple applications, like substituted for terephthalic acid (present in different polyesters) [73], anti-fungal activity, or corrosion inhibitor, and intermediate reaction in the pharmaceutical field [74]. On the other hand, 2-diformylfuran has two aldehyde groups attached to the furan ring. Gandini et al. [75] synthesized a polymer from 2-diformylfuran monomer. In Medicine, it has been employed as a reagent for the synthesis of a drug for treatment of respiratory problems [77]. Furthermore, the reaction of 2,5-diformylfuran to generate macrocyclic ligands with medical applications has been investigated by Richter et al. [78].

Furfural is obtained by thermal degradation of biomass, more concretely, from thermal degradation of glucose. In extraction process of fuels [79] or vegetable oils [80], furfural has been used as a solvent. A derivative of it has been applied as nematicidal agent for the treatment of grass [81]. In an investigation carried out by Hierro et al. [83] in samples of dried meat, the molecule of this compound has been found with gas chromatography-mass spectrometry technique.

Some diseases like diabetes [28] or tuberculosis [86] can be treated with drugs synthesized through furan derivatives.

Referencias

- [1] G. Barbarella, M. Zangoli, F. Di Maria, "Synthesis and applications of thiophene derivatives as organic materials", *Advances in Heterocyclic Chemistry* 123 (2017) 105-167.
- [2] A.D. Printz, D.J. Lipomi, "Competition between deformability and charge transport in semiconducting polymers for flexible and stretchable electronics", *Applied Physics Reviews* 3 (2016) 021302, 1-17.
- [3] A. Facchetti, "Semiconductors for organic transistors", *Materials Today* 10 (2007) 28-37.
- [4] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. Macdiarmid, "Electrical Conductivity in doped polyacetylene", *Physical Review Letter* 39 (1977) 1098-1101.
- [5] G. Horowitz, D. Fichou, X.Z. Peng, Z.G. Xu, F. Garnier, "A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl", *Solid State Communications* 72 (1989) 381-384.
- [6] C.L. Wang, H.L. Dong, W.P. Hu, Y.Q. Liu, D.B. Zhu, "Semiconducting π -conjugated systems in field-effect transistors: a material adyssey of organic electronics", *Chemical Reviews* 112 (2012) 2208-2267.
- [7] H. Usta, A. Facchetti, T.J. Marks, "n-Channel semiconductor materials design for organic complementary circuits", *Accounts of Chemical Research* 44 (2011) 501-510.
- [8] P. Kumaresan, S. Vegiraju, Y. Ezhumalai, S.L. Yau, C. Kim, W.H. Lee, M.C. Chen, "Fused-thiophene based materials for organic photovoltaics and dye-sensitized solar cells", *Polymers* 6 (2014) 2645-2669.
- [9] A.W. Hains, C. Ramanan, M.D. Irwin, J. Liu, M.R. Wasielewski, T.J. Marks, "Designed bithiophene-based interfacial layer for high efficiency bulk-heterojunction organic photovoltaic cells. Importance of interfacial energy level matching", *ACS Applied Materials & Interfaces* 2 (2010) 175-185.
- [10] X. Guo, C.H. Cui, M.J. Zhang, L.J. Huo, Y. Huang, J.H. Hou, Y. Li, "High efficiency polymer solar cells based on poly (3-hexylthiophene)/indene-C70 bisadduct with solvent additive", *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 7943-7949.
- [11] S.C. Rasmussen, S.J. Evenson, C.B. McCausland, "Fluorescent thiophene-based materials and their outlook for emissive applications", *Chemical Communications* 51 (2015) 4528-4543.

- [12] M. Zambianchi, F. Di Maria, A. Cazzato, G. Gigli, M. Piacenza, F. Della Sala, G. Barbarella, "Microwave-assisted synthesis of thiophene fluorophores, labeling and multilabeling of monoclonal antibodies, and long lasting staining of fixed cells", *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 10892-10900.
- [13] F. Di Maria, I.E. Palama, M. Baroncini, A. Barbieri, A. Bongini, R. Bizzarri, G. Gigli, G. Barbarella, "Live cell cytoplasm staining and selective labeling of intracellular proteins by non-toxic cell-permeant thiophene fluorophores", *Organic & Biomolecular Chemistry* 12 (2014) 1603-1610.
- [14] K.M. Wang, Z.W. Tang, C.Y.J. Yang, Y.M. Kim, X.H. Fang, W. Li, Y.R. Wu, C.D. Medley, Z.H. Cao, J. Li, P. Colon, H. Lin, W.H. Tan, "Molecular engineering of DNA: molecular beacons", *Angewandte Chemie-International Edition* 48 (2009) 856-870.
- [15] A. Cazzato, M.L. Capobianco, M. Zambianchi, L. Favaretto, C. Bettini, G. Barbarella, "Oligothiophene molecular beacons", *Bioconjugate Chemistry* 18 (2007) 318-322.
- [16] L. Civitelli, L. Sandin, E. Nelson, S.I. Khattak, A.C. Brorsson, K. Kagedal, "The luminescent oligothiophene p-FTAA converts toxic A β 1-42 species into nontoxic amyloid fibers with altered properties", *Journal of Biological Chemistry* 291 (2016) 9233-9243.
- [17] K.P.R. Nilsson, A. Herland, P. Hammarstrom, O. Inganas, "Conjugated polyelectrolytes: conformation-sensitive optical probes for detection of amyloid fibril formation", *Biochemistry* 44 (2005) 3718-3724.
- [18] A. Aslund, C.J. Sigurdson, T. Klingstedt, S. Grathwohl, T. Bolmont, D.L. Dickstein, E. Glimsdal, S. Prokop, M. Lindgren, P. Konradsson, D.M. Holtzman, P.R. Hof, F.L. Heppner, S. Gandy, M. Jucker, A. Aguzzi, P. Hammarstrom, K.P.R. Nilsson, "Novel pentameric thiophene derivatives for in vitro and in vivo optical imaging of a plethora of protein aggregates in cerebral amyloidoses", *ACS Chemical Biology* 4 (2009) 673-684.
- [19] I. Palama, F. Di Maria, I. Viola, E. Fabiano, G. Gigli, C. Bettini, G. Barbarella, "Live-cell-permeant thiophene fluorophores and cell-mediated formation of fluorescent fibrils", *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 17777-17785.
- [20] I. Viola, I.E. Palama, A.M.L. Coluccia, M. Biasiucci, B. Dozza, E. Lucarelli, F. Di Maria, G. Barbarella, G. Gigli, "Physiological formation of fluorescent and conductive protein microfibers in live fibroblasts upon spontaneous uptake of biocompatible fluorophores", *Integrative Biology* 5 (2013) 1057-1066.

- [21] A.J. Moule, K. Meerholz, "Controlling morphology in polymer-fullerene mixtures" *Advanced Materials* 20 (2008) 240-245.
- [22] J.E. Millstone, D.F.J. Kavulak, C.H. Woo, T.W. Holcombe, E.J. Westling, A.L. Briseno, M.F. Toney, J.M.J. Frechet, "Synthesis, properties and electronic applications of size controlled poly (3-hexylthiophene)nanoparticles", *Langmuir* 26 (2010) 13056-13061.
- [23] A.J. Ellis, V.M. Hendrick, R. Williams, B.S. Komm, "Selective estrogen receptor modulators in clinical practice: a safety overview", *Expert Opinion on Drug Safety* 14 (2015) 921-934.
- [24] J.D. Croxtall, G.L. Plosker, "Sertaconazole. A review of its use in the management of superficial mycoses in dermatology and gynaecology-clinical pharmacokinetics and safety", *Drugs* 69 (2009) 339-359.
- [25] L.M. Dube, L.J. Swanson, W. Awni, "Zileuton, a leukotriene synthesis inhibitor in the management of chronic asthma", *Clinical Reviews in Allergy & Immunology* 17 (1999) 213-221.
- [26] S.E. Wenzel, A.K. Kamada, "Zileuton: the first 5-lypoxygenase inhibitor for the treatment of asthma", *Annals of Pharmacotherapy* 30 (1996) 858-864.
- [27] J.B. Sperry, D.L. Wiright, "Furans, thiophenes and related hetrocycles in drug discovery", *Current Opinion in Drug Discovery & Development* 8 (2005) 723-740.
- [28] C.D. Haffner, J.M. Lenhard, A.B. Miller, D.L. McDougald, K. Dwornik, O.R. Ittoop, R.T. Gampe, H.E. Xu, S. Blanchard, V.G. Montana, T.G. Consler, R.K. Bledsoe, A. Ayscue, D. Croom, "Structure-based design of potent retinoid X receptor α agonists", *Journal of Medicinal Chemistry* 47 (2004) 2010-2029.
- [29] V. Lisowski, S. Leonce, L. Kraus-Berthier, J.S.D. Santos, A. Pierre, G. Atassi, D.H. Caignard, P. Renard, S. Rault, "Design, synthesis, and evaluation of novel thienopyrrolizinones as antitubilin agents", *Journal of Medicinal Chemistry* 47 (2004) 1448-1464.
- [30] B.B. Lohray, V.B. Lohray, B.K. Srivastava, P.B. Kapadnis, P. Pandya, "Novel tetrahydro-thieno pyridyl oxazolidinone: an antibacterial agent", *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 12 (2004) 4557-4564.
- [31] P.R. Kumar, S. Raju, P.S. Goud, M. Sailaja, M.R. Sarma, G.O. Reddy, M.P. Kumar, V. Reddy, T. Suresh, P. Hegde, "Synthesis and biological evaluation of thiophene [3,2-b] pyrrole

derivatives as potential anti-inflammatory agents”, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 12 (2004) 1221-1230.

[32] M. Nazare, D.W. Will, H. Matter, H. Schreuder, K. Ritter, M. Urmann, M. Essrich, A. Bauer, M. Wagner, J. Czech, M. Lorenz, V. Laux, V. Wehner, “Probing the subpockets of factor Xa reveals two binding modes for inhibitors based on a 2-carboxyindole scaffold: a study combining structure-activity relationship and x-ray crystallography”, *Journal of Medicinal Chemistry* 48 (2005) 4511-4525.

[33] T.E. Thorpe, “Victor Meyer memorial lecture”, *Journal of the Chemical Society* 77 (1900) 169-206.

[34] H.D. Hartough, “The chemistry of heterocyclic compounds, thiophene and its derivatives”, (2009), John Wiley & Sons.

[35] H.E. Rasmussen, R.C. Hansford, A.N. Sachanen, “Reactions of aliphatic hydrocarbons with sulfur-production of olefins, diolefins, and thiophene”, *Industrial and Engineering Chemistry* 38 (1946) 376-382.

[36] M.P. Cava, M.I. Levinson, “Thionation reactions of Lawesson reagents”, *Tetrahedron* 41 (1985) 5061-5087.

[37] I. Marotti, M. Marotti, R. Piccaglia, A. Nastro, S. Grandi, G. Dinelli, “Thiophene occurrence in different *Tagetes* species: agricultural biomasses as sources of biocidal substances”, *Journal of the Science of Food and Agriculture* 90 (2010) 1210-1217.

[38] R.J. Angelici, “Thiophenes in organotransition metal chemistry: Patterns of reactivity”, *Organometallics* 20 (2001) 1259-1275.

[39] G. Rassu, F. Zanardi, L. Battistini, G. Casiraghi, “The synthetic utility of furan-, pyrrole- and thiophen- based 2-silyloxy dienes”, *Chemical Society Reviews* 29 (2000) 109-118.

[40] A.F. Shepard, “The preparation and properties of some substituted 2-methylthiophenes”, *Journal of the American Chemical Society* 54 (1932) 2951-2953.

[41] E. Campaigne, W.O. Foye, “The synthesis of 2,5-diarylthiophenes”, *Journal of Organic Chemistry* 17 (1952) 1405-1412.

[42] X. Wang, W.W. Xu, Y.H. Li, J.X. Wang, F. He, “Phase equilibria of three binary systems containing 2,5-dimethylthiophene and 2-ethylthiophene in hydrocarbons”, *Fluid Phase Equilibria* 409 (2016) 30-36.

- [43] D. Gauvreau, S.J. Dolman, G. Hughes, P.D. O'Shea, I.W. Davies, "Scalable synthesis of a prostaglandin EP4 receptor antagonist", *Journal of Organic Chemistry* 75 (2010) 4078-4085.
- [44] J. Swanston, Thiophene, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", (2000), Editorial Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [45] M.A. Ryashentseva, Y.A. Afanas'eva, K.M. Minachev, "Catalytic methods for obtaining thiophene and alkylthiophenes from petroleum refining products and sulfur-containing organic compounds", *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 7 (1971) 1215-1226.
- [46] L. Petrova, A. Freger, E. Viktorova, "Cyclic sulfides as hydride-ion donors in an ionic reduction reaction", *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 9 (1973) 1057-1057.
- [47] H.Y. Zhao, S.T. Oyama, E.D. Naeemi, "Hydrogen storage using heterocyclic compounds: the hydrogenation of 2-methylthiophene", *Catalysis Today* 149 (2010) 172-184.
- [48] W. Minnis, "Phenyl thienyl ketone", *Organic Syntheses* 12 (1932) 62-63.
- [49] M.M. Khodaei, A. Alizadeh, E. Nazari, "Tf₂O as a rapid and efficient promoter for the dehydrative Friedel-Crafts acylation of aromatic compounds with carboxylic acids", *Tetrahedron Letters* 48 (2007) 4199-4202.
- [50] I. Komoto, J. Matsuo, S. Kobayashi, "Catalytic Friedel-Crafts acylation of heteroaromatics", *Topics in Catalysis* 19 (2002) 43-47.
- [51] O. Renault, P. Dallemagne, S. Rault, "Friedel-Crafts acylation with malonic acids in polyphosphoric acid", *Organic Preparations and Procedures International* 31 (1999) 324-328.
- [52] W.L.P. Bredie, D.S. Mottram, R.C.E. Guy, "Effect of temperature and pH on the generation of flavor volatiles in extrusion cooking of wheat flour", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50 (2002) 1118-1125.
- [53] K. Mahadevan, L. Farmer, "Key odor impact compounds in three yeast extract pastes", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (2006) 7242-7250.
- [54] Y. Fujima, M. Ikunaka, T. Inoue, J. Matsumoto, "Synthesis of (S)-3-(N-methylamino)-1-(2-thienyl)propan-1-ol: revisiting Eli Lilly's resolution-racemization-recycle synthesis of Duloxetine for its robust process", *Organic Process Research & Development* 10 (2006) 905-913.
- [55] J.D. White, R. Juniku, K. Huang, J.T. Yang, D.T. Wong, "Synthesis of 1,1-[1-naphthyloxy-2-thiophenyl]-2-methylaminomethylcyclopropanes and their evaluation as

inhibitors of serotonin, norepinephrine, and dopamine transporters”, *Journal of Medicinal Chemistry* 52 (2009) 5872-5879.

[56] E.S. Lazer, H.C. Wong, G.J. Possanza, A.G. Graham, P.R. Farina, ”Antiinflammatory 2,6-di-tert-butyl-4-(2-arylethenyl)phenols”, *Journal of Medicinal Chemistry* 32 (1989) 100-104.

[57] H. Hussain, A. Al-Harrasi, A. Al-Rawahi, I.R. Green, S. Gibbons, ”Fruitful decade for antileishmanial compounds from 2002 to late 2011”, *Chemical Reviews* 114 (2014) 10369-10428.

[58] M.A. Esteruelas, A.M. Lopez, M. Olivan, ”Polyhydrides of platinum group metals: nonclassical interactions and σ -bond activation reactions”, *Chemical Reviews* 116 (2016) 8770-8847.

[59] C. Allais, J.M. Grassot, J. Rodriguez, T. Constantieux, ”Metal-free multicomponent syntheses of pyridines”, *Chemical Reviews* 114 (2014) 10829-10868.

[60] G. Barger, A.T.P. Easson, ”Synthesis of beta-2-thienylalanine and of beta-2-thienylethylamine”, *Journal of the Chemical Society* (1938) 2100-2104.

[61] F. Leonard, U.V. Solmssen, ”2-Thenyl substituted diamines with antihistaminic activity”, *Journal of the American Chemical Society* 70 (1948) 2064-2067.

[62] S.K. Figdor, M. Schachvo, J.K. Faulkner, A.M. Monro, ”4-Synthesis incorporating C-14 or tritium into trans-1-methyl-,1,4,5,6-tetrahydro-2-2-(2-thienyl)vinyl pyrimidine (pyrantel, Banminth)”, *Journal of Labelled Compounds* 6 (1970) 362-368.

[63] T. Geissman, ”The cannizzaro reaction”, *Organic reactions* (1944) 94-113.

[64] F.W. Dunn, K. Dittmer, ”A microbiological synthesis of 2-thiophencarbinol”, *Journal of the American Chemical Society* 68 (1946) 2561-2562.

[65] R. Kumar, V.S.J. Demel, M.L. Sierra, D.G. Hendershot, J.P. Oliver, ”Alkylaluminum derivatives of 2-thiophenmethanol and 2-Furanmethanol. Molecular structure of a novel organoaluminum compound, $\{[(\text{Me}_2\text{Al})_3(\mu\text{-OCH}_2\text{-2-C}_4\text{H}_3\text{S})_6]\text{Al}\}$, containing four-coordinate and six-coordinate aluminum centers”, *Organometallics* 13 (1994) 2079-2083.

[66] P.D. de Maria, P.M. Grande, W. Leitner, ”Current trends in pretreatment and fractionation of lignocellulose as reflected in industrial patent activities”, *Chemie Ingenieur Technick* 87 (2015) 1686-1695.

- [67] H. Rasmussen, H.R. Sorensen, A.S. Meyer, "Formation of degradation compounds from lignocellulosic biomass in the biorefinery: sugar reaction mechanism", *Carbohydrate Research* 385 (2014) 45-57.
- [68] G. Yang, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, "Mechanism of Bronsted acid-catalyzed conversion of carbohydrates", *Journal of Catalysis* 295 (2012) 122-132.
- [69] J.J. Bozell, G.R. Petersen, "Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy's "Top 10" revisited", *Green Chemistry* 12 (2010) 539-554.
- [70] S.S. Yin, J. Sun, B. Liu, Z.H. Zhang, "Magnetic material grafted cross-linked imidazolium based polyionic liquids: an efficient acid, catalyst for the synthesis of promising liquid fuel 5-ethoxymethylfurfural from carbohydrates", *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 4992-4999.
- [71] Y. Roman-Leshkov, C.J. Barrett, Z.Y. Liu, J.A. Dumesic, "Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates", *Nature* 447 (2007) 982-985.
- [72] G.S. Yi, S.P. Teong, Y.G. Zhang, "Base-free conversion of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over a Ru/C catalyst", *Green Chemistry* 18 (2016) 979-983.
- [73] J.H. Zhang, J.K. Li, Y.J. Tang, L. Lin, M.N. Long, "Advances in catalytic production of bio-based polyester monomer 2,5-furandicarboxylic acid derived from lignocellulosic biomass", *Carbohydrate Polymers* 130 (2015) 420-428.
- [74] D.S. van Es, S. Marinkovic, X. Oduber, B. Estrine, "Use of furandicarboxylic acid and its decyl ester as additives in the Fischer's glycosylation of decanol by d-glucose: physicochemical properties of the surfactant compositions obtained", *Journal of Surfactants and Detergents* 16 (2013) 147-154.
- [75] A. Gandini, N.M. Belgacem, "Recent Advances in the elaboration of polymeric materials derived from biomass components", *Polymer International* 47 (1998) 267-276.
- [76] A.S. Amarasekara, D. Green, L.D. Williams, "Renewable resources based polymers: synthesis and characterization of 2,5-diformylfuran-urea resin", *European Polymer Journal* 45 (2009) 595-598.
- [77] K.T. Hopkins, W.D. Wilson, B.C. Bender, D.R. McCurdy, J.E. Hall, R.R. Tidwell, A. Kumar, M. Bajic, D.W. Boykin, "Extended aromatic furan amidino derivatives as anti-pneumocystitis carinii agents", *Journal of Medicinal Chemistry* 41 (1998) 3872-3878.

- [78] D.T. Richter, T.D. Lash, "Conjugated macrocycles related to the porphyrins, part 17. Oxidation with dilute aqueous ferric chloride solutions greatly improves yields in the 4+1 synthesis of sapphyrins", *Tetrahedron Letters* 40 (1999) 6735-6738.
- [79] S.Z. Liu, B.H. Wang, B.C. Cui, L.L. Sun, "Deep desulfurization of diesel oil oxidized by Fe (VI) systems", *Fuel* 87 (2008) 422-428.
- [80] R.J. Hron, S.P. Koltun, A.V. Graci, "Biorenewable solvents for vegetable oil extraction", *Journal of the American Oil Chemists Society* 59 (1982) A674-A684.
- [81] W.T. Crow, J.E. Luc, "Field efficacy of furfural as nematocide on turf", *Journal of Nematology* 46 (2014) 8-11.
- [82] V.K. Bajpai, T.J. Lee, S.C. Kang, "Chemical composition and in vitro control of agricultural plant pathogens by the essential oil and various extracts of *Nandina domestica* Thunb", *Journal of the Science of Food and Agriculture* 89 (2009) 109-116.
- [83] E. Hierro, L. de la Hoz, J.A. Ordoñez, "Headspace volatile compounds from salted and occasionally smoked dried meats (cecinas) as affected by animal species", *Food Chemistry* 85 (2004) 649-657.
- [84] H.E. Frischkorn, M. Wanderleycasado, C.G.B. Frischkorn, "Rapid determination of furfural and hydroxymethylfurfural in alcoholic beverages by reverse-phase-chromatography", *Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und-Forschung* 174 (1982) 117-121.
- [85] X.H. Wang, K.F. Bastow, C.M. Sun, Y.L. Lin, H.J. Yu, M.J. Don, T.S. Wu, S. Nakamura, K.H. Lee, "Antitumor agents. 239. Isolation, structure elucidation, total synthesis, and anti-breast cancer activity of neo-tanshinlactone from *Salvia miltiorrhiza*", *Journal of Medicinal Chemistry* 47 (2004) 5816-5819.
- [86] R.P. Tangallapally, R. Yendapally, R.E. Lee, K. Hevener, V.C. Jones, A.J.M. Lenaerts, M.R. McNeil, Y.H. Wang, S. Franzblau, "Synthesis and evaluation of nitrofuranyl amides as novel antituberculosis agents", *Journal of Medicinal Chemistry* 47 (2004) 5276-5283.
- [87] A. Adams, C. Bouckaert, F. Van Lancker, B. De Meulenaer, N. De Kimpe, "Amino acid catalysis of 2-alkylfuran formation from lipid oxidation-derived α,β -unsaturated aldehydes", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 59 (2011) 11058-11062.
- [88] I.S. Fagerson, "Thermal degradation of carbohydrates, a review", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 17 (1969) 747-750.

[89] H.E. Hoydonckx, D.E. De Vos, S.A. Chavan, P.A. Jacobs, "Esterification and transesterification of renewable chemicals", *Topics in Catalysis* 27 (2004) 83-96.

[90] V. Anton, J. Muñoz-Embid, I. Gascon, M. Artal, C. Lafuente, "Thermophysical characterization of furfuryl esters: experimental and modeling", *Energy & Fuels* 31 (2017) 4143-4154.

[91] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, "Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels", *Green Chemistry* 16 (2014) 516-547.

CAPÍTULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los equipos empleados, así como los principios de medida en los que se basan para llevarlas a cabo, así como la incertidumbre asociada a cada una de ellas.

3.1. Caracterización químico-física

Se realizó un estudio experimental en diferentes condiciones de trabajo, de temperatura y de presión, lo más completo posible atendiendo a las características químico-físicas para los derivados del tiofeno y del furano

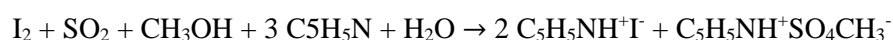
Las propiedades estudiadas se enumeran a continuación: el índice de refracción, la densidad y la velocidad de propagación del sonido a través del fluido a presión atmosférica, la densidad a altas presiones, la viscosidad cinemática, la tensión superficial, la permitividad estática y para concluir la presión de vapor. A excepción del índice de refracción, de la densidad a alta presión y de la presión de vapor, el trabajo experimental se realizó en un rango de temperaturas comprendidas entre 278,15 K hasta 338,15 K con intervalos de 2,5 K entre medida y medida. A su vez se derivaron una serie de propiedades, como la expansibilidad isobárica, la compresibilidad isoentrópica e isotérmica, la viscosidad dinámica, la entropía y entalpía superficial, o el momento dipolar, entre otras.

3.2. Instrumentación

3.2.1. Valoración Karl Fischer

Para conocer con exactitud la cantidad de agua que contienen las muestras que se van a investigar será necesario llevar a cabo previamente una valoración Karl Fischer, la cual puede cuantificar la cantidad de agua en un amplio rango de concentraciones.

La determinación de agua por el método Karl Fischer se fundamenta en la reacción entre el agua y un reactivo formado por dióxido de azufre y yodo, en presencia de metanol y una base orgánica como la piridina según la siguiente reacción:



Existen dos métodos según cómo reacciona el yodo: una técnica volumétrica o bien una técnica coulombimétrica. En la primera de ellas, el yodo se disuelve en el reactivo, y se cuantifica la cantidad de agua en función del yodo empleado. En la técnica coulombimétrica, el yodo se forma a través de un proceso de electrólisis de un reactivo que contiene el ion yoduro. El contenido de agua se determina midiendo la cantidad de electricidad consumida para la formación del yodo. En esta memoria se ha empleado un instrumento Aquamax KF Volumetric perteneciente a la casa comercial GR Scientific, en el que la cantidad de agua se determina mediante un método volumétrico. En la Figura 3.1. puede verse el montaje del mismo.



Figura 3.1. Valorador Aquamax KF Volumetric

El equipo consta de los siguientes elementos. En la parte izquierda de la fotografía puede observarse la unidad principal de medida con el correspondiente software que controla todo el proceso. En el otro extremo, está dispuesta una célula de medida encajada en un soporte, permitiendo una perfecta agitación magnética del líquido a estudiar. Esta celda de medida dispone a su vez de una bureta para la introducción del agente valorante de forma controlada. Un cartucho con tamiz molecular está situado en la parte superior de la celda y de los recipientes que contienen los reactivos evitando que la humedad ambiental perjudique las medidas llevadas a cabo. El líquido del que se desconoce la cantidad de agua que contiene reacciona con el agente valorante en la celda. Los residuos que se generen pasan a un recipiente cuya finalidad es recogerlos. Finalmente, el sistema dispone de un electrodo de platino doble.

El procedimiento seguido para la correcta valoración de los diferentes líquidos empleados se expone en el siguiente párrafo.

Mediante unas bombas que están instaladas en el propio equipo se introduce en la celda de valoración el reactivo Karl Fischer, el cual consta de piridina, dióxido de azufre y metanol. Posteriormente, el yodo, que actúa como agente valorante, es introducido en la bureta. En el momento de llenado de la bureta se debe evitar la presencia de burbujas de aire que falseen las

medidas, por lo que el equipo procede aspirando y expulsando en pequeños ciclos. Una vez finalizado todo el proceso anterior, se realiza al acondicionamiento del disolvente, procedimiento que consiste en que el equipo debe ratificar la ausencia total de agua. A continuación, se inyecta con una jeringuilla el disolvente que se quiere analizar a la celda de valoración. La jeringuilla será pesada antes y después de introducir la muestra en la celda de valoración, para conocer por diferencia la masa de disolvente. Comenzada la valoración, la bureta va añadiendo yodo a la celda, donde tiene lugar la reacción redox comentada anteriormente. La valoración finaliza cuando ya no existe agua, determinada ésta de forma potenciométrica con un electrodo de platino. Al equipo se le debe introducir la cantidad de muestra añadida y conociendo el yodo empleado se determina la cantidad de agua que contiene la muestra, cálculo realizado por el propio equipo.

El calibrado del equipo, proceso realizado para conocer la concentración exacta de yodo, se lleva a cabo con patrones de agua ultra pura suministrados por la propia casa comercial.

3.2.2. Índice de refracción

Para la determinación del índice de refracción se dispone de un refractómetro automático de alta precisión Abbemat, modelo HP Dr. Kernchen. En la Figura 3.2. se muestra una fotografía del mismo. Este equipo presenta varias ventajas sobre otros, entre las que sobresalen la facilidad de manejo, el pequeño volumen de muestra necesario para efectuar la medida y su alta precisión.

El dispositivo es capaz de evaluar el índice de refracción de muestras líquidas, ya sean éstas puras o mezclas, sin el requisito de que las mismas sean homogéneas. El rango de medidas comprende desde 1,32 hasta 1,56, siendo la incertidumbre asociada a la determinación de 10^{-6} . El equipo consta de dos termostatos tipo Peltier, que verifican la temperatura en la cámara y en los componentes internos del refractómetro. Por consiguiente, el aparato ofrece la posibilidad de trabajar en un amplio intervalo de temperaturas, más concretamente desde 283,15 K hasta 343,15 K, con una incertidumbre de 10^{-2} K.

El refractómetro dispone de una unidad principal conectada al ordenador que controla el dispositivo, permitiendo la entrada y salida de información. En esta unidad se ubica el prisma de zafiro sintético en cuya superficie se deposita la muestra, la cual será distribuida con sumo cuidado con la ayuda de una pipeta Pasteur. Al cerrar la cubierta del instrumento se genera una cámara cerrada que impide que la muestra entre en contacto con el exterior. Esto es muy importante tenerlo en cuenta según sea la naturaleza de la sustancia estudiada, ya que evita una posible pérdida por evaporación o la captación de agua si la muestra es higroscópica. Una vez seleccionada la temperatura mediante el software del equipo, dará comienzo el proceso de

medida. Un rayo cónico de luz amarilla con una longitud de onda de $\lambda = 589,3 \pm 0,1$ nm (línea D del sodio) incide en la muestra desde la parte inferior del prisma bajo distintos ángulos de reflexión. El manejo de este tipo de luz presenta la ventaja de que ni el color ni la turbidez de la muestra afectan al resultado.

Cuando ha concluido la medida, se retira la mayor cantidad posible de muestra con la pipeta Pasteur empleada para depositar el fluido, con la precaución de no dañar la superficie. A continuación, se introduce acetona, cuya finalidad es arrastrar los posibles restos de muestra que hayan podido quedar depositados sobre la superficie del prisma. La acetona se retira mediante aspiración con la ayuda de una trompa de agua. El proceso se repite varias veces hasta asegurar que la superficie del prisma se halla totalmente limpia y seca.

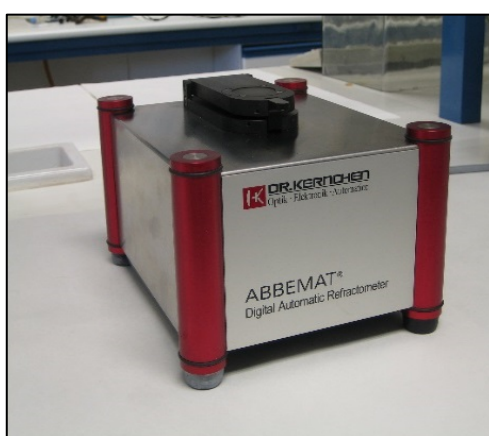


Figura 3.2. Refractómetro Abbemat

Cómo el índice de refracción de los compuestos 2-acetiltiofeno, 2-tiofenaldehído y 2-tiofenmetanol no está comprendido en el rango de medida del anterior refractómetro, fue necesario emplear un refractómetro Digital Abbe Zuzi WYA-1S. Este instrumento aparece representado en la Figura 3.3.

Este equipo, cuyo rango de medidas comprende entre 1,30 y 1,70 con una incertidumbre de 10^{-4} , analiza esta propiedad para muestras líquidas y sólidas. El dispositivo está conectado a un termostato externo Lauda E-200 para mantener la temperatura constante con una incertidumbre de 10^{-2} K.

La muestra se deposita sobre la superficie del prisma de refracción (prisma inferior) y encima de éste se coloca el prisma superior, generando una cámara cerrada. Ambos prismas están termostatizados. Se gira el brazo iluminador para conseguir el mejor contraste entre la zona clara y la oscura. A continuación, se rota el mando selector hasta que la zona claro/oscura coincida con las líneas cruzadas. Una vez realizadas todas las medidas, se deben limpiar los

prismas con agua o con productos neutros y con la ayuda de un paño que no desprenda material que pueda dañar al sistema.



Figura 3.3. Refractómetro Abbe Zuzi

3.2.3. Densidad y velocidad de propagación del sonido a presión atmosférica

Para la determinación simultánea de la densidad y de la velocidad de propagación del sonido de las diferentes sustancias químicas analizadas se ha empleado un densímetro modelo Anton Paar DSA-5000 (Figura 3.4.). Con él, se pueden estudiar tanto muestras en fase líquida como en fase gaseosa. El instrumento es capaz de mantener constante la temperatura en las dos células de análisis con una incertidumbre de $5 \cdot 10^{-3}$ K en un rango de temperaturas que comprende desde 273,15 a 343,15 K. Esto se consigue con la ayuda de un termostato de estado sólido (Peltier) con dos termómetros de platino Pt 100.

La parte del equipo destinada al estudio de la densidad consta de un tubo en forma de *U* donde se introduce la muestra de interés. La medida se fundamenta en la determinación electrónica del periodo de oscilación de dicho tubo. Asimismo, dispone de un oscilador de referencia que ofrece una mayor estabilidad a la hora de medir esta propiedad, permitiendo que la calibración del equipo sea más fácil. Con un único ajuste a 293,15 K, se pueden realizar las medidas necesarias a todas las temperaturas de trabajo. El rango al que es posible medir va de 0 a $3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ con una incertidumbre de $10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Como ya se ha mencionado en el párrafo anterior, la densidad se halla con la determinación del periodo de oscilación controlado electrónicamente. La dirección de esta oscilación es perpendicular al plano del tubo. La frecuencia dependerá del fluido introducido, dado que el volumen de muestra viene delimitado por unas marcas fijas, por lo que se puede asumir que la frecuencia es proporcional a la masa de la muestra.

El tubo en forma de *U* puede ser considerado como un cuerpo hueco de masa *M* y volumen *V* suspendido de un resorte con una constante *k*, que se va llenando con una muestra de

densidad ρ . La frecuencia f , y el periodo de oscilación τ , del sistema vienen dados por las expresiones matemáticas mostradas en las siguientes líneas:

$$f = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{k}{M + \rho V} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

$$\tau = 2\pi \left[\frac{M + \rho V}{k} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.2)$$

Con ambas expresiones se puede despejar la densidad, obteniéndose la siguiente ecuación:

$$\rho = \left(\frac{k}{4\pi^2 V} \right) \tau^2 - \frac{M}{V} \quad (3.3)$$

Si se simplifica la anterior fórmula matemática, se llega a:

$$\rho = A\tau^2 - B \quad (3.4)$$

donde A y B son respectivamente:

$$A = \left(\frac{k}{4\pi^2 V} \right) \quad (3.5)$$

$$B = \frac{M}{V} \quad (3.6)$$

Los valores de A y B son constantes para cada uno de los osciladores y se determinan en el momento del calibrado. Existen otras variables que pueden alterar la relación existente entre la densidad y el periodo de oscilación, por lo que la expresión realmente usada por el equipo es:

$$\rho = AQ^2 f_1 - B + f_2 \quad (3.7)$$

siendo Q el cociente entre el periodo de oscilación del tubo en forma de U y el periodo del oscilador de referencia. Los parámetros f_1 y f_2 son términos para corregir la temperatura, la viscosidad y la no linealidad de las medidas.

La determinación de la velocidad de propagación del sonido se fundamenta en la averiguación del periodo en la cavidad de medida. El equipo puede medir velocidades desde 1000 hasta 2000 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, con una incertidumbre asociada de $10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

La obtención de esta propiedad se fundamenta en la resonancia de una cavidad cilíndrica llena de fluido cuando es atravesada por pulsos ultrasónicos en la dirección del eje de la cavidad. Los pulsos son longitudinales, por lo que los cambios de volumen producidos por estas ondas son adiabáticos y no isotérmicos [1]. Con la siguiente expresión se conoce la velocidad de propagación del sonido:

$$u = \frac{l(1 + 1,6 \cdot 10^{-5} \Delta T)}{\frac{P_s}{512} - C f_3} \quad (3.8)$$

donde l es la longitud de la célula de medida, ΔT es la desviación de la temperatura respecto a 293,15 K, P_s es el periodo de oscilación que se determina de forma experimental, C es una constante del equipo obtenida durante el calibrado y f_3 es un término corrector de la temperatura.

El procedimiento de actuación se describe a continuación. Se introduce un volumen de muestra de aproximadamente 2 mL con una jeringuilla con mucho cuidado para evitar la presencia de burbujas de aire en el interior del tubo que falseen las medidas. Cuando la temperatura se ha estabilizado, el equipo determina el periodo en ambas células a partir de los cuales halla el valor de la densidad y de la velocidad de propagación del sonido, pudiéndose leer los resultados en el dispositivo gracias a las ecuaciones 3.7 y 3.8 respectivamente.

La limpieza del equipo se realiza cuando ya se han realizado todas las medidas necesarias para una misma muestra. En primer lugar, se extrae la mayor cantidad posible de muestra con la ayuda de la jeringuilla utilizada previamente para el llenado de las cavidades, y haciéndole pasar una corriente de aire durante un par de minutos con la bomba que viene equipada en el propio equipo. A continuación, se hace fluir unos 100 mL de acetona por su interior. Para acabar, se hace circular de nuevo una corriente de aire durante 5 minutos para secar completamente el equipo.

Durante el proceso de calibrado los parámetros citados anteriormente se obtienen para proseguir con el análisis de la densidad y de la velocidad de propagación del sonido partiendo del periodo de oscilación del tubo en U y de la célula de las velocidades. La dependencia con la temperatura viene establecida por los parámetros f introducidos en las anteriores ecuaciones. Esto permite que el trabajo de calibración sea mucho más sencillo ya que el equipo se puede calibrar para todas las temperaturas realizando todo el proceso únicamente a 293,15 K. Para ello es necesario que el equipo mida el periodo de dos compuestos cuya densidad y velocidad de propagación del sonido sean perfectamente conocidas a la temperatura anteriormente

mencionada; en este caso, aire y agua ultra pura proporcionada por el servicio de calibración GmbH.

El dispositivo está programado para demandar cada 90 días una prueba que constate que el calibrado sigue estando vigente. Este análisis consiste en introducir una muestra de agua desionizada “milli-Q” y realizar una medida a 293,15 K. En función del valor experimental y el tabulado para las dos propiedades, el equipo determina si el calibrado sigue siendo el adecuado.



Figura 3.4. Densímetro y analizador del sonido Anton Paar DSA-5000

3.2.4. Densidad a alta presión

Los valores para la densidad en función de la presión y de la temperatura se han logrado con una celda de alta presión modelo DMA HP, procedente de la casa comercial Anton Paar, unida a un densímetro de tubo vibrante DMA 5000 de la misma compañía. En la Figura 3.5. se observa una fotografía de la celda en el montaje experimental.

El fundamento usado para determinar los valores de esta propiedad es muy parecido al descrito con anterioridad para el analizador DSA 5000. El rango de medidas es de 0 a 3 g·cm⁻³, con una incertidumbre asociada a la medida de 10⁻⁵ g·cm⁻³.

El equipo dispone de un termostato tipo Peltier para conservar la temperatura de la célula constante. Ésta se determina con un termómetro Pt 100 con una incertidumbre de 10⁻³ K en un intervalo de temperaturas entre 263,15 K a 474,15 K. Por otra parte, para medir a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente, el instrumento dispone de un circuito por donde circula un flujo de agua. El rango de presiones de trabajo comprende desde presión atmosférica hasta 70 MPa.

Una de las diferencias con los densímetros que trabajan a presión atmosférica se encuentra en la naturaleza del tubo vibrante. Para los densímetros que trabajan a altas presiones el tubo está fabricado en oro Hastelloy C-276, ya que debe ser capaz de soportar las condiciones de presión y temperaturas mencionadas con anterioridad. La celda está conectada al densímetro

Anton Paar a través de una interfaz para el control de las variables presión y temperatura ya que la celda no dispone de una unidad de visualización. A su vez, este densímetro permite analizar de forma independiente y simultánea la densidad a presión atmosférica.

La presión se incrementa por medio de una bomba de operación manual de SITEC, Suiza referencia 750.1100, conectada a la celda. Este sistema puede alcanzar unas presiones de 100 MPa con una capacidad máxima de 30 mL. La presión es monitorizada en todo momento por un transductor US181 procedente de la casa comercial Measuring Specialties, USA (MEAS-SPEC). La incertidumbre asociada a la lectura de la presión es de $5 \cdot 10^{-2}$ MPa.

Cabe destacar que las válvulas y tuberías necesarias para el correcto funcionamiento del equipo pueden llegar a soportar presiones superiores a los 70 MPa. Las válvulas cuentan con un sistema de control de la sobrepresión, de modo que, si en algún momento se produce alguna fuga debido a la operación de compresión, las tuberías disponen de un diámetro hueco de apenas 1 mm para evitar un caudal excesivo.

Las muestras líquidas son introducidas al sistema mediante un mecanismo de succión, debido al desplazamiento del pistón que inicialmente se encontraba en una posición fija. La válvula superior se mantiene cerrada durante este proceso y la inferior abierta, con su entrada sumergida en el vaso que contiene la muestra. Cuando el equipo está totalmente lleno (el transductor marcará presión atmosférica) se procede a cerrar la válvula con el cuidado necesario para no sacar el tubo del líquido y evitar así la entrada de aire. Las medidas se realizan de forma isoterma llevando a cabo un barrido a las presiones de trabajo.

La limpieza del equipo debe ser muy minuciosa con el fin de evitar que queden posibles restos de muestra en el interior del dispositivo. En primer lugar, se procede al vaciado del equipo a presión atmosférica abriendo una determinada válvula y desplazando un pistón. Posteriormente se inyecta una gran cantidad de disolvente (acetona o agua) que arrastre la muestra. A continuación, el dispositivo es mantenido bajo succión con la ayuda de una bomba de vacío hasta que el periodo de oscilación de la celda coincida con el valor del aire. Con esto se confirma que el equipo está completamente seco.

La densidad en función de la temperatura y la presión es calculada con la expresión indicada por el fabricante:

$$\rho = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=0}^2 \sum_{k=0}^1 A_{ijk} T^i P^j \tau^{2k} \quad (3.9)$$

donde $i + j \leq 2$, la temperatura se expresa en grados centígrados ($^{\circ}\text{C}$), la presión en bares (bar) y el periodo en microsegundos μs . Para hallar el valor de los parámetros A_{ijk} se realiza una

calibración previa del equipo con cuatro disolventes diferentes (agua milli-Q, n-hexano, diclorometano y tolueno) de los cuales se dispone en la bibliografía de valores para la densidad en diferentes condiciones de presión y de temperatura.

Anteriormente, se ha mencionado que el análisis de esta propiedad con densímetros de tubo vibrante depende de la viscosidad de la muestra. Su corrección se realiza siguiendo las pautas establecidas por el grupo de investigación dirigido por Romaní [2].



Figura 3.4. Dispositivo para la medida de la densidad a alta presión

3.2.5. Viscosidad a presión atmosférica

La viscosidad es una propiedad que describe la resistencia que opone un fluido a fluir. Es la resultante del sumatorio de las fuerzas de cohesión (las interacciones entre las moléculas del compuesto) y de las fuerzas de adhesión (interacciones que se producen entre las moléculas del líquido y las paredes del recipiente en el que se encuentra confinado).

Las medidas de la viscosidad cinemática para los disolventes estudiados a presión atmosférica, se realizan con un viscosímetro capilar de flujo Ubbelohde Schott Geräte. En la Figura 3.6. se muestra una fotografía del mismo.

La viscosidad absoluta o dinámica, η , (a partir de este momento me referiré a ésta como viscosidad dinámica) de un fluido es función de la viscosidad cinemática ν , y de la densidad ρ , viene definida por la fórmula matemática:

$$\eta = \nu \cdot \rho \quad (3.10)$$

Tal como indica la anterior ecuación, será necesario emplear datos empíricos de la viscosidad cinemática y de la densidad a presión atmosférica para el cálculo de la viscosidad dinámica a cualquiera de las temperaturas.

La función del equipo es la obtención del tiempo exacto de caída, debido a la acción de la gravedad, de la muestra líquida a través del capilar del viscosímetro. La incertidumbre en la medida del tiempo de flujo es de 10^{-2} s, y la correspondiente a la viscosidad cinemática es de 10^{-4} mm²·s⁻¹. Para que la muestra esté perfectamente termostatizada se introduce en un baño con un termostato externo Julabo MC. La incertidumbre que acompaña a la lectura de la temperatura es de 10^{-2} K. Mediante un dedo frío de la marca Lauda ETK 30 se puede descender a temperaturas por debajo de la temperatura ambiente. Así que el sistema de medida lo componen una unidad de automática de medida AVS-440 Schott Geräte, un baño termostatizado y el viscosímetro.

El procedimiento en la determinación de la viscosidad cinemática viene descrito en los párrafos posteriores.

El viscosímetro Ubbelohde consiste en un tubo en forma de *U* con tres ramas, fabricado en vidrio. La muestra es introducida por la rama más ancha hasta que el nivel del líquido se encuentra establecido entre dos marcas. El volumen de muestra necesario para llevar a cabo este trabajo es de aproximadamente 17 mL. El viscosímetro se encaja a un soporte metálico y éste a su vez se conecta a la unidad de medida por medio de dos tubos acoplados a la parte superior de dos de las ramas. La tercera rama cumple el papel de elemento de seguridad. Todo el conjunto se encuentra alojado en un baño termostatizado. Con el fin de que la muestra esté a la temperatura adecuada, el viscosímetro debe permanecer en el baño alrededor de media hora antes de proceder a la realización de las medidas.

Una vez que la unidad de medida automática está en funcionamiento, el líquido del viscosímetro es succionado gracias a una bomba, hasta que éste supera el ensanchamiento de la parte superior. A partir de aquí deja de succionar y la muestra desciende por efecto de la gravedad. La unidad de medida contiene un sensor óptico de forma que cuando el menisco del líquido atraviesa una marca superior, el cronómetro inicia a contar automáticamente. De la misma forma se detiene al cruzar la marca inferior. Mediante este sistema se obtiene el tiempo de caída a través del capilar.

La limpieza del capilar es muy importante para que los valores proporcionados por él sean los correctos. Esta operación se realiza con abundante cantidad de acetona, haciéndola circular por todas las ramas del capilar. A continuación, con el objetivo de eliminar todos los restos, debe secarse de forma muy cuidadosa, poniendo especial atención en la rama más fina, mediante una corriente de aire caliente. Así mismo, de forma habitual, debe limpiarse el sistema con ácido sulfúrico, con la misión de destruir todos los posibles residuos que pudiesen haber quedado incrustados en el interior del capilar.

La presión o la fuerza por unidad de superficie que empuja el fluido por el capilar del viscosímetro es:

$$F = \rho \cdot g \cdot l \quad (3.11)$$

donde ρ es la densidad del líquido, g es la constante de la gravedad y l es la diferencia de alturas del nivel del líquido entre las ramas del tubo.

La resistencia que opone el líquido a fluir viene dada por las dimensiones del capilar, que es constante, y de la viscosidad misma. La fuerza impulsora, F , como se ha podido observar, es dependiente de la densidad del fluido. Como la velocidad del flujo es proporcional a la relación existente entre la fuerza y la resistencia, los tiempos de paso entre las marcas del viscosímetro para un mismo volumen de dos fluidos diferentes se encuentran relacionados por la función matemática:

$$\frac{t_1}{t_2} = \frac{\eta_1 / \rho_1}{\eta_2 / \rho_2} \quad (3.12)$$

De la expresión anterior se resuelve:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 \cdot t_1}{\rho_2 \cdot t_2} \quad (3.13)$$

Se puede afirmar que, si se conoce la viscosidad dinámica de un líquido, es posible averiguar el valor de la de un segundo líquido.

La ecuación de Hagen y Poiseuille para líquidos newtonianos, modificada para viscosímetros capilares por efecto del flujo gravitatorio, permite conocer la viscosidad en este tipo de instrumentos:

$$\eta = \frac{P \cdot \pi \cdot a^4}{8 \cdot V(l_c + k \cdot a)} - \frac{V \cdot \rho \cdot c}{8 \cdot \pi(l_c + k \cdot a)} \quad (3.14)$$

donde P es la diferencia de presión mantenida entre los dos extremos del capilar, V es el volumen medio del líquido que cruza el capilar, a es el radio del capilar, l_c es la longitud del capilar, y k y c son dos constantes características del capilar.

Los valores de a , k y c permanecen invariables para un mismo capilar. Si se define J como el volumen comprendido entre las marcas y t como el tiempo utilizado en cruzarlas, el volumen medio del líquido que fluye viene expresado por:

$$v = \frac{J}{t} \quad (3.15)$$

Remplazando la presión por la fuerza impulsora, se consigue:

$$\eta = \frac{g \cdot h \cdot \pi \cdot a^4}{8 \cdot J(l_c + k \cdot a)} \rho \cdot t - \frac{J \cdot c}{8 \cdot \pi(l_c + k \cdot a)} \cdot \frac{\rho}{t} \quad (3.16)$$

La ecuación anterior para el cálculo de la viscosidad dinámica en el caso de viscosímetros capilares comerciales puede simplificarse, resultando:

$$\eta = A \cdot \rho \cdot t - B \cdot \frac{\rho}{t} \quad (3.17)$$

La viscosidad cinemática se obtiene como:

$$v = A \cdot t - \frac{B}{t} \quad (3.18)$$

donde A y B son las constantes a cada temperatura que se hallan durante el proceso de calibrado.

La denominada corrección de Hangebach, empleada para la corrección del tiempo promedio de caída de un fluido, ha sido aplicada para la determinación de la viscosidad cinemática con el viscosímetro capilar.

$$v = k \left(t - \frac{E}{k \cdot t^2} \right) \quad (3.19)$$

siendo k una constante dependiente del viscosímetro, la cual es hallada durante el proceso de calibrado con agua *milli-Q*, t es el tiempo promedio que le cuesta descender al líquido, y E es una constante, cuyo valor es cien.

La viscosidad de los líquidos analizados no estaba siempre dentro de los mismos márgenes, por lo que fue necesario emplear distintos viscosímetros capilares en función de ésta. Cada viscosímetro presenta su constante k . Siendo éstos: $k = 0,004921 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^2$, $0,009483 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^2$ y $0,029810 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^2$.

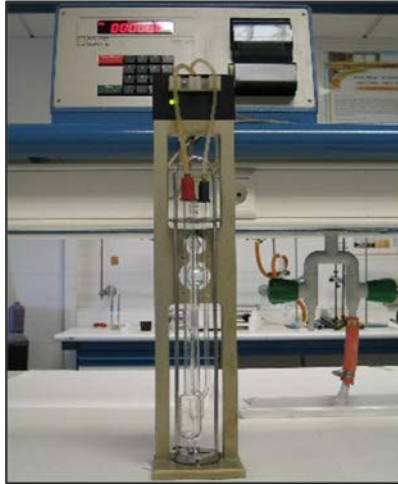


Figura 3.5. Viscosímetro capilar

En el capítulo cinco de la presente memoria, se profundizará en las medidas realizadas para la viscosidad en función de la presión y de la temperatura para alguno de los derivados del tiofeno.

3.2.6. Tensión superficial

El uso de un tensiómetro de volumen de gota LAUDA TVT-2, ver Figura 3.7, ha permitido la obtención de los valores de la tensión superficial de los diferentes compuestos.

El equipo ofrece la posibilidad de medir tensiones superficiales e interfaciales, empleando el método llamado “volumen de gota”. Este es un método dinámico que determina el volumen exacto de una gota cuando ésta se desprende de un capilar [3]. La incertidumbre de las medidas es de $5 \cdot 10^{-2} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

El instrumento está constituido por un módulo mecánico y una unidad de control electrónica que enlaza el módulo con un ordenador.

El líquido, del cual se desconoce el valor de su tensión superficial, se introduce en una jeringuilla evitando la formación de burbujas que distorsione su medida. La termostatación de la jeringa se consigue encajándola en una cámara de polimetacrilato (ésta a su vez se localiza en el módulo mecánico) por donde circula una corriente de agua a la temperatura de interés. Para ello, se conecta a un baño termostático externo, Lauda E-200, que mantiene la temperatura constante con una incertidumbre de 10^{-2} K .

Una barrera móvil accionada por un motor y un codificador permite el desplazamiento del émbolo de la jeringuilla. Este movimiento genera las gotas que empezarán a descender a través del capilar de la jeringuilla, cuyo radio es conocido. Las gotas son detectadas por un sensor óptico-electrónico, localizado en el extremo del capilar. Este dispositivo proyecta un haz

de luz el cual es interrumpido cada vez que cruza una gota. De esta forma se puede conocer el tiempo empleado por las gotas al caer utilizando para ello un sistema de registro del tiempo.

Las gotas que se desprenden del capilar por acción de la gravedad son recogidas en una cubeta termostalizada. Para que se establezca el equilibrio líquido-vapor en dicha cubeta, se añadirá una poca cantidad de muestra en la misma. Por otra parte, este recipiente dispone de un mecanismo de limpieza y vaciado.

La unidad de control electrónica o microprocesador comunica el ordenador con el módulo mecánico, posibilitando además su control manual, o la bajada y la subida de la barrera móvil. La entrada y salida de información viene establecida por el ordenador. Con el software se puede variar la velocidad del motor, el radio de capilar, el volumen de la jeringuilla y la densidad del líquido. Para cada una de las medidas realizadas, el sistema proporciona valores para la tensión superficial/interfacial, el volumen y el tiempo.

El procedimiento a seguir para la determinación de la tensión superficial viene descrito a continuación:

La muestra es alojada en la jeringuilla, que previamente ha sido homogeneizada. A la hora de llevar a cabo esta operación hay que ser muy meticulosos para procurar que no se alojen burbujas de aire en su interior, ya que pueden llegar a falsear los resultados hallados. Se deberán añadir unos 5 mL de muestra a la cubeta para que se sature del vapor si se procede al estudio de la tensión superficial. Posteriormente, la jeringuilla será instalada en el tensiómetro, de esta forma el agua comenzará a discurrir a por la cámara de termostalización. Con el objetivo de conseguir la temperatura adecuada, se esperará alrededor de quince minutos antes de comenzar la medida.

La velocidad de desplazamiento de la barrera, el radio del capilar o el volumen de la jeringuilla son enviados desde el ordenador hasta el microprocesador mediante un interfaz RS-232-C. Éste es el encargado de dar la orden para el comienzo de la formación de las gotas. Las gotas descenderán, distribuidas en varios ciclos de medida. El valor viene dado por la media aritmética del promedio obtenido para cada uno de los ciclos. Con las dimensiones de la jeringuilla, la velocidad de inyección del líquido (expresada en función de la velocidad de la barrera y el radio del capilar) se deriva el volumen de la gota.

Una vez finalizadas las medidas, se debe limpiar la jeringuilla y la cubeta con el fin de que no se acumulen residuos que modifiquen el valor real de la tensión superficial en futuros análisis. Para esta misión se dispone de isopropanol o agua, para evitar dañar la cámara de polimetacrilato. El disolvente se introduce varias veces y finalmente se seca con una corriente de aire caliente.

Como ya se ha comentado previamente este tensiómetro funciona con la técnica del “volumen de gota”, cuyo fundamento teórico se expone en los siguientes párrafos.

En un primer momento, la gota formada posee un peso muy pequeño por lo que la tensión superficial es capaz de soportarlo. Conforme la barrera se va desplazando hacia abajo, el volumen, es decir el peso, de la gota va incrementándose hasta llegar a un momento donde éste es lo suficientemente grande que no puede ser soportado por la tensión superficial, desprendiéndose la gota del capilar. Este volumen crítico se relaciona con el valor de la tensión superficial. El volumen crítico puede ser hallado mediante un balance de fuerzas entre la tensión superficial y el peso, resultando la siguiente fórmula matemática:

$$2 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot r_{cap} \cong V \cdot g \cdot \Delta \rho \quad (3.20)$$

donde σ es la tensión superficial de la muestra, r_{cap} es el radio del capilar, V es el volumen de la gota, g es la constante de la gravedad y $\Delta \rho$ es la diferencia de densidad entre la muestra y el aire. Si se analiza con detenimiento la ecuación anterior, se comprueba cómo el término a la izquierda de la equivalencia es igual al producto de la tensión superficial por la longitud de la circunferencia de la gota a lo largo de la cual actúa la tensión superficial. El término a la derecha hace referencia al peso de la gota. La gota no cae directamente, sino que va estrechándose formando un cuello, por lo que la ecuación anterior necesita una corrección que viene dada por la siguiente expresión:

$$2 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot r_{cap} \cdot f \cong V \cdot g \cdot \Delta \rho \quad (3.21)$$

El fabricante indica el factor de corrección f , el cual dependerá de la tensión superficial, del radio del capilar y de la diferencia de densidades entre la muestra y el aire. Es función de la relación r_{cap}/a donde a es una constante para cada capilar. Apoyándose en resultados experimentales, Wilkinson [4] demostró la relación existente entre el polinomio mostrado a continuación y la relación r_{cap}/a :

$$r_{cap} / a = z \{ A + z [B + z (C + z D)] \} + E \quad (3.22)$$

siendo z la relación $r_{cap}/V^{1/3}$, V el volumen de gota, A , B , C , D , y E unos parámetros ajustables. Para el tensiómetro Lauda TVT-2; los valores de estos parámetros, válidos para $0,0267 \leq r_{cap}/a \leq 1,465$, vienen especificados a continuación: $A = 0,50832$, $B = 1,5257$, $C = -1,2462$, $D = 0,60642$ y $E = -0,0115$.

Con el tiempo de caída, la velocidad del motor y con las dimensiones del capilar se consigue averiguar el valor de z y con él, mediante la ecuación 3.22, deducir r_{cap}/a . Como el

valor del radio del capilar se conoce, se puede calcular a , y determinar la tensión superficial a través de la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{a \cdot \Delta\rho \cdot g}{2} \quad (3.23)$$

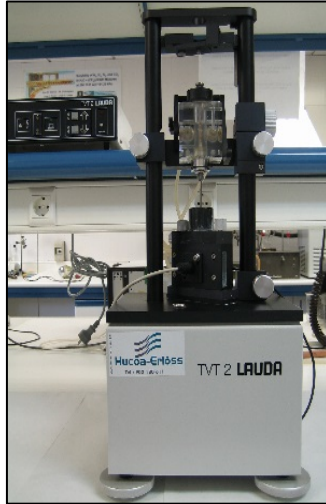


Figura 3.6. Tensiómetro

3.2.7. Permitividad estática

La permitividad es una propiedad que describe cómo se comporta un material cuando se somete a un campo eléctrico externo. La permitividad relativa, ϵ_r , se define como el cociente entre la permitividad absoluta, ϵ , y la permitividad en el vacío, ϵ_o .

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_o} = \epsilon_r' - \epsilon_r'' i \quad (3.24)$$

La permitividad es una magnitud compleja, es decir, está constituida por una parte real y otra parte imaginaria. La parte real (ϵ_r') proporciona el valor de la energía del campo eléctrico externo almacenada por el material. Por otro lado, la parte imaginaria (ϵ_r'') denominada factor de pérdida, representa la disipación de la energía.

Los valores se han hallado de forma indirecta, ya que se derivan de la medición experimental de la capacitancia y de la resistencia a una frecuencia de 2 MHz según muestra la siguiente ecuación:

$$\epsilon_r = \alpha \left(\frac{C_p}{C_o} - \frac{1}{\omega C_o R_p} i \right) \quad (3.25)$$

donde α es un coeficiente de corrección, C_p y C_o representan las capacitancias de la celda de medida con la presencia y ausencia de muestra, R_p , es la resistencia de la celda con muestra y ω es la frecuencia angular, calculada a partir de la frecuencia, f , $\omega = 2\pi f$.

El factor de corrección, α , es calculado mediante la fórmula matemática:

$$\alpha = \frac{100 |\epsilon_{rm}|}{97,0442 |\epsilon_{rm}| + 2,9558} \quad (3.26)$$

siendo $|\epsilon_{rm}|$:

$$|\epsilon_{rm}| = \sqrt{\frac{C_p^2}{C_o^2} + \frac{1}{(\omega C_o R_p)^2}} \quad (3.27)$$

La capacitancia-resistencia-impedancia fue analizada con un equipo de alta precisión Agilent 4263BA LCR que se conecta a la celda de medida la cual dispone de cuatro terminales Agilent 16452A, a través de un cable de conexión Agilent 16048A. El conjunto aparece representado en la Figura 3.8. Con la ayuda de un baño termostatzado por un termorregulador Julabo MC, que mantiene la temperatura constante a 10^{-2} K se consigue que la celda de medida se encuentre a la temperatura deseada. La incertidumbre en la medida es del 1 %.



Figura 3.7. Equipo de permitividades estáticas

3.2.8. Presión de vapor

La presión de vapor de los diferentes líquidos fue analizada con un ebulómetro de recirculación Fischer-Labodest. Este equipo es operativo en condiciones isobáricas e isotérmicas. El rango de trabajo para las presiones es muy amplio, ya que comprende desde 0,5 kPa hasta 400 kPa, con una temperatura máxima de 523,15 K. En la Figura 3.9. se muestra una fotografía del equipo.

El montaje lo constituyen por un termómetro de precisión F25 Automatic Systems Laboratories Ltd., con una sonda Pt 100 de platino la cual trabaja con una precisión en la lectura de 10^{-2} K; una bomba Cottrell cuya precisión en la lectura de la presión es de $5 \cdot 10^{-2}$ kPa, determinada por un transductor Digiquartz 735-215A-102 (casa comercial Paroscientific); un

display Digi Quartz 735 y el ebullómetro. La condensación de la fase vapor es generada por un flujo refrigerante ofrecido por un baño termostático Lauda RE-110. Por otra parte, el montaje dispone de una bomba de vacío y un reservorio de aire que controlan el ajuste de la presión en todo el equipo.

El procedimiento para conseguir el valor de la presión se describe a continuación. El líquido de interés es alojado en una vasija con una capacidad de 200 mL aproximadamente. A continuación, ésta se introduce en un calentador con aceite de silicona que permite una transferencia de calor suave y eficaz. En la vasija hay un núcleo magnético para permitir que la fase líquida y vapor se mezclen de la forma más eficaz posible. En la misma se encuentra situado un embudo invertido por el que ascienden los vapores generados por el calentamiento. Estos alcanzan una espiral localizada en la parte superior de la bomba Cottrell. Todo el conjunto está rodeado de una camisa de vidrio en el interior, y de una manta calefactora eléctrica por el exterior para prevenir la posible condensación de la fase vapor. El baño externo Lauda RE-110, permite la condensación de la fase vapor, proporcionando la temperatura adecuada. El equipo dispone a su vez de dos condensadores laterales que previenen de posibles pérdidas de muestra por arrastre de la bomba de vacío.

El estudio de las presiones de vapor se basa en conseguir que un líquido que es calentado hasta ebullición sea capaz de alcanzar el equilibrio entre su fase líquida y su fase vapor. El vapor generado asciende por el embudo invertido y la espiral descritos en el párrafo anterior. Este vapor lleva consigo en todo momento pequeñas gotas del líquido. El vapor acaba en un plato donde se pone en contacto con el termómetro que mide la temperatura de equilibrio entre ambas fases. La temperatura de la manta se conserva a 10 K por debajo de la temperatura de equilibrio para evitar un sobrecalentamiento de la fase vapor.

La limpieza del equipo se llevará a cabo en el instante después de haber acabado de estudiar el sistema correspondiente. En primer lugar, se procede a la retirada total de la muestra mediante el uso de una pipeta. Posteriormente, se llena de acetona, llevándola a ebullición y permitiendo que recircule por todo el sistema, durante al menos media hora. Una vez transcurrido este tiempo, se retirará la acetona de la vasija. Este proceso se repetirá dos veces más. Para concluir, se someterá al sistema a vacío para eliminar los posibles restos que pudiesen quedar de acetona en el equipo.



Figura 3.8. Dispositivo para la medida de presiones de vapor

Summary

In this section, it is described the methodology employed to measure some properties for thiophene and its derivatives, and furan derivatives. The investigated thermophysical properties are: refractive index, density and speed of sound at atmospheric pressure, density as a function of pressure and temperature, kinematic viscosity, surface tension, static permittivity, and vapour pressure. Only refractive indexes, density as a function of pressure and temperature, and vapour pressure have not measured from $T = 278.15$ K until $T = 338.15$ K, with intervals of $T = 2.5$ K. Moreover, several properties have been derived from empirical values, like isobaric expansibility, isentropic and isothermal compressibility, enthalpy and entropy of surface formation per unit surface area, and dipole moment.

Before analysing the different properties, it is necessary to carry out a determination of the amount of water in the samples. The water content of the samples can modified the results for the investigated thermophysical properties. Therefore, it is necessary to carry out a Karl Fischer titration before. A Karl Fischer reagent combines sulphur dioxide, iodine, pyridine and methanol. An Aquamax KF Volumetric is manipulated to perform these measures. A volumetric technique is used, therefore, the amount of water is analysed in function of the formed iodine.

Refractive index, n_D , at 589.3 nm sodium D wavelength is studied with a high precision automatic refractometer HP Dr. Kernchen. With a Peltier device, the uncertainty for temperature is 10^{-2} K. Furthermore, there was other Peltier thermostat that it controlled the temperature of components for the device. Finally, the uncertainty of refractive index is 10^{-6} . On the other hand, for the three following solvents: 2-acethylthiophene, 2-thiophenemethanol, and 2-thiophenecarboxaldehyde, this property is investigated with a Digital Abbe Refractometer Zuzi WAY-1S, which uncertainty is 10^{-4} . The refractometer is connected to an external thermostat Lauda E-200, that kept constant the temperature within 10^{-2} K.

An Anton Paar DSA-5000 vibrating tube densimeter and sound analyser is employed to research the density, ρ , and the speed of sound, u , simultaneously at atmospheric pressure. The uncertainty for temperature is $5 \cdot 10^{-3}$ K, for density is 10^{-6} g·cm⁻³, and for speed of sound is 10^{-2} m·s⁻¹. A calibration is done with ultra-pure water provided by service GmbH and air.

Density, ρ , at high pressure and high temperature is analysed to understand the $p\rho T$ behaviour for all liquids. For this study, it is employed an Anton Paar DMA high pressure cell connected to an Anton Paar DMA 5000 densimeter. From the oscillation period of U-shaped tube the density can be determined. The uncertainty for density is 10^{-5} g·cm⁻³. The device has a Peltier thermostat, so the temperature is kept constant at 10^{-3} K. A hand pump 750.1100 from

Sitec, Switzerland, is employed to produce the required pressure at all time. Furthermore, a pressure transducer US181 from Measuring Specialties, USA, measures the pressure, which the uncertainty for that is 0.05 MPa.

Kinematic viscosity, ν , is obtained using an Ubbelohde viscometer with a Schott-Geräte automatic measuring unit model AVS-440. A Julabo MC thermostat is employed to keep constant the temperature with an uncertainty 10^{-2} K. The instrument is calibrated with ultra-pure water provided by SH Calibration service GmbH. The uncertainty for measurement of kinematic viscosity is 10^{-4} mm²·s⁻¹. With the empirical values of densities and kinematic viscosities, it is possible to calculate the result for dynamic viscosity, $\eta = \rho \cdot \nu$.

Measurements for surface tension, σ , are carried out with a drop volume tensiometer LAUDA TVT-2, which uncertainty is $5 \cdot 10^{-2}$ mN·m⁻¹. The temperature is kept constant through an external Lauda E-200 thermostat. The uncertainty for temperature is 10^{-2} K.

Static permittivity, ϵ , at a frequency about 2 MHz, is measured using a capacitive method. The capacitances are obtained with an Agilent 4263BA LCR meter linked to a four terminal Agilent 16452A liquid dielectric test fixture through an Agilent 16048A test leads. The temperature was held constant with a Julabo MC external thermostat, which uncertainty is 10^{-2} K. For measurement of static permittivity, the uncertainty is 1 %.

Finally, vapour pressures are investigated with a dynamic recirculating still, Fischer-Labodest with a Cottrell pump. A thermometer model F25 with a Pt100 probe from Automatic Systems Laboratories is manipulated to control the value of temperature. A digiquartz 735-215A-102 pressure transducer from Paroscientific, and a display unit Digiquartz 735 are used to measure the pressure. The uncertainty for pressure and temperature are $5 \cdot 10^{-2}$ KPa, and 10^{-2} K, respectively.

Referencias

- [1] M.W. Zemansky, A.Y. Almanza, "Calor y Termodinámica", (1973), Editorial Aguilar, Madrid.
- [2] Y.A. Sanmamed, D. González-Salgado, J. Troncoso, L. Román, A. Baylaucq, C. Boned, "Experimental methodology for precise determination of density of RTILs as a function of temperature and pressure using vibrating tube densimeters", *Journal of Chemical Thermodynamics* 42 (2010) 553-563.
- [3] R. Miller, A. Hofmann, R. Hartmann, K.H. Schano, A. Halbig, "Measuring dynamic surface and interfacial tensions", *Advanced Materials* 4 (1992) 370-374.
- [4] M.C. Wilkinson, "Extended use of, and comments on, drop-weight (drop-volume) technique for determination of surface and interfacial tensions", *Journal of Colloid and Interface Science* 40 (1972) 14-26.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar, se describirá la clasificación utilizada para organizar los diferentes compuestos objeto de estudio. Posteriormente, para cada uno de estos líquidos, se aportará su fórmula molecular, su procedencia, su pureza, así como su contenido en agua. A continuación, se presentarán los resultados hallados tras el análisis de la bibliografía científica para cada una de las propiedades estudiadas. Finalmente, se procederá a explicar el tratamiento de los resultados experimentales, para concluir con la discusión detallada de los mismos.

4.1. Clasificación y descripción de los disolventes

Después de realizar un profundo análisis en las bases de datos disponibles y comprobar cómo la información de las propiedades químico-físicas de los derivados del tiofeno no era muy abundante y la que existía, no muy exacta; se decidió basar el trabajo experimental en esta temática.

El punto de partida es el tiofeno, de ahí surgen los distintos compuestos que serán estudiados durante el desarrollo de esta memoria. La clasificación se realizó atendiendo exclusivamente al tipo de sustituyente anclado al anillo aromático. En el primer grupo, se encuadran aquellos en el que el sustituyente es una cadena alquílica y lo único que varía es la longitud de la misma, o bien su posición en el ciclo. En el segundo se localizan aquellos que tienen distintos grupos funcionales (alcohol, carbonilo) enlazados al tiofeno en posición dos.

Es importante señalar en este momento que también se realizó un estudio experimental para algunos de los derivados del furano. Éstos diferían únicamente en el grupo sustituyente, ya que uno de los mismos fue el 2-etilfurano, con una simple cadena alquílica, y otro grupo constituido por tres disolventes con un grupo éster cada uno.

Tiofeno	
Con cadena alquímica	Grupo funcional con oxígeno en posición dos
2,5-Dimetiltiofeno	2-Aciltiofeno
2-Eiltiofeno	2-Tiofenaldehído
2-Metiltiofeno	2-Tiofenmetanol

Figura 4.1. Clasificación de los disolventes estudiados derivados del tiofeno

Furano	
Con cadena alquímica	Grupo funcional éster
2-Etilfurano	Acetato de furfurilo
	Propionato de furfurilo
	Butirato de furfurilo

Figura 4.2. Clasificación de los disolventes estudiados derivados del furano

4.1.1. Tiofeno y derivados con cadena alquímica

En la Figura 4.3. se muestra el tiofeno junto a los tres componentes restantes que solamente contienen una cadena alquímica unida al anillo. Para cada uno de estos líquidos, se proporciona información acerca de su fórmula molecular, su número de registro o CAS, su procedencia, su pureza y su contenido en agua.

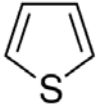
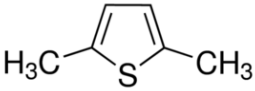
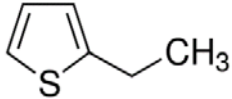
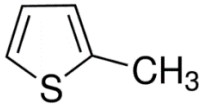
	Estructura molecular	CAS	Procedencia	Pureza	Contenido en agua / ppm
Tiofeno (C₄H₄S)		110-02-1	Aldrich	0,999	350
2,5-Dimetiltiofeno (C₆H₈S)		638-02-8	Aldrich	0,999	305
2-Etiltiofeno (C₆H₈S)		872-55-9	Alfa Aesar	0,990	451
2-Metiltiofeno (C₅H₆S)		554-14-3	Aldrich	0,992	255

Figura 4.3. Tiofeno y derivados con cadena alquímica

La revisión bibliográfica para este grupo de heterociclos con un átomo de azufre como heteroátomo fue muy satisfactoria, ya que se hallaron numerosas publicaciones con datos de interés sobre las propiedades objeto de estudio, tal como viene demostrado en los párrafos posteriores.

Para el tiofeno, se encontró un amplio número de artículos científicos referidos a la densidad, el índice de refracción, la viscosidad dinámica y a la tensión superficial a varias temperaturas. Frawcett y col. [1] aportan valores para la densidad y la viscosidad dinámica a las siguientes temperaturas: 293,15 K, 298,15 K y 303,15 K. A su vez informan de varias presiones de vapor. Por otra parte, Haines y col. [2], proporcionan datos para la densidad, el índice de refracción, la viscosidad dinámica y la tensión superficial a tres temperaturas 293,15 K, 298,15 K y 303,15 K; así mismo ofrece un valor para el punto de ebullición. Holland y col. [3], informan sobre el punto de ebullición, el índice de refracción a 293,15 K y sobre la constante dieléctrica, la densidad y la viscosidad dinámica a 293,15 K, 313,15 K y 333,15 K. Para este mismo compuesto, a las temperaturas 293,15 K, 313,15 K y 333,15 K; Jeffery y col. [4] aportan datos para la densidad y la tensión superficial. Oshmyansky y col. [5], proporcionan datos para la densidad y la viscosidad dinámica a 318,15 K; mientras que, a 338,15 K únicamente facilita un dato para la viscosidad. Para el comportamiento pVT , Zuñiga-Moreno y col. [6] aportan una

serie de datos de densidades a presión atmosférica y a diferentes presiones, comprendidas entre 1 MPa y 19 MPa y en un intervalo de temperaturas comprendidas entre 313 y 363 K.

Para la velocidad de propagación del sonido se han hallado las siguientes referencias bibliográficas. Weissler y col. [7], a 303,15 K, aportan valores para la densidad, el índice de refracción y la velocidad de propagación del sonido. A 303,15 K, Ulagendran y col. [8] reportan a su vez datos para la densidad, la velocidad de propagación del sonido y la viscosidad.

Kobe y col. [9] informan sobre la presión de vapor y el índice de refracción a 293,15 K, 298,15 K y 303,15 K. Para la permitividad estática, Philippe y col. [10], publican valores del tiofeno en estado sólido y en estado líquido. En lo que se refiere a las presiones de vapor, aparte de algunos de los artículos mencionados anteriormente, existen otras publicaciones que aportan dicha información. White y col. [11], proporcionan presiones de vapor desde 11,600 KPa hasta 133,075 KPa. Eon y col. [12] dan cinco valores para la presión de vapor a las temperaturas 333,45 K, 343,45 K, 353,45 K, 363,45 K y 373,45 K. Por su parte, el equipo de Díaz Peña y col. [13] presentaron valores para presiones comprendidas entre 20,740 KPa y 89,125 KPa. A las temperaturas de 308,15 K, 313,15 K y 318,15 K, Triday y col. [14] dan valores de la presión de vapor. La presión de vapor fue analizada por el grupo de investigación de Sapei [15] a dos temperaturas 323,15 K y 338,15 K. Los colaboradores y el propio Erlin [16] examinaron la volatilidad de este compuesto químico en un amplio rango de presiones de vapor, el cual va desde 37,50 KPa hasta 100 KPa. Investigadores de la Universidad de Aalto [17] contribuyen con algunos valores para la presión de vapor del tiofeno en un abanico de temperaturas comprendido entre 308,14 hasta 335,87 K. El equipo de Khelassi-Sefaoui [18] da valores para esta propiedad a temperaturas entre 273,15 K y 363,15 K con intervalos de 10 K. Por su parte, Waddington y col. [19] también proporcionan valores para la presión de vapor.

La literatura hallada para el 2,5-dimetiltiofeno es escasa. El equipo de Jeffery y col. [4] presenta datos para la densidad y la tensión superficial a cuatro temperaturas de trabajo: 293,15 K, 313,15 K, 333,15 K y 358,15 K; y también incluye en su trabajo un valor para el índice de refracción a 293,15 K. En lo que respecta a las presiones de vapor, Eon y col. [12] proporcionan resultados entre 333,45 K hasta 373,45 K con intervalos de 10 K cada una.

Para el 2-etiltiofeno se ha localizado la siguiente información sobre las propiedades estudiadas. Levi y col. [20] presentan un valor para la densidad y el índice de refracción a 293,15 K. Para este mismo compuesto Jeffery y col. [4] muestran valores a tres temperaturas (293,15 K, 313,15 K y 333,15 K) para la densidad y la tensión superficial; y a 293,15 K ofrecen un valor para el índice de refracción. Conary y col. [21] a 293,15 K presentan un valor para la densidad. Un resultado para la viscosidad dinámica a 293,15 K fue difundido por el trabajo de Zou y col. [22]. Para las presiones de vapor se han hallado muy pocas referencias bibliográficas.

Eon y col. [12] proporcionan cinco valores en un rango de temperaturas comprendidas entre 333,45 K y 373,45 K con intervalos de 10 K. Por su parte, Giles y col. [23] publicaron valores para dos presiones de vapor a las siguientes temperaturas 373,15 K y 413,15 K.

Finalmente, para el 2-metiltiofeno, Fawcett y col. [24] presentaron un trabajo con información de la densidad, del índice de refracción y de la viscosidad dinámica entre 293,15 K y 303,15 K. A una temperatura de 273,15 K la viscosidad dinámica del 2-metiltiofeno también fue medida. En esta misma publicación se recoge información sobre el equilibrio líquido-vapor entre 371,65 K y 391,55 K. Para estas mismas propiedades químico-físicas y la tensión superficial, Haines y col. [25] publicaron sus respectivos resultados a las mismas temperaturas. En el artículo comentado anteriormente de Jeffery y col. [4] se proporcionan resultados para la densidad y la tensión superficial a cuatro temperaturas (293,15 K, 313,15 K, 333,15 K y 358,15 K). Así mismo el índice de refracción fue medido a 293,15 K. En lo que respecta a la presión de vapor, se han encontrado tres artículos que facilitan valores acerca de la misma. Por ejemplo, White y col. [11] presentan valores en un rango de temperaturas que abarca desde 324,31 K hasta 390,59 K. Por su parte, Eon y col. [12] muestran cinco valores comprendidos entre 333,45 K y 373,45 K. Por último, investigadores de una universidad americana [23] presentan dos valores para la presión a 373,15 K y 413,15 K.

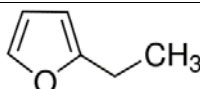
	Estructura molecular	CAS	Procedencia	Pureza	Contenido en agua/ ppm
2-Etilfurano (C ₆ H ₈ O)		3208-16-0	Sigma-Aldrich	0,995	405

Figura 4.4. 2-Etilfurano

2-Etilfurano

La revisión bibliográfica de este derivado del furano resulto ser insatisfactoria debido a la escasez de referencias halladas para las propiedades investigadas. Shuikin y col. [26] contribuyeron con un estudio, donde aportaban un dato para la densidad y el índice de refracción a 293,15 K. A 286,15 K, Paul [27] proporcionó un valor para cada una de las dos propiedades mencionadas anteriormente. Levi y col. [20] facilitaron resultados para la densidad y el índice de refracción a 293,15 K. Por su parte, un valor para la temperatura de ebullición y el

índice de refracción, éste último a una temperatura 294.15 K, fue presentado por el equipo de Scharf y col. [28].

4.1.2. Derivados oxigenados del tiofeno

Como ya se comentó al inicio de este capítulo, los diferentes derivados del tiofeno fueron clasificados en dos grandes grupos. En este apartado se describen aquellos enmarcados en el segundo grupo, es decir, los derivados del tiofeno que contienen al menos un átomo de oxígeno como grupo funcional en posición dos. En la figura 4.5., se detalla el nombre, la fórmula molecular, el CAS, la procedencia, la pureza y el contenido en agua de cada uno de estos compuestos.

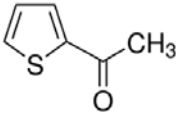
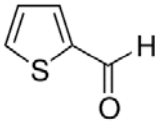
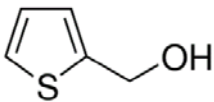
	Estructura molecular	CAS	Procedencia	Pureza	Contenido en agua/ ppm
2-Acetiltiofeno (C ₆ H ₆ OS)		88-15-3	Sigma-Aldrich	0,996	95
2-Tiofenaldehído (C ₅ H ₄ OS)		98-03-3	Sigma-Aldrich	0,992	210
2-Tiofenmetanol (C ₅ H ₆ OS)		636-72-6	Sigma-Aldrich	0,994	255

Figura 4.5. Derivados oxigenados del tiofeno en posición dos

En líneas generales se han encontrado pocos artículos que proporcionen información acerca de los tres derivados oxigenados del tiofeno. Por ejemplo, para el 2-acetiltiofeno, se ha localizado un artículo que proporciona información a una temperatura de 293,15 K sobre la densidad a presión atmosférica, el índice de refracción, la viscosidad dinámica y la tensión superficial. Este mismo artículo, de Johnson [29], informa sobre la temperatura de ebullición a presión atmosférica.

Así mismo, para el 2-tiofenmetanol y el 2-tiofenaldehído la información científica publicada sobre ellos es pobre. De hecho, para la densidad a presión atmosférica se han hallado valores a dos temperaturas, para el índice de refracción un dato a 293,15 K, y, por último, se han

aportado temperaturas de equilibrio líquido-vapor para dos valores de presión reducida [30 - 32].

4.1.3. Familia de los ésteres de furfurilo

En último lugar se va a proporcionar información sobre los tres ésteres de furfurilo, es decir, el acetato de furfurilo, el propionato de furfurilo y finalmente el butirato de furfurilo. En la siguiente tabla, Figura 4.6., viene recogida dicha información. A su vez se comentarán los artículos hallados tras la consulta en la bibliografía especializada.

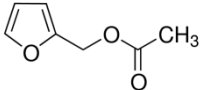
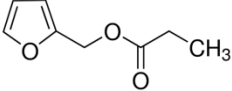
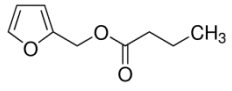
	Estructura molecular	CAS	Procedencia	Pureza	Contenido en agua/ ppm
Acetato de furfurilo (C ₇ H ₈ O ₃)		623-17-6	Aldrich	0,995	245
Propionato de furfurilo (C ₈ H ₁₀ O ₃)		623-19-8	Sigma-Aldrich	0,995	205
Butirato de furfurilo (C ₉ H ₁₂ O ₃)		623-21-2	Sigma-Aldrich	0,996	225

Figura 4.6. Ésteres de furfurilo

En la literatura especializada existe escasa información acerca de las propiedades estudiadas para estos tres disolventes. El trabajo de Zanetti [33] aportó valores para el punto de ebullición y la densidad a presión atmosférica. En Fenaroli's Handbook [34] se presentan datos para el índice de refracción, y en las publicaciones de Mathews [35] se recogen calores de vaporización para el acetato de furfurilo.

4.2. Caracterización químico-física

El objetivo de esta Tesis Doctoral fue la caracterización químico-física de los derivados del tiofeno y del furano para recopilar la mayor cantidad posible de información acerca de los

mismos. A continuación, se detallará la relación existente entre las propiedades analizadas y la estructura molecular y el tipo de interacciones que se establecen entre las moléculas estudiadas.

Las propiedades termofísicas para cualquier sustancia, indistintamente de su estado de agregación, están relacionadas con sus características estructurales (tamaño y forma) y energéticas. El estudio de las propiedades volumétricas proporciona la información necesaria para entender la organización estructural y el tipo de empaquetamiento presente entre las distintas moléculas. Sin embargo, para el análisis de las interacciones intermoleculares se añaden otras propiedades al estudio, como la viscosidad, la tensión superficial o la presión de vapor. La polaridad se investiga a través del índice de refracción y la permitividad estática. La caracterización fisicoquímica de cualquier compuesto químico requiere de un análisis pormenorizado de un gran número de propiedades en diferentes condiciones de trabajo. En este trabajo las variables que se han tenido en cuenta son la presión y la temperatura.

A continuación, se describirán las diferentes propiedades que se han determinado. Para cada una de ellas se detallará la importancia que poseen, tanto desde un punto de vista práctico como teórico. Los datos experimentales obtenidos junto a la correlación llevada a cabo para cada una de las propiedades analizadas serán presentados gráficamente. Para las propiedades medidas a diferentes presiones, se representarán de forma individual los resultados empíricos hallados, así como las propiedades derivadas en función de la presión y de la temperatura.

La diferencia numérica, entre los valores encontrados experimentalmente y los ajustados mediante la correspondiente ecuación matemática, viene dada por la *Desviación Relativa Cuadrática Promedio (DRCM %)*. Matemáticamente hablando, se expresa tal como se muestra a continuación.

$$DRCM(x) = 100 \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i^{exp} - x_i^{cal}}{x_i^{exp}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4.1)$$

en la ecuación anterior x_i^{exp} es el valor experimental de la propiedad objeto de estudio a la temperatura y presión dada, x_i^{cal} es el valor calculado con la ecuación de ajuste correspondiente y n es el número de puntos experimentales.

4.2.1 Compuestos estudiados

Como ya se ha comentado, se ha realizado una caracterización de derivados del tiofeno y del furano. Los compuestos procedentes de un mismo grupo, según la clasificación comentada con anterioridad, han sido comparados entre ellos para contrastar que moléculas presentan un mejor empaquetamiento o cuales de ellas interaccionan mejor entre sí.

Las propiedades estudiadas, aparte de depender de factores estructurales, también dependen de las interacciones intermoleculares establecidas entre las distintas moléculas. De ahí la importancia de conocer fielmente la naturaleza de las mismas. A continuación, se expondrán las interacciones que están presentes entre las distintas moléculas que constituyen cada uno de los líquidos analizados atendiendo a su estructura química.

En el caso del tiofeno y de aquellos derivados que únicamente poseen una cadena alquílica como sustituyente se puede afirmar que las fuerzas de dispersión [36] son las que más contribuyen a las interacciones que se establecen entre las moléculas. Éstas serán más intensas cuanto mayor sea la longitud de la cadena alquílica.

En el caso de compuestos oxigenados derivados del tiofeno (el 2-acetiltiofeno, el 2-tiofenaldehído y el 2-tiofenmetanol) la situación cambia. Para los dos primeros, al estar constituidos por un grupo carbonilo (grupo cetona y grupo aldehído, respectivamente), estarán estabilizados por interacciones polares del tipo dipolo-dipolo. Finalmente, para el 2-tiofenmetanol, la presencia de un grupo hidroxilo hace pensar en la presencia de enlaces por puente de hidrógeno entre las moléculas.

En lo que se refiere a la familia de los ésteres de furfurilo, al contener todos ellos el grupo éster, se pueden establecer entre los componentes interacciones del tipo dipolo-dipolo. Como el ciclo aromático está constituido por un grupo éter, se reforzará la presencia de interacciones de tipo polar. Por otra parte, se puede pensar que las fuerzas de dispersión aumenten a la vez que se incrementa el número de átomos de carbono en el sustituyente.

4.2.2. Índice de refracción (n_D)

El índice de refracción es una propiedad muy empleada en la industria y en la investigación para verificar la pureza de un compuesto o comprobar que la muestra cumple los requisitos requeridos. En el caso de mezclas, el índice de refracción permite conocer su concentración haciendo uso de una curva de calibrado ajustada previamente. A partir de los datos experimentales de índices de refracción y con la ayuda de una relación termodinámica correspondiente se puede llegar a establecer el valor de otras propiedades como la constante dieléctrica, la densidad o la tensión superficial [37; 38]. El índice de refracción se determina de forma muy rápida, precisa, con una gran exactitud y con muy poca cantidad de muestra [39].

Para cada uno de los compuestos químicos investigados se ha analizado el índice de refracción desde 283,15 K hasta 338,15 K en intervalos de 2,5 K. Los datos empíricos han sido correlacionados con la temperatura de forma lineal a través de la siguiente ecuación:

$$n_D = A \cdot T + B \quad (4.2)$$

donde n_D es el índice de refracción, A y B son parámetros ajustables y T es la temperatura expresada en Kelvin.

En las siguientes cuatro gráficas, desde Figura 4.7. a Figura 4.10., una para cada uno de los grupos estudiados, se representa cómo varía la propiedad en función de la temperatura para cada uno de los líquidos estudiados. Se produce un descenso en el valor del índice de refracción conforme aumenta la temperatura. El índice de refracción es el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad en un medio determinado. Cuanto mejor empaquetadas se encuentren las moléculas, menor será la velocidad de propagación de la luz, ofreciendo de este modo un índice de refracción mayor.

El orden para el tiofeno y sus derivados alquílicos, ver Figura 4.7., varía en función de la temperatura, ya que el orden seguido por las moléculas de 2-etiltiofeno y de 2,5-se intercambia dependiendo de la temperatura. A temperaturas bajas, el disolvente que presenta un valor más grande para el índice de refracción es el tiofeno, seguido del 2-metiltiofeno, 2,5-dimetiltiofeno y finalmente el 2-etiltiofeno. Hay que comentar que, para los dos últimos líquidos, los valores son muy similares. Por otro lado, en condiciones de altas temperaturas, la secuencia es 2,5-dimetiltiofeno \leq 2-etiltiofeno $<$ 2-metiltiofeno $<$ tiofeno. Como en la situación anterior, los dos últimos disolventes poseen valores muy parecidos. El tiofeno no posee ningún grupo sustituyente unido al ciclo que genere un impedimento estérico, por lo que el empaquetamiento será más compacto, proporcionando mayores valores para esta propiedad, ya que la velocidad de la propagación de la luz es menor en este medio. Una posible interpretación de los resultados similares mostrados por el de 2-etiltiofeno y el 2,5-dimetiltiofeno es que ambas moléculas presentan el mismo número de átomos de carbono actuando como sustituyentes, pero con distinta disposición en el anillo. Para el tiofeno, los resultados están en concordancia con los valores proporcionados por la literatura. Por ejemplo, la diferencia promedio según los datos presentados por Fawcett y Rasmussen [1] y Haines [2], es de 0,00015. Según el trabajo publicado por Smyth [3], la desviación es algo mayor, ya que genera una diferencia de 0,00134. En el caso del 2-metiltiofeno, la concordancia también es buena con diferencias alrededor de 0,00039 para el trabajo presentado por Fawcett [24].

La diferencia entre el 2-etiltiofeno y el 2-etilfurano radica en la presencia de un átomo de azufre o de oxígeno respectivamente en el ciclo aromático. Este hecho induce a que muestren diferente comportamiento. El primero proporciona unos valores más altos en todo el rango de temperaturas de trabajo. Como el átomo de azufre es más voluminoso hace que sus electrones se

vean menos atraídos por el núcleo y por lo tanto su polarizabilidad aumente. La consecuencia de este hecho es que el índice de refracción también aumenta.

Para los disolventes 2-acetiltiofeno, 2-tiofenaldehído y 2-tiofenmetanol, la secuencia obtenida para los índices de refracción es la siguiente: 2-tiofenaldehído > 2-tiofenmetanol > 2-acetiltiofeno. Para los dos últimos compuestos, los valores a bajas temperaturas son bastante similares, y conforme ésta aumenta, la diferencia entre ambos se va incrementando. Para el 2-acetiltiofeno la diferencia entre los datos experimentales y los aportados por la bibliografía es de 0,0009 [29].

Para el grupo de los ésteres de furfurilo, la secuencia del índice de refracción es butirato de furfurilo < propionato de furfurilo < acetato de furfurilo. La cadena alquílica del acetato es más pequeña que la del propionato y ésta a su vez más pequeña que la del butirato, provocando que el primero muestre un impedimento estérico menor, así su empaquetamiento molecular es más eficaz, de este modo la velocidad de propagación de la luz en el medio es menor y como consecuencia de esto, el índice de refracción es mayor para el acetato de furfurilo.

En general, los derivados del tiofeno con grupo funcional oxigenado son los que poseen un valor más elevado para esta propiedad, seguido de los derivados del tiofeno con cadena alquílica, a continuación, se sitúa la familia de los ésteres de furfurilo y finalmente, el 2-etilfurano con los valores más pequeños para el índice de refracción.

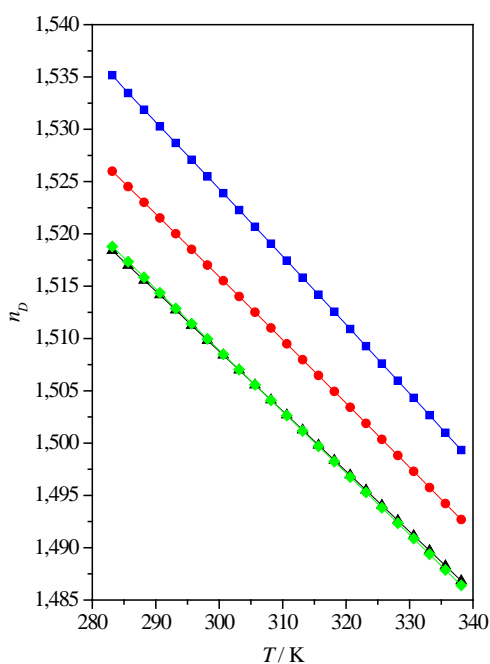


Figura 4.7. Índices de refracción en función de la temperatura para (■) tiofeno, (●) 2-metiltiofeno, (▲) 2-etiltiofeno y (◆) 2,5-dimetiltiofeno

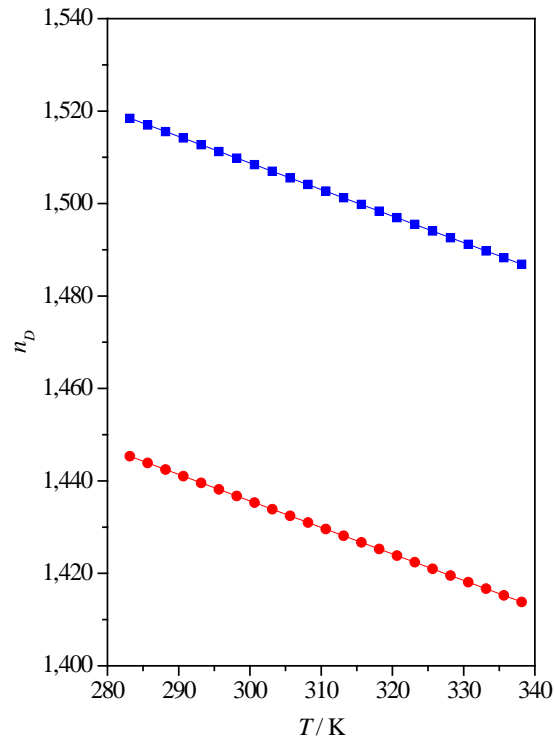


Figura 4.8. Índices de refracción en función de la temperatura para (■) 2-etiltiofeno y (●) 2-etilfurano

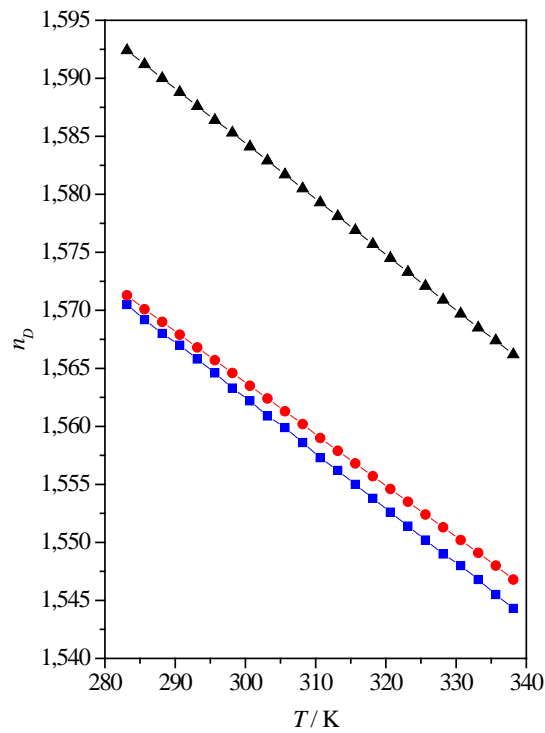


Figura 4.9. Índices de refracción en función de la temperatura para (■) 2-acetiltiofeno, (▲) 2-tiofenaldehído y (●) 2-tiofenmetanol

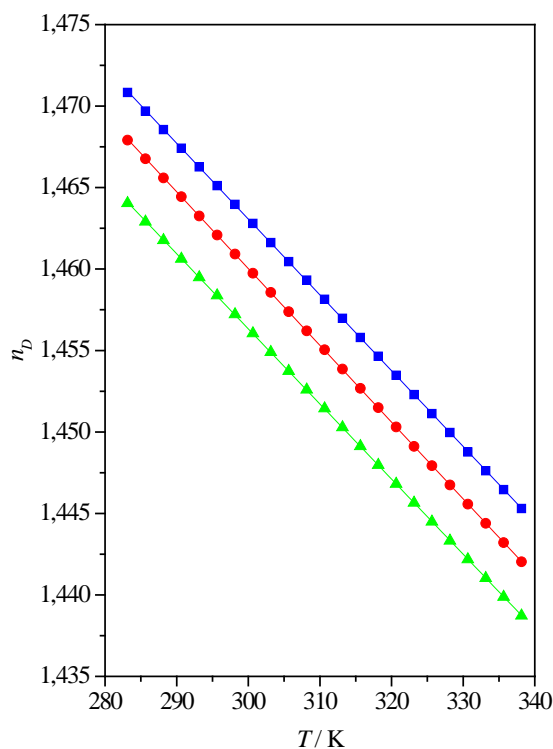


Figura 4.10. Índices de refracción en función de la temperatura para (■) acetato de furfurilo, (●) propionato de furfurilo y (▲) butirato de furfurilo

Compuesto	A / K ⁻¹	B	DRCM / %
Tiofeno	$-6,4969 \cdot 10^{-4}$	1,7192	0,00
2-Metiltiofeno	$-6,0547 \cdot 10^{-4}$	1,6975	0,00
2-Etiltiofeno	$-5,7417 \cdot 10^{-4}$	1,6810	0,00
2,5-Dimetiltiofeno	$-5,8805 \cdot 10^{-4}$	1,6853	0,00
2-Etilfurano	$-5,7296 \cdot 10^{-4}$	1,6076	0,00
Acetato de furfurilo	$-4,6521 \cdot 10^{-4}$	1,6026	0,00
Propionato de furfurilo	$-4,7120 \cdot 10^{-4}$	1,6014	0,00
Butirato de furfurilo	$-4,6101 \cdot 10^{-4}$	1,5946	0,00
2-Tiofenmetanol	$-4,4348 \cdot 10^{-4}$	1,6968	0,45
2-Acetiltiofeno	$-4,7565 \cdot 10^{-4}$	1,7052	0,00
2-Tiofenaldehído	$-4,7715 \cdot 10^{-4}$	1,7275	0,00

Tabla 4.1. Parámetros A y B de la ecuación lineal empleada en el ajuste del índice de refracción junto a la Desviación Relativa Cuadrática Promedio (DRCM) para todos los compuestos estudiados

4.2.3. Densidad a presión atmosférica (ρ)

La densidad es una propiedad muy importante desde el punto de vista práctico, ya que es un factor clave en el diseño de procesos de ingeniería o mecánicos. Por ejemplo, en el análisis de procesos de corrosión hay que tener en cuenta que la velocidad de penetración está relacionada con la densidad del material [40]. También dependerán de esta propiedad algunos procesos de extracción líquido-líquido [41].

La densidad, englobada dentro de las propiedades volumétricas, aporta información de tipo estructural acerca de cómo se empaquetan y organizan las moléculas, dependiendo de su forma y de su tamaño. A partir de la densidad se pueden derivar otras propiedades termodinámicas como la compresibilidad isoentrópica.

La densidad para todos los compuestos, a excepción del 2-tiofenaldehído, se midió desde 278,15 K hasta 338,15 K, a intervalos de 2,5 K. Para la molécula del 2-tiofenaldehído, las medidas fueron realizadas desde 283,15 K hasta 338,15 K en intervalos de 2,5 K, ya que existieron dificultades a la hora de llevarlas a cabo por debajo de 283,15 K.

Los datos empíricos con la temperatura no han sido correlacionados mediante una ecuación lineal, sino que se ha empleado para ello una versión modificada de la ecuación de Rackett [42] para líquidos saturados tal como indica el trabajo de Spencer y Danner [43]. De esta forma se consigue describir con una mayor precisión el comportamiento volumétrico de los diferentes líquidos.

$$\rho = \frac{A_R}{B_R^{[1+(1-T/C_R)^{D_R}]}} \quad (4.3)$$

siendo A_R , B_R , C_R y D_R parámetros ajustables de la ecuación y T la temperatura en Kelvin. En las siguientes figuras, desde la Figura 4.11. a la Figura 4.14., se proporcionan los valores obtenidos de forma experimental y los correlacionados.

Para todos los compuestos estudiados la densidad a presión atmosférica disminuye al aumentar la temperatura debido al debilitamiento de las interacciones entre las moléculas constituyentes y a la expansión térmica. Este debilitamiento de las fuerzas de cohesión provoca que las moléculas se muevan con una mayor libertad por lo que el valor de la densidad disminuye. Por último, un mejor empaquetamiento molecular conduce a valores de la densidad más elevados.

Para el tiofeno y aquellos derivados de éste que únicamente poseen como sustituyente una cadena alquílica se ha comprobado como el tiofeno muestra el valor más elevado, seguido

por el 2-metiltiofeno, el 2-etiltiofeno y finalmente, el que presenta un valor más pequeño es el 2,5-dimetiltiofeno. Como ya se explicó para el índice de refracción, el tiofeno no contiene ningún sustituyente, así que su empaquetamiento es más compacto y ocupa mejor el espacio que el resto de los constituyentes de esta familia, por lo que el tiofeno ofrece una mayor densidad. Conforme se incrementa el número de carbonos unidos al ciclo, el impedimento estérico aumenta, el empaquetamiento ya no es tan eficaz y por lo tanto la densidad disminuye, aunque la masa molecular aumentase y debiera aumentar la densidad. El 2-etiltiofeno y el 2,5-dimetiltiofeno, poseen ambos el mismo número de carbonos, pero su disposición espacial es diferente, de ahí que puedan presentar distinto valor para esta propiedad. Para el tiofeno, los datos experimentales son muy semejantes a los ya reportados por otros autores, como Rasmussen [1], Haines [2], Timmermans [44] o Jeffery [4]; con una media de la desviación absoluta inferior a $0,0002 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Si se comparan las densidades a presión atmosférica del 2-etiltiofeno y del 2-etilfurano, se comprueba que la densidad del 2-etiltiofeno es mucho mayor que la del 2-etilfurano para todas las temperaturas de trabajo. Este resultado pone de manifiesto el mejor empaquetamiento de las moléculas de 2-etiltiofeno.

Para los derivados oxigenados del tiofeno, la densidad a presión atmosférica disminuye conforme se incrementa el valor de la temperatura. El 2-tiofenaldehído posee el valor más elevado de esta propiedad. Posteriormente se localiza el 2-tiofenmetanol, para concluir la secuencia con el 2-acetiltiofeno. Los valores del 2-tiofenaldehído y del 2-tiofenmetanol se encuentran próximos. Para el 2-tiofenmetanol, la diferencia relativa de los valores experimentales con respecto a los de la bibliografía [30] es del 0,23 %; y para el 2-tiofenaldehído es del 0,33 % [4] y del 0,27 % [20]. Para el 2-acetiltiofeno esta diferencia relativa es sólo del 0,01% según el trabajo publicado por Johnson [29].

Para la familia de los ésteres de furfurilo, se ha hallado la secuencia a priori lógica, siendo ésta: butirato de furfurilo < propionato de furfurilo < acetato de furfurilo. Esto demuestra que conforme aumenta el número de átomos de carbono unidos al anillo, aumenta el impedimento estérico y la eficacia del empaquetamiento molecular disminuye. Como consecuencia de lo anterior, la densidad del disolvente disminuye. La concordancia existente entre los datos experimentales y los hallados en otros artículos científicos [33] es buena, ya que la diferencia es de $0,00685 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $0,01554 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, y $0,00036 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para el acetato de furfurilo, el propionato de furfurilo y el butirato de furfurilo, respectivamente.

Como resumen general de la densidad a presión atmosférica, se puede concluir que son los derivados del tiofeno con al menos un átomo de oxígeno como sustituyente los compuestos con un valor más elevado para esta propiedad. A éstos, les sucede la familia de los ésteres de

furfurilo, para pasar finalmente a los derivados alquílicos del tiofeno. Cabe destacar que el butirato de furfurilo se encuentra localizado entre el tiofeno y el 2-metiltiofeno. El disolvente con un valor más pequeño de la densidad a presión atmosférica se encontró que fue el 2-etilfurano.

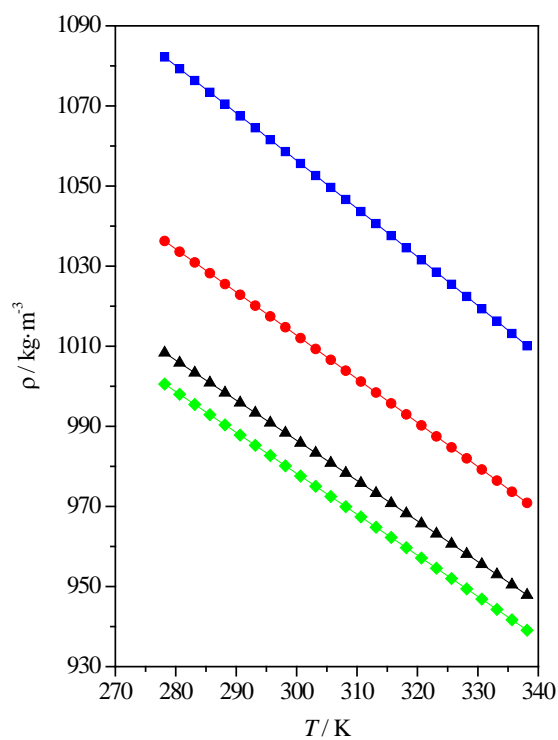


Figura 4.11. Densidad a presión atmosférica en función de la temperatura para (■) tiofeno, (●) 2-metiltiofeno, (▲) 2-etiltiofeno y (◆) 2,5-dimetiltiofeno

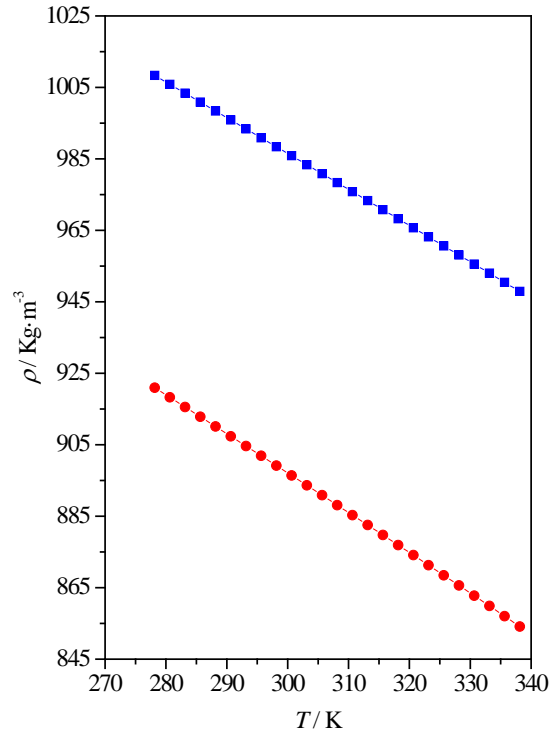


Figura 4.12. Densidad a presión atmosférica en función de la temperatura para (■) 2-etiltiofeno y (●) 2-etilfurano

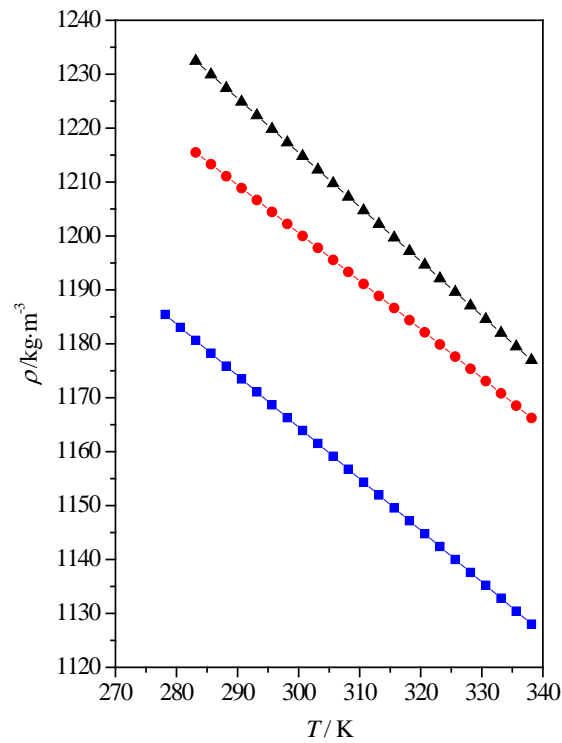


Figura 4.13. Densidad a presión atmosférica en función de la temperatura para (■) 2-acetiltiofeno, (▲) 2-tiofenaldehído y (●) 2-tiofenmetanol

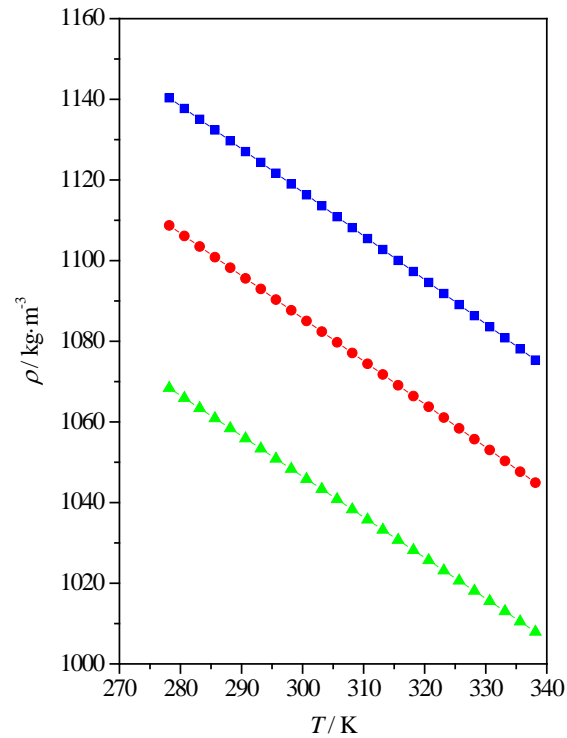


Figura 4.14. Densidad a presión atmosférica en función de la temperatura para (■) acetato de furfurilo, (●) propionato de furfurilo y (▲) butirato de furfurilo

	Tiofeno	2-Metiltiofeno	2-Eiltiofeno	2,5-Dimetiltiofeno
$A_R / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	452,52	465,08	488,80	453,11
B_R	0,5690	0,5910	0,6170	0,5928
C_R / K	469,269	471,058	463,036	482,856
D_R	0,6726	0,7253	0,7158	0,7734
DRCM / %	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 4. 2. Parámetros A , B , C , y D de la ecuación de Rackett para el ajuste de la densidad expresada en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, junto a la Desviación Relativa Cuadrática Promedio ($DRCM$) para los derivados alquílicos del tiofeno

2-Etilfurano	
$A_R / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	422,73
B_R	0,5901
C_R / K	431,107
D_R	0,7158
DRCM / %	0,00

Tabla 4. 3. Parámetros A , B , C , y D de la ecuación de Rackett para el ajuste de la densidad expresada en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, junto a la Desviación Relativa Cuadrática Promedio ($DRCM$) para el 2-etilfurano

	2-Acetiltofeno	2-Tiofenaldehído	2-Tiofenmetanol
$A_R / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	499,24	500,60	473,04
B_R	0,5855	0,5735	0,5713
C_R / K	587,240	595,799	589,133
D_R	0,7567	0,7406	0,5756
$DRCM / \%$	0,00	0,00	0,01

Tabla 4. 4. Parámetros A , B , C , y D de la ecuación de Rackett para el ajuste de la densidad expresada en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, junto a la Desviación Relativa Cuadrática Promedio ($DRCM$) para los derivados oxigenados del tiofeno

	Acetato de furfurilo	Propionato de furfurilo	Butirato de furfurilo
$A_R / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	388,24	447,83	445,90
B_R	0,5228	0,5666	0,5746
C_R / K	545,486	521,153	529,574
D_R	0,5799	0,6788	0,7374
$DRCM / \%$	0,00	0,00	0,01

Tabla 4. 5. Parámetros A , B , C y D de la ecuación de Rackett para el ajuste de la densidad expresada en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, junto a la Desviación Cuadrática Promedio ($DRCM$) para los ésters de furfurilo

4.2.4. Refracción molar (R_m)

La refracción molar es una propiedad calculada de forma indirecta con los datos empíricos de la densidad, introducida a través del volumen molar, y el índice de refracción. La ecuación de Lorentz-Lorenz definida a continuación, será la empleada para averiguar los valores de esta propiedad a todas las temperaturas en las que se trabajó.

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} V_m \quad (4.4)$$

siendo n_D el índice de refracción y V_m el volumen molar de cada uno de los disolventes analizados a la temperatura de trabajo.

La refracción molar se considera como el volumen ocupado por un mol de moléculas [39]. Así pues, el volumen libre, aquel que no está ocupado por las moléculas, puede hallarse fácilmente a través de la diferencia entre el volumen molar y el volumen ocupado que viene expresado por la refracción molar. El volumen libre está asociado a propiedades como la solvatación de un soluto o la solubilidad de un gas [45].

La ecuación 4.4. es equivalente a la siguiente expresión matemática:

$$R_m = \frac{\alpha \cdot N_A}{3\varepsilon_o} \quad (4.5)$$

donde N_A el número de Avogadro, y ε_o es la permitividad del vacío. Suponiendo que las moléculas son esferas rígidas, la polarizabilidad molecular α de un material no polar puede hallarse fácilmente a través de la ecuación:

$$\alpha = 4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_o \cdot a^3 \quad (4.6)$$

siendo a en la expresión anterior el radio de la esfera. Si la función matemática de la polarizabilidad de la ecuación 4.6 es sustituida en la ecuación 4.5 y recordando la fórmula del volumen de una esfera, $4/3 \cdot \pi \cdot a^3$, se deduce porqué la refracción molar puede ser considerada el volumen ocupado por un mol de moléculas. La primera de las ecuaciones expuestas para la refracción molar se puede reescribir tal como se expone a continuación

$$n_D^2 - 1 = 3 \cdot \left(\frac{V_m - R_m}{R_m} \right)^{-1} \quad (4.7)$$

De la expresión anterior, se concluye que $n_D^2 - 1$ es inversamente proporcional al volumen molar libre reducido.

Si para llevar a cabo el estudio del índice de refracción se emplea una radiación con una longitud de onda lo suficientemente alejada de una banda de absorción, como acontece cuando se emplea la línea D del sodio, se puede afirmar que:

- La polarizabilidad molecular media, α , deberá ser intercambiada por la polarizabilidad electrónica media, α_e . La refracción molar expresa una medida de cómo se deforman los orbitales moleculares debido a la acción de un campo eléctrico.

- Las anteriores expresiones dejan de estar restringidas para las moléculas no polares, debido a que la radiación no es capaz de detectar la presencia de momentos dipolares permanentes.
- Por último, la suposición de que la refracción molar equivale a la parte ocupada se cumple de forma satisfactoria.

Desde la Figura 4.15. a la Figura 4.18. se describe el comportamiento de esta propiedad para todos los disolventes analizados en función de la temperatura.

Para el tiofeno y el resto de derivados alquílicos, los valores más elevados encontrados fueron los del 2,5-dimetiltiofeno seguido del 2-etiltiofeno, 2-metiltiofeno y finalmente el tiofeno. En la Figura 4.15. se puede observar que los valores para los dos primeros compuestos son muy parecidos a todas las temperaturas a las cuales se han llevado a cabo medidas experimentales. Como consecuencia de esta tendencia se puede afirmar que el tiofeno posee un menor valor para el volumen libre. Por el contrario, el que presenta un volumen libre más elevado será el 2,5-dimetiltiofeno. A 298,15 K, los valores del volumen libre para el tiofeno y el 2,5-dimetiltiofeno son $55,107 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $80,235 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Un volumen molar libre más elevado es indicativo de que el disolvente posee una estructura más compresible, debido al incremento del impedimento estérico, originando un peor empaquetamiento de las moléculas. Esto deberá ser confirmado con los valores de la compresibilidad isoentrópica, la cual se analizará con posterioridad.

En la comparación entre el 2-etilfurano y el 2-etiltiofeno, el primero presenta un valor más pequeño tanto para el volumen libre como para la refracción molar. A 298,15 K el valor del volumen libre es $79,572 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $78,918 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ para el 2-etiltiofeno y el 2-etilfurano. Ambos compuestos presentan un comportamiento muy similar, existiendo una diferencia de $0,654 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

La descripción de la refracción molar para los derivados oxigenados del tiofeno será presentada a continuación. El valor más elevado para todas las temperaturas lo ofrece el 2-acetiltiofeno. El 2-tiofenmetanol y el 2-tiofenaldehído poseen un comportamiento peculiar. A bajas temperaturas, el disolvente con el grupo alcohol presenta valores ligeramente superiores frente al 2-tiofenaldehído. A 305 K aproximadamente, los valores para la refracción molar se igualan. Finalmente, conforme la temperatura se va incrementando, los valores para el 2-tiofenaldehído van siendo considerablemente superiores a los presentados por el 2-tiofenmetanol. A una temperatura de 298,15 K, el volumen libre para cada uno de los tres disolventes pertenecientes a este grupo proporciona los siguientes resultados: $73,036 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ para el 2-acetiltiofeno, $64,050 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ para el 2-tiofenmetanol y $61,240 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ para el 2-tiofenaldehído. Debido a que las moléculas de 2-tiofenmetanol y 2-tiofenaldehído poseen una

refracción molar prácticamente igual van a ocupar un volumen similar por lo que la diferencia en cuanto al volumen libre se va a deber a las interacciones intermoleculares presentes. Con un sustituyente “alcohol”, las asociaciones van a necesitar de un cierto volumen adicional. Estos resultados indican que el 2-acetiltiofeno presenta un peor empaquetamiento de sus moléculas.

Los tres constituyentes de los ésteres de furfurilo siguen la misma secuencia que la del tiofeno y sus derivados hidrocarbonados. Es decir, la refracción molar aumenta conforme se incrementa la longitud de la cadena alquílica. La secuencia de menor a mayor valor numérico para esta propiedad es: acetato de furfurilo, seguido de propionato de furfurilo y finalmente, el butirato de furfurilo. El volumen libre presenta la misma secuencia que la refracción molar, dando a 298,15 K los siguientes resultados: $90,684 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $116,723 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ y $120,846 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ para acetato de furfurilo, propionato de furfurilo y butirato de furfurilo, respectivamente. Como en el caso de los tiofenos alquílicos, la secuencia es la esperada, ya que es el butirato de furfurilo el que presenta un valor más elevado. Esto indica que este derivado del furfurilo posee una estructura más compresible al sufrir un mayor impedimento estérico debido a la mayor longitud de su cadena.

En una comparación global entre los distintos grupos analizados, se puede afirmar que la familia de los ésteres de furfurilo presenta los valores más elevados para el volumen libre, indicando así que son los que poseen un peor empaquetamiento molecular. El resto de disolventes se encuentran situados en un rango similar. El tiofeno es el compuesto que ofreció un valor más pequeño para el volumen libre, revelando de esta forma que posee un mejor empaquetamiento de las moléculas ya que no tiene ningún sustituyente que fomente el impedimento estérico.

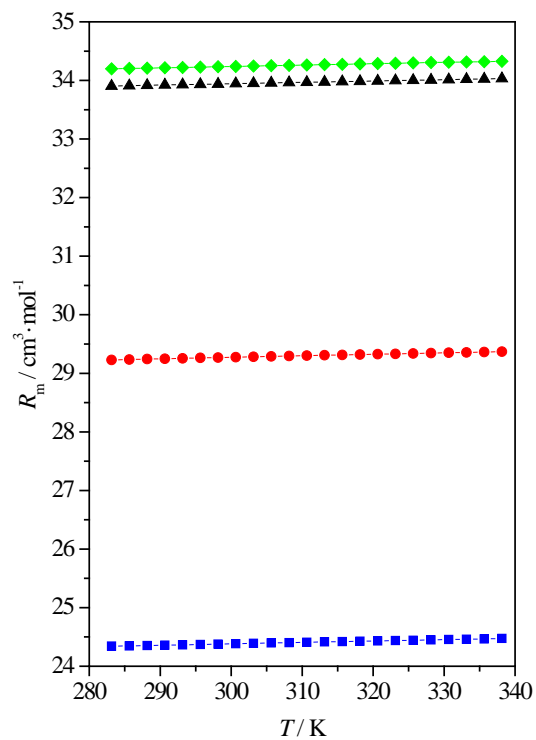


Figura 4.15. Refracción molar en función de la temperatura para (■) tiofeno, (●) 2-metiltiofeno, (▲) 2-etiltiofeno y (◆) 2,5-dimetiltiofeno

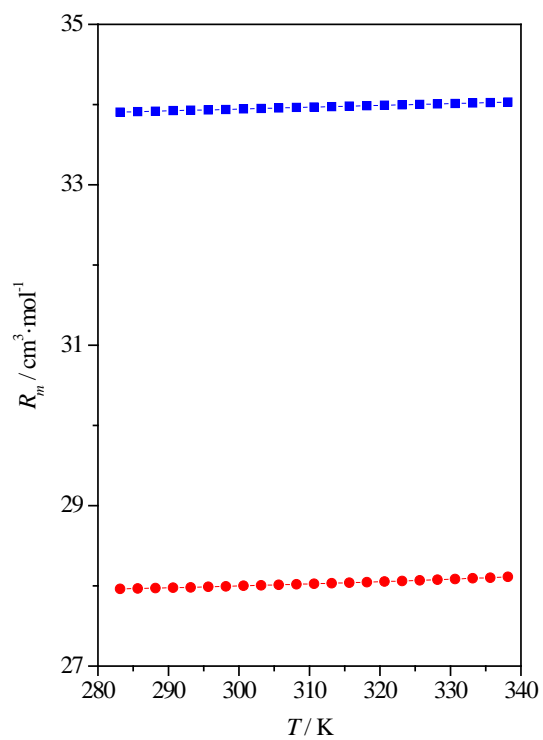


Figura 4.16. Refracción molar en función de la temperatura para (■) 2-etiltiofeno y (●) 2-etilfurano

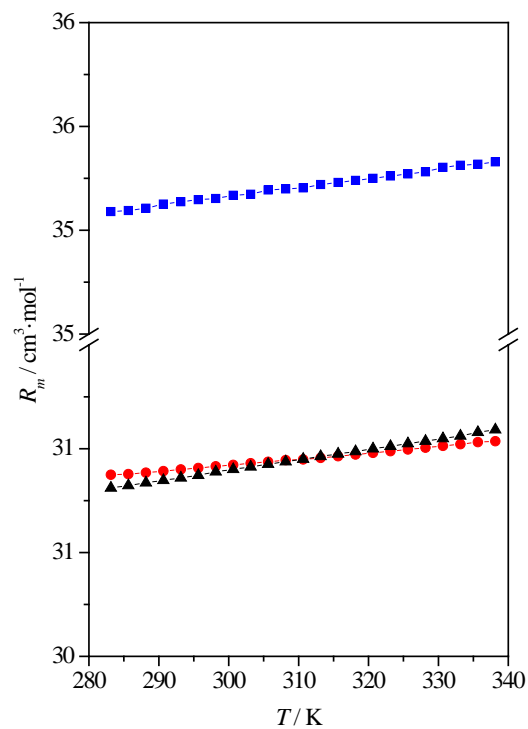


Figura 4.17. Refracción molar en función de la temperatura para (■) 2-acetiltiofeno, (▲) 2-tiofenaldehído y (●) 2-tiofenmetanol

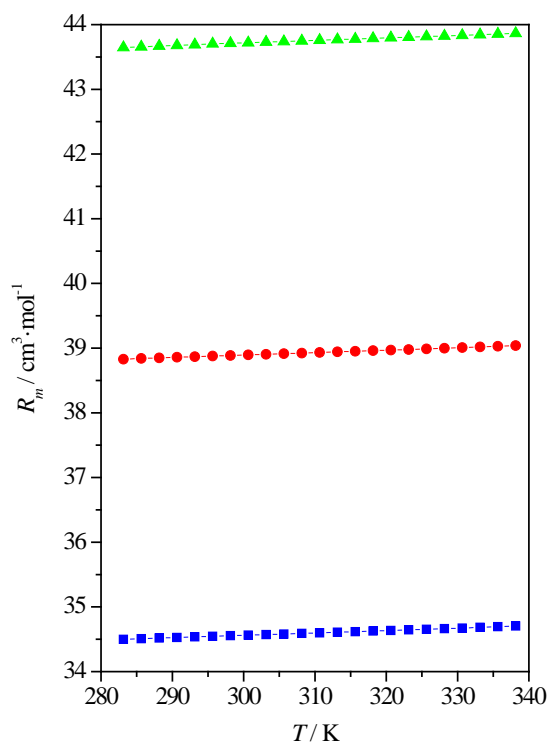


Figura 4.18. Refracción molar en función de la temperatura para (■) acetato de furfurilo, (●) propionato de furfurilo y (▲) butirato de furfurilo

4.2.5. Densidad a alta presión

En el apartado 4.2.3. se mencionó la importancia que tiene la densidad tanto desde un punto de vista industrial como desde un punto de vista investigador. En el caso de la densidad a presión atmosférica, la densidad viene dada únicamente en función de la temperatura. Sin embargo, para ésta, la densidad es función de la presión y de la temperatura. Esto permite obtener una mayor cantidad de información acerca de la naturaleza química de las sustancias analizadas, ya que se puede analizar cómo afecta a la densidad un cambio en la presión manteniendo constante la temperatura, o la variación de la densidad en función de la temperatura a una presión constante.

La densidad en función de la presión y de la temperatura se estudió para todos los líquidos desde 283,15 K hasta 338,15 K, con intervalos de 5 K. En cuanto a la presión, hay que indicar que el rango de la presión abarca desde presión atmosférica hasta 65 MPa. Es importante destacar en este momento que para el 2-acetilfeno a las temperaturas de 283,15 K y 288,15 K, la presión máxima alcanzada fue de 45 MPa, ya que para presiones superiores se produce un cambio de fase en la muestra.

Todos los datos experimentales encontrados para la densidad en función de la temperatura y de la presión fueron correlacionados mediante la ecuación tridimensional TRIDEN [46]. En este modelo, se combina la ecuación de Tait [47] para densidades isotermales comprimidas con la ecuación modificada de Rackett [42] para líquidos con densidades saturadas citada anteriormente (ecuación 4.3).

$$\rho = \frac{A_R}{B_R [1 + (1 - T/C_R)^{D_R}]} \quad (4.3)$$

$$\rho = \frac{\rho_o}{1 - C_T \ln \left(\frac{B_T + p}{B_T + p_o} \right)} \quad (4.8)$$

$$B_T = b_o + b_1 \left(\frac{T}{E_T} \right) + b_2 \left(\frac{T}{E_T} \right)^2 + b_3 \left(\frac{T}{E_T} \right)^3 \quad (4.9)$$

En la ecuación de Rackett (ecuación 4.3) T es la temperatura en Kelvin, y los parámetros ajustables son A_R , B_R , C_R y D_R . Estos parámetros serán calculados a partir de los datos empíricos a presión atmosférica, $p_o = 0,1$ MPa, en función de la temperatura. En la ecuación de Tait (expresiones 4.8 y 4.9) p será la presión expresada en MPa, T es la temperatura

dada en Kelvin. b_0 , b_1 , b_2 , b_3 y E_T son los parámetros ajustables. Finalmente, en la ecuación 4.8 aparece el parámetro C_T , que se tratará como independiente de la temperatura.

Anteriormente se mencionó la existencia de algunas propiedades como la expansibilidad isobárica (α_p) o la compresibilidad isotérmica (κ_T) que se derivan de la densidad en función de la temperatura o de la presión, respectivamente. Se hallarán mediante las derivadas correspondientes de la ecuación tridimensional TRIDEN. Estas propiedades se explicarán de forma más detallada en los apartados posteriores.

Las gráficas que muestren los valores de esta propiedad (desde la Figura 4.19. a la Figura 4.25.) serán individuales, es decir, existirá una única grafica para cada líquido estudiado en función de la temperatura y de la presión. En líneas generales se puede afirmar que, igual que ocurría en el caso de las densidades a presión atmosférica, los valores de esta propiedad disminuyen conforme aumenta la temperatura a una presión dada. A su vez, si se mantiene la temperatura constante, es decir si se analiza en condiciones isothermas, se observa cómo la densidad aumenta al incrementarse la presión.

Para el tiofeno y los tres disolventes que poseen únicamente una cadena alquílica, la secuencia de mayor a menor valor se muestra a continuación: tiofeno > 2-metiltiofeno > 2-etiltiofeno > 2,5-dimetiltiofeno. La densidad disminuye conforme se incrementa el número de átomos de carbono unidos al anillo ya que el empaquetamiento de las distintas moléculas se ve dificultado debido al impedimento estérico causado por los grupos alquilo. Respecto al trabajo presentado por Zúñiga-Moreno [6], los valores aquí expuestos para el tiofeno a 313,15 K, 323,15 K y 333,15 K y en el intervalo de presiones de $p = 1$ a 19 MPa son muy similares, siendo la desviación media obtenida de $0,65 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

En el caso de la comparación entre el 2-etilfurano y el 2-etiltiofeno, para ver cómo afecta el cambio del heteroátomo en el anillo a los valores de la densidad, la secuencia de los resultados es la misma que para la densidad a presión atmosférica. Es decir, la densidad del 2-etiltiofeno es mayor que la del 2-etilfurano, debido a la mayor masa del átomo de azufre en comparación con el átomo de oxígeno. La variación encontrada de la densidad con la presión y la temperatura fue la esperada. La densidad incrementa su valor con la presión y lo disminuye con el aumento de la temperatura debido al debilitamiento de las interacciones entre las moléculas.

Para los tres constituyentes del grupo de los tiofenos oxigenados, la secuencia en orden creciente para la densidad a alta presión es: 2-acetiltiofeno < 2-tiofenmetanol < 2-tiofenaldehído. Este orden es el mismo que el hallado para la densidad a presión atmosférica.

Para los tres líquidos estudiados, la densidad aumenta con la presión en condiciones isotérmicas. Por otra parte, la densidad aumenta al disminuir la temperatura en condiciones isobáricas.

En el caso de los ésteres de furfurilo, el acetato de furfurilo proporciona los valores más elevados, seguido del propionato de furfurilo y finalmente el butirato de furfurilo muestra los valores más pequeños. Para todos los disolventes de esta familia, la densidad disminuye al aumentar la temperatura a presión constante, y en condiciones isotérmicas, la densidad se incrementa al incrementar la presión. El ordenamiento de estos tres compuestos vuelve a poner de manifiesto la importancia de la estructura molecular en una propiedad como la densidad.

La familia que aportó valores más elevados para la densidad a alta presión fue la de los derivados del tiofeno con un átomo de oxígeno como grupo funcional, seguido muy de cerca por los derivados de los ésteres de furfurilo, a continuación, se sitúan los derivados del tiofeno con una cadena alquílica como sustituyente, para acabar con el 2-etilfurano.

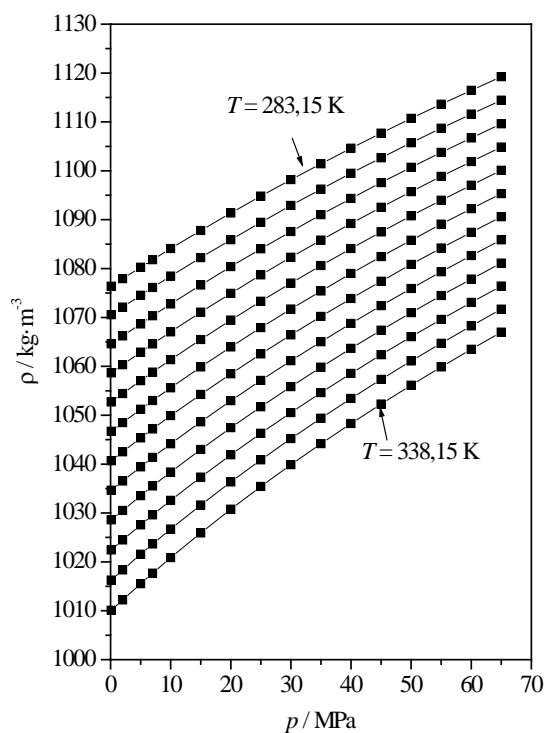


Figura 4.19. Densidad a alta presión en función de la temperatura para (■) tiofeno

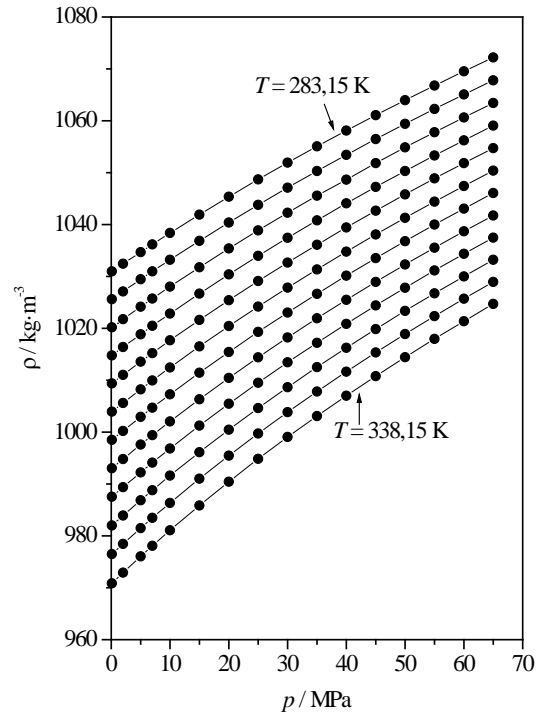


Figura 4.20. Densidad a alta presión en función de la temperatura para (●) 2-metiltiofeno

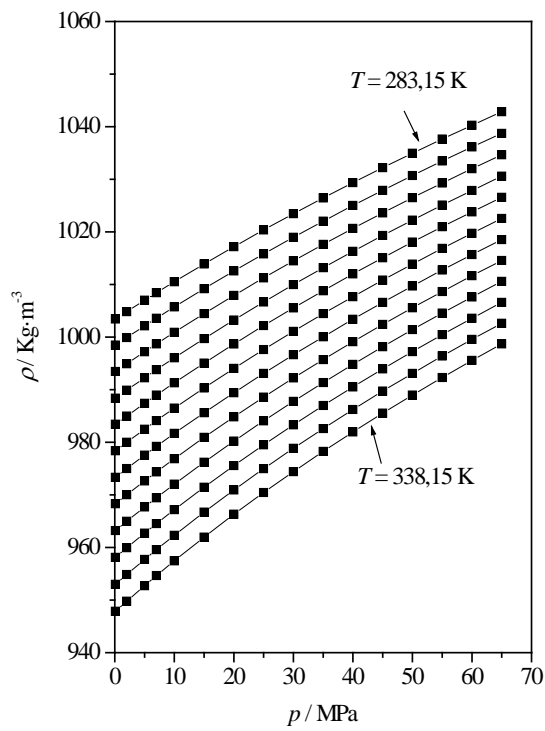


Figura 4.21. Densidad a alta presión en función de la temperatura para (■) 2-etiltiofeno

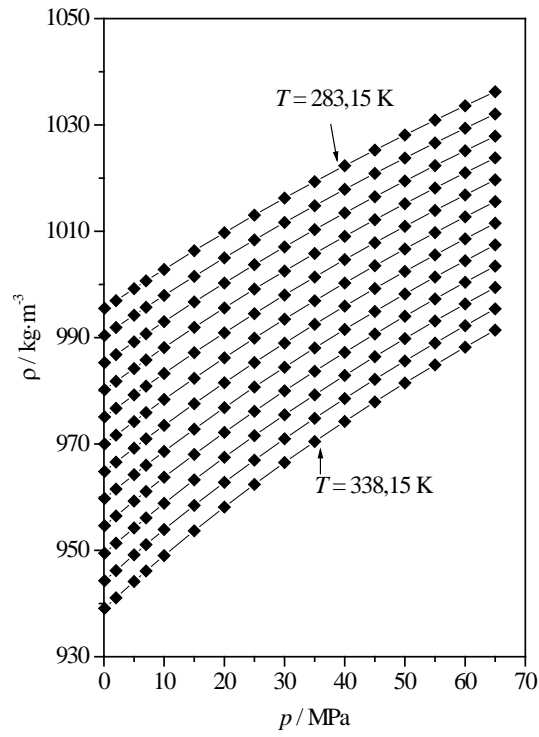


Figura 4.22. Densidad a alta presión en función de la temperatura para (\blacklozenge) 2,5-dimetiltiofeno

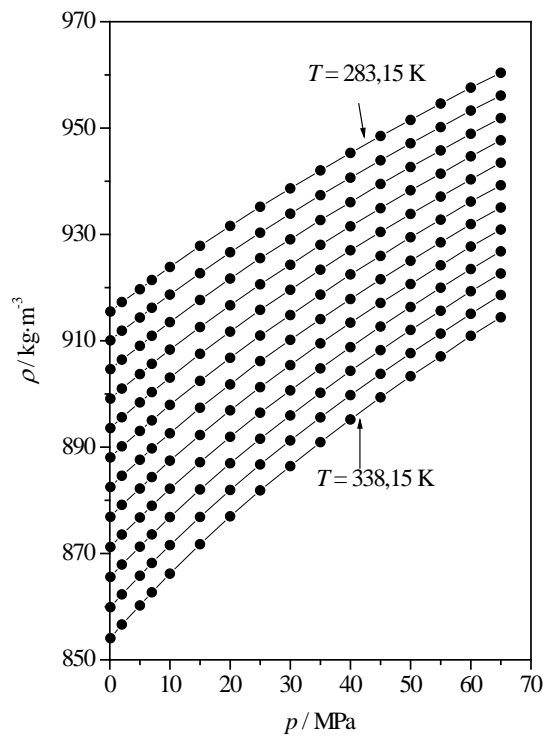
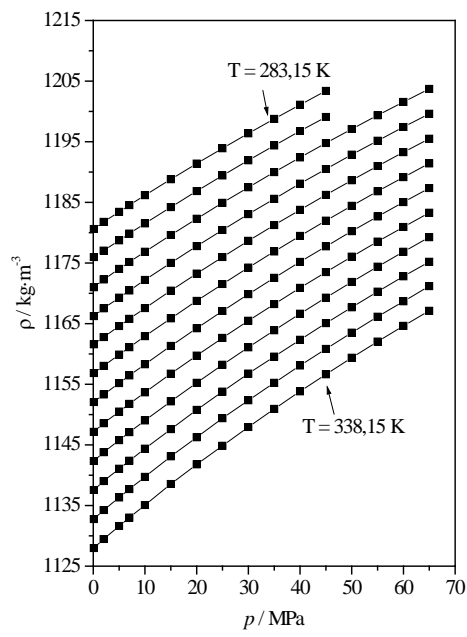
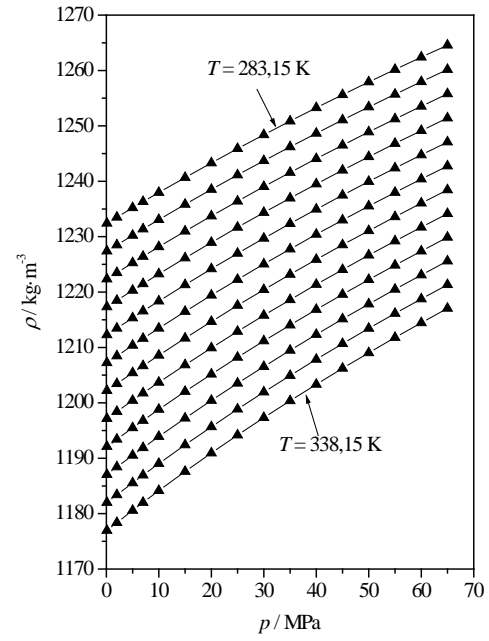


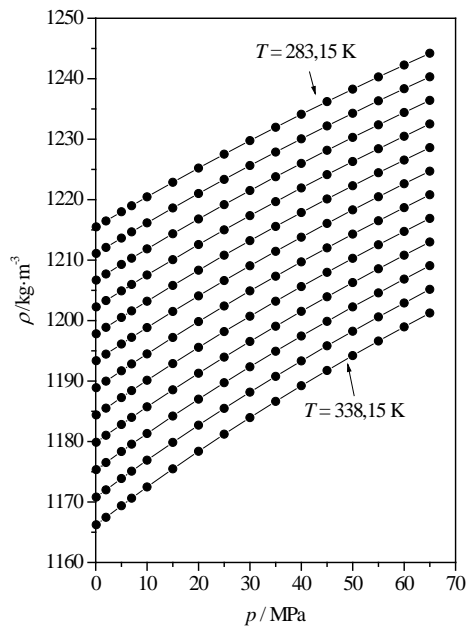
Figura 4.23. Densidad a alta presión en función de la temperatura para (\bullet) 2-etilfurano



(■) 2-acetiltiofeno

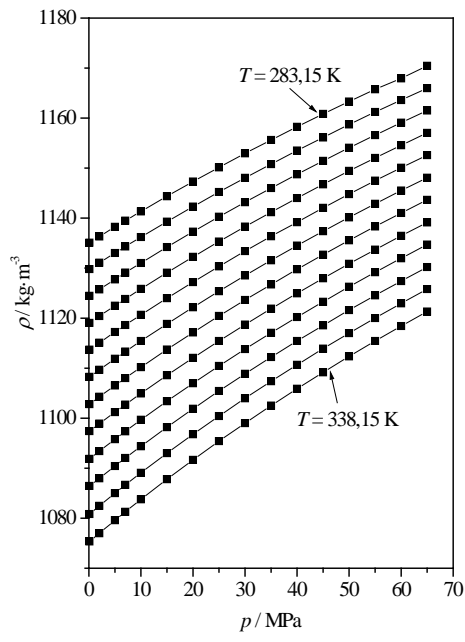


(▲) 2-tiofenaldehído

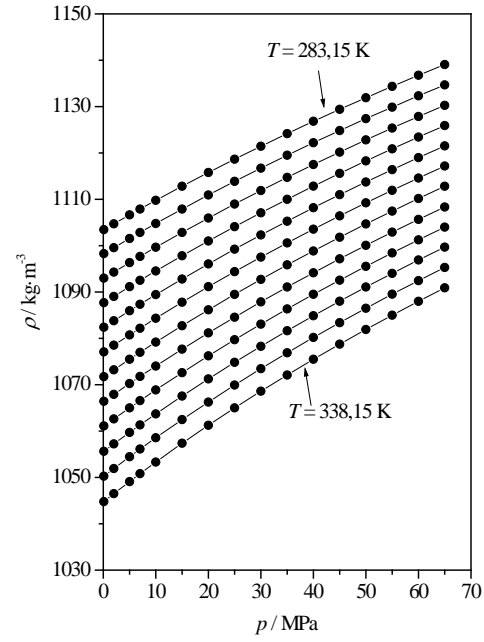


(●) 2-tiofenmetanol

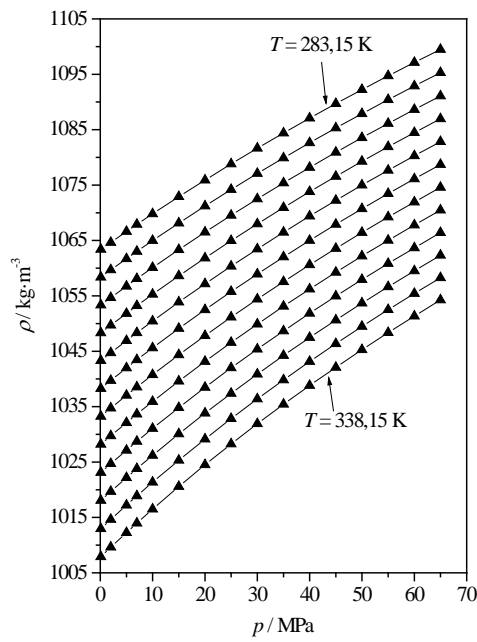
Figura 4.24. Densidad a alta presión en función de la temperatura para: 2-acetiltiofeno, 2-tiofenaldehído y 2-tiofenmetanol



(■) acetato de furfurilo



(●) propionato de furfurilo



(▲) butirato de furfurilo

Figura 4.25. Densidad a alta presión en función de la temperatura para: acetato de furfurilo, propionato de furfurilo y butirato de furfurilo

En las siguientes gráficas, en tres dimensiones, se expone la densidad en función de la presión y de la temperatura de los disolventes investigados.

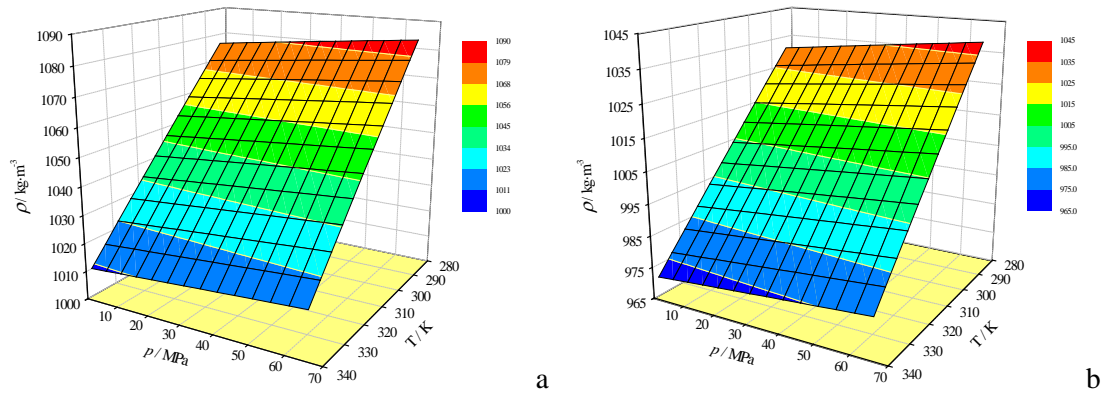


Figura 4.26. Densidad en función de la temperatura y la presión: a) tiofeno, b) 2-metiltiofeno

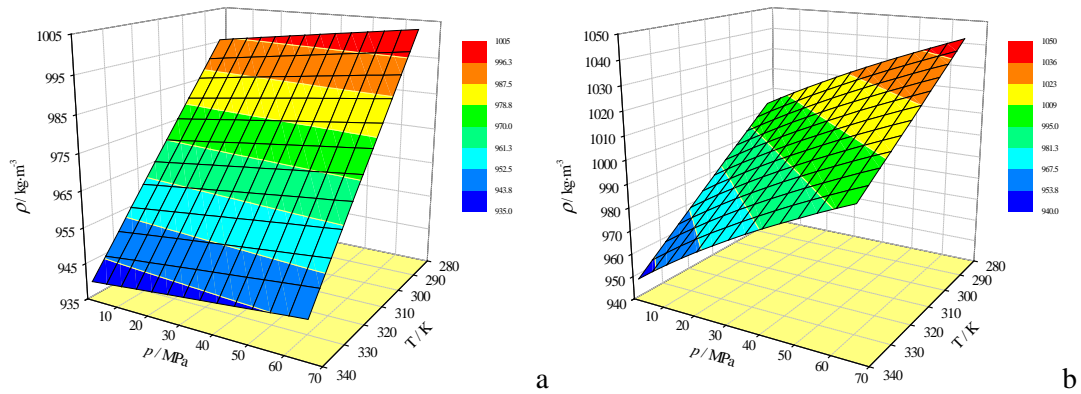


Figura 4.27. Densidad en función de la temperatura y la presión: a) 2,5-dimetiltiofeno, b) 2-etiltiofeno

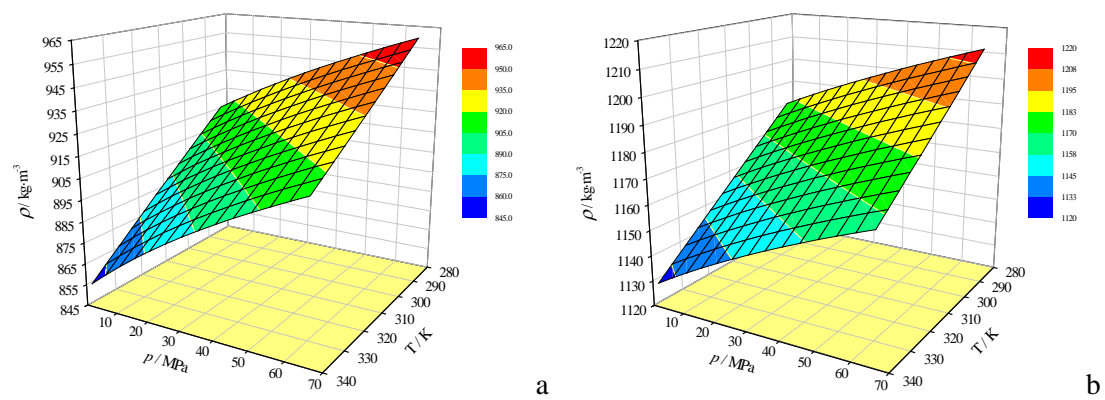


Figura 4.28. Densidad en función de la temperatura y de la presión: a) 2-etilfurano, b) 2-acetiltiofeno

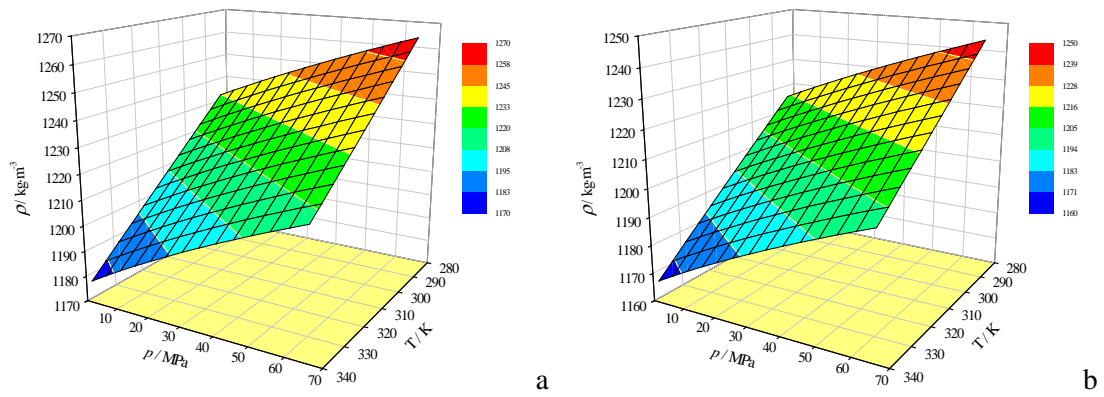


Figura 4.29. Densidad en función de la temperatura y de la presión: a) 2-tiofenaldehído, b) 2-tiofenmetanol

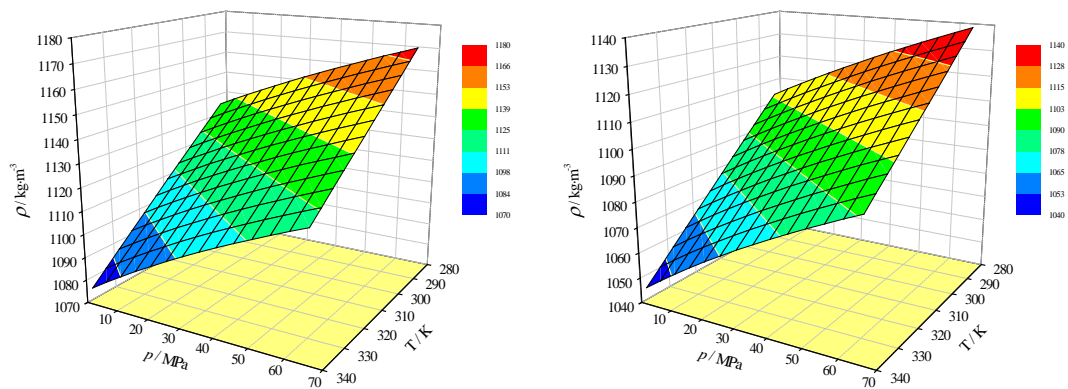


Figura 4.30. Densidad en función de la temperatura y de la presión: a) acetato de furfurilo, b) propionato de furfurilo

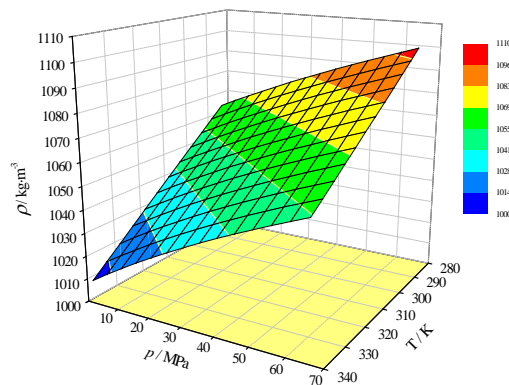


Figura 4.31. Densidad en función de la temperatura y de la presión: butirato de furfurilo

	Tiofeno	2-Metiltiofeno	2-Eiltiofeno	2,5-Dimetiltiofeno
$A_R / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	451,40	448,58	488,80	443,71
B_R	0,5689	0,5812	0,6170	0,5873
C_R / K	467,864	477,621	463,036	486,793
D_R	0,6615	0,6990	0,7560	0,7545
C_T	0,08549	0,08508	0,08390	0,08526
b_0 / Mpa	300,90	283,50	314,14	273,41
b_1 / Mpa	2,073	2,381	-38,806	2,705
b_2 / Mpa	-45,201	-42,962	-42,249	-41,603
b_3 / Mpa	7,178	6,868	8,973	6,722
E_T / K	103,20	105,53	125,08	105,30
$\text{DRCM} / \%$	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 4. 6. Parámetros A , B , C , D , R , b_0 , b_1 , b_2 , b_3 y E_T , de la ecuación de Triden para el ajuste de la densidad en función de la temperatura y de la presión, junto a la Desviación Relativa Cuadrática Promedio (DRCM) para los derivados alquílicos del tiofeno

	2-Etilfurano
$A_R / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	422,73
B_R	0,5901
C_R / K	431,107
D_R	0,7158
C_T	0,08694
b_0 / Mpa	311,67
b_1 / Mpa	-118,348
b_2 / Mpa	-97,991
b_3 / Mpa	43,305
E_T / K	222,10
$\text{DRCM} / \%$	0,00

Tabla 4. 7. Parámetro A , B , C , D , R , b_0 , b_1 , b_2 , b_3 y E_T de la ecuación de Triden para el ajuste de la densidad en función de la temperatura y de la presión, junto a la Desviación Relativa Cuadrática Promedio (DRCM) para el 2-etilfurano

	2-Acetilthiofeno	2-Tiofenaldehído	2-Tiofenmetanol
$A_R / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	499,24	500,60	473,04
B_R	0,5854	0,5735	0,5713
C_R / K	587,241	595,799	589,133
D_R	0,7567	0,7406	0,5756
C_T	0,06338	0,07413	0,06863
b_0 / Mpa	361,27	176,01	430,76
b_1 / Mpa	-67,340	157,554	-171,884
b_2 / Mpa	-33,805	-82,079	3,452
b_3 / Mpa	8,302	9,483	3,738
E_T / K	123,36	91,49	163,06
DRCM / %	0,01	0,00	0,00

Tabla 4. 8. Parámetros A , B , C , D , R , b_0 , b_1 , b_2 , b_3 , y E_T de la ecuación de Triden para el ajuste de la densidad en función de la temperatura y de la presión, junto a la Desviación Relativa Cuadrática Promedio (*DRCM*) para los derivados oxigenados del tiofeno

	Acetato de furfurilo	Propionato de furfurilo	Butirato de furfurilo
$A_R / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	388,24	447,83	445,90
B_R	0,5228	0,5666	0,5746
C_R / K	545,486	521,153	529,574
D_R	0,5799	0,6788	0,7374
C_T	0,07726	0,07787	0,07888
b_0 / Mpa	334,71	321,08	303,45
b_1 / Mpa	6,560	4,962	3,585
b_2 / Mpa	-40,024	-41,109	-36,356
b_3 / Mpa	5,596	6,020	5,206
E_T / K	90,65	95,30	93,43
DRCM / %	0,01	0,01	0,02

Tabla 4. 9. Parámetros A , B , C , D , R , b_0 , b_1 , b_2 , b_3 y E_T de la ecuación de Triden para el ajuste de la densidad en función de la temperatura y de la presión, junto a la Desviación Relativa Cuadrática Promedio (*DRCM*) para los ésters de furfurilo

4.2.6. Expansibilidad isobárica (α_p)

La expansibilidad isobárica es una propiedad que indica cómo cambia la densidad de un material cuando se ve sometido a una variación de la temperatura a presión constante.

A partir de los datos hallados de la densidad en función de la temperatura a una presión dada, el cálculo de la expansibilidad isobárica, α_p , se realiza mediante la siguiente ecuación matemática:

$$\alpha_p = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (4.10)$$

En la expresión anterior V_m representa el volumen molar, ρ , es la densidad y T , es la temperatura en Kelvin. A la hora de calcular los valores de esta propiedad hay que tener en cuenta que la expansibilidad isobárica es sensible a la ecuación matemática seleccionada para el ajuste de los valores empíricos de la densidad en función de la temperatura y de la presión [48; 49].

En general se puede concluir que los valores para esta propiedad aumentan cuando la temperatura se incrementa a una presión dada, y que disminuye con el incremento de la presión en condiciones isotérmicas, tal como se puede observar en las gráficas, desde 4.33. a 4.43.

La secuencia para el tiofeno y sus derivados con sustituyentes alquílicos es la siguiente, de mayor a menor valor: tiofeno > 2-metiltiofeno > 2,5-dimetiltiofeno > 2-etiltiofeno. Se puede observar que los valores para esta propiedad decrecen cuando aumenta el número de átomos de carbono actuando como sustituyentes. Cuando las interacciones intermoleculares entre las moléculas son fuertes, la capacidad de expandirse o de contraerse disminuye considerablemente [50]. Atendiendo a estos resultados, las menores interacciones corresponden al tiofeno, que no contiene ningún grupo sustituyente.

Los valores de la expansibilidad isobárica mostrados por el 2-etilfurano son mayores que los presentados por el 2-etiltiofeno. Esto pone de manifiesto que las interacciones presentes entre las moléculas del 2-etiltiofeno son mucho más intensas que las que se establecen entre las moléculas de 2-etilfurano. Además, concuerda con el hecho de que el átomo de azufre del 2-etiltiofeno es más polarizable que el átomo de oxígeno del 2-etilfurano, por lo que las fuerzas de dispersión son más fuertes en el 2-etiltiofeno [36].

En el grupo de los derivados del tiofeno con algún átomo de oxígeno se dan dos situaciones diferentes, dependiendo de las condiciones de presión y de temperatura. En el caso de bajas temperaturas y de presión atmosférica, la secuencia para la expansibilidad en sentido decreciente es 2-tiofenaldehído > 2-acetiltiofeno > 2-tiofenmetanol. Sin embargo, en condiciones de alta presión y alta temperatura, la secuencia obtenida es 2-acetiltiofeno > 2-tiofenaldehído > 2-tiofenmetanol. Los resultados para el 2-acetiltiofeno y el 2-tiofenaldehído son muy similares, disminuyendo esa pequeña diferencia conforme se incrementa la presión y la

temperatura. La expansibilidad decrece al aumentar la presión y aumenta al incrementarse la temperatura. El 2-tiofenaldehído presenta un mínimo a presiones superiores a los $p = 55$ MPa. Este punto se desplaza a temperaturas más elevadas conforme se incrementa la presión. Los valores pequeños obtenidos para el 2-tiofenmetanol pueden interpretarse por la presencia de interacciones por puente de hidrógeno establecidas entre sus moléculas. El elevado grado de interacciones sufridas por el 2-tiofenometanol conduce a que los procesos de compresibilidad o expansibilidad se vean dificultados en mayor medida frente a los dos líquidos restantes.

En lo que respecta a la familia de los ésteres de furfurilo, lo primero que hay que destacar es que los valores calculados para los tres disolventes son muy similares en cuanto a su valor numérico, puesto que todos ellos se agrupan en un rango comprendido entre $\alpha_p = 0,769$ kK^{-1} - $1,036$ kK^{-1} . El comportamiento es el esperado, ya que la expansibilidad disminuye al aumentar la presión debido a que la capacidad de un fluido a expandirse decrece en condiciones de altas presiones. En cuanto a la relación de esta propiedad con la temperatura, hay que comentar que su valor decrece al disminuir T . Para los líquidos existe un punto de intersección característico descrito por Bridgman [51], el cual viene expresado matemáticamente por $(\partial\alpha_p/\partial T)_p = 0$. Para los tres disolventes de esta familia no fue observado pero, atendiendo a la forma de las curvas, todo parece indicar que se manifestará a presiones superiores a 65 MPa, siendo éstas cada vez más pequeñas conforme la longitud de la cadena del éster se incrementa.

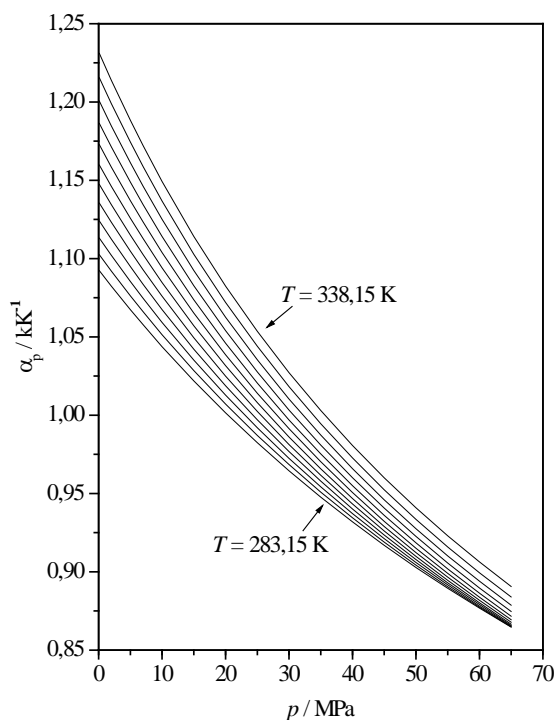


Figura 4.33. Expansibilidad isobárica en función de la presión para tiofeno

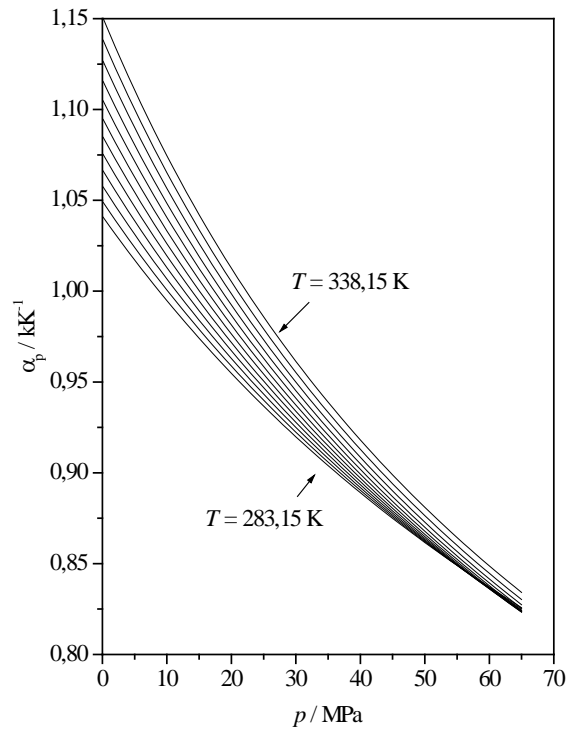


Figura 4.34. Expansibilidad isobárica en función de la presión para 2-metiltiofeno

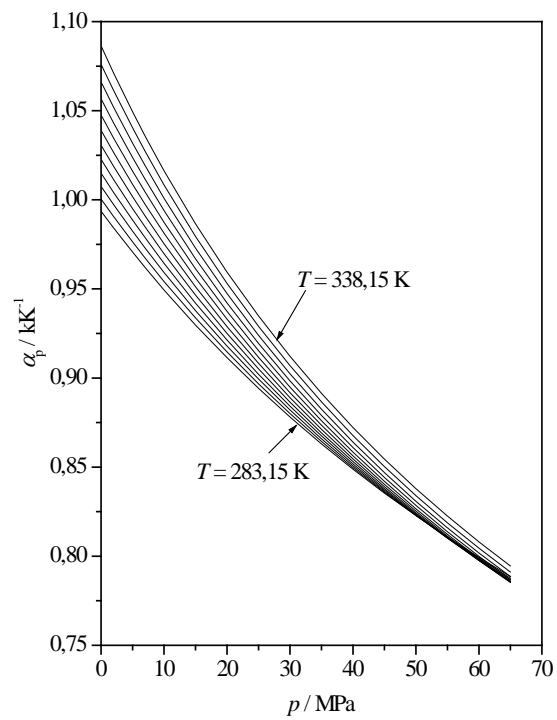


Figura 4.35. Expansibilidad isobárica en función de la presión para 2-etiltiofeno

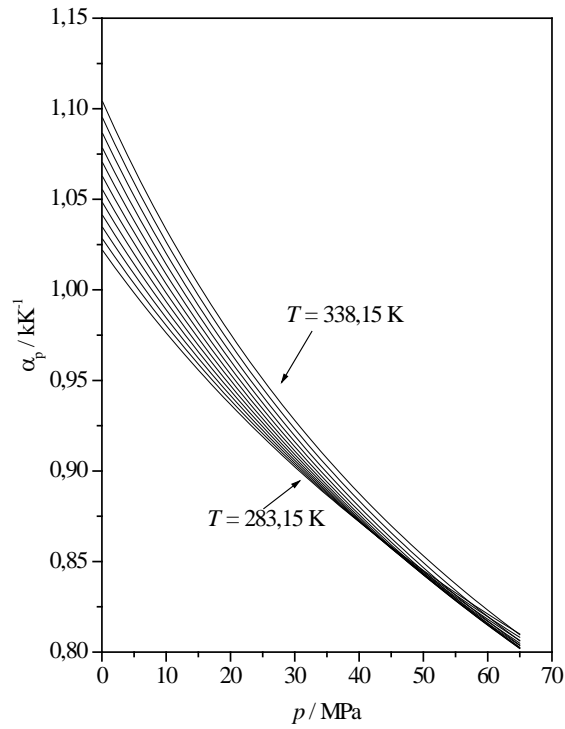


Figura 4.36. Expansibilidad isobárica en función de la presión para 2,5-dimetiltiofeno

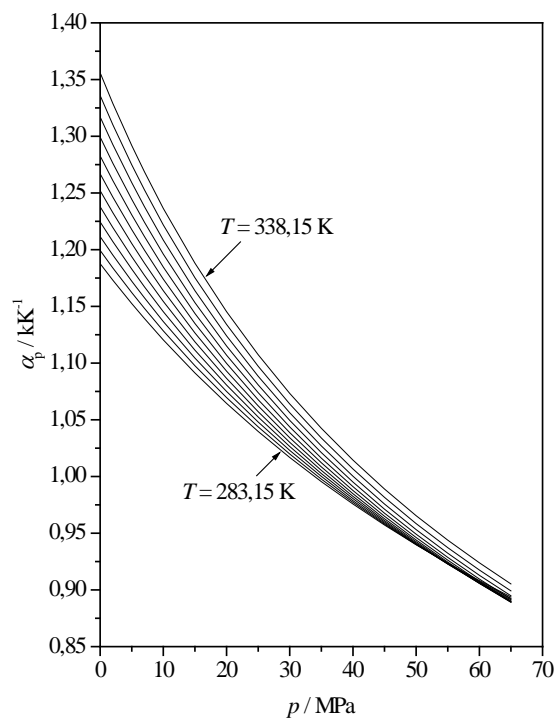


Figura 4.37. Expansibilidad isobárica en función de la presión para 2-etilfurano

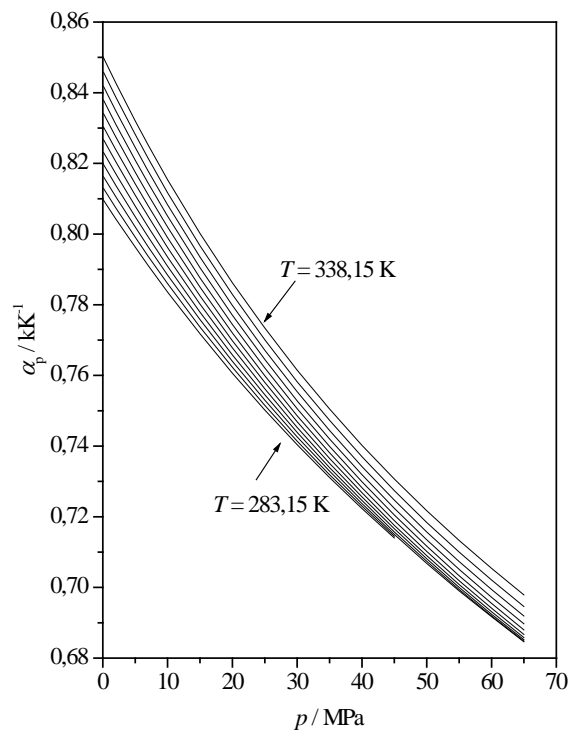


Figura 4.38. Expansibilidad isobárica en función de la presión para 2-acetilthiopheno

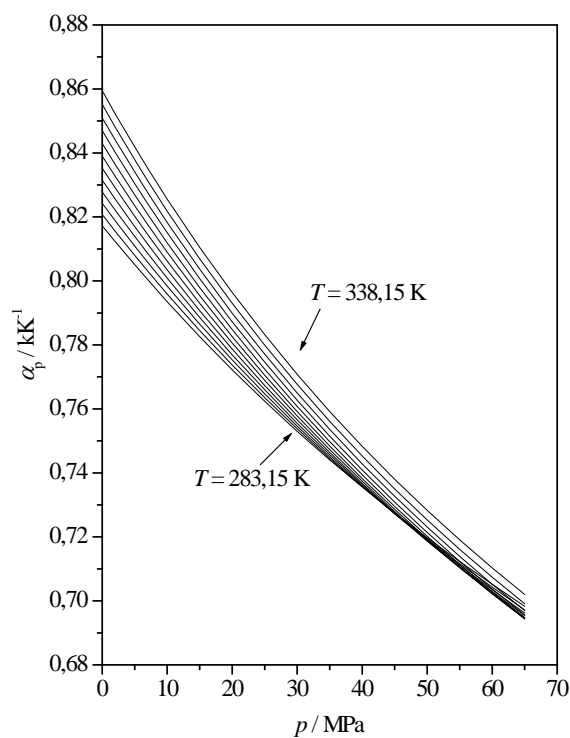


Figura 4.39. Expansibilidad isobárica en función de la presión para 2-tiofenalaldehído

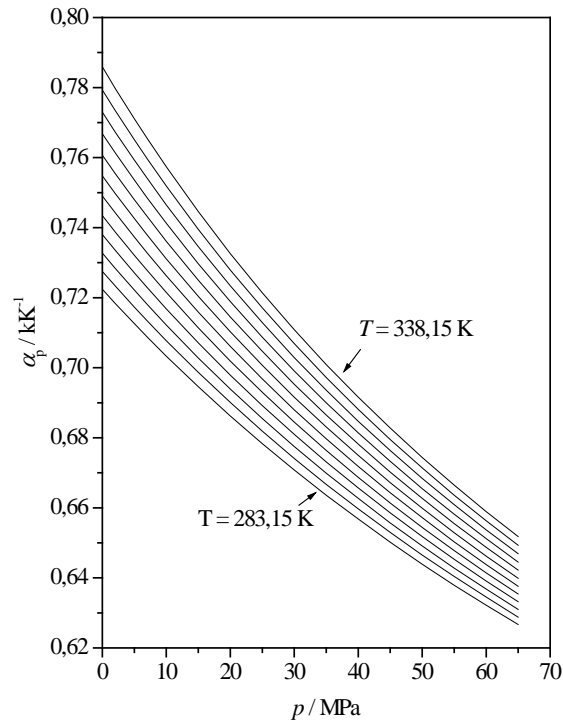


Figura 4.40. Expansibilidad isobárica en función de la presión para 2-tiofenmetanol

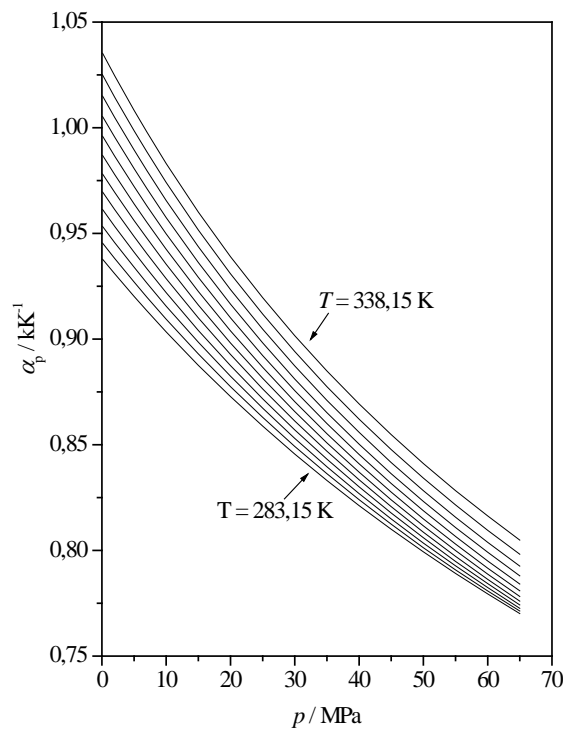


Figura 4.41. Expansibilidad isobárica en función de la presión para acetato de furfurilo

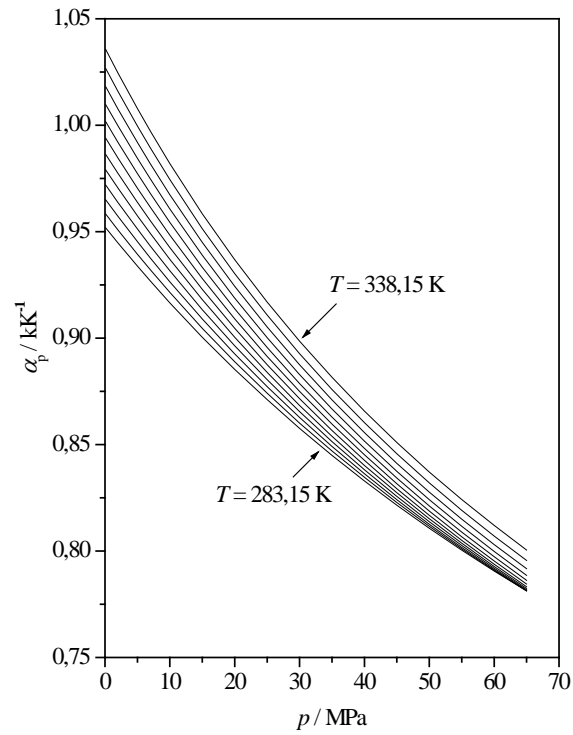


Figura 4.42. Expansibilidad isobárica en función de la presión para propionato de furfurilo

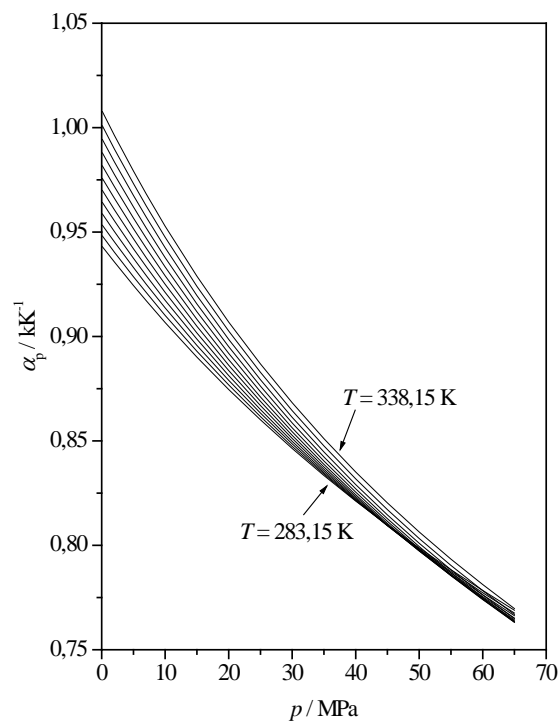


Figura 4.43. Expansibilidad isobárica en función de la presión para butirato de furfurilo

4.2.7. Velocidad de propagación del sonido (u)

La velocidad de propagación del sonido es una propiedad muy útil a la hora de comprender el empaquetamiento de las moléculas en el medio, ya que es un reflejo de la respuesta que dan éstas cuando interactúan con las ondas sonoras. La velocidad de propagación del sonido es una propiedad empleada para establecer ecuaciones de estado, debido a que a bajas frecuencias relaciona las propiedades térmicas y calóricas [52]. Junto al empleo de otros datos experimentales es posible deducir otras propiedades derivadas, tales como la compresibilidad isoentrópica e isotérmica, la expansibilidad isobárica, o las capacidades caloríficas [53].

Para todos los líquidos estudiados en el desarrollo de este trabajo, las medidas para esta propiedad se llevaron a cabo entre 278,15 K y 338,15 K, con intervalos entre cada medida de 2,5 K. Para el 2-tiofenaldehído el trabajo experimental se realizó desde 283,15 K hasta 338,15 K con intervalos de 2,5 K. Los datos experimentales fueron correlacionados linealmente con la temperatura a través de la siguiente ecuación:

$$u = A \cdot T + B \quad (4.11)$$

siendo u la propiedad estudiada, en este caso la velocidad de propagación del sonido, A y B parámetros ajustables y T la temperatura en Kelvin.

En las Figuras 4.44.-4.47. se puede observar cómo la velocidad de propagación del sonido exhibe cada vez valores más pequeños conforme la temperatura se va incrementando.

Para el tiofeno, 2-metiltiofeno, 2-etiltiofeno y 2,5-dimetiltiofeno, la velocidad de propagación del sonido en todo el rango de temperaturas estudiadas proporciona resultados similares. La secuencia difiere dependiendo de las condiciones de temperatura: para bajas temperaturas los valores siguen la siguiente tendencia: 2-etiltiofeno > tiofeno > 2-metiltiofeno > 2,5-dimetiltiofeno. Por el contrario, a temperaturas altas, la secuencia es tiofeno < 2,5-dimetiltiofeno < 2-metiltiofeno < 2-etiltiofeno. La comparación de los resultados experimentales del tiofeno con los hallados en la literatura es bastante coincidente, con una diferencia de 2,3 o 0,9 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, respecto a los trabajos publicados previamente por Schaaffs [54] y Weissler [7], respectivamente. Sin embargo, la comparación con Ulagendran [8] ya no es tan buena, dando una diferencia alrededor de 9 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Para el 2-etiltiofeno y el 2-etilfurano se va a comparar cómo varía el valor de la velocidad de propagación del sonido, en función de la presencia de un átomo de azufre o de un átomo de oxígeno en el heterociclo aromático. Los valores para esta propiedad son más

elevados para el 2-etiltiofeno en comparación con el 2-etilfurano a todas las temperaturas a las que se han realizado medidas.

Para la familia constituida por los derivados oxigenados del tiofeno se pudo comprobar que en todo el rango de temperaturas se cumple la siguiente secuencia 2-tiofenmetanol > 2-acetiltiofeno \geq 2-tiofenaldehído. Estos valores son considerablemente superiores a los aportados por los derivados alquílicos del tiofeno.

Por último, se va a estudiar a la familia de los ésteres de furfurilo. La secuencia determinada de forma experimental es butirato de furfurilo < propionato de furfurilo < acetato de furfurilo. Como para todos los casos anteriores, la velocidad de propagación del sonido disminuye al aumentar la temperatura. Para esta familia se puede concluir que la velocidad de propagación del sonido disminuye cuando se incrementa la longitud de la cadena del sustituyente.

En general, las velocidades de propagación del sonido más elevadas fueron registradas para la familia de los derivados oxigenados del tiofeno a continuación, se sitúan los componentes de la familia de los ésteres de furfurilo, pasando posteriormente a los derivados del tiofeno con una cadena hidrocarbonada como único grupo sustituyente y finalmente, se localiza el 2-etilfurano con los valores menores para esta propiedad.

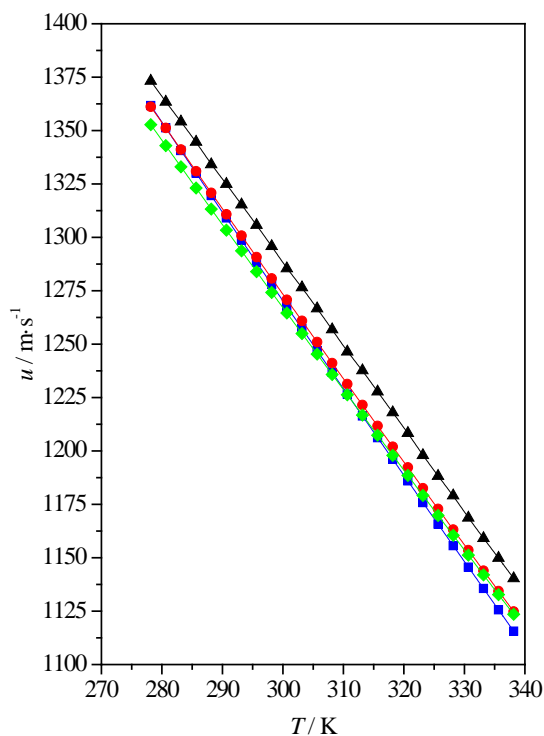


Figura 4.44. Velocidad de propagación del sonido en función de la temperatura para (■) tiofeno, (●) 2-metiltiofeno, (▲) 2-etiltiofeno y (◆) 2,5-dimetiltiofeno

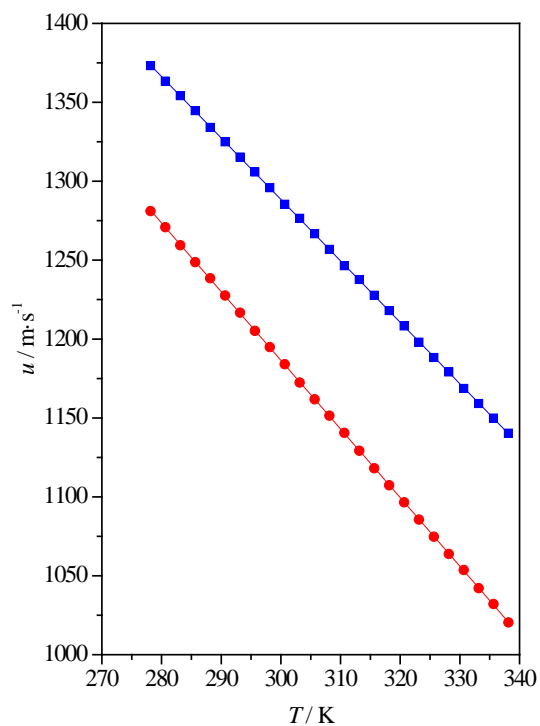


Figura 4.45. Velocidad de propagación del sonido en función de la temperatura para (■) 2-etiltiofeno, (●) 2-etilfurano

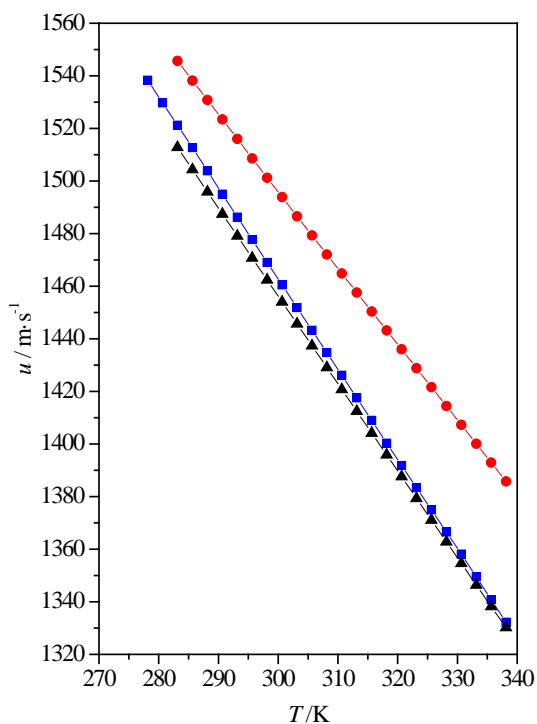


Figura 4.46. Velocidad de propagación del sonido en función de la temperatura para (■) 2-acetiltiofeno, (▲) 2-tiofenaldehído y (●) 2-tiofenmetanol

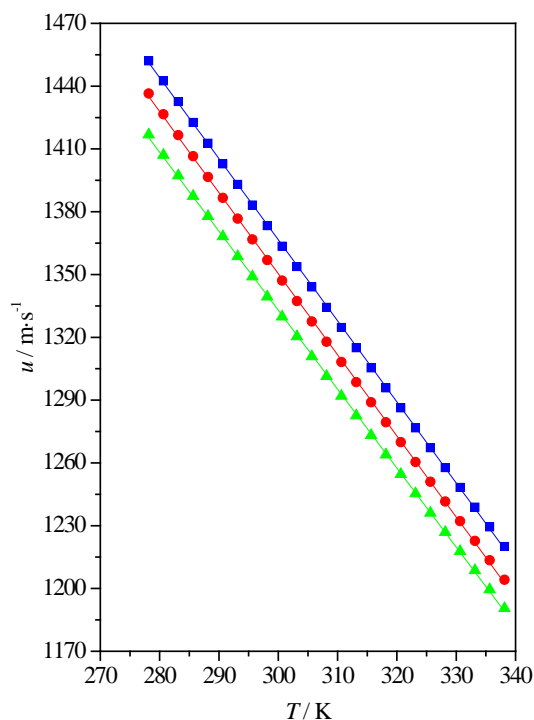


Figura 4.47. Velocidad de propagación del sonido en función de la temperatura para (■) acetato de furfurilo, (●) propionato de furfurilo y (▲) butirato de furfurilo

Compuesto	A / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	B / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	DRCM / %
Tiofeno	-4,0996	2500,75	0,05
2-Metiltiofeno	-3,9412	2456,35	0,05
2-Etiltiofeno	-3,8919	2456,02	0,02
2,5-Dimetiltiofeno	-3,8199	2413,76	0,06
2-Etilfurano	-4,3491	2491,25	0,03
Acetato de furfurilo	-3,8732	2528,58	0,04
Propionato de furfurilo	-3,8747	2512,80	0,06
Butirato de furfurilo	-3,7727	2464,77	0,06
2-Tiofenmetanol	-2,9034	2367,12	0,03
2-Aciltiofeno	-3,4342	2493,24	0,02
2-Tiofenaldehído	-3,3218	2452,88	0,02

Tabla 4. 10. Parámetros A y B de la ecuación lineal del ajuste de la velocidad de propagación del sonido, junto a la Desviación Relativa Cuadrática Promedio ($DRCM$) para todos los compuestos estudiados

4.2.8. Compresibilidad (κ)

La compresibilidad describe la variación de volumen que sufre un fluido cuando se ve sometido a un proceso de compresión. Trabajando a temperatura constante, y aplicando una determinada presión, se puede conocer la densidad en esas condiciones de trabajo. La compresibilidad juega un importante rol en aplicaciones hidráulicas. Un valor pequeño de la compresibilidad para líquidos hidráulicos se traduce en un alto valor del factor de eficiencia para máquinas que trabajen a altas presiones, como son bombas o compresores [55].

La magnitud de la compresibilidad viene determinada por su correspondiente coeficiente de compresibilidad, κ , el cual se define como la variación de volumen de un sistema cuando es sometido a un cambio de presión, por unidad de volumen y cambio de signo.

$$\kappa = -\frac{1}{V_m} \frac{V_m}{\Delta p} \quad (4.12)$$

donde V_m representa el volumen molar y p la presión.

Existen dos tipos de compresibilidades especialmente interesantes en función de las condiciones en que tiene lugar el proceso. En primer lugar, la compresibilidad adiabática o isoentrópica, κ_s , en la que no hay intercambio de calor con el medio. En segundo lugar, se puede hablar de la compresibilidad isotérmica, κ_T , la cual tiene lugar sin que exista variación en la temperatura del sistema. Hay que explicar en este punto que a partir de este momento y en el futuro se empleará la nomenclatura de compresibilidad isoentrópica o compresibilidad isotérmica según sea conveniente en cada situación, prescindiendo del término “coeficiente”.

4.2.8.1. Compresibilidad isoentrópica (κ_s)

Como ya se comentó en el párrafo anterior, la compresibilidad adiabática se define como la variación de volumen de un fluido cuando se somete a un cambio de presión sin intercambio de calor con el medio. Newton, ya relacionó la compresibilidad (siendo el numerador del radicando) con la velocidad de propagación del sonido a través de la siguiente expresión matemática:

$$u = \sqrt{-\frac{V_m \frac{\Delta \rho}{\Delta V}}{\rho}} \quad (4.13)$$

siendo V_m , el volumen molar, u , la velocidad de propagación del sonido y ρ , la densidad del medio.

Laplace demostró con posterioridad que $V_m(\Delta\rho/\Delta V)$ es realmente el coeficiente de la compresibilidad isoentrópica. Por lo tanto, suponiendo que la absorción ultrasónica es despreciable y con los datos experimentales de la densidad, ρ , y de la velocidad de propagación del sonido, u , es posible calcular los valores de esta propiedad mediante la ecuación de Newton-Laplace [56].

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho \cdot u^2} \quad (4.14)$$

Para todos los líquidos estudiados, la compresibilidad isoentrópica se ha calculado matemáticamente en el rango de temperaturas comprendido entre 278,15 K y 338,15 K, con intervalos de 2,5 K. En líneas generales, la compresibilidad aumenta conforme se incrementa la temperatura. Los líquidos con baja densidad y con mayor volumen libre, es decir, todos aquellos que se caractericen por poseer un peor empaquetamiento molecular, suelen ser más compresibles, aunque también dependerá de la forma de las moléculas. En las siguientes representaciones gráficas, desde la Figura 4.48. a la Figura 4.51., se mostrarán los valores calculados para cada una de las familias estudiadas a partir de los datos experimentales de densidad y de velocidad de propagación del sonido.

Para el tiofeno y sus derivados con sólo una cadena alquílica unida al ciclo, esta propiedad muestra la tendencia lógica, es decir, la compresibilidad se incrementa al aumentar la temperatura. Los valores más elevados fueron hallados para el 2,5-dimetiltiofeno, ya que presenta un peor empaquetamiento molecular debido a la presencia de los dos grupos metilos en posición dos y cinco del tiofeno. Por el contrario, los valores hallados para el tiofeno fueron los más pequeños, este hecho es indicativo del buen empaquetamiento de sus moléculas. El 2-etiltiofeno y el 2-metiltiofeno muestran valores similares, aunque a temperaturas bajas el 2-etiltiofeno presenta valores ligeramente superiores al 2-metiltiofeno. Sin embargo, a temperaturas elevadas se invierte la situación.

Entre el 2-etiltiofeno y el 2-etilfurano, el primero es el que muestra unos valores más pequeños para todas las temperaturas de trabajo. Este resultado vuelve a poner de manifiesto que el empaquetamiento producido entre las moléculas del 2-etiltiofeno es mucho más eficaz que en el caso de las moléculas del 2-etilfurano.

Para los derivados del tiofeno con un grupo carbonilo o un grupo alcohol unidos al anillo, el ordenamiento para la compresibilidad isoentrópica es el que se expone a continuación en orden decreciente: 2-acetiltiofeno > 2-tiofenaldehído > 2-tiofenmetanol. Según estos resultados, obtenidos a partir de los datos empíricos de la densidad y de la velocidad de propagación del sonido, el 2-acetiltiofeno es el que se empaqueta de la forma menos eficaz de

los tres disolventes de este grupo; por el contrario, con el mejor empaquetamiento se encuentra el 2-tiofenmetanol.

En lo que respecta a los ésteres de furfurilo, a continuación, se detalla la tendencia encontrada a todas las temperaturas de trabajo: acetato de furfurilo < propionato de furfurilo < butirato de furfurilo. Los ésteres de furfurilo se muestran menos compactos cuando la longitud de la cadena del éster se incrementa o cuando se incrementa la temperatura. Esta situación es idéntica a la que presenta la familia del tiofeno con los sustituyentes alquílicos.

Como resumen para todo lo dicho con respecto a esta propiedad, se puede indicar que los derivados del tiofeno con grupos sustituyentes diferentes a una cadena hidrocarbonada proporcionaron los valores más pequeños, seguidos del grupo de los ésteres de furfurilo, estando en tercer lugar los derivados del tiofeno hidrocarbonados, y finalmente el 2-etilfurano con los valores más elevados. Así que los derivados del tiofeno con al menos un átomo de oxígeno, presentan a una estructura más compacta, frente al 2-etilfurano con un peor empaquetamiento de sus moléculas.

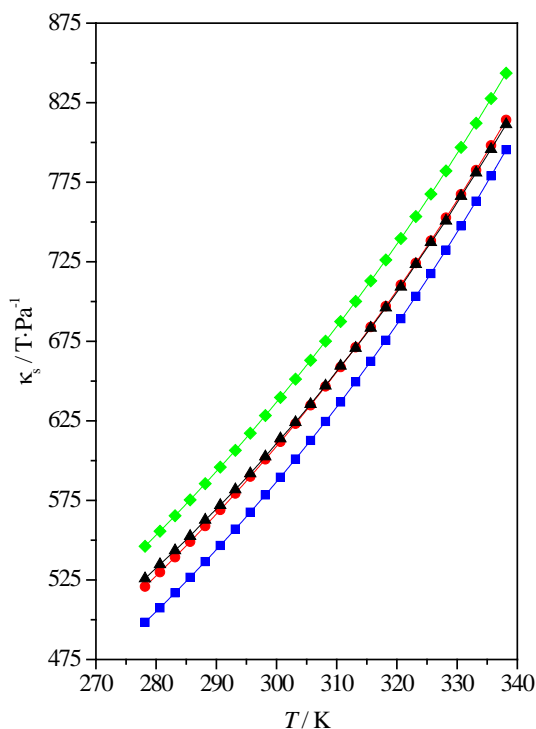


Figura 4.48. Compresibilidad isoentrópica en función de la temperatura para (■) tiofeno, (●) 2-metiltiofeno, (▲) 2-etiltiofeno y (◆) 2,5-dimetiltiofeno

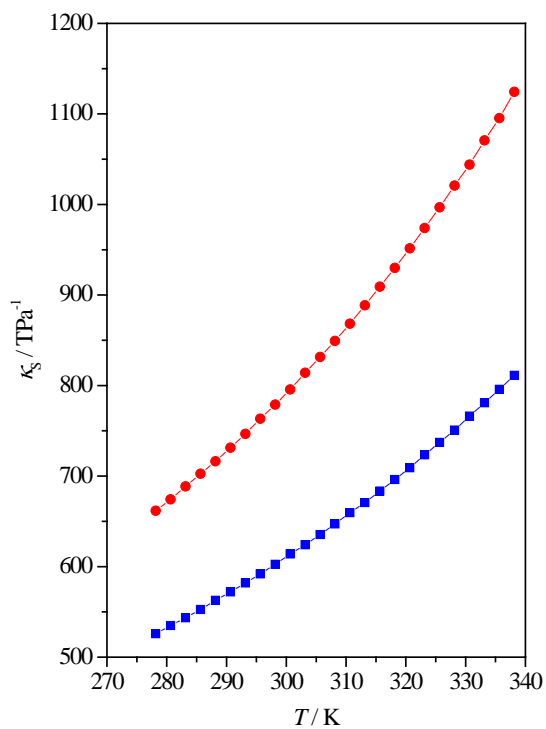


Figura 4.49. Compresibilidad isoentrópica en función de la temperatura para (■) 2-etiltiofeno y (●) 2-etilfurano

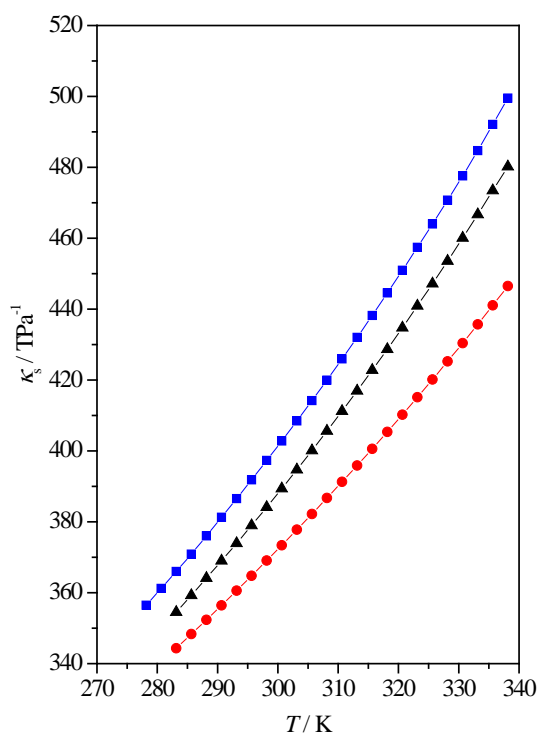


Figura 4.50. Compresibilidad isoentrópica en función de la temperatura para (■) 2-acetiltiofeno, (▲) 2-tiofenaldehído y (●) 2-tiofenmetanol

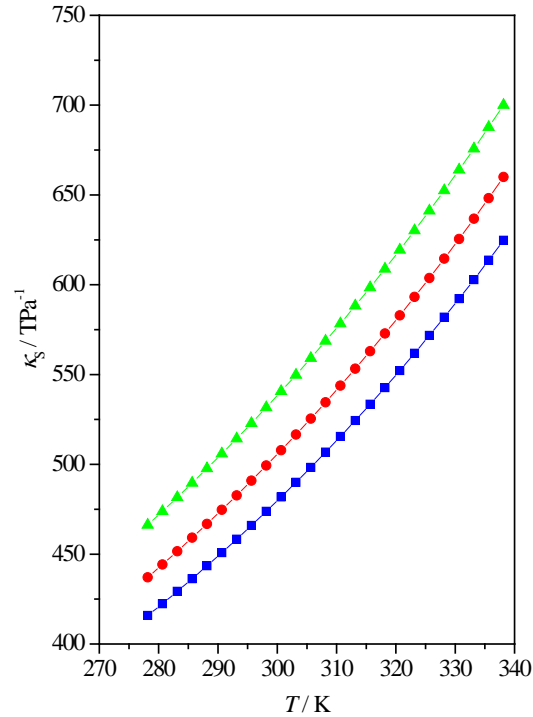


Figura 4.51. Compresibilidad isoentrópica en función de la temperatura para (■) acetato de furfurilo, (●) propionato de furfurilo y (▲) butirato de furfurilo

4.2.8.2. Compresibilidad isotérmica (κ_T)

La compresibilidad isotérmica se define como la variación de volumen que experimenta un fluido cuando es sometido a un cambio de presión a una temperatura dada. Se puede calcular de forma directa a través de los datos experimentales de la densidad en función de la presión a una temperatura determinada, mediante la siguiente expresión:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial p} \right)_T \quad (4.15)$$

Los valores para esta propiedad aumentan cuando se incrementa la temperatura a una presión determinada. Y cuando se fija la temperatura, disminuye cuando se incrementa la presión del sistema. Para cada líquido estudiado se elaborará una representación gráfica en función de la temperatura y de la presión de trabajo. Estas imágenes se exhiben desde Figuras 4.52. - 4.62.

Para los derivados alquílicos del tiofeno la secuencia de la compresibilidad isotérmica en orden creciente es 2-etiltiofeno < tiofeno < 2-metiltiofeno < 2,5-dimetiltiofeno. Los valores calculados para el tiofeno y el 2-metiltiofeno son prácticamente iguales en un rango desde

presión atmosférica hasta 60 MPa. El tiofeno y el 2,5-dimetiltiofeno poseen una compresibilidad similar cuando la temperatura se incrementa.

La compresibilidad isotérmica mostrada por el 2-etilfurano es más elevada que la mostrada por el 2-etiltiofeno en todo el rango de temperaturas estudiadas. Estos resultados están de acuerdo con los ya expuestos anteriormente para la compresibilidad isoentrópica, indicando que es mejor el empaquetamiento de las moléculas del 2-etiltiofeno frente a las del 2-etilfurano.

Para el 2-tiofenaldehído, el 2-acetiltiofeno y el 2-tiofenmetanol, la secuencia en orden decreciente para esta propiedad es 2-acetiltiofeno > 2-tiofenaldehído > 2-tiofenmetanol. Los resultados aquí expuestos ponen de manifiesto una vez más que el 2-acetiltiofeno es el disolvente peor empaquetado de este grupo de compuestos oxigenados derivados del tiofeno.

Para la familia de los ésteres de furfurilo, el orden de los tres compuestos es el siguiente: acetato de furfurilo < propionato de furfurilo < butirato de furfurilo. La compresibilidad isotérmica decrece cuando la presión aumenta y se incrementa con la temperatura. Este comportamiento puede explicarse debido a que a presiones elevadas el volumen libre es menor y que a temperaturas más elevadas se favorece el movimiento molecular. La secuencia presentada para la compresibilidad isotérmica confirma los resultados calculados para la compresibilidad isoentrópica expuestos en el apartado descrito previamente. Este hecho viene a ratificar que el acetato de furfurilo presenta un empaquetamiento molecular óptimo, frente a un peor empaquetamiento mostrado por el butirato de furfurilo.

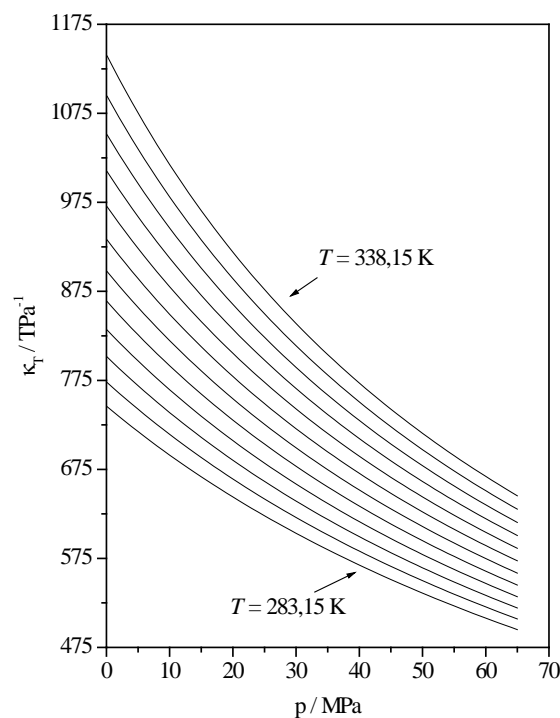
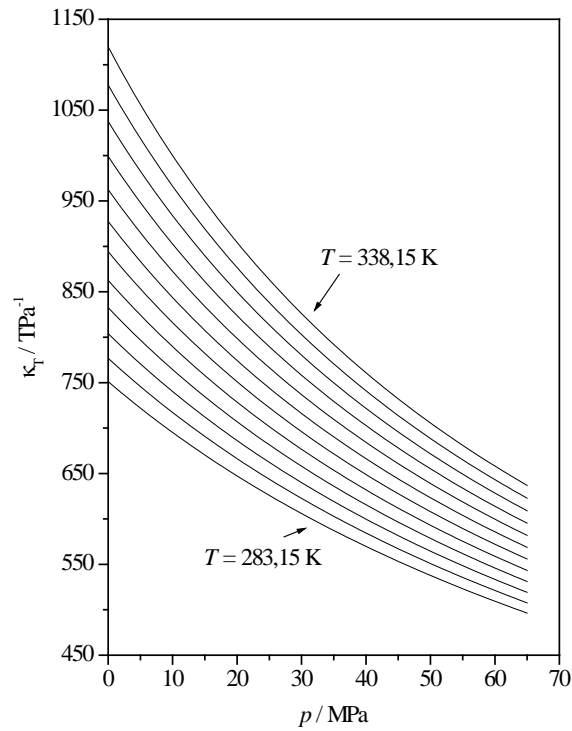
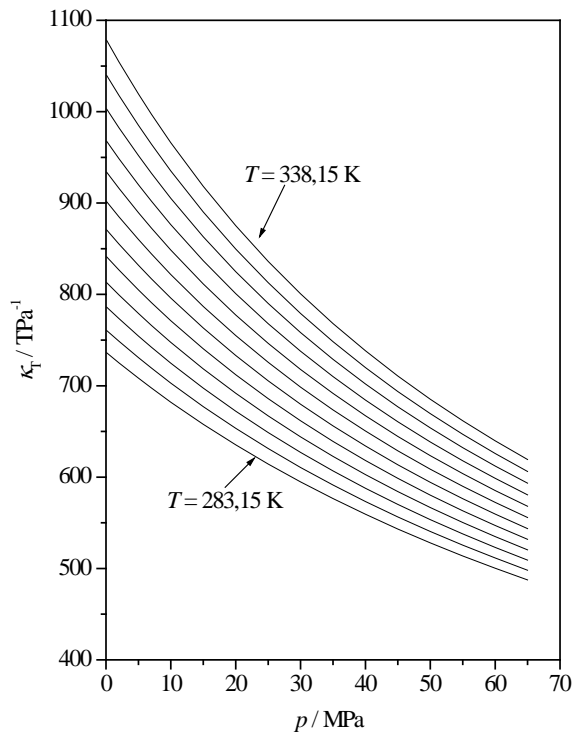


Figura 4.52. Compresibilidad isotérmica en función de la presión para tiofeno**Figura 4.53.** Compresibilidad isotérmica en función de la presión para 2-metiltiofeno**Figura 4.54.** Compresibilidad isotérmica en función de la presión para 2-etiltiofeno

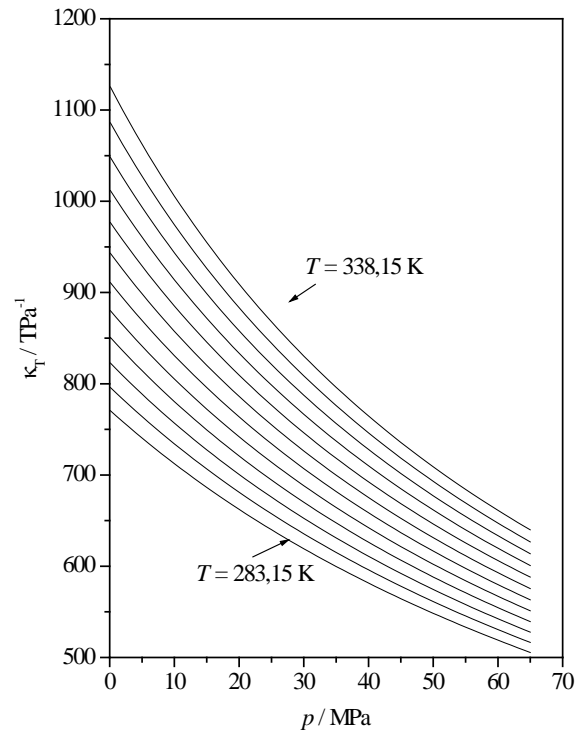


Figura 4.55. Compresibilidad isotérmica en función de la presión para 2,5-dimetiltiofeno

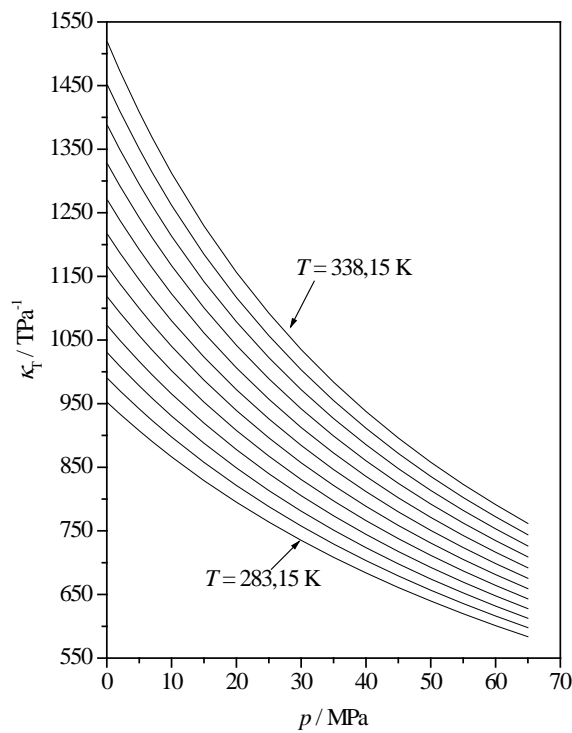


Figura 4.56. Compresibilidad isotérmica en función de la presión para 2-etilfurano

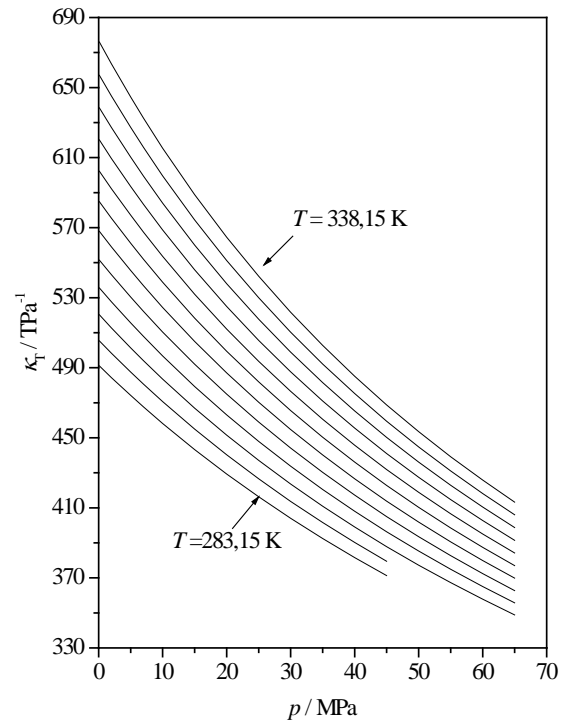


Figura 4.57. Compresibilidad isotérmica en función de la presión para 2-acetiltiofeno

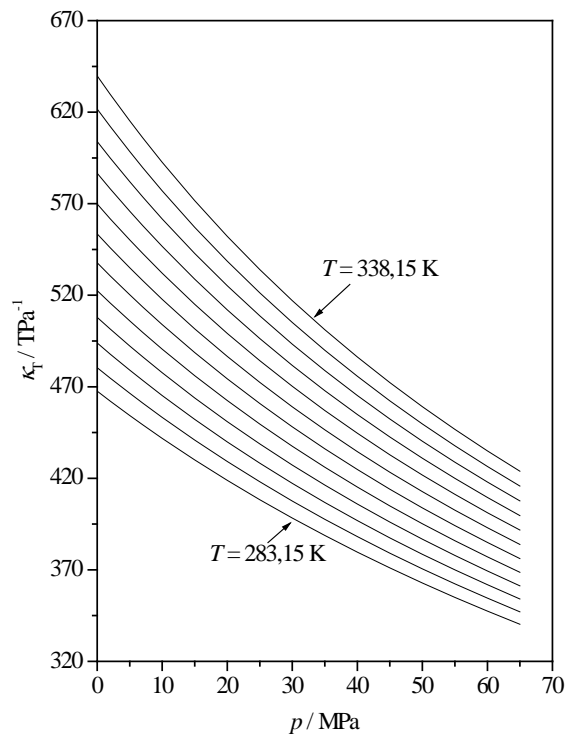


Figura 4.58. Compresibilidad isotérmica en función de la presión para 2-tiofenaldehído

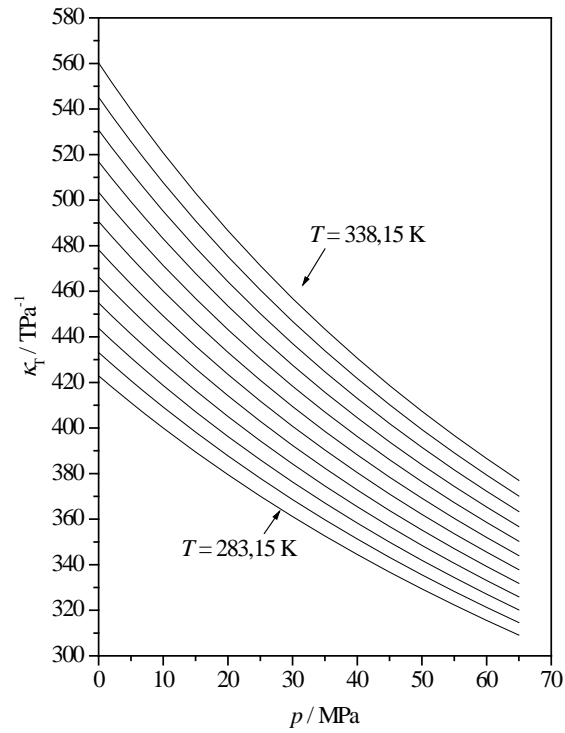


Figura 4.59. Compresibilidad isotérmica en función de la presión para 2-tiofenmetanol

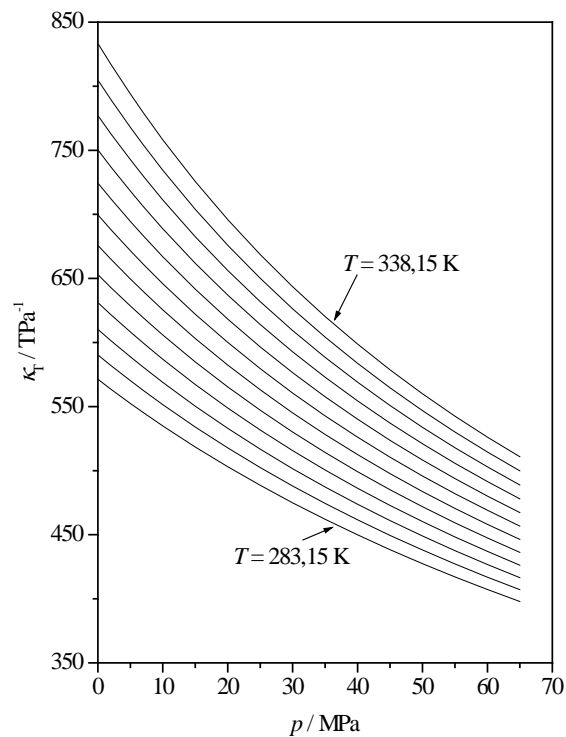


Figura 4.60. Compresibilidad isotérmica en función de la presión para acetato de furfurilo

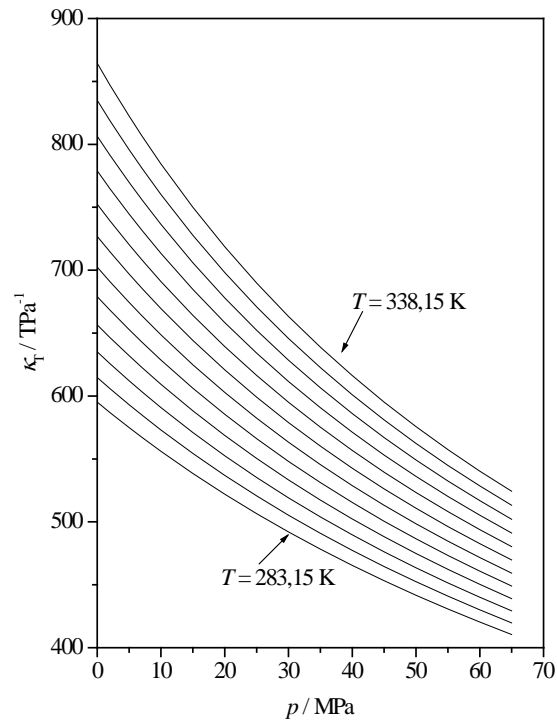


Figura 4.61. Compresibilidad isotérmica en función de la presión para propionato de furfurilo

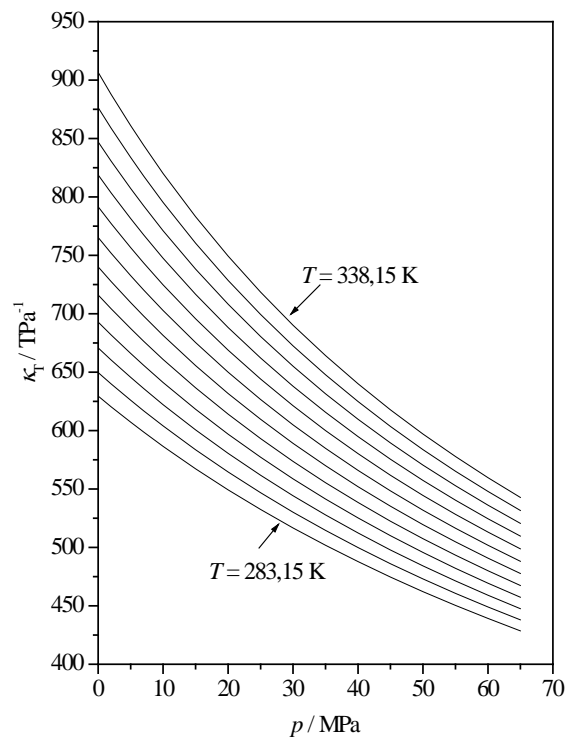


Figura 4.62. Compresibilidad isotérmica en función de la presión para butirato de furfurilo

4.2.9. Viscosidad dinámica a presión atmosférica (η)

El conocimiento de la viscosidad dinámica es de vital importancia para el correcto diseño de equipos industriales y de procesos químicos, por ejemplo, en el diseño de reactores y mezcladores [57]. La viscosidad de un fluido proporciona valiosa información acerca de las interacciones intermoleculares establecidas entre las distintas moléculas que constituyen el líquido. Cuanto más intensas sean estas interacciones, mayor será el valor de dicha propiedad. La viscosidad también se ve afectada por otros factores, como el tamaño o la forma de la molécula en cuestión [58].

La viscosidad fue analizada para todos los compuestos en un rango de temperaturas comprendido entre 278,15 K y 338,15 K con intervalos de 2,5 K. A su vez los datos experimentales fueron ajustados con la ecuación Vogel-Fulcher-Tamman [59-61].

$$\eta = \eta_o \cdot \exp\left[B/(T - T_o)\right] \quad (4.16)$$

donde η es la viscosidad dinámica, η_o , B y T_o son parámetros ajustables y T es la temperatura expresada en kelvin. Como era de esperar, los valores para la viscosidad dinámica disminuyen conforme la temperatura se incrementa para todos los líquidos estudiados, ya que las interacciones entre las diferentes moléculas se debilitan cuando las temperaturas son más altas provocando que éstas posean una mayor capacidad de movimiento. En las siguientes gráficas se registran los resultados experimentales y correlacionados para cada uno de los disolventes analizados. Todas las representaciones gráficas, desde la Figura 4.63 a la Figura 4.66., muestran una forma exponencial, siendo más pronunciada en el caso del 2-tiofenmetanol, por la presencia del grupo funcional alcohol.

Para el grupo constituido por el tiofeno y sus derivados de cadena alquílica se puede apreciar cómo el tiofeno presenta unos valores más pequeños, seguidos por el 2-metiltiofeno, el 2-etiltiofeno y, por último, el 2,5-dimetiltiofeno exhibe los valores más elevados para esta propiedad. En la representación, Figura 4.63, se observa cómo el 2,5-dimetiltiofeno y el 2-etiltiofeno, a altas temperaturas, proporcionan valores similares. La viscosidad dinámica aumenta conforme lo hace el número de átomos de carbono unidos al anillo de tiofeno, de forma que la molécula es mucho más pesada y por lo tanto su capacidad de transportarse se ve dificultada. Este fenómeno se puede explicar por el aumento de las interacciones intermoleculares ya que, al aumentar la longitud de la cadena hidrocarbonada, la intensidad de las fuerzas de dispersión se incrementa. En general si se comparan los resultados empíricos del tiofeno con los hallados en la bibliografía, la concordancia es bastante buena, destacando la diferencia de 0,008 mPa·s respecto al dato proporcionado por el trabajo de Rasmussen [1].

Si se compara la viscosidad dinámica del 2-etiltiofeno y del 2-etilfurano, resulta que los valores para el primero son mucho más elevados que en el caso del segundo. De ahí, se puede deducir que las interacciones para el 2-etiltiofeno son mucho más intensas que para el 2-etilfurano en todas las temperaturas de trabajo. Esto viene a demostrar que la gran capacidad de polarizabilidad del átomo de azufre da como resultado unas interacciones de dispersión mucho más intensas para la familia del tiofeno con respecto al furano [36].

Para los derivados oxigenados del tiofeno, la viscosidad dinámica proporciona una valiosa información acerca del tipo de interacciones intermoleculares presentes para cada uno de los disolventes pertenecientes a este grupo. La secuencia de mayor a menor valor para dicha propiedad es la señalada a continuación: 2-tiofenmetanol > 2-acetiltiofeno > 2-tiofenaldehído. Los valores tan elevados encontrados sobre todo a bajas temperaturas para el 2-tiofenmetanol, ponen de manifiesto de forma fehaciente la presencia de interacciones por puentes de hidrógeno, debido a la existencia del grupo alcohol en el grupo sustituyente. Sin embargo, al aumentar la temperatura, este tipo de interacciones se debilitan otorgando una mayor libertad de movimiento a las moléculas, ya que éstas se encuentran más alejadas unas de otras, conduciendo a un descenso considerable en el valor de la viscosidad. En la Figura 4.65 se comprueba que el descenso exponencial en el valor de esta propiedad para este compuesto al aumentar la temperatura es mucho más pronunciado que para el resto de disolventes. Los valores del 2-acetiltiofeno son ligeramente superiores a los hallados para el 2-tiofenaldehído, aunque a altas temperaturas sus respectivos valores tienden a converger. El dato experimental de la viscosidad dinámica para el 2-acetiltiofeno a 303,15 K está en concordancia con el valor aportado por el trabajo publicado por Johnson [29], siendo la diferencia hallada entre el valor experimental y el dado por la bibliografía especializada igual a 0,004 mPa·s. La presencia de puentes de hidrógeno y de interacciones dipolo-dipolo debido a la estructura química de estos compuestos hace que presenten un valor más elevado para la viscosidad en comparación con los derivados alquílicos del tiofeno.

Para los tres ésteres de furfurilo estudiados llama la atención los valores tan idénticos obtenidos a todas las temperaturas de trabajo, tal como se puede apreciar en la Figura 4.66. Se puede observar cómo a temperaturas más elevadas, la secuencia para la viscosidad dinámica en orden ascendente es acetato de furfurilo < propionato de furfurilo < butirato de furfurilo. Este hecho pone de manifiesto el aumento en la intensidad de las interacciones intermoleculares al aumentar la longitud de la cadena del éster.

Entre todos los disolventes estudiados, el que exhibió los valores más elevados para la viscosidad dinámica fue el 2-tiofenmetanol debido a la presencia de los puentes de hidrógeno en su red molecular. A continuación, se emplazan los disolventes pertenecientes a la familia de los

ésteres de furfurilo, junto al 2-tiofenaldehído y al 2-acetiltiofeno. Estos dos grupos ofrecen valores similares debido a su estructura molecular, ya que todos ellos están constituidos por un grupo carbonilo que permiten la existencia de interacciones de tipo dipolo-dipolo. En tercera posición, se localiza el tiofeno con sus respectivos derivados de cadena alquímica, y en último lugar, se sitúa el 2-etilfurano. La viscosidad aumenta conforme se incrementa el tamaño de los sustituyentes unidos al ciclo aromático.

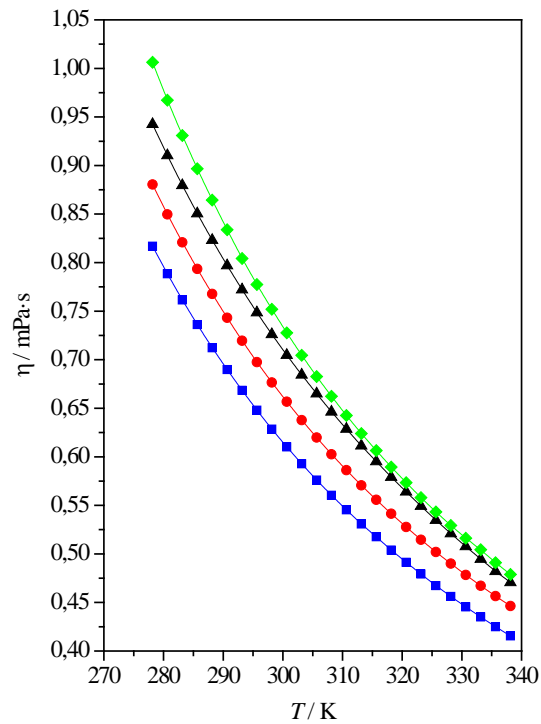


Figura 4.63. Viscosidad dinámica en función de la temperatura para (■) tiofeno, (●) 2-metiltiofeno, (▲) 2-etiltiofeno y (◆) 2,5-dimetiltiofeno

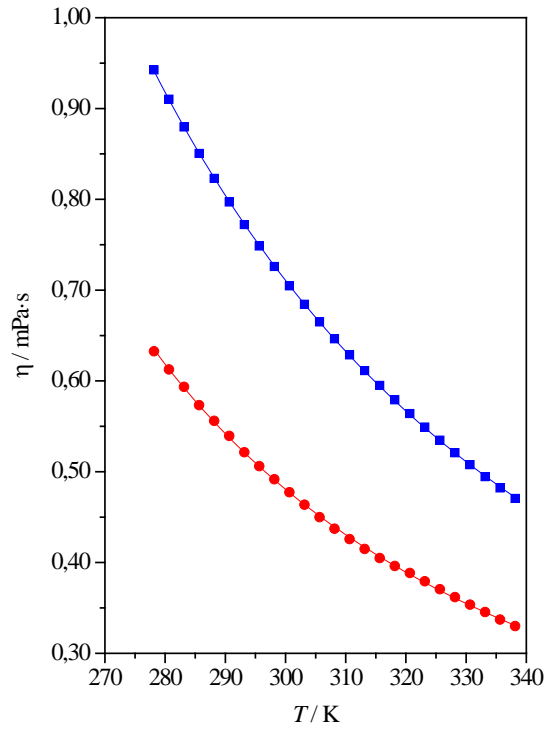


Figura 4.64. Viscosidad dinámica en función de la temperatura para (■) 2-etiltiofeno y (●) 2-etilfurano

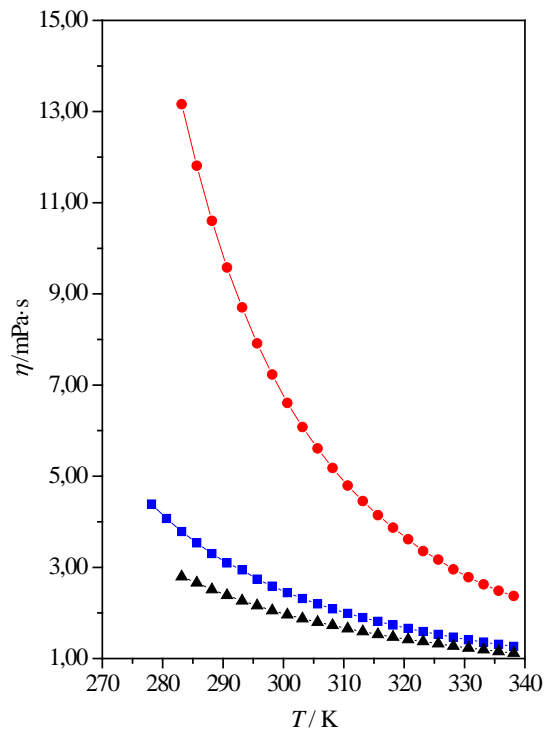


Figura 4.65. Viscosidad dinámica en función de la temperatura para (■) 2-acetiltiofeno, (▲) 2-tiofenaldehído y (●) 2-tiofenmetanol

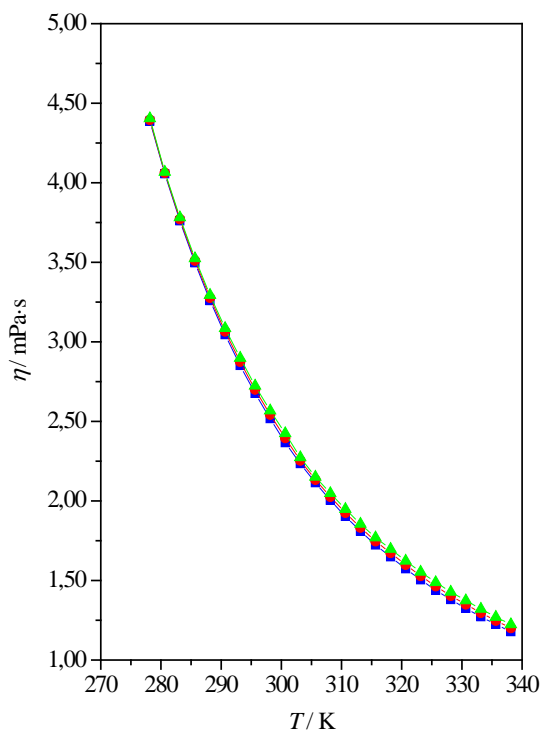


Figura 4.66. Viscosidad dinámica en función de la temperatura para (■) acetato de furfurilo, (●) propionato de furfurilo y (▲) butirato de furfurilo

Compuesto	η_0 / mPa·s	B / K	T_0 / K	DRCM / %
Tiofeno	0,0323	735,240	50,605	0,15
2-Metiltiofeno	0,0343	735,670	51,392	0,09
2-Etiltiofeno	0,0143	1269,927	-25,296	0,10
2,5-Dimetiltiofeno	0,0390	659,904	75,142	0,06
2-Etilfurano	0,0374	567,832	77,508	0,23
Acetato de furfurilo	0,0713	527,092	150,229	0,11
Propionato de furfurilo	0,0754	520,525	150,131	0,18
Butirato de furfurilo	0,0795	514,442	149,975	0,27
2-Tiofenmetanol	0,0417	742,733	154,070	0,31
2-Acetiltiofeno	0,090	494,679	150,779	0,37
2-Tiofenaldehído	0,0863	536,417	129,052	0,20

Tabla 4. 11. Parámetros η_0 , B y T_0 de la ecuación para el ajuste de la viscosidad dinámica en función de la temperatura, junto a la Desviación Relativa Cuadrática Promedio (*DRCM*) para todos los compuestos estudiados

4.2.10. Tensión superficial (σ)

Una molécula en el seno de un líquido, (*bulk*) está rodeada por otras moléculas idénticas a ella, por lo que se verá atraída por ellas igualmente en todas direcciones. Por el contrario, las moléculas localizadas en la superficie no están rodeadas por el mismo número de semejantes por lo que las fuerzas no se anulan entre sí, como resultado surge una fuerza hacia el interior con dirección perpendicular a la superficie. Debido a esta situación, las moléculas ubicadas en la superficie poseen una mayor energía que aquellas localizadas en el interior, generando que la relación superficie/volumen en un líquido tienda a minimizarse. Para aumentar la superficie de un líquido será necesario realizar un trabajo [62]. La definición de la tensión superficial es el trabajo necesario para aumentar el área superficial, por lo que posee unidades de trabajo por unidad de área o, de forma equivalente de fuerza por unidad de longitud.

La tensión superficial proporciona información acerca de las fuerzas cohesivas existentes entre las moléculas de un líquido, de ahí su importancia en innumerables aplicaciones, pudiendo destacar: en el diseño de procesos de separación (destilación), en procesos de adsorción, en el estudio de formación de coloides o en procesos industriales que incluyen transferencia de masa.

Para todos los líquidos analizados, la tensión superficial se estudió en un amplio rango de temperaturas, desde 278,15 K hasta 338,15 K con intervalos entre medida y medida de 2,5 K. A su vez, los valores empíricos hallados se correlacionaron de forma lineal con la temperatura mediante la siguiente relación:

$$\sigma = A \cdot T + B \quad (4.17)$$

siendo σ , la tensión superficial, T , la temperatura en Kelvin y A y B , parámetros ajustables. Con todos los datos experimentales de la tensión superficial en todo el rango de temperaturas de trabajo, se pueden calcular una serie de propiedades superficiales derivadas que serán descritas en apartados posteriores.

Como se puede observar en Figura 4.67.- 4.70., cuando la temperatura a la cual se realiza el trabajo experimental se incrementa los valores para la tensión superficial disminuyen. Éste es el comportamiento esperado ya que al aumentar la temperatura se produce un debilitamiento de las fuerzas cohesivas que mantienen unidas a las moléculas, disminuyendo la tensión superficial.

Para el tiofeno y los tres derivados alquílicos, la tensión superficial va decreciendo conforme aumenta la temperatura por el debilitamiento de las fuerzas cohesivas, tal como se observa en la Figura 4.67. A su vez, la tensión decrece al aumentar el número de átomos de

carbono unidos al anillo aromático. Cabe destacar la gran similitud hallada entre el 2-metiltiofeno y el 2-etiltiofeno a partir de temperaturas elevadas. El mejor empaquetamiento del tiofeno conduce a un incremento de las fuerzas de cohesión y consecuentemente a generar unos valores más elevados para la tensión superficial. La diferencia hallada entre los valores experimentales y los proporcionados por el trabajo de Timmermans [44] es de $0,19 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ mientras que con el trabajo publicado por Haines [2] es de $0,12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Sin embargo, la concordancia ya no es tan buena si se compara con Jeffery [4], siendo la diferencia $1,33 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Para el 2-metiltiofeno y el 2,5-dimetiltiofeno, la diferencia entre los valores experimentales y los valores publicados por Jeffery [4] son $0,65 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y $1,8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, respectivamente.

Si se compara el 2-etiltiofeno con el 2-etilfurano, el primero muestra mayores valores en todo el rango de temperaturas de trabajo, exhibiendo una vez más una mejor capacidad de empaquetamiento por parte de las moléculas del 2-etiltiofeno frente a las moléculas del 2-etilfurano, al poseer unas fuerzas de cohesión más intensas.

En cuanto a los derivados oxigenados del tiofeno, la secuencia para esta propiedad es 2-acetiltiofeno < 2-tiofenmetanol < 2-tiofenaldehído. Existe una considerable diferencia entre el 2-tiofenaldehído y los dos constituyentes restantes de esta familia. Estos últimos, proporcionan valores similares a bajas temperaturas y tienden a divergir cuando se desplazan hacia temperaturas cada vez más elevadas. En el caso de la viscosidad se ha visto que las fuerzas de dispersión son más intensas para el 2-tiofenmetanol frente al 2-tiofenaldehído. Sin embargo, se puede observar en la Figura 4.69. cómo el trabajo requerido para desplazar moléculas de 2-tiofenmetanol del interior del líquido a la interfase aire/líquido es menor con respecto al 2-tiofenaldehído. La comparación para el 2-acetiltiofeno y el 2-tiofenaldehído entre los resultados experimentales y los aportados por la bibliografía no es del todo satisfactoria ya que presentan unas desviaciones de $1,91 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [29] y $2,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ [4], respectivamente.

La tensión superficial de los ésteres de furfurilo decrece al aumentar la temperatura, ya que las interacciones cohesivas que mantienen unidas a las moléculas se debilitan. La secuencia en orden descendente es acetato de furfurilo > propionato de furfurilo > butirato de furfurilo. Este ordenamiento está de acuerdo con el hecho de que el acetato de furfurilo es el disolvente mejor empaquetado molecularmente hablando y, por lo tanto, es lógico pensar que las fuerzas de cohesión para éste sean más elevadas.

Para concluir este apartado y realizando un resumen general de los datos obtenidos para cada uno de los grupos estudiados, se puede afirmar que los disolventes de tiofeno con un grupo carbonilo o un grupo alcohol son los que presentaron valores más elevados, a éstos le acompañan los tres compuestos pertenecientes a la familia de los ésteres de furfurilo, en tercer lugar, se encuentran aquellos que tienen su estructura constituida por tiofeno y una cadena

alquílica. Finalmente, con el valor más pequeño para la tensión superficial se localiza el 2-etilfurano.

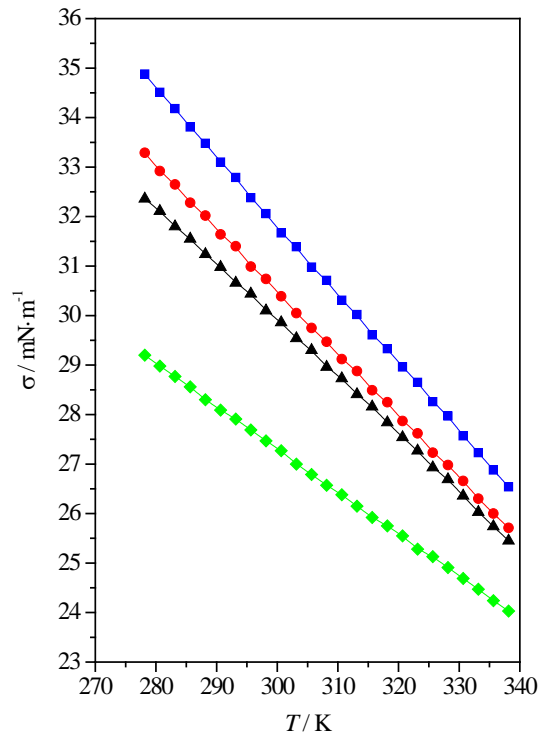


Figura 4.67. Tensión superficial en función de la temperatura para (■) tiofeno, (●) 2-metiltiofeno, (▲) 2-etiltiofeno y (◆) 2,5-dimetiltiofeno

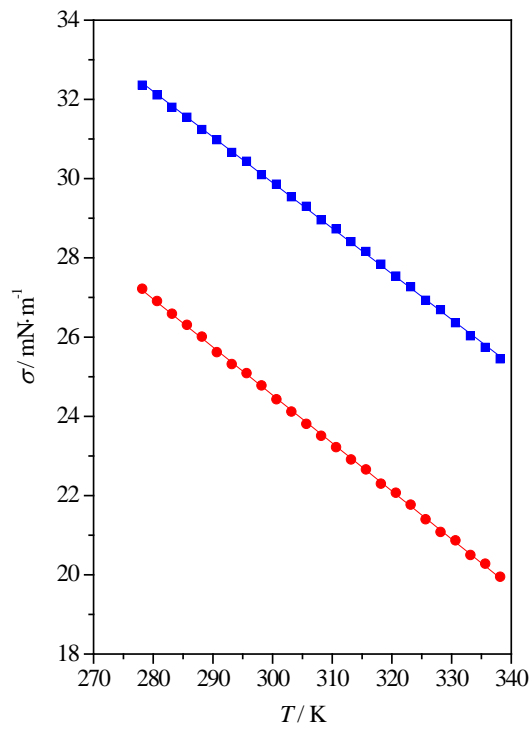


Figura 4.68. Tensión superficial en función de la temperatura para (■) 2-etiltiofeno y (●) 2-etilfurano

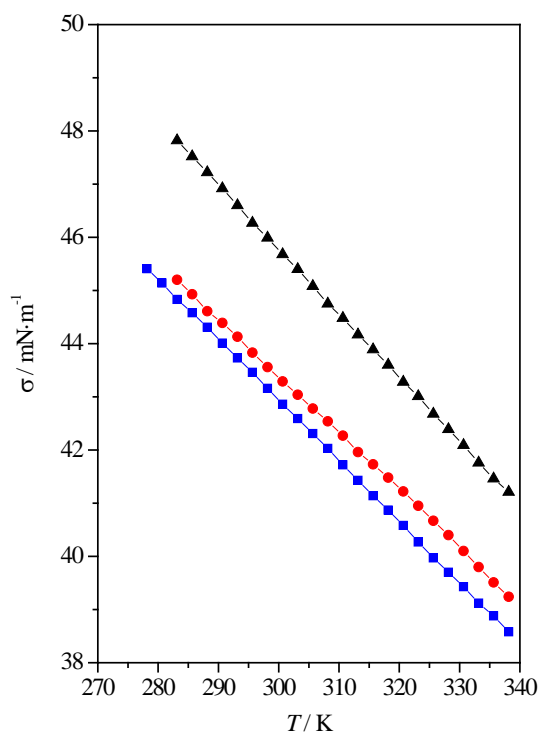


Figura 4.69. Tensión superficial en función de la temperatura para (■) 2-acetiltiofeno, (▲) 2-tiofenaldehído y (●) 2-tiofenmetanol

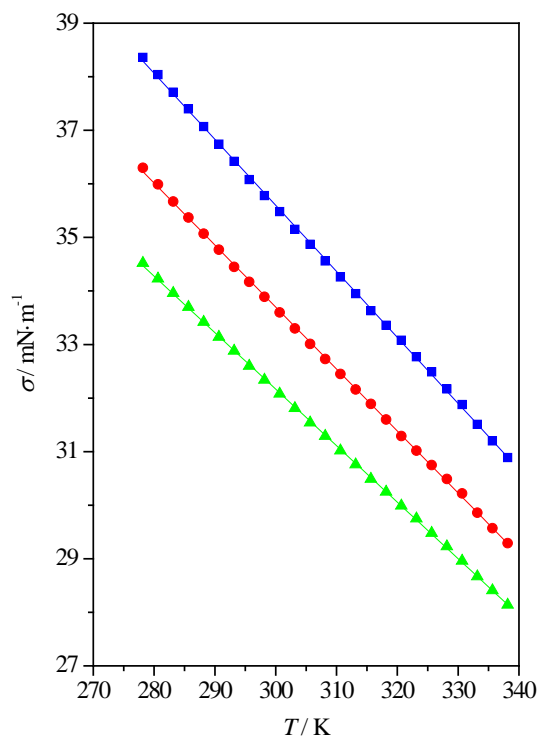


Figura 4.70. Tensión superficial en función de la temperatura para (■) acetato de furfurilo, (●) propionato de furfurilo y (▲) butirato de furfurilo

Compuesto	A / mN·m ⁻¹ ·K ⁻¹	B / mN·m ⁻¹	DRCM / %
Tiofeno	-0,13849	73,37	0,09
2-Metiltiofeno	-0,12593	68,27	0,11
2-Etiltiofeno	-0,11507	64,42	0,11
2,5-Dimetiltiofeno	-0,08596	53,09	0,08
2-Etilfurano	-0,12112	60,87	0,15
Acetato de furfurilo	-0,12328	72,58	0,11
Propionato de furfurilo	-0,11572	68,41	0,09
Butirato de furfurilo	-0,10550	63,81	0,07
2-Tiofenmetanol	-0,10717	75,54	0,07
2-Aciltiofeno	-0,11441	77,26	0,04
2-Tiofenaldehído	-0,12054	81,93	0,04

Tabla 4. 12. Parámetros A y B de la ecuación lineal para el ajuste de la tensión superficial en función de la temperatura, junto a la Desviación Relativa Cuadrática Promedio (DRCM) para todos los compuestos estudiados

4.2.11. Entropía y entalpía superficial (ΔS_σ , ΔH_σ)

Ya se ha mencionado previamente que a través de los datos experimentales de la tensión superficial y de su relación con la temperatura se pueden derivar una serie de propiedades superficiales, como son la entropía y la entalpía superficial, las cuales se van a comentar en este apartado.

La variación de la entropía superficial viene dada por la relación:

$$\Delta S_\sigma = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \quad (4.18)$$

Dado que la relación existente entre la tensión superficial y la temperatura es lineal, el valor para la variación de la entropía superficial será constante en todo el rango de temperaturas para todos los disolventes empleados.

Por su parte, la variación de la entalpía superficial se calcula a través de la siguiente expresión:

$$\Delta H_{\sigma} = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \quad (4.19)$$

En el caso del tiofeno y sus derivados alquílicos, los valores calculados para la variación de la entropía superficial fueron muy similares para los cuatro disolventes, proporcionando el valor más alto el tiofeno, pasando luego al 2-metiltiofeno, el 2-etiltiofeno y finalmente el 2,5-dimetiltiofeno. Los resultados obtenidos son: $\Delta S_{\sigma} = 0,14 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $0,13 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $0,11 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, y $0,09 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, respectivamente. Por su parte la secuencia para la variación de la entalpía superficial es la misma que para la entropía, siendo los valores calculados a 298,15 K los que se enumeran a continuación: $\Delta H_{\sigma} = 73,37 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $68,27 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $64,42 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ y finalmente $53,09 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, respectivamente. Con éstos últimos datos se puede concluir que las moléculas del tiofeno interaccionan de una forma más intensa que el resto de los disolventes, debido a que es éste último el que proporciona el valor numérico más elevado para la entalpía superficial.

En la comparación entre el 2-etiltiofeno y el 2-etilfurano, el primero proporciona una $\Delta S_{\sigma} = 0,11 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, mientras que el valor para el 2-etilfurano es $\Delta S_{\sigma} = 0,12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Por su parte, los valores para la entalpía superficial son $\Delta H_{\sigma} = 64,42 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ para el 2-etiltiofeno y $\Delta H_{\sigma} = 60,87 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ para el 2-etilfurano. El valor más elevado para la entalpía superficial hallado para el 2-etiltiofeno confirma que las interacciones para éste son mucho más intensas que para el 2-etilfurano.

Para los derivados oxigenados del tiofeno, el estudio de la entalpía y de la entropía superficial suministró la siguiente información. Los valores calculados para la entropía superficial son $\Delta S_{\sigma} = 0,11 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para el 2-tiofenmetanol y para el 2-acetiltiofeno, y $\Delta S_{\sigma} = 0,12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para el 2-tiofenaldehído. En el caso de la entalpía superficial a una temperatura dada de 298,15 K, los datos calculados son $\Delta H_{\sigma} = 75,54 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ para el 2-tiofenmetanol, $\Delta H_{\sigma} = 77,26 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ para el 2-acetiltiofeno y finalmente $\Delta H_{\sigma} = 81,93 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ para el 2-tiofenaldehído.

En cuanto a los ésteres de furfurilo, conforme la longitud de la cadena del éster aumenta, la magnitud de cada una de ellas disminuye. Los valores de la entropía de formación son muy similares para los tres compuestos, siendo éstos: $\Delta S_{\sigma} = 0,12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $0,12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, y $0,10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para el acetato de furfurilo, el propionato de furfurilo y el butirato de furfurilo, respectivamente. Por otro lado, la entalpía superficial para cada uno de los disolventes es $\Delta H_{\sigma} = 72,58 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $68,41 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, y $63,81 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, para el acetato de furfurilo, el propionato de furfurilo y finalmente el butirato de furfurilo. Todos estos datos vienen dados a una 298,15 K.

Los compuestos pertenecientes a las familias de los ésteres de furfurilo y a los del tiofeno con un átomo de oxígeno en el grupo sustituyente presentan para la entropía superficial un comportamiento bastante similar, con valores comprendidos entre 0,10-0,12 mN·m⁻¹·K⁻¹. Por su parte, la entalpía superficial para el 2-acetiltiofeno, el 2-tiofenmetanol y el 2-tiofenaldehído es superior a la proporcionada por el tiofeno, ya que las interacciones intermoleculares son más intensas para los primeros disolventes frente al tiofeno debido a la presencia de interacciones de tipo dipolo-dipolo para el 2-tiofenaldehído y el 2-acetiltiofeno, y por otra parte las interacciones por puente de hidrógeno en el caso de la molécula del 2-tiofenmetanol.

4.2.12. Permitividad estática (ϵ)

La medida de la permitividad estática aporta información acerca de la organización de las moléculas en estado líquido. Cuando se trata de mezclas binarias, la permitividad estática informa sobre las interacciones intermoleculares que se pueden establecer entre los diferentes componentes de las mismas [63]. El valor de esta propiedad dependerá en gran medida del momento dipolar de la molécula, así como de la existencia de enlaces por puente de hidrógeno, por lo que queda claro la importancia que posee la estructura interna de la molécula para esta propiedad. Ofrece diversas aplicaciones en diferentes campos de la ciencia y de la industria, así como en biología (procesos de electroforesis, estudio de proteínas), en farmacia, o en química (estudio de surfactantes), entre otros [64].

Como para el resto de las propiedades ya analizadas, la permitividad estática fue analizada desde 278,15 K hasta 338,15 K, con intervalos de 2,5 K entre una medida y otra. Al mismo tiempo, los resultados experimentales fueron correlacionados con la temperatura mediante una ecuación lineal:

$$\epsilon = A \cdot T + B \quad (4.20)$$

donde ϵ es la permitividad estática, T es la temperatura expresada en Kelvin y A y B son parámetros ajustables. Para todos los disolventes analizados, el valor de dicha propiedad disminuye al aumentar la temperatura. Esto se puede observar en las Figuras 4.71.-4.74.

Para el tiofeno y sus respectivos derivados alquílicos, la secuencia hallada se exhibe a continuación. El 2-etiltiofeno fue el que presentó los mayores valores para esta propiedad, un valor muy parecido presenta el 2-metiltiofeno, a continuación, se sitúa el tiofeno y por último el 2,5-dimetiltiofeno. Las moléculas más simétricas proporcionan unos resultados más pequeños. La comparación entre los resultados experimentales hallados para el tiofeno frente a los encontrados en la bibliografía muestra una buena concordancia, con unas diferencias medias de 0,033 y 0,0004 para los trabajos publicados por Piette [10] y Holland [3], respectivamente.

La comparación entre el 2-etiltiofeno y el 2-etilfurano permite verificar cómo afecta a esta propiedad el cambio de un átomo de azufre por otro de oxígeno. Para todas las temperaturas analizadas, la permitividad estática ha sido mayor para el 2-etiltiofeno, indicando que este último presenta el mejor empaquetamiento de sus moléculas.

Por su parte, el 2-acetiltiofeno mostró valores mucho más elevados que aquellos aportados por los derivados alquílicos del tiofeno en todo el rango de temperaturas analizadas debido al mayor momento dipolar de la molécula del 2-acetiltiofeno, asociado a la presencia del grupo carbonilo en su estructura molecular. Debido a que la resistencia eléctrica del 2-tiofenmetanol y del 2-tiofenaldehído es demasiado pequeña no se pudo medir la permitividad de ambas sustancias.

La secuencia de los ésteres de furfurilo para esta propiedad en orden decreciente es la que sigue: acetato de furfurilo > propionato de furfurilo y > butirato de furfurilo. Estos resultados vuelven a resaltar el mejor empaquetamiento de las moléculas de acetato de furfurilo.

En general, fue el 2-acetiltiofeno el que proporcionó unos valores más elevados para esta propiedad, seguido por los tres constituyentes de la familia de los ésteres de furfurilo, y finalmente se sitúan los derivados del tiofeno con la cadena alquílica y el 2-etilfurano.

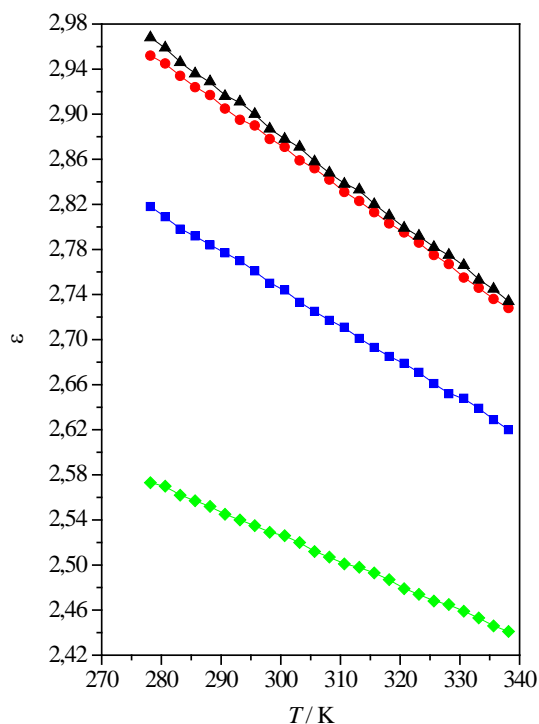


Figura 4.71. Permitividad estática en función de la temperatura para (■) tiofeno, (●) 2-metiltiofeno, (▲) 2-etiltiofeno y (◆) 2,5-dimetiltiofeno

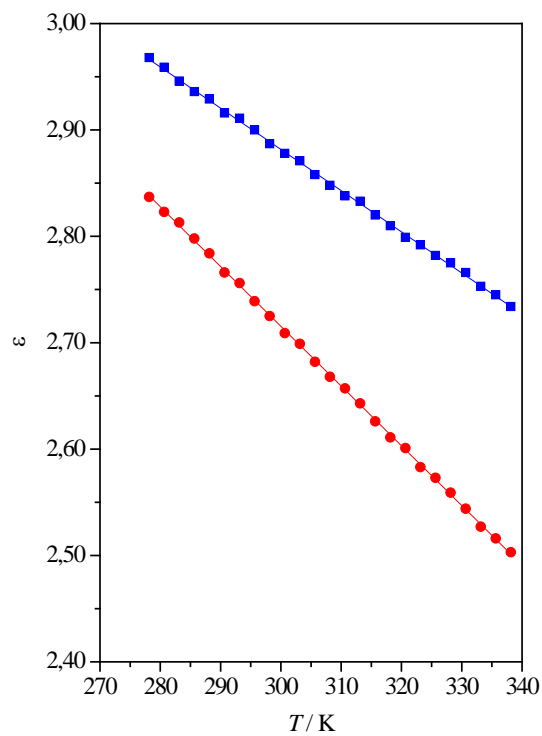


Figura 4.72. Permitividad estática en función de la temperatura para (■) 2-etiltiofeno y (●) 2-etilfurano

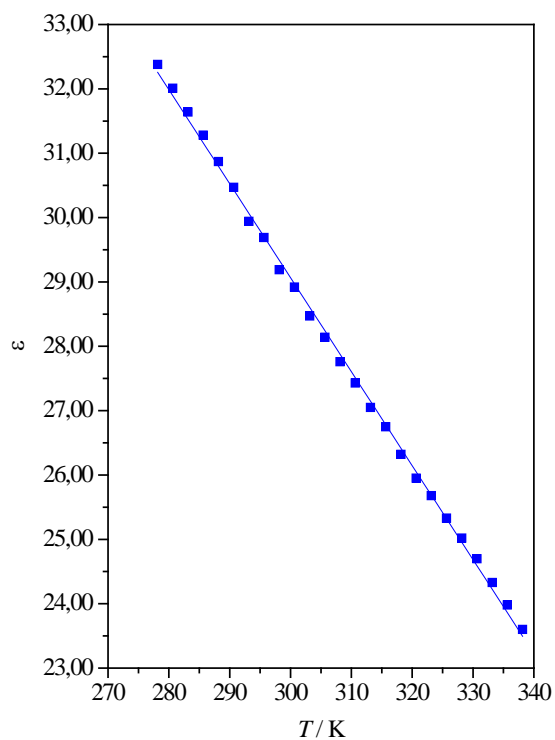


Figura 4.73. Permitividad estática en función de la temperatura para (■) 2-acetiltiofeno

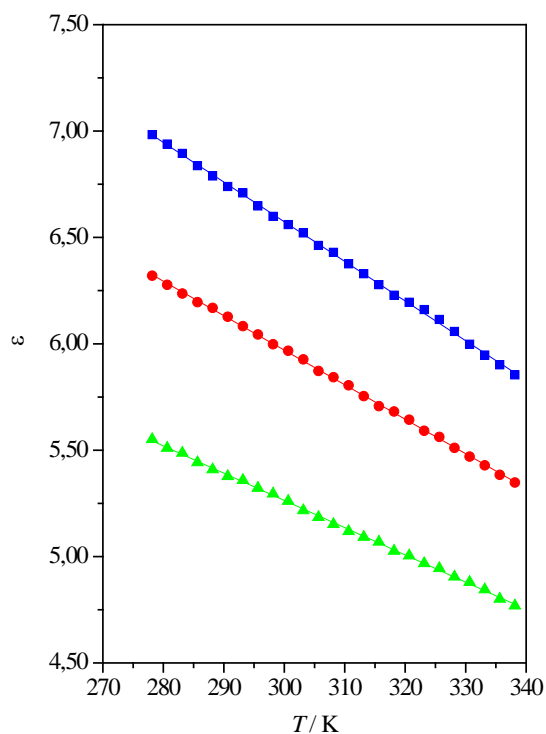


Figura 4.74. Permitividad estática en función de la temperatura para (■) acetato de furfurilo, (●) propionato de furfurilo, y (▲) butirato de furfurilo

Compuesto	A / K ⁻¹	B	DRCM / %
Tiofeno	-0,00326	3,724	0,06
2-metiltiofeno	-0,00375	3,997	0,05
2-etiltiofeno	-0,00387	4,044	0,06
2,5-dimetiltiofeno	-0,00220	3,186	0,05
2-etilfurano	-0,00562	4,400	0,07
Acetato de furfurilo	-0,01864	12,165	0,13
Propionato de furfurilo	-0,01622	10,837	0,10
Butirato de furfurilo	-0,01281	9,106	0,12
2-acetiltiofeno	-0,14603	72,874	0,35

Tabla 4. 13. Parámetros A y B de la ecuación lineal para el ajuste de la permitividad estática en función de la temperatura, junto a la Desviación Relativa Cuadrática Promedio (DRCM) para todos los compuestos estudiados

4.2.13. Momento dipolar (μ)

El momento dipolar informa de forma numérica sobre el grado de polaridad de una molécula. A partir de los datos experimentales del índice de refracción, de la densidad y de la permitividad estática se puede llegar a conocer el valor del momento dipolar mediante la ecuación de Onsager [65].

$$\mu^2 = \frac{9\kappa TM}{4\pi N_A \rho} \frac{(\varepsilon - n_D^2)(2\varepsilon + n_D^2)}{\varepsilon(n_D^2 + 2)^2} \quad (4.21)$$

siendo M la masa molar, N_A la constante de Avogadro, κ es la constante de Boltzmann, ρ es la densidad a la temperatura T en kelvin, ε es la permitividad estática y n_D es el índice de refracción. Esta propiedad está íntimamente relacionada con la geometría de la molécula estudiada, ya que puede estar constituida por enlaces polares, pero éstos estar distribuidos de forma simétrica y anularse entre sí. La variación del momento dipolar con la temperatura es pequeña por ello sólo se ofrecerán valores a una sola temperatura.

La secuencia de los momentos dipolares para el tiofeno y sus derivados con cadena alquílica se enumera de mayor a menor valor a 298,15 K: el 2-etiltiofeno muestra un mayor valor ($\mu = 0,72$ D), seguido del 2-metiltiofeno ($\mu = 0,65$ D), pasando a continuación por el tiofeno ($\mu = 0,51$ D), y finalmente con un valor más pequeño para el 2,5-dimetiltiofeno ($\mu = 0,47$ D). Aparentemente, aquellos líquidos con una simetría molecular más elevada (tiofeno y 2,5-dimetiltiofeno) presentan unos valores para el momento dipolar menor frente aquellos que son más asimétricos, como son el 2-etiltiofeno y el 2-metiltiofeno.

Los momentos dipolares para el 2-etilfurano y el 2-etiltiofeno poseen valores similares, aunque para el primero es ligeramente superior. A 298,15 K ofrecieron los siguientes resultados: $\mu = 0,78$ D para el 2-etilfurano, y $\mu = 0,72$ D para el 2-etiltiofeno.

La permitividad estática del 2-tiofenmetanol y del 2-tiofenaldehído no fue posible medirla, así que el momento dipolar del 2-acetiltiofeno se comparará únicamente con el tiofeno. De esta forma se estudia cómo afecta a esta propiedad la presencia o ausencia de un grupo carbonilo ligado al tiofeno. A 298,15 K el 2-acetiltiofeno presentó un momento dipolar igual a 3,87 D frente a 0,51 D para el tiofeno. El motivo de la gran diferencia existente entre ambos reside en la presencia del grupo carbonilo en la molécula de 2-acetiltiofeno, convirtiéndolo en un compuesto mucho más polar. Esto es debido a la conjugación del anillo y del grupo carbonilo, pudiéndose distribuir la carga por resonancia entre el grupo funcional del sustituyente y los dobles enlaces presentes en el esqueleto del ciclo aromático.

A una temperatura de 298,15 K, el estudio del momento dipolar para los tres ésteres de furfurilo finalizó con la siguiente información. La diferencia existente entre los miembros de este grupo es muy pequeña. El acetato de furfurilo y el propionato de furfurilo presentan un mismo valor de 1,92 D, mientras que el butirato de furfurilo ofreció un resultado de 1,87 D.

Como se observa, el mayor valor para el momento dipolar lo presenta el 2-acetiltiofeno, a continuación, la familia de los ésteres de furfurilo, y finalmente el grupo constituido por el 2-etilfurano, tiofeno y derivados de éste con una cadena alquílica. Estos resultados ponen en evidencia la importancia que posee la estructura química de una molécula a la hora de explicar determinadas propiedades. El 2-acetiltiofeno, al estar constituido por un grupo carbonilo conjugado a un anillo aromático exhibe un mayor carácter polar que una molécula compuesta por el anillo de tiofeno y una cadena hidrocarbonada.

4.2.14. Presión de vapor (p_v)

La presión de vapor de los compuestos puros es una de las propiedades termodinámicas más empleadas en el diseño de procesos químicos y en la investigación, llegándose a aplicar en operaciones de separación, transporte y almacenamiento de disolventes, en el control medioambiental o en el desarrollo de ecuaciones de estado [66]. En el campo medioambiental, la presión de vapor se relaciona con la “volatilidad” (capacidad que tienen los disolventes de escapar a la atmósfera) siendo ésta menor cuanto más pequeña es la presión de vapor. A través de ella se pueden derivar otras propiedades como la entalpía de vaporización (mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron) la cual aporta información acerca de la intensidad de las interacciones intermoleculares.

Para todos los disolventes investigados, las presiones de vapor fueron correlacionadas con la temperatura mediante la conocida ecuación de Antoine [67]:

$$\log p_v = A - \frac{B}{C + t} \quad (4.22)$$

donde t es la temperatura en grados Celsius y A , B y C son parámetros ajustables. La presión, p , estará expresada en kPa.

Esta propiedad depende esencialmente de la naturaleza del grupo funcional enlazado al anillo, así como de las interacciones presentes entre las moléculas. Para un grupo de compuestos con una estructura química similar, la volatilidad aumenta con la temperatura y con la disminución del número de átomos de carbono presentes en la cadena alquílica de los sustituyentes. Por otro lado, la presión de vapor disminuye con el aumento de las fuerzas intermoleculares y con el aumento del momento dipolar. Para cada disolvente analizado se

representa gráficamente (desde Figura 4.75. a Figura 4.78.). Así mismo para el completo análisis de la intensidad de las interacciones intermoleculares se ha derivado la entalpía de vaporización a través de la ecuación de Clausius-Clapeyron

En la familia del tiofeno y derivados alquílicos la secuencia hallada para la presión de vapor a una temperatura determinada es la esperada. El disolvente con un valor más elevado para esta propiedad es el tiofeno, seguido del 2-metiltiofeno, a continuación, se sitúan el 2-etiltiofeno y el 2,5-dimetiltiofeno con prácticamente los mismos valores. Esto es, la presión de vapor disminuye con el aumento de la longitud de la cadena alquílica. En general, la concordancia entre los resultados empíricos y los expuestos en la literatura para el tiofeno es bastante coincidente, con un promedio en la desviación absoluta de 0,12 kPa. La mayor discordancia hallada se encontró con los datos aportados en el trabajo de Eon [12], siendo la desviación absoluta promedio de 0,92 kPa. A una temperatura de 298,15 K, la entalpía de vaporización para las diferentes sustancias son los enumerados a continuación: 34,23 KJ·mol⁻¹ para el tiofeno, 37,67 KJ·mol⁻¹ para el 2-metiltiofeno, 40,46 KJ·mol⁻¹ para el 2,5-dimetiltiofeno y 40,81 KJ·mol⁻¹ para el 2-etiltiofeno. Con estos datos se confirma que las interacciones para este grupo de compuestos aumentan conforme lo hace el número de átomos de carbono. La diferencia entre los dos fluidos con el mismo número de carbono, 2,5-dimetiltiofeno y 2-etiltiofeno, es de 0,35 KJ·mol⁻¹.

El heteroátomo de azufre o de oxígeno presente en el ciclo modifica sensiblemente los resultados encontrados para la presión de vapor. En la Figura 4.76 puede observarse como a una temperatura dada, el valor de la propiedad en cuestión para el 2-etilfurano es mayor que para el otro componente. Esto quiere decir que el 2-etilfurano es mucho más volátil que el derivado del tiofeno, consecuencia de que las fuerzas atractivas (en este caso fuerzas de dispersión) son mucho más intensas en el 2-etiltiofeno, debido a la mayor polarizabilidad del átomo de azufre en comparación con el átomo de oxígeno [36]. El 2-etilfurano al ser el compuesto más volátil presenta un valor más pequeño para la entalpía de vaporización frente al 2-etiltiofeno, siendo éstos 35,42 KJ·mol⁻¹ y 40,81 KJ·mol⁻¹ respectivamente.

La tendencia mostrada por los derivados oxigenados del tiofeno es 2-acetiltiofeno \leq 2-tiofenmetanol < 2-tiofenaldehído. Los dos primeros ofrecen un comportamiento bastante similar, aunque a altas temperaturas (alrededor de 420 K) parece ser que la presión de vapor para el 2-tiofenmetanol es ligeramente superior a la ofrecida por el 2-acetiltiofeno. La explicación posible para que el 2-tiofenaldehído sea el más volátil es debido a que es el disolvente con la menor masa molecular. Aunque la masa molecular del 2-tiofenmetanol es claramente inferior a la del 2-acetiltiofeno, las interacciones por puentes de hidrógeno que actúan para el primer disolvente son más intensas que las interacciones establecidas para el 2-

acetiltiofeno, llegando a contrarrestar el efecto producido por la diferencia de la masa molecular. Para el 2-acetiltiofeno el punto de ebullición a presión atmosférica calculado a través de la ecuación de Antoine proporcionó un valor de $T_{eb} = 487,68$ K, ligeramente superior al trabajo aportado por Johnson [29] $T_{eb} = 487,05$ K. Es el 2-tiofenmetanol el que muestra un valor más alto para la entalpía de vaporización ($57,97$ KJ·mol⁻¹) debido a la presencia de las interacciones por puente de hidrógeno. A continuación, se localiza el 2-acetiltiofeno con $53,6$ KJ·mol⁻¹ y finalmente el 2-tiofenaldehído con el valor más pequeño, siendo de $49,86$ KJ·mol⁻¹.

Tras realizar todo el trabajo experimental y las posteriores correlaciones de la presión de vapor para los tres líquidos que constituyen el grupo de los ésteres de furfurilo se ha descubierto la secuencia posterior: acetato de furfurilo > propionato de furfurilo > butirato de furfurilo. En condiciones de baja temperatura, los valores para los tres componentes son muy similares, de hecho, en la Figura 4.78. se observa cómo se superponen los puntos de cada uno de los disolventes analizados. La tendencia seguida está en sintonía con las familias anteriores, ya que el valor de esta propiedad disminuye conforme se incrementa la longitud de la cadena del éster, porque son más pesados y muestran unas interacciones más intensas. Al comparar los resultados de la temperatura de ebullición experimentales con los aportados en el trabajo de Zanetti [33], se encontró una diferencia de $1,48$ K, $1,85$ K y $0,98$ K para el acetato de furfurilo, el propionato de furfurilo y el butirato de furfurilo. Como era de esperar, la entalpía de vaporización incrementa su valor con el aumento de la longitud de la cadena ya que las interacciones son más fuertes. Los valores calculados para el acetato de furfurilo, el propionato de furfurilo y el butirato de furfurilo son $50,20$ KJ·mol⁻¹, $53,77$ KJ·mol⁻¹ y $55,13$ KJ·mol⁻¹.

Las presiones de vapor para los ésteres de furfurilo y los derivados oxigenados del tiofeno proporcionaron los valores más pequeños debido a su mayor masa molecular y a la presencia de interacciones intermoleculares mucho más intensas que para los derivados alquílicos del tiofeno y que el 2-etilfurano.

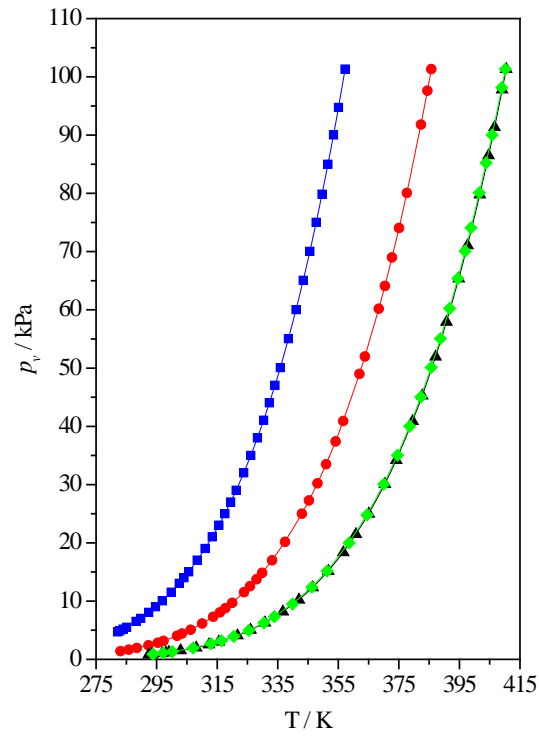


Figura 4.75. Presiones de vapor en función de la temperatura para (■) tiofeno, (●) 2-metiltiofeno, (▲) 2-etiltiofeno y (◆) 2,5-dimetiltiofeno

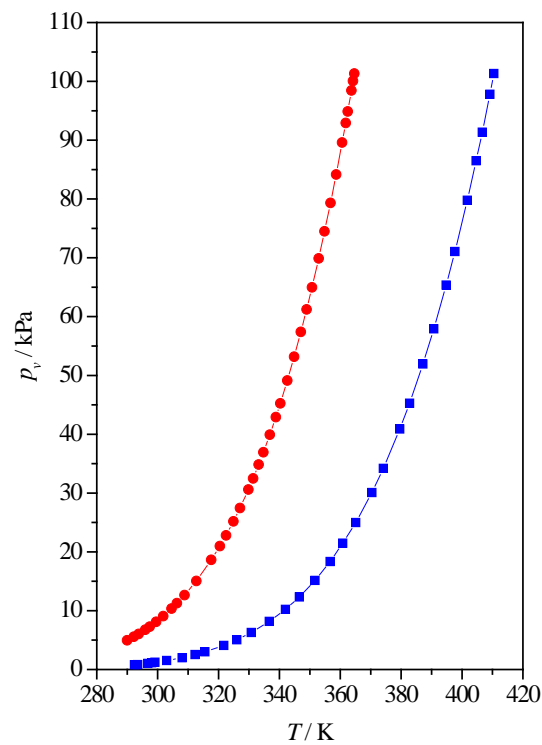


Figura 4.76. Presiones de vapor en función de la temperatura para (■) 2-etiltiofeno y (●) 2-etilfurano

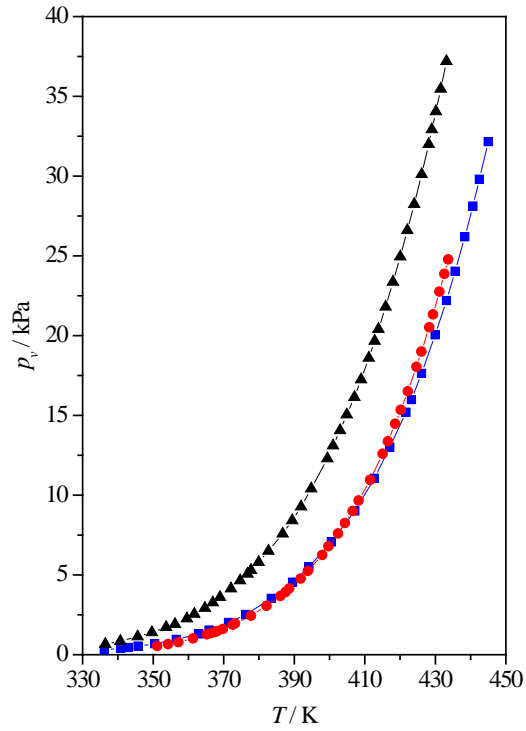


Figura 4.77. Presiones de vapor en función de la temperatura para (■) 2-acetiltiofeno, (▲) 2-tiofenaldehído, y (●) 2-tiofenmetanol

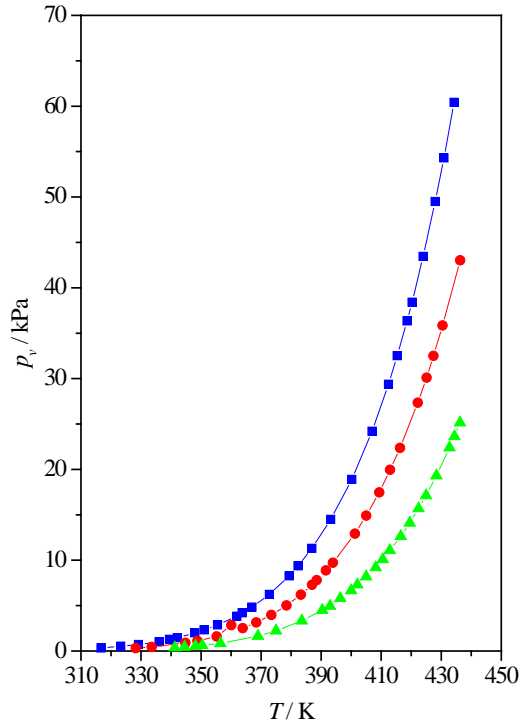


Figura 4.78. Presiones de vapor en función de la temperatura para (■) acetato de furfurilo, (●) propionato de furfurilo y (▲) butirato de furfurilo

Compuesto	A	B	C	DRCM / %
Tiofeno	5,9547	1175,599	213,590	0,12
2-Metiltiofeno	5,9580	1268,975	208,463	0,30
2-Etiltiofeno	5,9346	1330,745	201,397	0,39
2,5-Dimetiltiofeno	5,9002	1312,144	199,882	0,30
2-Etilfurano	6,0426	1230,203	213,289	0,09
Acetato de furfurilo	7,2358	2198,468	241,873	1,20
Propionato de furfurilo	6,0108	1442,587	166,376	0,30
Butirato de furfurilo	6,5770	1875,606	199,222	0,74
2-Tiofenmetanol	6,2236	1568,165	164,208	0,86
2-Aciltiofeno	6,296	1757,597	195,131	0,90
2-Tiofenaldehído	5,8003	1401,954	171,448	0,63

Tabla 4. 14. Parámetros *A*, *B*, y *C* de la ecuación de Antoine para el ajuste de la presión de vapor en función de la temperatura, junto a la Desviación Relativa Cuadrática Promedio (*DRCM*) para todos los compuestos estudiados

Summary

This chapter is divided in the following points. Firstly, the classification used to organize the different compounds is described. Secondly, it is presented the bibliographic review for thiophene and its derivatives, and derivatives for furan. Finally, the results and their subsequent discussion are described.

The first compound studied is the thiophene. After this one, the rest of liquids can be divided into the compounds with hydrocarbon chain, or compounds with an atom of oxygen as functional group. Furthermore, It is investigated 2-ethylfuran, and three furfuryl esters (furfuryl acetate, furfuryl propionate, and furfuryl butyrate).

The researched thiophene derivatives with an alkyl chain are 2,5-dimethylthiophene, 2-ethylthiophene, and 2-methylthiophene. On the other hand, the solvents with an atom of oxygen as functional group are 2-acethylthiophene, 2-thiophenemethanol, and 2-thiophenecarboxaldehyde.

Thiophene and derivatives with alkyl chain

At this moment, It is exhibit the specific scientific bibliography that it was found for thermophysical properties for all analysed compounds. For thiophene, there are several articles for the following properties: density, refractive index, dynamic viscosity or surface tension. Frawcett et al. [1] reported values for density, and dynamic viscosity at three different temperatures, $T = (293.15, 298.15, \text{ and } 303.15) \text{ K}$, and some data for vapour pressures. Haines et al. [2] gave data for density, refractive index, dynamic viscosity, surface tension, at the same temperature that the last article, and one value for boiling point. Furthermore, Jeffery et al. [4] provided empirical results for density and surface tension at the following temperatures, $T = (293.15, 313.15, \text{ and } 333.15) \text{ K}$. Zuñiga-Moreno et al. [6] studied the p *rho* T behaviour for thiophene. Zuñiga-Moreno provided values for density at range of pressure from $p = 1 \text{ MPa}$ to $p = 19 \text{ MPa}$, and a range of temperature from $T = 313 \text{ K}$ until $T = 363 \text{ K}$. At $T = 303.15 \text{ K}$, Weissler et al. [7] presented experimental results for following properties: density, refractive index, and speed of sound. For vapour pressure, there are several articles about this property in the scientific bibliography, for example: White et al. [11] reported values for vapour pressure from $p = 11.600 \text{ KPa}$ to $p = 133.075 \text{ KPa}$. Eon et al. [12] shew five values for vapour pressure at temperatures $T = (333.45, 343.15, 353.45, 363.45, \text{ and } 373.45) \text{ K}$.

For, 2,5-dimethylthiophene, the thermophysical information about this liquid is scarce in scientific literature. Jeffery et al. [4] reported some values for density and surface tension at

the following temperatures $T = (293.15, 313.15, 333.15, \text{ and } 358.15)$ K, and one value for refractive index at $T = 293.15$ K. Eon et al. [12] gave data for vapour pressures.

In case of 2-ethylthiophene, there are several authors that they studied different thermophysical properties about this chemical compound. For example, Levi et al. [20] gave one value for density and refractive index at $T = 293.15$ K. Data for density and surface tension was contributed by Jeffery et al. [4] at three different temperatures, and at $T = 293.15$ K, a value for the refractive index was reported. Zou et al. [22] presented a value for the dynamic viscosity at $T = 293.15$ K. Eon et al. [12] studied the vapour pressure between temperatures from $T = 333.45$ K to $T = 373.45$ K. Furthermore, Giles et al. [23] investigated the last one property.

For 2-methylthiophene, Fawcett et al. [24] presented information about density, refractive index, and dynamic viscosity at temperatures from $T = 293.15$ K to $T = 303.15$ K, also, this author gave a value for dynamic viscosity at temperature at $T = 273.15$ K, and several empirical values for vapour-liquid equilibrium. Haines et al. [25] reported about some values for density, refractive index, dynamic viscosity, and surface tension. Jeffery et al. [4] displayed empirical results for density and surface tension at four temperatures, $T = (293.15, 313.15, 333.15, \text{ and } 358.15)$ K, and one value for refractive index at $T = 293.15$ K. There are three articles that they collected information about the vapour pressures, White et al. [11], Eon et al. [12], and Giles et al. [23].

2-Ethylfuran

About this liquid, the specialized bibliography is scarce. Shuikin et al. [26] contributed with data for density and refractive index at $T = 293.15$ K, and the normal boiling point. Moreover, Paul [27] reported a value for density and refractive index at $T = 286.15$ K. Levi et al. [20] gave, at $T = 293.15$ K, a result for refractive index and density. Finally, Scharf et al. [28] presented a value for refractive index at $T = 294.15$ K, and a boiling point.

Thiophene with an atom of oxygen as functional group

Thermophysical information about these three compounds is scarce in the scientific bibliography. For example, for 2-acetylthiophene, an article by Johnson [29] has been localized which reports about values at $T = 293.15$ K for density at atmospheric pressure, refractive index, dynamic viscosity and surface tension. Moreover, this article provides some information about the boiling temperature. For 2-thiophenecarboxaldehyde, and 2-thiophenemethanol, there are few data about the studied properties. For density at atmospheric pressure, there are two values at two different temperatures; at $T = 293.15$ K, there is one value for refractive index, and finally, there are data for vapour pressure at reduced pressure [30; 31; 32].

Furfuryl esters

Researchers have not investigated this class of chemical compounds enough, because it has only found three articles with values for their thermophysical properties at worked temperatures. Zanetti [33] presented results for density at atmospheric pressure and the boiling point. Fenaroli's Handbook [34] provided data for refractive index; and finally, Mathews et al. [35] contributed with heat of vaporization for furfuryl acetate.

Thermophysical characterization

Refractive index has been analysed for all chemical compounds from $T = 283.15$ K until $T = 338.15$ K, with intervals of $T = 2.5$ K. Empirical values for this property and the temperature have been fitted with a linear equation. Refractive index decreases with increasing temperature.

For thiophene, 2,5-dimethylthiophene, 2-ethylthiophene, and 2-methylthiophene, the values for all liquids are quite similar. At low temperatures, these compounds present the following sequence: thiophene > 2-methylthiophene > 2,5-dimethylthiophene > 2-ethylthiophene. On the other hand, at high temperatures, the order is thiophene > 2-methylthiophene > 2-ethylthiophene > 2,5-dimethylthiophene. The better molecular packing provides higher refractive index, so these results indicate that thiophene presents the best molecular packing.

If it compares 2-ethylthiophene and 2-ethylfuran, they present a different heteroatom (sulphur or oxygen atom). For the refractive index, the first solvent has larger values than the second solvent. With these results, it is possible to say that 2-ethylthiophene displays the best molecular packing.

For thiophene derivatives with an atom of oxygen as a functional group (2-acetylthiophene, 2-thiophenecarboxaldehyde and 2-thiophenemethanol), the highest value is presented by the 2-thiophenecarboxaldehyde, and the smallest is given by the 2-acetylthiophene. For 2-thiophenemethanol and 2-acetylthiophene, the data are similar.

The sequence for three members of the family of furfuryl esters is furfuryl acetate > furfuryl propionate > furfuryl butyrate. Furfuryl acetate has the shortest chain and the easiest molecular packing.

Density at atmospheric pressure has been measured from $T = 278.15$ K until $T = 338.15$ K with intervals of $T = 2.5$ K. The experimental values for this property have been correlated with the temperature employing a modified Racket equation for saturation densities [42]. The

results decrease when the temperature increases, because the thermal expansion and the weakening of intermolecular interactions.

For thiophene with an alkyl chain, these chemical compounds present the following sequence: thiophene > 2-methylthiophene > 2-ethylthiophene > 2,5-dimethylthiophene. The best molecular packing for the molecule of thiophene, because it has not a methyl group attached to the ring, causes the higher value for thiophene than the molecule of 2,5-dimethylthiophene.

Density at atmospheric pressure for two heterocycles with a different heteroatom, the values for 2-ethylthiophene molecules are larger than the values presented for 2-ethylfuran molecules at all working temperatures. 2-Ethylthiophene has the best molecular packing.

For 2-acetylthiophene, 2-thiophenemethanol and 2-thiophenecarboxaldehyde, like refractive index, the highest values are shown for molecule of 2-thiophenecarboxaldehyde, and the smallest for molecule of 2-acetylthiophene.

In case of family of furfuryl esters, the order is as follows: furfuryl acetate > furfuryl propionate > furfuryl butyrate. When the alkyl chain increases, the experimental results for this property decrease.

Molar refraction is calculated with empirical results of density and refractive index, through Lorentz-Lorenz equation. This property is considered as the hard-core volume of a mole of molecules [39]. With this property, it is possible to calculate the free molar volume easily, which provides valuable structural information.

For thiophene derivatives with an alkyl chain, the order for this property is 2,5-dimethylthiophene > 2-ethylthiophene > 2-methylthiophene > thiophene. For free molar volume, the highest value is exhibited by 2,5-dimethylthiophene, and the lowest value is displayed by the molecule of thiophene. The lowest value indicates that this molecule owns the best molecular packing.

A molar refraction of 2-ethylthiophene is larger than the molar refraction of 2-ethylfuran at all worked temperatures. Free molar volume for both compounds is very similar.

For thiophene derivatives with an atom of oxygen as functional group (2-acetylthiophene, 2-thiophenecarboxaldehyde and 2-thiophenemethanol) at all temperatures, the highest value is displayed for molecule of 2-acetylthiophene, so this molecule has the worst molecular packing. For the two remaining liquids, the situation depends on the temperature. A lower temperature, the smallest value is presented by 2-thiophenecarboxaldehyde, and a higher temperature, the largest value is given by the molecule of 2-thiophenecarboxaldehyde.

For furfuryl esters, the sequence is the same than thiophene and its alkyl derivatives, molar refraction increases with increasing the alkyl chain. The highest free molar volume is exhibited by furfuryl butyrate, following by furfuryl propionate, and finally by furfuryl acetate. The best molecular packing is shown by furfuryl acetate.

For all compounds, density at high temperature and high pressure has been analysed in temperature range from $T = 278.15$ K to 338.15 K, and the pressure up to $p = 65$ MPa. The compound 2-acetylthiophene has been measured until $p = 45$ MPa at temperatures $T = (283.15, 288.15)$ K. Experimental density has been fitted with pressure and temperature, using three-dimensional TRIDEN equation [46]. This model combines Tait equation [47] for compressed isothermal densities and modified Rackett equation [42] for liquid saturation densities.

For thiophene and its derivatives with an alkyl chain, the sequence is the same that the found for density at atmospheric pressure. It is thiophene > 2-methylthiophene > 2-ethylthiophene > 2,5-dimethylthiophene. This property increases when pressure increases, and when temperature decreases. Density decreases with the number of methyl groups attached to the thiophene ring due to a worst molecular packing caused for the steric hindrance.

For heterocycles with different heteroatom in its structure, sulphur or oxygen, the trend followed by density at high pressure and high temperature is the same that the density at atmospheric pressure. Density values for 2-ethylthiophene are always larger than the values for 2-ethylfuran. The highest results for density of 2-ethylthiophene indicate that this compound present the best packing of their molecules.

Oxygenated derivatives of thiophene (2-acetylthiophene, 2-thiophenemethanol and 2-thiophenecarboxaldehyde) have been investigated to understand the behaviour of density at high pressure and at high temperature for them. At highest pressure, the order is: 2-thiophenecarboxaldehyde > 2-thiophenemethanol > 2-acetylthiophene.

Density at high pressure and at high temperature has been studied for family of furfuryl esters (furfuryl acetate, furfuryl propionate and furfuryl butyrate). The obtained results were as expected. The furfuryl with a shortest chain, furfuryl acetate, gave the largest values for density. On the other hand, furfuryl butyrate, with a largest chain, presented the smallest values. With the shortest chain, there is not remarkable steric hindrance, so the molecules can have an easier accommodation and to provide the best results for this thermophysical property.

Interesting derived properties for density at high pressure and high temperature can be calculated easily. Isobaric expansibility is the variation of density with temperature at constant pressure. In general, this property increases its values when the temperature increases, and when

pressure decreases. When the intermolecular interactions are intense for molecules that constitute a fluid, the capacity to expand or contract is reduced [50].

The order for this property for thiophene and its derivatives with an alkyl chain is presented: thiophene > 2-methylthiophene > 2,5-dimethylthiophene > 2-ethylthiophene.

The isobaric expansibility values for 2-ethylfuran are higher than for 2-ethylthiophene. Therefore, the strongest interaction is presented for 2-ethylthiophene. This higher intensity of dispersion forces is due to the larger polarizability of the sulphur atom in 2-ethylthiophene, in comparison with the oxygen atom presents in 2-ethylfuran.

At atmospheric pressure and low temperatures, the sequence for thiophene derivatives with an atom of oxygen is: 2-thiophenecarboxaldehyde > 2-acetylthiophene > 2-thiophenemethanol. On the other hand, at high pressure and high temperatures, the order is: 2-acetylthiophene \geq 2-thiophenecarboxaldehyde > 2-thiophenemethanol. The H-bonds network present in molecules of 2-thiophenemethanol provide the smallest value for the isobaric expansibility.

For furfuryl esters, the results are very similar for all studied liquids. Isobaric expansibility decreases as pressures because the capacity of fluid to expand is lower in conditions at high pressures.

The speed of sound for all compounds is investigated in a wide range of temperature, from $T = 278.15$ K to $T = 338.15$ K, with intervals of $T = 2.5$ K. This property decreases when temperature increases. Experimental data with temperature have been correlated with a linear equation.

For thiophene, 2-methylthiophene, 2-ethylthiophene, and 2,5-dimethylthiophene, the empirical results are quite similar. At low temperatures, the values, for this property, present the following order: 2-ethylthiophene > thiophene > 2-methylthiophene > 2,5-dimethylthiophene. At high temperatures, the sequence is 2-ethylthiophene > 2-methylthiophene > 2,5-dimethylthiophene > thiophene.

In all range of studied temperatures, the molecule of 2-ethylthiophene has larger values for this property than the molecule with an atom of oxygen as heteroatom.

For 2-acetylthiophene, 2-thiophenemethanol, and 2-thiophenecarboxaldehyde the speed of sound has been investigated. The highest result is presented for 2-thiophenemethanol. Nevertheless, the two remaining compounds display similar results, but the result for molecule of 2-acetylthiophene is slightly higher than the result for molecule of 2-thiophenecarboxaldehyde.

Finally, for family integrates by furfuryl esters, the order for this property is furfuryl acetate > furfuryl propionate > furfuryl butyrate. The speed of sound for these chemical compounds decrease when the number of carbon atoms increases in the chain.

Isentropic compressibility is calculated through experimental results of density and speed of sound with Newton-Laplace equation [56]. In general, this derivative property increases as increase the temperature. Molecules with the best molecular packing provide the smallest results for isentropic compressibility.

Thiophene and its derivatives with an alkyl chain exhibit the following trend. The largest value is presented by 2,5-dimethylthiophene, because it shows a large steric hindrance, due to the presence of two methyl groups attached to the ring of thiophene. However, the smallest value is presented by the molecule of thiophene due to it has the best molecular packing. 2-Ethylthiophene and 2-methylthiophene have similar values, but at low temperatures, 2-ethylthiophene exhibits slightly higher values than 2-methylthiophene.

At all temperatures, the results display for 2-ethylthiophene are smaller than the molecules of 2-ethylfuran. The best molecular packing shown by molecules of 2-ethylthiophene is the cause for these results.

Thiophene derivatives with an atom of oxygen as functional group display the following sequence for isentropic compressibility: 2-acetylthiophene > 2-thiophenecarboxaldehyde > 2-thiophenemethanol. With these results it is possible to say that 2-acetylthiophene is packed less effectively than the other liquids of the same group.

With respect to family of furfuryl esters, furfuryl acetate presented the smallest values for this property, considering that this molecule displays the best molecular packing. Nevertheless, furfuryl butyrate displays the highest value.

Isothermal compressibility is the variation of density with pressure at constant temperature. This property increases when the temperature increases, and when the pressure decreases at fixed temperature.

For the first group of chemical compounds, this property displays the following sequence: 2,5-dimethylthiophene > 2-methylthiophene > thiophene > 2-ethylthiophene.

The best molecular packing is presented for molecules of 2-ethylthiophene in all range of temperatures. This fact exposes that the molecules of 2-ethylthiophene display the lowest values for isothermal compressibility.

For the members of the family of thiophene derivatives with an atom of oxygen as functional group, the sequence is: 2-acetylthiophene > 2-thiophenecarboxaldehyde > 2-thiophenemethanol. These results present the same sequence which displays other properties. The worst molecular packing is exhibited for molecules of 2-acetylthiophene.

As expected, the highest values for furfuryl ester are presented by furfuryl butyrate, because the chain for this compound produces a remarkable steric hindrance. However, the lowest value is given by furfuryl acetate, because, it shows the best molecular packing for this group of chemical compounds.

Dynamic viscosity has been investigated in a wide range of temperature from $T = 278.15$ K until $T = 338.15$ K with intervals of temperature $T = 2.5$ K. Vogel-Fulcher-Tamman equation [59- 61] has been employed to fit the empirical values of dynamic viscosity with the temperature. This property decreases when the temperature increases, since the intermolecular interactions weakening when temperature increments.

For the first studied family, dynamic viscosity presents this order: 2,5-dimethylthiophene > 2-ethylthiophene > 2-methylthiophene > thiophene. For these chemical compounds, this property increases its values when the number of carbon atoms increase in the chain. Furthermore, when the molecule is larger, the dispersion forces are stronger.

The comparison between dynamic viscosity of 2-ethylthiophene and 2-ethylfuran shows that the values for first compound are higher than the values of 2-ethylfuran. This fact indicates that the intermolecular forces between molecules of 2-ethylthiophene are stronger than molecules of 2-ethylfuran, due to the larger polarizability of the sulphur atom in contrast with the oxygen one.

For thiophene derivatives with an atom of oxygen as functional group, obtained viscosity dynamic presents this sequence: 2-thiophenemethanol > 2-acetylthiophene > 2-thiophenecarboxaldehyde. At low temperatures, the largest values give for 2-thiophenemethanol is due to presence the H-bonds network that hinders the molecular movement. At high temperatures, the values for 2-acetylthiophene and 2-thiophenecarboxaldehyde are similar.

Finally, for family of furfuryl esters, dynamic viscosity values increase as the length of ester chain increases and decreases exponentially with temperature. This property exhibits the following order: furfuryl butyrate > furfuryl propionate > furfuryl acetate. When the length of ester chain increments, the movement of molecule becomes more difficult. Furthermore, the higher values for furfuryl esters than the thiophene with an alkyl chain show that dipole-dipole interactions are stronger than dispersion forces.

Other analysed property is the surface tension. It shows the extent of the cohesive forces in the bulk phase. It has been investigated from $T = 278.15$ K to $T = 338.15$ K with intervals of temperature $T = 2.5$ K. In addition, the empirical values for surface tension have been correlated with the temperature, with a linear equation. Values for surface tension decrease as temperature increases, because when the temperature increments, the molecular interactions weaken.

For thiophene and its alkyl derivatives, the followed sequence is: thiophene > 2-methylthiophene > 2-ethylthiophene > 2,5-dimethylthiophene. As thiophene has the best molecular packing, this solvent has the strongest cohesive forces and the highest values for surface tension. At high temperatures, 2-methylthiophene and 2-ethylthiophene exhibit similar values.

For 2-ethylfuran and 2-ethylthiophene, the heterocycle with an atom of sulphur presents the largest values for surface tension. It is due to the best molecular packing for molecules of 2-ethylthiophene.

In case of thiophene with an atom of oxygen as functional group, 2-thiophenecarboxaldehyde shows the largest value, followed by 2-thiophenemethanol, and finally it is the 2-acetylthiophene. The results of the last two compounds are very close. The results found for this family are larger than the results for thiophene and its derivatives with an alkyl chain. Therefore, the cohesive forces for thiophene derivatives with an atom of oxygen are the strongest.

For the last family, furfuryl esters, the order for surface tension is: furfuryl acetate > furfuryl propionate > furfuryl butyrate. The best molecular packing showed for molecules of furfuryl acetate lead to greater cohesive forces. When temperature increases, surface tension decreases its values.

Through the relation between surface tension and temperature is able to calculate the entropy of surface formation per unit surface area. For all compounds, a linear dependence for temperature and surface tension has been found; therefore, entropy of surface formation is constant in all working range.

For thiophene and its derivatives with an alkyl chain, the entropy of surface formation per unit surface shows the following order: thiophene > 2-methylthiophene > 2-ethylthiophene > 2,5-dimethylthiophene. The enthalpy of surface formation per unit surface area displays the same sequence. The cohesive interactions in molecules of thiophene are the strongest for this family of liquids.

2-Ethylthiophene and 2-ethylfuran present similar values for entropy of surface formation per unit surface area. Furthermore, the results for enthalpy of surface formation per unit surface area for 2-ethylthiophene are larger than the results for 2-ethylfuran. In view of the results for the last property, the cohesive interactions for molecules of 2-ethylthiophene are greater than molecules of 2-ethylfuran.

In the family of thiophene with an atom of oxygen as functional group (2-acetylthiophene, 2-thiophenecarboxaldehyde and 2-thiophenemethanol), the entropy of surface formation are very close for the three liquids. For enthalpy of surface formation, these compounds exhibit the sequence: 2-thiophenecarboxaldehyde > 2-acetylthiophene > 2-thiophenemethanol.

For the last group of analysed compounds, furfuryl esters, when the ester chain increases, the value of entropy and enthalpy of surface formation per unit surface area decreases. For the three compounds studied, the entropy of surface formation is close to each other. Furfuryl acetate shows the largest value for the enthalpy of surface formation, so this liquid owns the most intense cohesive forces.

Static permittivity for studied compounds has been correlated with the temperature using a linear equation. The measurements have been also made from $T = 278.15$ K until $T = 338.15$ K, with an intervals of temperature $T = 2.5$ K. This property decreases with the temperature.

For the first investigated group, thiophene and its derivatives with an hydrocarbon chain, the permittivity displays the following sequence: 2-ethylthiophene > 2-methylthiophene > thiophene > 2,5-dimethylthiophene. As regards the dipole moment, the order is the same to the static permittivity. The less symmetrical molecule (2-ethylthiophene) exhibits the largest value for dipole moment.

In the whole temperature range, the static permittivity for 2-ethylthiophene is larger than the static permittivity for 2-ethylfuran. These results are consequence of the best molecular packing of molecules with an atom of sulphur. The dipole moment for both solvents is very close.

The presence of a carbonyl group in the molecule of 2-acetylthiophene causes that this molecule presents the largest value for the static permittivity. The dipole moment for this compound is higher than the dipole moment for thiophene, since the first compound has a carbonyl group.

Finally, for furfuryl esters, this property exhibits this sequence: furfuryl acetate > furfuryl propionate > furfuryl butyrate. Furfuryl acetate always exhibits the best molecular packing, consequently, this molecule owns the largest value for the static permittivity. For the three studied compounds, the results for dipole moment are similar.

The last researched property has been the vapour pressure for all liquids. This has been fitted with an Antoine equation [67]. In general, the vapour pressure increases when temperature increases, and when the alkyl chain decreases.

For first studied family, the order is thiophene > 2-methylthiophene > 2-ethylthiophene \geq 2,5-dimethylthiophene. The lowest values for 2-ethylthiophene and 2,5-dimethylthiophene are caused by the strongest intermolecular interactions.

The vapour pressure for 2-ethylfuran is higher than the vapour pressure for 2-ethylthiophene. Due to the larger polarizability of the sulphur atom than the oxygen atom, the vapour pressure for molecule of 2-ethylfuran is higher than the vapour pressure of molecule of 2-ethylthiophene.

For the third family of compounds, the order is 2-thiophenecarboxaldehyde > 2-thiophenemethanol > 2-acetylthiophene. The last two compounds own close values. The first compound presents the lowest molar mass, so it is the most volatile liquid.

For furfuryl esters, the sequence is as expected, because it is furfuryl acetate > furfuryl propionate > furfuryl butyrate. The last molecule is the heaviest, so it is the least volatile of the three investigated liquids.

Referencias

- [1] F.S. Fawcett, H.E. Rasmussen, "Physical properties of thiophene", *Journal of the American Chemical Society* 67 (1945) 1705-1709.
- [2] W.E. Haines, R.V. Helm, C.W. Bailey, J.S. Ball, "Purification and properties of ten organic sulfur compounds", *Journal of Physical Chemistry* 58 (1954) 270-278.
- [3] R.S. Holland, C.P. Smyth, "Microwave adsorption and molecular structure in liquids. X. The relaxation times of nine heterocyclic molecules", *Journal of Physical Chemistry* 59 (1955) 1088-1092.
- [4] G.H. Jeffery, R. Parker, A.I. Vogel, "113. Physical properties and chemical constitution. Part XXXII. Thiophen compounds", *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1961) 570-575.
- [5] Y. Oshmyansky, H.J.M. Hanley, J.F. Ely, A.J. Kidnay, "The viscosities and densities of selected organic compounds and mixture of interest in coal liquefaction studies", *International Journal of Thermophysics* 7 (1986) 599-608.
- [6] A. Zúñiga-Moreno, L.A. Galicia-Luna, F.F. Betancourt-Cárdenas, "Compressed liquid densities and excess volumes of CO₂ + thiophene binary mixtures from 313 to 363 K and pressures up to 25 MPa", *Fluid Phase Equilibria* 236 (2005) 193-204.
- [7] A. Weissler, "Ultrasonic investigation of molecular properties of liquids. IV. Cyclic compounds", *Journal of the American Chemical Society* 71 (1949) 419-421.
- [8] V. Ulagendran, R. Kumar, S. Jayakumar, V. Kannappan, "Ultrasonic and spectroscopic investigations of charge-transfer complexes in ternary liquid mixtures", *Journal of Molecular Liquids* 148 (2009) 67-72.
- [9] K.A. Kobe, A.E. Ravicz, S.P. Vohra, "Critical properties and vapor pressures of some ethers and heterocyclic compounds", *Industrial & Engineering Chemistry Chemical & Engineering Data Series* 1 (1956) 50-56.
- [10] R. Philippe, A. Piette, "Recherches de stoechiométrie VII. Contribution à l'étude de la constante diélectrique des composés organiques purs", *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* 64 (1955) 600-627.
- [11] P.T. White, D.G. Barnardsmith, F.A. Fidler, "Vapor pressure-temperature relationships of sulfur compounds related to petroleum", *Industrial and Engineering Chemistry* 44 (1952) 1430-1438.

- [12] C. Eon, C. Pommier, G. Guiochon, "Vapor pressures and second virial coefficients of some five-membered heterocyclic derivatives", *Journal of Chemical and Engineering Data* 16 (1971) 408-410.
- [13] M. Diazpena, A. Crespocolin, A. Compostizo, I. Escudero, "Liquid-vapor equilibria in binary systems formed by methylcyclohexane with chlorobenzene, fluorobenzene, and thiophene", *Journal of Chemical and Engineering Data* 25 (1980) 17-21.
- [14] J.O. Triday, P. Rodriguez, "Vapor-liquid equilibria for the system benzene-thiophene-methanol", *Journal of Chemical and Engineering Data* 30 (1985) 112-116.
- [15] E. Sapei, A. Zaytseva, P. Uusi-Kyyny, K.I. Keskinen, J. Aittamaa, "Vapor-liquid equilibrium for binary system of thiophene + n-hexane at (338.15 and 323.15) K and thiophene + 1-hexene at (333.15 and 323.15) K", *Journal of Chemical and Engineering Data* 51 (2006) 2203-2208.
- [16] S. Erlin, A. Zaytseva, P. Uusi-Kyyny, K. Younghun, K.I. Keskinen, J. Aittamaa, "Vapor-liquid equilibrium for binary system of 1-propanethiol, thiophene, and diethyl sulfide with toluene at 90.03 kPa", *Journal of Chemical and Engineering Data* 51 (2006) 1372-1376.
- [17] P. Uusi-Kyyny, J.P. Pokki, E. Sapei, M. Pakkanen, V. Alopaeus, "Vapor-liquid equilibrium for thiophene + butane, + trans-but-2-ene, + 2-methylpropane, and + 2-methylpropene", *Journal of Chemical and Engineering Data* 56 (2011) 614-621.
- [18] A. Khelassi-Sefaoui, F. Mutelet, I. Mokbel, J. Jose, L. Negadi, "Measurement and correlation of vapour pressures of pyridine and thiophene with [EMIM] [SCN] ionic liquid", *Journal of Chemical Thermodynamics* 72 (2014) 134-138.
- [19] G. Waddington, J.W. Knowlton, D.W. Scott, G.D. Oliver, S.S. Todd, W.N. Hubbard, J.C. Smith, H.M. Huffman, "Thermodynamic properties of thiophene", *Journal of the American Chemical Society* 71 (1949) 797-808.
- [20] L. Levi, R.V.V. Nicholls, "Formation of styrenes-by pyrolysis of aromatic or heterocyclic aldehyde-aliphatic acid anhydride mixtures over morden bentonite", *Industrial and Engineering Chemistry* 50 (1958) 1005-1008.
- [21] R.E. Conary, L.W. Devaney, L.E. Ruidisch, R.F. McCleary, K.L. Kreuz, "Thiophene from hydrocarbons and sulfur dioxide", *Industrial and Engineering Chemistry* 42 (1950) 467-471.

- [22] X. Zou, J.M. Goupil, S.B. Thomas, F. Zhang, G. Zhu, V. Valtchev, S. Mintova, "Detection of harmful gases by copper-containing metal-organic framework films", *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 16593-16600.
- [23] N.F. Giles, G.M. Wilson, "Phase equilibria on four binary systems: 1,2-dichloroethane + trans-1,2-dichloroethylene, 1-octene + 2-methylthiophene, 2-ethylthiophene + 2,2,4-trimethylpentane, and cyclopropanecarbonitrile + water", *Journal of Chemical and Engineering Data* 51 (2006) 1973-1981.
- [24] F.S. Fawcett, "Physical properties of 2-methylthiophene and 3-methylthiophene", *Journal of the American Chemical Society* 68 (1946) 1420-1422.
- [25] W.E. Haines, R.V. Helm, G.L. Cook, J.S. Ball, "Purification and properties of ten organic sulfur compounds-second series", *Journal of Physical Chemistry* 60 (1956) 549-555.
- [26] N.I. Shuikin, R.A. Karakhanov, I. Ibrakhimov, "Conversion of tetrahydrofuran homologs on palladized carbon", *Bulletin of the Academy of Science of the USSR, Division of Chemical Science* 14 (1965) 147-148.
- [27] P. Raymond, "Methods of preparation of the alpha-alkylfurans", *Bulletin de la Société Chimique de France* 2 (1935) 2227-2234.
- [28] H.D. Scharf, E. Wolters, "New synthesis principle for furan derivatives. 2. Fragmentation and recycling condensation of 1,3-dioxolane-4-ylumions", *Chemische Berichte-Recueil* 111 (1978) 639-660.
- [29] G.C. Johnson, "Physical properties of 2-acethylthiophene", *Journal of the American Chemical Society* 69 (1947) 150-152.
- [30] C.J. Pouchert, "The Aldrich library of FT-IR spectra", (1985) Editorial Aldrich Chemical Co., Milwaukee.
- [31] D.R. Lide, "CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data", (2008) Editorial CRC Press, Boca Raton.
- [32] R.C. Weast, J.G. Grasselli, D.R. Lide, "Handbook of data on organic compounds", (1989) Editorial CRC Press, Boca Raton.
- [33] J.E. Zanetti, "Esters of furfuryl alcohols", *Journal of the American Chemical Society* 47 (1925) 535-536.

- [34] G.A. Burdock, Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients, (2004) Fifth Edition, CRC Press.
- [35] J.H. Mathews, P.R. Fehlandt, "The heats of vaporization of some organic compounds", Journal of the American Chemical Society 53 (1931) 3212-3217.
- [36] S. Tsuzuki, K. Honda, R. Azumi, "Model chemistry calculations of thiophene dimer interactions: origin of π -stacking", Journal of the American Chemical Society 124 (2002) 12200-12209.
- [37] R.L. Gardas, J.A.P. Coutinho, "Group contribution methods for the prediction of thermophysical and transport properties of ionic liquids", AIChE Journal 55 (2009) 1274-1290.
- [38] P. Minzioni, G. Nava, I. Cristiani, W. Yan, V. Degiorgio, "Wide-band single-shot measurement of refractive indices and birefringence of transparent materials", Optics and Laser Technology 50 (2013) 71-77.
- [39] P. Brocos, A. Pineiro, R. Bravo, A. Amigo, "Refractive indices, molar volumes, and molar refractions of binary liquid mixtures: concepts and correlations", Physical Chemistry Chemical Physics 5 (2003) 550-557.
- [40] G. Towler, R.K. Sinnott, Chemical engineering design: principles, practice and economics of plant and process design, (2012) Elsevier.
- [41] H. Chen, R.W. Chen, S.Q. Li, "Low density extraction solvent-based solvent terminated dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of carbamate pesticides in water samples", Journal of Chromatography A 1217 (2010) 1244-1248.
- [42] H.G. Rackett, "Equation of state for saturated liquids", Journal of Chemical and Engineering Data 15 (1970) 514-517.
- [43] C.F. Spencer, R.P. Danner, "Improved equation for prediction of saturated liquid density", Journal of Chemical and Engineering Data 17 (1972) 236-241.
- [44] M.J. Timmermans, Hennautroland, "Travaux du bureau international delatons physico-chimiques. 11. Etude des constantes physiques de vingt composes organiques", Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique 56 (1959) 984-1023.
- [45] C.E. Green, M.H. Abraham, W.E. Acree, K.M. De Fina, T.L. Sharp, "Solvation descriptors for pesticides from the solubility of solids: diuron as an example", Pest Management Science 56 (2000) 1043-1053.

- [46] E.C. Ihmels, J. Gmehling, "Densities of toluene, carbon dioxide, carbonyl sulfide, and hydrogen sulfide over a wide temperature and pressure range in the sub- and supercritical state", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 4470-4477.
- [47] J.H. Dymond, R. Malhotra, "The tait equation: 100 years on", *International Journal of Thermophysics* 9 (1988) 941-951.
- [48] C.A. Cerdeiriña, C.A. Tovar, D. Gonzalez-Salgado, E. Carballo, L. Romaní, "Isobaric thermal expansivity and thermophysical characterization of liquids and liquid mixtures", *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001) 5230-5236.
- [49] L.P.N. Rebelo, V. Najdanovic-Visak, Z.P. Visak, M.N. da Ponte, J. Szydłowski, C.A. Cerdeiriña, J. Troncoso, L. Romaní, J. Esperança, H.J.R. Guedes, H.C. de Sousa, "A detailed thermodynamic analysis of [C4mim] [BF4] + water as a case study to model ionic liquid aqueous solutions" *Green Chemistry* 6 (2004) 369-381.
- [50] M.J. Davila, R. Alcalde, M. Atilhan, S. Aparicio, "P rho T measurements and derived properties of liquid 1-alkanols", *Journal of Chemical Thermodynamics* 47 (2012) 241-259.
- [51] P.W. Bridgman, *The Physics of High Pressure*, (1958) G Bell & Sons.
- [52] H. Gedanz, M.J. Davila, E. Baumhögger, R. Span, "An apparatus for the determination of speeds of sound in fluids", *Journal of Chemical Thermodynamics* 42 (2010) 478-483.
- [53] Y. Bagheri-Chokami, N. Farahani, S.A. Mirkhani, P. Ilani-Kashkouli, F. Gharagheizi, A.H. Mohammadi, "A chemical structure-based model for estimating speed of sound in liquids", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 116 (2014) 529-538.
- [54] W. Schaaffs, "Investigations on the velocity of sound and constitution I. The velocity in organic liquids", *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 194 (1944) 28-38.
- [55] P. Wasserscheid, D. Gerhard, W. Arlt, "Ionic liquids as operating fluids in high pressure applications", *Chemical Engineering & Technology*. 30 (2007) 1475-1480.
- [56] G. Douheret, M.I. Davis, "Measurement, analysis, and utility of excess molar-(partial-derivative V/partial-derivative P)s", *Chemical Society Reviews* 22 (1993) 43-50.
- [57] G. Lammers, E.J. Stamhuis, A. Beenackers, "Continuous production of hydroxypropyl starch in a static mixer reactor", *Starch-Starke* 45 (1993) 227-232.

- [58] A.S. de Wijn, V. Vesovic, G. Jackson, J.P.M. Trusler, "A kinetic theory description of the viscosity of dense fluids consisting of chain molecules", *Journal of Chemical Physics* 128 (2008) 8.
- [59] H. Vogel, "The temperature dependence law of the viscosity of fluids", *Physikalische Zeitschrift* 22 (1921) 645-646.
- [60] G.S. Fulcher, "Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses", *Journal of the American Ceramic Society* 8 (1925) 339-355.
- [61] G. Tammann, W. Hesse, "The dependency of viscosity on temperature in hypothermic liquids", *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* 156 (1926).
- [62] B. Esteban, J.R. Riba, G. Baquero, R. Puig, A. Rius, "Characterization of the surface tension of vegetable oils to be used as fuel in diesel engines", *Fuel* 102 (2012) 231-238.
- [63] A. Chaudhari, H. Chaudhari, S. Mehrotra, "Dielectric properties for the binary mixture of dimethylsulphoxide and dimethylacetamide with 2-nitrotoluene at microwave frequencies", *Fluid Phase Equilibria* 201 (2002) 107-118.
- [64] R.J. Sengwa, V. Khatri, S. Sankhla, "Dielectric behaviour and hydrogen bond molecular interaction study of formamide-dipolar solvents binary mixtures", *Journal of Molecular Liquids* 144 (2009) 89-96.
- [65] L. Onsager, "Electric moments of molecules in liquids", *Journal of the American Chemical Society* 58 (1936) 1486-1493.
- [66] M. Frenkel, G.A. Iglesias-Silva, M.S. Mannan, K.R. Hall, "Fitting vapor pressure-temperature data: simplicity and unintended consequences", *Fluid Phase Equilibria* 183 (2001) 217-228.
- [67] G.W. Thomson, "The Antoine equation for vapor-pressure data", *Chemical Reviews* 38 (1946) 1-39.

CAPÍTULO V

VISCOSIDAD A ALTA PRESIÓN Y ALTA TEMPERATURA

5.1. Introducción

Durante los cuatro años transcurridos durante la realización de la presente memoria se efectuó una estancia de investigación en “*Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs*” de la “*Université de Pau et des Pays de l’Adour*” dirigido por D. Guillaume Galliero para medir la viscosidad dinámica en función de la presión y de la temperatura para 2,5-dimetiltiofeno, 2-etiltiofeno, 2-metiltiofeno y 3-metiltiofeno.

En la bibliografía especializada abunda la información sobre la viscosidad en función de la temperatura a presión atmosférica, tanto para líquidos puros como para sus mezclas. Sin embargo, el estudio de esta propiedad a altas presiones y altas temperaturas es más escaso, debido a los problemas tecnológicos asociados al procedimiento experimental. La industria petroquímica fue una de las primeras en requerir valores de la viscosidad en función de estas dos variables. Desafortunadamente, los resultados que obtuvieron inicialmente no fueron todo lo precisos que deseaban. En la actualidad hay especial interés en tres campos de investigación.

- Diseño y fabricación de nuevos equipos para el análisis en función de la presión y de la temperatura.
- Estudio de nuevos líquidos de referencia para el calibrado del instrumental.
- Diseño de nuevas ecuaciones que predigan la viscosidad con la mejor precisión y exactitud posible.

5. 2. Técnicas para la determinación de la viscosidad

En la actualidad existen diversas técnicas empleadas para el análisis de la viscosidad en función de la presión y de la temperatura, pudiendo destacar los siguientes instrumentos, según la Comisión de Termodinámica de la IUPAC [1]:

- Viscosímetro capilar
- Viscosímetro de cuerpo oscilante o rotacional
 - Viscosímetro de disco oscilante
 - Viscosímetro de cilindro oscilante

- Viscosímetro de esfera oscilante
- Viscosímetro de vibración
 - Viscosímetro de hilo vibrante
 - Viscosímetro de torsión de cristal
- Viscosímetro de caída de cuerpo

En los apartados posteriores se aporta una breve descripción de cada una de las técnicas existentes actualmente para el análisis de esta propiedad.

5.2.1. Flujo capilar

Este tipo de viscosímetros es, sin duda, uno de los métodos de medida más empleados para el estudio de la viscosidad. Se hace pasar un volumen V de fluido a través de un cilindro de radio a y de longitud L (siendo L mucho mayor que a) por acción de un gradiente de presión. Este gradiente es producido por la acción de la presión hidrostática de la columna de líquido, ρgh , donde ρ es la densidad del fluido, g es la aceleración de la gravedad y h es la altura de la columna de líquido. Emplea la ecuación de Hagen-Poiseuille (ecuación 3.14), ya descrita en un capítulo anterior, para determinar el valor de la viscosidad.

Un ejemplo del empleo de un viscosímetro de flujo capilar para la medición de la viscosidad de un fluido a altas presiones fue el trabajo desarrollado por Barrufet y Setiadarma [2]. Estos investigadores desarrollaron un viscosímetro capilar de mercurio para el análisis de aceites pesados a presiones y temperaturas elevadas. El rango de temperaturas para dicho dispositivo comprendió entre temperatura ambiente y 450 K. Por su parte las presiones abarcaron desde presión atmosférica hasta 34 MPa, respectivamente. Guiddings y col. [3] estudiaron con un viscosímetro de tipo capilar la viscosidad para metano, propano y cuatro mezclas de ambos compuestos desde una temperatura de 277,15 K hasta 411,15 K, en cuanto a las presiones, éstas abarcaron desde 0,1 MPa hasta 55 MPa.

5.2.2. Cuerpo oscilante

Aquí la viscosidad de un fluido es determinada por la medición de la disminución en las oscilaciones de torsión de un objeto axialmente simétrico, suspendido de un hilo elástico en el seno del fluido cuya viscosidad se desconoce. El cuerpo oscilante habitualmente utilizado es un disco de configuración variable (libre u oscilante emplazado entre dos platos fijos). Es frecuente que el líquido envuelva al cuerpo. Por el contrario, cuando el elemento que oscila es de geometría esférica o cilíndrica, el fluido puede estar presente en el interior de dicho cuerpo. El cuerpo suele ser rotado inicialmente para que comience el movimiento de torsión [4].

La frecuencia angular ω y el amortiguamiento Δ del movimiento del cuerpo en el interior del fluido es causado por la resistencia viscosa ejercida por el líquido. Ambos parámetros, ω y Δ , difieren si el movimiento se produce con líquido o en condiciones de vacío (ω_o , Δ_o). Esta diferencia es función de la densidad y de la viscosidad del líquido, así como de las propiedades características del oscilador. Conociendo ω , Δ , ω_o y Δ_o se puede averiguar tanto el valor de la densidad como de la viscosidad del fluido de interés [5]. Para desarrollar estos cálculos hará falta conocer otros parámetros, como el tiempo, la longitud del hilo, la masa del cuerpo, la presión y la temperatura.

Krall y col. [6] midieron la viscosidad del tolueno en un rango de temperaturas comprendido entre 298,15 K hasta 423,15 K, alcanzando un valor para la presión igual a 30 MPa. El grupo de investigación de Kestin y col. [7] desarrolló un viscosímetro de disco oscilante para analizar soluciones iónicas en condiciones de altas presiones y temperaturas. Este dispositivo fue capaz de alcanzar una temperatura equivalente a $T = 573,15$ K y presiones iguales a $p = 35$ MPa. El equipo de Kestin intentaba simular, con estas presiones y temperaturas, las condiciones en las que se encuentran las fuentes geotermales en la naturaleza.

5.2.3. Torsión de cristal

Otro instrumento empleado para el estudio de la viscosidad en función de la presión y de la temperatura es el llamado viscosímetro de torsión de cristal. Mason [8] empleó por primera vez un viscosímetro de torsión de cristal piezoeléctrico en el año 1947.

A continuación, se detalla la técnica empleada por este tipo de viscosímetro. Si a un cilindro fabricado con material piezoeléctrico se le somete a un voltaje sinusoidal a través de cuatro electrodos (conectados de tal manera que su adyacente posea polaridad opuesta), éste comenzará a vibrar con un movimiento de torsión casi puro. Por el contrario, cuando el cilindro es introducido en el fluido cuya viscosidad se desconoce, la viscosidad altera la frecuencia de resonancia del cristal, su conductancia y el ancho de banda de resonancia con respecto a la situación de vacío [9]. Este tipo de viscosímetros permiten medir viscosidades en un amplio rango de presiones y de temperaturas.

Generalmente se emplea cristal de cuarzo como material piezoeléctrico, debido a sus excelentes propiedades físicas. La preparación del cristal es un proceso complejo y que transcurre por diversas etapas, desde la obtención del material de partida con las mejores propiedades deseadas, hasta cortarlo, pulirlo o lavarlo con los disolventes adecuados.

Ejemplos de autores que han empleado este tipo de instrumentos se destacan a continuación. Haynes [10] estudió la viscosidad del argón a temperaturas comprendidas entre 85

K y 298 K, y hasta una presión igual a 34 MPa. Por su parte Diller y col. [11] desarrollaron un viscosímetro de cristal piezoeléctrico para emplearlo con gases comprimidos y líquidos cuyo rango de temperaturas alcanzaba hasta 600 K y 70 MPa. Finalmente, Daridon y col. [12] investigaron la viscosidad del escualeno con un instrumento de este tipo en un rango de temperaturas comprendidas entre 293,15 K y 363,15 K, y hasta una presión equivalente a 350 MPa.

5.2.4. Hilo vibrante

Un hilo cilíndrico, delgado y sujeto por ambos extremos de tal modo que éstos no se pueden mover, de longitud L mucho mayor que su radio R y de densidad ρ_s , se encuentra sometido a una tensión. El hilo es introducido en un fluido del cual se desconoce su viscosidad y se encuentra inicialmente estacionario. A continuación, se hace oscilar el hilo mediante un desplazamiento en un plano perpendicular al eje del mismo y que lo contiene [13].

La viscosidad con este tipo de viscosímetro puede deducirse de dos formas diferentes [14]:

- Modo transitorio. Una vez generada la perturbación inicial se analiza el amortiguamiento y la frecuencia del movimiento oscilatorio con líquido y en vacío.
- Modo forzado. Este método consiste en mantener la perturbación en el tiempo y estudiar la frecuencia de resonancia.

A partir de los valores del coeficiente de amortiguamiento del hilo en vacío (Δ_o) del coeficiente de amortiguamiento del hilo en presencia del líquido (Δ) de la frecuencia de oscilación (ω) de la densidad del hilo (ρ_s) y de la densidad del fluido (ρ) se puede determinar el valor de la viscosidad [15].

Con un único viscosímetro es posible analizar un amplio rango de viscosidades, basta con modificar el diámetro del hilo. La ventaja de este equipo radica en que puede emplearse sin calibración o bien mediante su calibrado a partir de un número pequeño de valores.

El equipo de investigación de Peleties y col. [16] analizó la viscosidad de un derivado del ftalato a temperaturas comprendidas entre 298,15 K hasta 373,15 K, y 140 MPa. Por su parte, Oliveira y col. [17] estudiaron la viscosidad de cinco hidrocarburos hasta 250 MPa, en un rango de temperaturas comprendido entre 303 K hasta y 348 K.

5.2.5 Caída de cuerpo

Los viscosímetros de caída de cuerpo se caracterizan por determinar el tiempo que tarda en caer un cuerpo por acción de la gravedad a través del líquido del cual se desconoce el valor de su viscosidad en unas condiciones específicas de temperatura y de presión. Cuando el instrumento está lleno, el líquido que rodea al cuerpo genera una resistencia provocando que el cuerpo consiga mantener una velocidad terminal constante. Los cuerpos comúnmente empleados vienen siendo esféricos y cilíndricos (casi siempre con un extremo semiesférico). Existe una alternativa a éstos, el denominado viscosímetro de bola rodante, consiste en un tubo inclinado lleno de fluido por donde se deja que se deslice una bola.

La ventaja de estos equipos radica en el amplio rango de viscosidades en el que pueden emplearse, ya que permiten analizar desde bajas hasta altas viscosidades variando únicamente el tipo de cuerpo utilizado, ya sea en forma, tamaño o densidad. También presentan diversas desventajas, como que el tiempo empleado por el cuerpo puede variar sustancialmente si el tubo de medida no se encuentra perfectamente colocado en posición vertical o si el diámetro de éste no es del todo uniforme a lo largo de toda la celda.

Para un cuerpo esférico que cumple la ley de Stokes (es decir, cuando la fuerza ejercida por la acción de la gravedad se iguala en magnitud con la fuerza de rozamiento provocada por el fluido viscoso sobre el cuerpo la velocidad se mantiene constante) se puede determinar la viscosidad a partir del tiempo de descenso del cuerpo en el seno del líquido. Es necesario elegir un elemento de caída con la densidad adecuada para que se pueda mantener constante esa velocidad terminal. A su vez, los cuerpos deben ser perfectamente homogéneos para que su descenso sea vertical [18]. Bizard y col. [19] desarrollaron un viscosímetro de caída de bola de alta precisión.

Los viscosímetros de caída de cuerpo cilíndrico poseen un tubo vertical ocupado con el fluido cuya viscosidad se desconoce. Así mismo, en el interior de dicho tubo se deposita el cuerpo metálico cilíndrico con un extremo de forma semiesférica que descenderá libremente por la acción de la gravedad. Durante el recorrido del elemento metálico a través de la celda de medida el líquido se desplazará en forma anular entre la pared del tubo y el cuerpo de caída. Una de las primeras referencias halladas acerca de este tipo de dispositivos es el trabajo desarrollado por Bridgman [20] para el estudio del efecto causado por la presión en la medición de la viscosidad. Este investigador determinó el tiempo que necesitaba un cuerpo para desplazarse verticalmente desde un extremo a otro de un tubo, y de ahí deducir la viscosidad para cuarenta y tres líquidos puros. Años más tarde, se presentó el modelo matemático necesario por parte de Lohrenz y col. [21], que se describe en el siguiente apartado, para la correcta

medición de la viscosidad mediante este tipo de viscosímetros. Si el cuerpo de caída está constituido por un material no magnético, pero presenta en su interior un núcleo magnético, se puede controlar la presencia del mismo a través del cambio en la inductancia producido en las bobinas localizadas en el exterior del tubo. Cuando el cuerpo se encuentra justamente en el centro de la bobina magnética, la señal eléctrica se incrementará al máximo, generando picos cada vez que el núcleo atraviese cada elemento de detección. Conociendo el tiempo empleado por el cuerpo en recorrer una distancia conocida, las dimensiones del tubo y del cuerpo, se puede calcular el valor de la viscosidad a la presión y a la temperatura fijada. Bair y col. [22] analizaron la viscosidad para el 1,1,1,2-tetrafluoroetano mediante un viscosímetro de caída cilíndrico.

5.3. Técnica empleada en el estudio de la viscosidad en función de la presión y de la temperatura

La técnica aplicada para la medición de la viscosidad a partir de un viscosímetro de caída de cuerpo, está fundamentada en la determinación del tiempo empleado por un cuerpo en desplazarse verticalmente a través de la celda de medida, de forma cilíndrica, que contiene el fluido de interés, a unas determinadas condiciones de presión y de temperatura. Cuanto más viscoso sea el líquido, mayor será el tiempo requerido por el cuerpo para atravesar el tubo desde su inicio hasta su final.

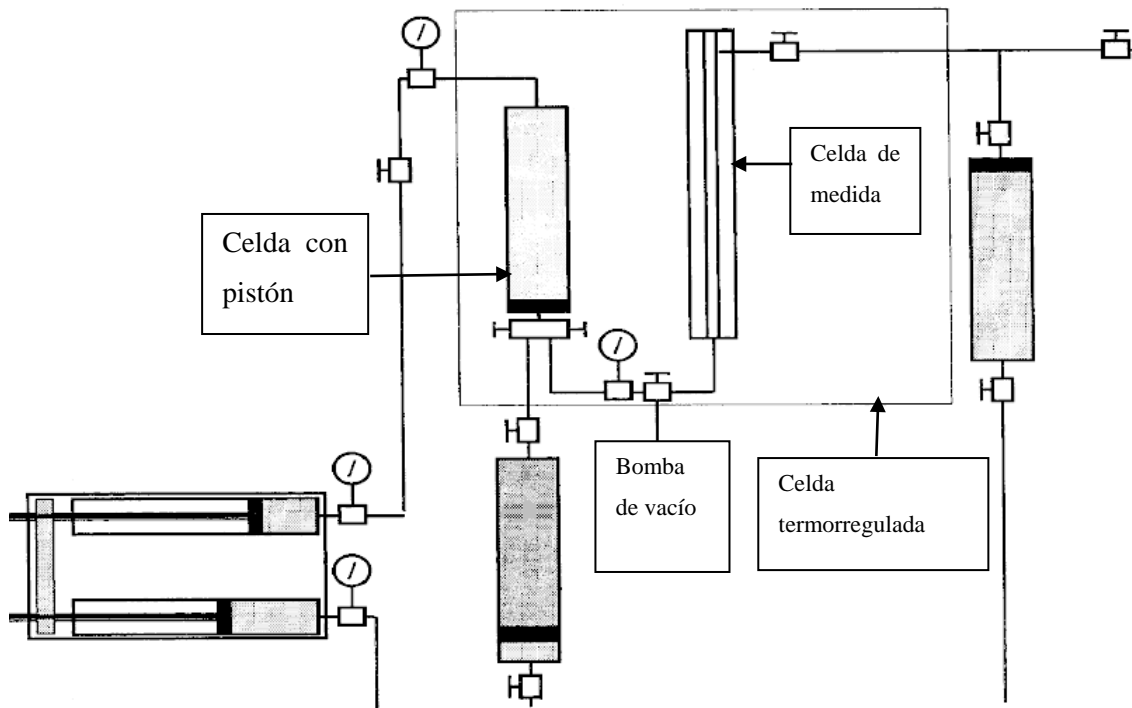


Figura 5.1. Descripción gráfica del equipo [23]

El viscosímetro fue diseñado por Daugé et al. [23]. El equipo, que viene representado en la Figura 5.1, consta de dos celdas a alta presión. Una será la que contiene el pistón que ejercerá la presión requerida en cada momento, pudiendo llegar a operar hasta una presión igual a 150 MPa, la otra es la celda de medida procedente de la casa comercial TOP Industrie. Ambas celdas están conectadas a través de un tubo capilar y una válvula. A su vez, el montaje dispone de una bomba neumática NOVA, que puede alcanzar una presión máxima de 160 MPa conectada a la celda del pistón y de una bomba de vacío de la casa comercial Leybold, del modelo TRIVAC. La presión en todo momento es controlada por un manómetro HBM-P3M conectado directamente a ambas celdas. La incertidumbre en la medida de la presión es de 0,2 MPa. El intervalo de temperaturas en el que pueden realizarse medidas de viscosidad es desde 273,15 K hasta 393,15 K, debido a las limitaciones impuestas por algunos de los elementos constituyentes del montaje. La temperatura se controla mediante un sistema AOIP en el que la sonda Pt 100 se coloca dentro de la celda de medida. La incertidumbre asociada al control de la temperatura es de 0,05 K. La temperatura del líquido se mantiene constante durante el tiempo que dura el trabajo experimental en ambas celdas con la ayuda de aceite de silicona, proporcionado por un baño termostático. El rango de temperaturas en las que trabaja el baño está comprendido entre 243,15 K y 473,15 K. Así mismo, la celda de medida y la celda que contiene el pistón se encuentran insertadas en una celda termorregulada por aire con el fin de obtener la temperatura más homogénea posible alrededor del sistema.

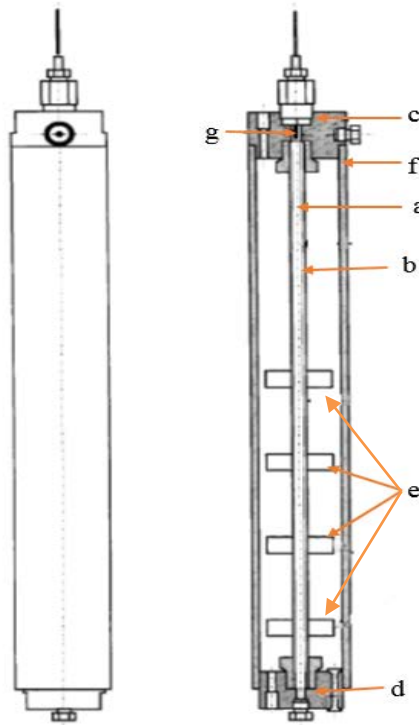


Figura 5.2. Descripción de la celda de medida [23]

Como ya se ha comentado anteriormente, la cámara de medida de la viscosidad posee forma cilíndrica, el cuerpo de caída metálico y el líquido del cual se desconoce el valor de la viscosidad en su interior. En la Figura 5.2 viene dada una representación esquemática de la misma. Consta de un tubo cilíndrico, *b*, (8 mm de diámetro interno, 14,3 mm de diámetro externo, 600 mm de longitud, y donde la presión máxima que se puede alcanzar es de 200 MPa), en cuyo interior hay dispuesto otro tubo, *a*, (6,47 mm de diámetro interno, 7,94 mm de diámetro externo, y una longitud de 600 mm). En los extremos hay dispuestos dos conectores de alta presión, *c* y *d*. Ambos tubos están llenos de fluido para que la presión dentro y fuera del tubo interior sea la misma. De este modo, evitaremos que el tubo pueda deformarse debido a la posible diferencia de presión. En el exterior del tubo externo se encuentran ancladas cuatro pares de bobinas de hilo de cobre, *e*, cuya misión es la de detectar el paso del cuerpo metálico. El espacio existente entre el tubo *a* y el cilindro de aluminio, *f*, que recubre a los tubos ya mencionados está relleno con líquido transportador de calor para permitir que el sistema esté completamente termorregulado. Hay que comentar que tanto la celda de medida como la celda que contiene en su interior el pistón puedan rotar 180° sobre su eje horizontal. En la apertura, *g*, se coloca la sonda Pt 100 para el control de la temperatura.

El sistema de detección está basado en un efecto electromagnético producido por el paso del cuerpo metálico a través de los cuatro pares de bobinas localizadas en el exterior del tubo. Cada par está constituido por una bobina primaria y otra secundaria. Las cuatro primarias están conectadas en paralelo a un generador de frecuencia variable proveyendo una señal de entrada de 10 V y 1000 Hz, mientras que las cuatro secundarias están conectadas en serie. Por su parte, el cuerpo de caída, de constitución hueca de aluminio, contiene en su parte interna un núcleo magnético. Cuando el cuerpo atraviesa el primer par de bobinas, la inductancia de éstas se incrementa, generando un desequilibrio en el circuito secundario. Este efecto es utilizado para accionar un temporizador electrónico. Los otros tres pares de bobinas detienen el temporizador de forma similar a como se inicia en el primer par de bobinas. De esta forma se consiguen tres medidas del tiempo empleado por el cuerpo en caer a unas determinadas condiciones de presión y de temperatura. La longitud del tubo es también importante, con los 600 mm de longitud se consigue que el cuerpo logre alcanzar la velocidad terminal antes de llegar al primer par de bobinas. La viscosidad dinámica, η , es calculada a partir de la siguiente expresión.

$$\eta = K(\rho - \rho_L)\Delta\tau \quad (5.1)$$

donde ρ_S es la densidad del cuerpo, ρ_L la densidad del fluido, K una constante característica del instrumento (depende de la dimensiones del tubo y del cuerpo de caída) y $\Delta\tau$ es el tiempo empleado por el cuerpo en caer a través de la cámara de medida. La constante fue determinada a

partir de la calibración previa del aparato con tolueno, ya que existen numerosas publicaciones que contienen valores numéricos y correlaciones para la densidad y la viscosidad en el rango de presiones y de temperaturas en las que se ha realizado el trabajo experimental [24]. La incertidumbre asociada al cálculo del valor de la viscosidad es del 2%.

5.4. Trabajo experimental

Durante el periodo de tiempo que duró la estancia de investigación se realizó el estudio de la viscosidad en función de la presión y de la temperatura para los cuatro derivados del tiofeno mencionados previamente. El rango de temperaturas de trabajo para todos ellos fue desde 303,15 K hasta 333,15 K, con intervalos de 10 K. Por su parte, para las presiones, las medidas fueron realizadas desde presión atmosférica hasta una presión igual a 60 MPa.

Para el completo llenado del equipo hace falta un volumen aproximado de 120 mL de muestra. Previamente el pistón localizado en la celda correspondiente será desplazado a la parte superior. Llegado este momento, la celda de medida y la celda que contiene el pistón serán sometidas a vacío por medio de la bomba de vacío conectada al equipo a través del tubo capilar y de la doble válvula. El viscosímetro es llenado por acción de la gravedad. Se cierra la válvula que conecta los tubos capilares entre ambas cámaras y llegado este punto, un embudo de 150 mL de capacidad será conectado al sistema a través de la doble válvula. A éste se le añadirá un volumen de 120 mL del fluido cuya viscosidad es desconocida. Se evita en todo momento la formación de burbujas de aire tanto en el embudo como en el tubo de llenado. Una vez cerciorados de la ausencia completa de las mismas, se procede a la apertura de la doble válvula, permitiendo de este modo el llenado completo, con el líquido problema, de la celda que contiene el pistón. Posteriormente, se procede a abrir la válvula que conecta ambas celdas permitiendo que se llene la cámara de medida.

La limpieza del equipo es una etapa fundamental a la hora de adquirir datos experimentales de buena calidad. Su objetivo es evitar que queden restos de líquidos analizados previamente que distorsionen las medidas del fluido que se va investigar. En primer lugar, se abrirán las válvulas que conectan el sistema con el exterior, para permitir que descienda el líquido por acción de la gravedad. El pistón se desplazará hacia el final de la cámara para eliminar el líquido que pueda haberse quedado retenido. Finalmente, se someterá al equipo a vacío para la eliminación de las posibles trazas aún existentes.

El cuerpo de caída empleado para la realización de todo el trabajo experimental presenta las siguientes características: una densidad de $\rho = 7,78 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y un diámetro de 0,638 cm.

5.5. Resultados y discusión

Previamente al trabajo experimental se realizó una búsqueda en la bibliografía de valores para la viscosidad en función de la presión y de la temperatura para los cuatro derivados del tiofeno investigados, para su posterior comparación, pero no se encontraron resultados.

Los valores experimentales de la viscosidad fueron correlacionados en función de la presión y de la temperatura. Se empleó una ecuación que combina una ecuación tipo Tait y el modelo de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) [25]. A continuación, se muestra la ecuación matemática empleada:

$$\eta = A \cdot \exp\left[\frac{B}{T - C}\right] \cdot \exp\left[D \ln\left(\frac{p + E}{p_o + E}\right)\right] \quad (5.2)$$

donde E es un polinomio de segundo grado en T .

$$E = E_o + E_1 \cdot T + E_2 \cdot T^2 \quad (5.3)$$

siendo A , B , C , D y E parámetros ajustables. El parámetro D es independiente de la temperatura. Por su parte, p_o es la presión atmosférica, p es la presión dada en MPa y T es la temperatura dada en Kelvin. Los parámetros hallados para cada uno de los fluidos junto a su correspondiente desviación entre los datos experimentales y los correlacionados se recogen en la Tabla 5.1. La desviación entre los datos experimentales y los calculados de forma teórica viene expresada cómo desviación relativa media.

$$DRCM(x) = 100 \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{cal}}}{x_i^{\text{exp}}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (5.4)$$

donde x_{calc} es el valor obtenido de forma teórica, x_{exp} es el valor experimental y n es el número de medidas.

Si se tiene en cuenta la incertidumbre asociada al proceso de calibración, a la lectura de la presión, a la lectura de la temperatura y a la lectura de la densidad la incertidumbre total en la viscosidad es del 2%. En general existe una buena concordancia entre los valores hallados de forma experimental y aquellos correlacionados mediante la ecuación del tipo VFT-Tait. Para el 2,5-dimetiltiofeno, la desviación relativa cuadrática promedio hallada fue $DRCM(\%) = 0,16$, para el 2-etiltiofeno fue 0,14 %, por parte del 2-metiltiofeno fue 0,28 % y finalmente para el 3-metiltiofeno, fue 0,50 %.

El comportamiento en cuanto a las variables presión y temperatura fue el esperado. La viscosidad aumenta al aumentar la presión. En cuanto a la segunda variable, se observa como la viscosidad incrementa su valor cuando desciende el valor de la temperatura. A su vez aumenta su valor cuando lo hace la longitud de la cadena enlazada al ciclo.

Cuando un fluido es comprimido, es decir, cuando se ve sometido a presión, la movilidad de sus moléculas se ve sensiblemente reducida, ya que la distancia entre las mismas se acorta. Como resultado de ello, la viscosidad del líquido aumenta. Kioupis y col. [26] concluyeron que cuando la presión del sistema se incrementa, los huecos existentes en el líquido reducen de tamaño y de número. En un fluido cualquiera, las moléculas se trasladan mediante saltos entre estos huecos o bien mediante el desplazamiento de las moléculas adyacentes a los sitios vacíos. Las moléculas más ramificadas se caracterizan por poseer una menor flexibilidad intramolecular, por lo que encuentran más dificultades para desplazarse, de ahí el aumento en el valor de la viscosidad.

En las gráficas se observa cómo la pareja formada por el 2,5-dimetiltiofeno y el 2-etiltiofeno ofrecen valores similares para la viscosidad en condiciones de bajas presiones. Ambas moléculas poseen el mismo número de átomos de carbono anclados al anillo de tiofeno. A bajas temperaturas y altas presiones, condiciones ambas de mayor viscosidad, el valor para el 2,5-dimetiltiofeno es ligeramente superior que el mostrado por el 2-etiltiofeno. Así mismo, sus valores son ligeramente superiores que para los dos restantes compuestos investigados. A presión atmosférica y a una temperatura de 303,15 K la secuencia de mayor a menor es: 2,5-dimetiltiofeno, 2-etiltiofeno, 2-metiltiofeno y finalmente 3-metiltiofeno. Esta secuencia se mantiene inalterada cuando se incrementa la presión y la temperatura. El hecho de que el 2,5-dimetiltiofeno muestre el valor más elevado para esta propiedad concuerda con la teoría propuesta por Kioupis acerca de que los compuestos más ramificados ofrecen mayor valor para la viscosidad.

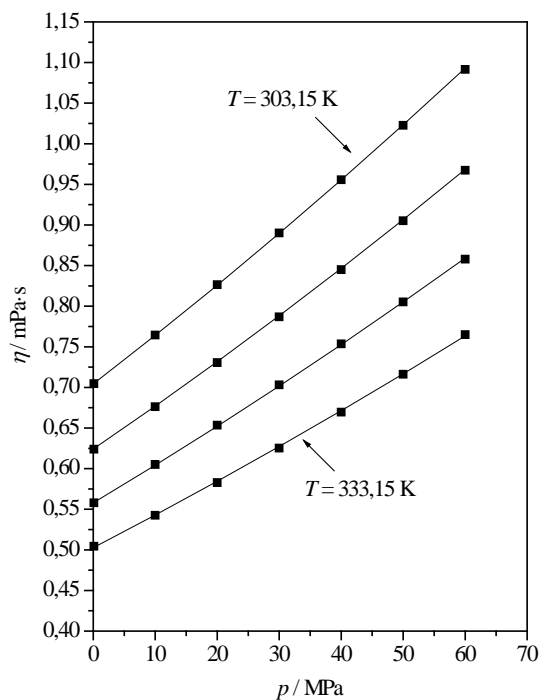


Figura 5.3. Viscosidad dinámica en función de la presión y de la temperatura para el 2,5-dimetiltiofeno

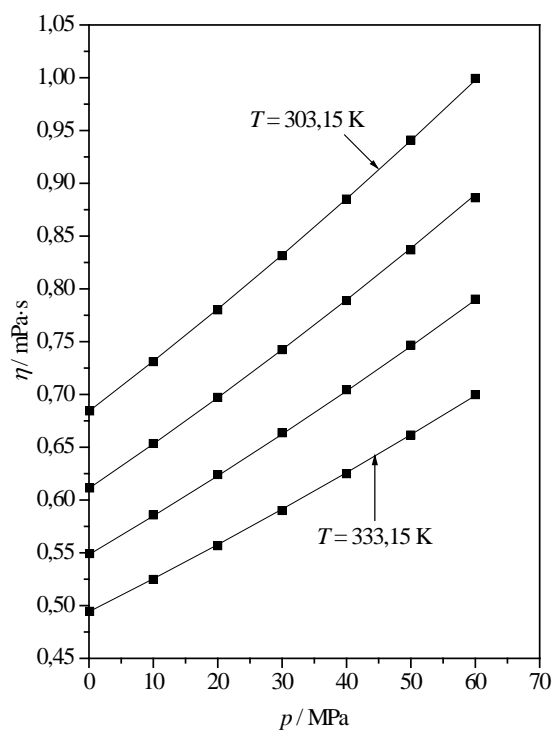


Figura 5.4. Viscosidad dinámica en función de la presión y de la temperatura para el 2-etiltiofeno

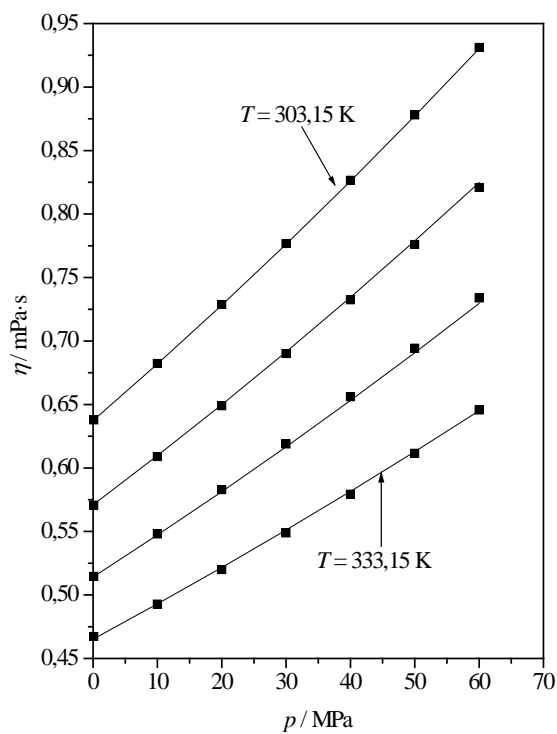


Figura 5.5. Viscosidad dinámica en función de la presión y de la temperatura para el 2-metiltiofeno

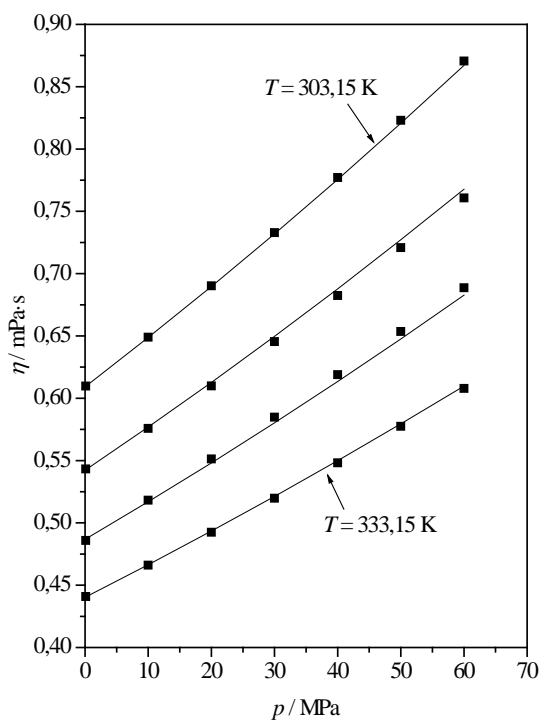


Figura 5.6. Viscosidad dinámica en función de la presión y de la temperatura para el 3-metiltiofeno

En las siguientes gráficas se ve de forma más visual la viscosidad en función de la presión y de la temperatura para los siguientes cuatro líquidos.

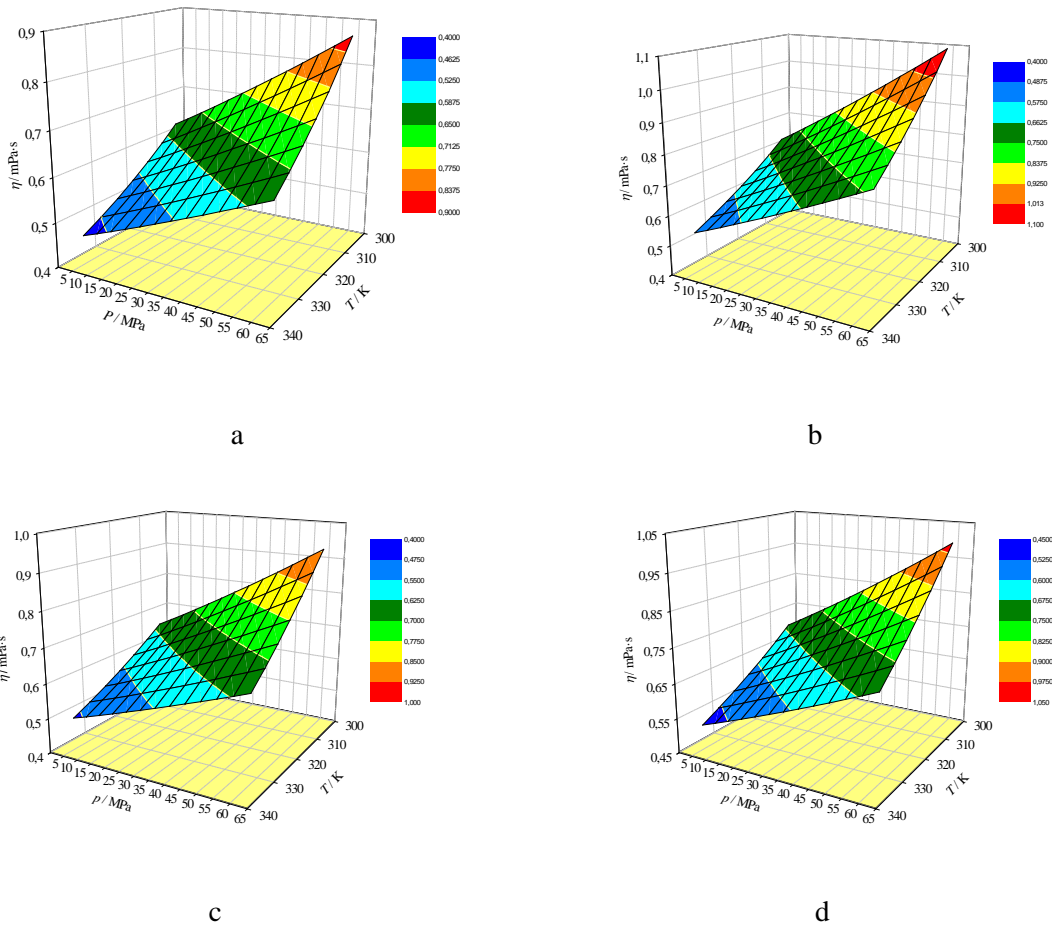


Figura 5.7. Viscosidades en función de la presión y de la temperatura para los disolventes: a) 3-metiltiofeno, b) 2,5-dimetiltiofeno, c) 2-metiltiofeno, y d) 2-etiltiofeno

Tabla 5.1. Parámetros del ajuste de la viscosidad en función de la presión y de la temperatura con la ecuación VFT-Tait, junto a la correspondiente desviación para cada uno de los líquidos estudiados.

	2,5-Dimetiltiofeno	2-Etiltiofeno	2-Metiltiofeno	3-Metiltiofeno
A / mPa·s	-3,52081	-5,69068	-5,04076	-3,60754
B / K	799,24	2442,02	1870,32	801,52
C / K	51,13	-156,58	-104,23	45,64
D	1,7649	2,5142	2,2380	2,2311
E ₀ / MPa	2165,96	4883,70	4055,08	2421,08
E ₁ / MPa·K ⁻¹	-12,687	-29,499	-25,182	-14,01
E ₂ / MPa·K ⁻²	0,02059	0,04820	0,04249	0,02368
DRM / %	0,14	0,11	0,23	0,40

Summary

In this chapter, it is described the technique employed and the measurements taken to understand the viscosity at high pressure and at high temperature for derivatives of thiophene with an alkyl chain: 2,5-dimethylthiophene, 2-ethylthiophene, 2-methylthiophene, and 3-methylthiophene.

The device employed to carry out all experimental work, is based on the falling body principle. Falling body viscometers make use of the time of free fall of a object, which density is known, to discover the value of the viscosity at a given pressure and temperature. In a vacuum, the bodies descend and accelerate by the gravity. However, when there is liquid around the objet, this liquid opposes the movement of body. Consequently, the sinker achieves a terminal and constant velocity. The more viscous is the liquid, the time of fall is higher. The falling element used has a cylinder shape with hemispherical ends.

The instrument that it was manipulated to obtain the values of viscosity at high pressure and high temperature was designed by Daugé et al. [23]. The viscometer is characterized by two high-pressure cells (a measuring cell and a piston cell) which are attached by a capillary tube and a valve. A pneumatic oil pump, that it is employed to increase the pressure inside the device, is connected to the piston cell. The pressure, wich uncertainty is 0.2 MPa, is controlled by a HBM-P3M manometer united to the tube between the two mentioned cells. On the other hand, the temperature is checked by an AOIP system with a Pt100 inserted inside the measuring cell. The uncertainty of temperature is 0.5 K. The system is thermoregulated with a heat-carrying liquid provided by a thermostatic bath. Furthermore, the measuring cell and the piston cell are placed in an automated air-pulsed thermal regulator oven in order to achieve a homogeneous temperature around the system.

The filling procedure by gravity for liquids at atmospheric pressure is simple. At first, the piston is moved to the top of the cell. A vacuum pump is employed to carry out vacuum conditions in the measuring cell and in the piston cell through the double valve. After that, the valve which connects both cells is closed. Then, a funnel with a filling tube is attached to the double valve. The sample is introduced into the filling tube and the funnel, avoiding the formation of air bubbles at all time. The piston cell is filled because the double valve is opened. The valve that connecting both capillary tubes between the two cells is opened, and therefore the measuring cell is filled.

The principle of viscometer is that the body falls through the sample, which viscosity is unknown, at a temperature and pressure indicated. The detection system is based on an electromagnetic effect induced by the metallic body moving through the coils (four pairs)

located on the tube. Four secondary coils are connected in series and the four primary coils are connected in parallel to a variable frequency generator. When the body crosses the first pair of coils, the inductance of the coil increases, and the time begins to count. The rest of coils stop the time in a similar way.

Equation 5.9. was used to calculate the values of dynamic viscosity, depending on the density of the body, the density of the liquid, and the falling time between the detection sensors. Before performing the experimental measurements, it was calibrated the instrument with toluene, as a reference fluid, because there are abundant values in the scientific bibliography for the density and the viscosity in the range of experimental pressures and temperatures.

For the four solvents commented previously, the measurements were carried out in a temperature range from $T = 303.15$ K to $T = 333.15$ K, with intervals of $T = 10$ K. On the other hand, the pressures were studied up to $p = 60$ MPa. The empirical values of dynamic viscosity were correlated with pressure and temperature using an equation that combines the Tait equation and the Vogel-Fulcher-Tamman model [25].

In general, dynamic viscosity increases with pressure and when temperature decreases. Furthermore, this property rises when the length of the chain is lengthened. When a liquid is compressed, the mobility of it is more reduced, so the dynamic viscosity increases. Kioupis et al. [26] stated that the most branched molecules present a higher viscosity values due to their lower intramolecular flexibility.

At atmospheric pressure and a temperature $T = 303.15$ K, the four liquids have the following sequence: 2,5-dimethylthiophene > 2-ethylthiophene > 2-methylthiophene > 3-methylthiophene.

Referencias

- [1] W.A. Wakeham, A. Nagashima, J.V. Sengers, International Union of Pure and Applied Chemistry. Commission on Thermodynamics, "Measurement of the transport properties of fluids" (1991) Editorial Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- [2] M.A. Barrufet, A. Setiadarma, "Experimental viscosities of heavy oil mixtures up to 450 K and high pressures using a mercury capillary viscometer", *Journal of Petroleum Science and Engineering* 40 (2003) 17-26.
- [3] J.G. Giddings, J.T.F. Kao, R. Kobayashi, "Development of a high pressure capillary-tube viscometer and its application to methane, propane, and their mixtures in gaseous and liquid regions", *Journal of Chemical Physics* 45 (1966) 578-586.
- [4] C. Tropea, A.L. Yarin, J.F. Foss, "Handbook of Experimental Fluid Mechanics", (2007) Editorial Springer.
- [5] J.C. Nieuwoudt, J. Kestin, J.V. Sengers, "On the theory of oscillating-body viscometers", *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 142 (1987) 53-74.
- [6] A.H. Krall, J.V. Sengers, "Simultaneous measurement of viscosity and density with an oscillating-disk instrument: the effect of fixed plates", *International Journal of Thermophysics* 24 (2003) 337-359.
- [7] J. Kestin, R. Paul, I.R. Shankland, H.E. Khalifa, "A high-temperature, high-pressure oscillating-disk viscometer for concentrated ionic solutions", *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* 84 (1980) 1255-1260.
- [8] W.P. Mason, W.O. Baker, H.J. McSkimin, J.H. Heiss, "Measurement of shear elasticity and viscosity of liquids at ultrasonic frequencies", *Physical Review* 75 (1949) 936-946.
- [9] B. Welber, "Damping of a torsionally oscillating cylinder in liquid helium at various temperatures and densities", *Physical Review* 119 (1960) 1816-1822.
- [10] W.M. Haynes, "Viscosity of gaseous and liquid argon", *Physica* 67 (1973) 440-470.
- [11] D.E. Diller, N.V. Frederick, "Torsional piezoelectric crystal viscometer for compressed gases and liquids", *International Journal of Thermophysics* 10 (1989) 145-157.
- [12] M.J.P. Comunas, X. Paredes, F.M. Gacino, J. Fernandez, J.P. Bazile, C. Boned, J.L. Daridon, G. Galliero, J. Pauly, K.R. Harris, "Viscosity measurements for squalene at high

pressures to 350 MPa from $T = (293.15 \text{ to } 363.15) \text{ K}$ ", *Journal of Chemical Thermodynamics* 69 (2014) 201-208.

[13] M.J. Assael, C.P. Oliveira, M. Papadaki, W.A. Wakeham, "Vibrating-wire viscometers for liquids at high pressures", *International Journal of Thermophysics* 13 (1992) 593-615.

[14] F.J.P. Caetano, J.L.C. da Mata, J. Fareleira, C. Oliveira, W.A. Wakeham, "Viscosity measurements of liquid toluene at low temperatures using a dual vibrating-wire technique", *International Journal of Thermophysics* 25 (2004) 1-11.

[15] T. Retsina, S.M. Richardson, W.A. Wakeham, "The theory of a vibrating-rod viscometer", *Journal of Applied Sciences Research* 43 (1987) 325-346.

[16] F. Peleties, J.P.M. Trusler, "Viscosity of liquid di-isodecyl phthalate at temperatures between (274 and 373) K and at pressures up to 140 MPa", *Journal of Chemical and Engineering Data* 56 (2011) 2236-2241.

[17] C. Oliveira, W.A. Wakeham, "The viscosity of five liquid hydrocarbons at pressures up to 250 MPa", *International Journal of Thermophysics* 13 (1992) 773-790.

[18] N.A. Park, T.F. Irvine, "The falling needle viscometer-A new technique for viscosity measurements", *Warme Und Stoffubertragung-Thermo and Fluid Dynamics* 18 (1984) 201-206.

[19] M. Brizard, M. Megharfi, E. Mahe, C. Verdier, "Design of a high precision falling-ball viscometer", *Review of Scientific Instruments* 76 (2005) 6.

[20] P.W. Bridgman, "The effect of pressure on the viscosity of forty-three pure liquids", *Proceeding of the American Academy of Arts and Sciences* 61 (1926) 57-99.

[21] J. Lohrenz, G.W. Swift, F. Kurata, "An experimentally verified theoretical study of the falling cylinder viscometer", *AIChE Journal* 6 (1960) 547-550.

[22] A. Laesecke, S. Bair, "High-pressure viscosity measurements of 1,1,1,2-tetrafluoroethane", *International Journal of Thermophysics* 32 (2011) 925-941.

[23] P. Dauge, A. Baylaucq, L. Marlin, C. Boned, "Development of an isobaric transfer viscometer operating up to 140 MPa. Application to a methane + decane system", *Journal of Chemical and Engineering Data* 46 (2001) 823-830.

[24] M.J. Assael, H.M.T. Avelino, N.K. Dalaouti, J. Fareleira, K.R. Harris, "Reference correlation for the viscosity of liquid toluene from 213 to 373 K at pressures to 250 MPa", *International Journal of Thermophysics* 22 (2001) 789-799.

[25] M.J.P. Comunas, A. Baylaucq, C. Boned, J. Fernandez, "High-pressure measurements of the viscosity and density of two polyethers and two dialkyl carbonates", *International Journal of Thermophysics* 22 (2001) 749-768.

[26] L.I. Kioupis, E.J. Maginn, "Impact of molecular architecture on the high-pressure rheology of hydrocarbon fluids", *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 7774-7783.

CAPÍTULO VI

CÁLCULOS TEÓRICOS: PC-SAFT Y DGT

6.1. Antecedentes

Una ecuación de estado (EoS) es una relación algebraica entre la temperatura T , la presión p , y el volumen molar V , empleada para el cálculo de propiedades termodinámicas y de equilibrio de fases. El conocimiento lo más preciso y exacto posible de estas propiedades en un amplio rango de temperaturas o de presiones es fundamental para el diseño de procesos industriales. Por ejemplo, en la industria del gas y del petróleo, se ha empleado para la descripción de mezclas de hidrocarburos en el equilibrio líquido-vapor a bajas y altas presiones. Sako, Wu y Prausnitz [1] propusieron ecuaciones de estado cúbicas para la descripción de polímeros basadas en la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong, la cual será analizada con posterioridad. Esta ecuación fue aplicada por estos autores para correlacionar datos a altas presiones de mezclas constituidas por etano y polietano. También se han usado para el cálculo de propiedades de transporte: viscosidad, coeficiente de difusión, conductividad térmica..., para componentes puros cómo para sus mezclas.

Algunas de las ecuaciones de estado más empleadas son las denominadas ecuaciones de estado cúbicas respecto al volumen molar, originadas todas ellas de la conocida ecuación de estado de van der Waals. Está considerada como el primer modelo termodinámico aplicado para un estado “vapor” como para un estado “líquido” de un fluido. Esta ecuación fue el punto de partida de otras muchas que fueron surgiendo en los años posteriores con el fin de introducir nuevos términos que mejorasen las predicciones halladas para los distintos tipos de fluidos. Estos fluidos pueden variar en su tamaño molecular (desde pequeñas moléculas esféricas a moléculas mucho más complejas como pueden ser los polímeros) o en el tipo de interacciones que se establecen entre los mismos (interacción no polar, polar o por puente de hidrógeno).

Van der Waals [2], propuso su ecuación de estado en el año 1873, durante el desarrollo de su Tesis Doctoral. Relacionaba la presión, la temperatura y el volumen molar de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{Vm^2} \quad (6.1)$$

siendo R la constante de los gases ideales, a un parámetro de atracción y b un parámetro de repulsión. Si se reescribe la ecuación 6.1.

Hasta bien entrado el siglo XX, más concretamente hasta el 1949, no se había introducido una mejora lo suficientemente buena a la ecuación de estado de van der Waals. En ese año, Redlich y Kwong [3] contribuyeron con una mejora en la parte de la ecuación dedicada al parámetro de atracción. Ese cambio supuso considerar que el parámetro a es dependiente de la temperatura para lograr una mayor precisión en la determinación de las propiedades en la fase “vapor”. La ecuación de estado de Redlich y Kwong posee la siguiente forma:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m + b)} \quad (6.2)$$

donde α se calcula teniendo en cuenta la siguiente expresión.

$$\alpha = \frac{1}{T^{0.5}} \quad (6.3)$$

los parámetros a y b pueden determinarse mediante el uso de parámetros críticos (P_c y T_c) de un fluido, por su parte Ω_a y Ω_b son coeficientes.

$$a = \Omega_a \frac{R^2(T_c)^2}{P_c} = 0,42748 \frac{R^2(T_c)^2}{P_c} \quad (6.4)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (6.5)$$

En 1972, Soave [4] propuso una mejora para la ecuación de estado de Redlich-Kwong. Consistió en la introducción de una estructura mucho más compleja en el parámetro de atracción, siendo función de la temperatura y del factor acéntrico, ω . La ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong es dada por la ecuación 6.2, donde a y b son dados por las ecuaciones 6.4 y 6.5. Por su parte, el parámetro α viene dado por la ecuación 6.6. Esta ecuación de estado mejoró considerablemente las correlaciones de la presión de vapor para hidrocarburos.

$$\alpha = \left[1 + \left(1 - T_r^{0.5} \right) \left(0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \right) \right]^2 \quad (6.6)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (6.7)$$

A mediados de los años setenta, Peng y Robinson [5] también propusieron una modificación. Usaron una expresión diferente para el denominador en la parte atractiva y diferentes funciones matemáticas para hallar los valores de a y b .

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (6.8)$$

$$a = 0,45724 \frac{R^2(T_c)^2}{P_c} \quad (6.9)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (6.10)$$

$$\alpha = \left[1 + (1 - T_r^{0,5})(0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2) \right]^2 \quad (6.11)$$

Las ecuaciones de estado Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson se hicieron muy populares en el ámbito industrial y académico. Fueron empleadas para el cálculo de propiedades de componentes puros y de mezclas con varios componentes.

Sin embargo, cuando se intentaban estudiar moléculas capaces de establecer entre ellas interacciones atractivas, tales como enlaces por puente de hidrógeno o interacciones del tipo dipolo-dipolo, se observó que la exactitud de este tipo de ecuaciones de estado cúbicas decrecía. Esta situación se debe a que el desarrollo de las anteriores ecuaciones se había llevado a cabo atendiendo exclusivamente a fuerzas de dispersión [6]. Con el fin último de mejorar, se introdujeron aproximaciones basadas en la mecánica estadística. Una de las nuevas propuestas fue la Teoría de Perturbaciones aplicada a la energía libre de Helmholtz sugerida por Wertheim. Chapman y col. dedujeron la ecuación de estado SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*). Según esta teoría, la energía libre se puede definir cómo la combinación de las diferentes “contribuciones” que conducen a la formación de una molécula. Existen múltiples versiones de la ecuación SAFT, dependiendo del sistema empleado como referencia y de la aproximación utilizada para el cálculo de dichas contribuciones. Una explicación con las características más importantes para la ecuación de estado SAFT viene recogida en el siguiente punto.

6.2. Ecuación de estado SAFT

La Teoría Estadística de Fluidos Asociantes, SAFT [7; 8], por sus siglas en inglés, es una metodología de modelado molecular que combina la termodinámica de Wertheim [9-14], fundamentada en la teoría de perturbaciones para fluidos asociantes, con formulaciones físicas

basadas en ecuaciones de estado. Este método permitió introducir los necesarios efectos de asociación para la correcta descripción de las moléculas analizadas.

Los fundamentos anteriores sólo habían tenido en cuenta como fuerzas intermoleculares las fuerzas de dispersión o de repulsión. Sin embargo, existen un gran número de moléculas con una alta capacidad de interacción con otras que conducen en último momento a la formación de dímeros, trímeros, etc. Las fuerzas intermoleculares presentes en este tipo de disolventes son mucho más intensas que aquellas debidas únicamente a las fuerzas de dispersión o a las interacciones electrostáticas débiles. En este grupo se puede destacar las interacciones de tipo dipolo-dipolo o por puentes de hidrógeno.

El modelado con SAFT posee algunas ventajas frente a otras teorías:

- Esta teoría se fundamenta en un modelo bien definido: las aproximaciones que se realicen pueden ser comprobadas mediante cálculos computacionales o bien con los resultados experimentales hallados previamente.
- Los parámetros que se emplean en las distintas ecuaciones poseen significado físico.

Como ya se comentó anteriormente, las ecuaciones de estado cúbicas anteriores derivan de la ecuación de van der Waals. La ecuación de estado SAFT toma como referencia una esfera dura para representar las interacciones repulsivas. Sin embargo, para la mayoría de moléculas con esto no es suficiente, ya que no poseen una geometría completamente esférica, algunas además poseen una gran capacidad asociativa. Por lo que a la ecuación se le debe incorporar algún término que haga referencia a la longitud de la molécula (forma molecular) y a la asociación molecular. Estas propiedades (tamaño e interacciones) tienen una importancia considerable en la estructura del fluido y en el valor de las diferentes propiedades. Los diferentes tipos de interacciones asociativas serán tratadas como perturbaciones.

La EoS SAFT para un fluido cualquiera se expresa cómo la energía residual de Helmholtz, la cual se define cómo la diferencia existente entre la energía total de Helmholtz y la energía para un gas ideal a la misma temperatura y con la misma densidad.

Según la teoría SAFT, existen tres contribuciones que afectan a las energías de interacción de una molécula:

- La “contribución” de dispersión-repulsión característica de los segmentos individuales.
- La “contribución” debida a la capacidad que poseen éstos para constituir una cadena.
- La posibilidad que tienen las moléculas de enlazarse para establecer agregados moleculares.

Según este modelo, una molécula está constituida por un número m , de segmentos esféricos de diámetro σ , enlazados entre sí a través de unos sitios específicos, denominados “sitios de cadena”. Los segmentos pueden representar átomos, grupos funcionales, o moléculas completas. Un único segmento se considera insuficiente para la correcta descripción de una molécula, debido a la forma no esférica de algunas moléculas y a la presencia de fuerzas con una dirección no central.

La formación de dímeros sólo es posible cuando los segmentos esféricos poseen una distancia y una orientación favorable. La fortaleza del enlace se puede cuantificar a través del potencial o profundidad de “pozo” cuyo centro se encuentra emplazado en uno de los sitios de cadena, y se caracteriza mediante dos parámetros: el primero es la energía de asociación, ε^{AA} , y el segundo es el volumen de asociación, κ^{AA} , correspondiente a la longitud del pozo, r^{AA} .

El modelado de una molécula cualquiera se realiza siguiendo los siguientes pasos [15]:

- En un primer momento, se parte del concepto de gas ideal aplicado al fluido, donde las partículas no interactúan entre sí y se encuentran separadas a una distancia infinita.
- A continuación, las partículas se transforman en esferas o segmentos, de igual tamaño y con diámetro σ . Estas esferas pueden interactuar unas con otras a través de fuerzas de repulsión-dispersión dependiendo de la distancia a la que se sitúen.
- Posteriormente, los segmentos pueden enlazarse entre sí, a través de los “sitios de cadena”, dando lugar a las moléculas.
- Finalmente, mediante los “sitios de asociación”, las moléculas pueden interactuar, generando finalmente agregados moleculares.

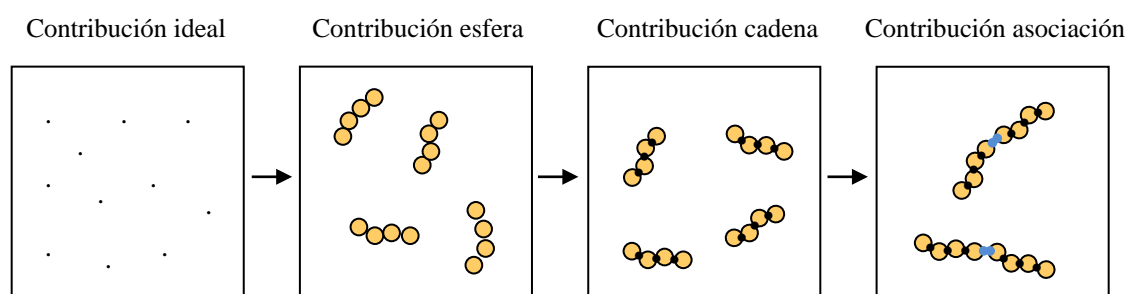


Figura 6.1. Esquema de perturbaciones para un fluido según la Teoría SAFT

La ecuación de estado SAFT viene expresada en forma de energía libre residual de Helmholtz:

$$\frac{A^{res}}{NkT} = \frac{A^{id}}{NkT} + \frac{A^{er}}{NkT} + \frac{A^{inter}}{NkT} + \frac{A^{cad}}{NkT} + \frac{A^{asoc}}{NkT} \quad (6.12)$$

siendo A^{id} , A^{er} , A^{inter} , A^{cad} y A^{asoc} los términos asociados a la “contribución” ideal, a la “contribución” de esfera dura, a la interacción esferas, a la formación de cadenas, y a la formación de agregados moleculares, respectivamente; N el número de moléculas, k la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Como ya se ha comentado previamente, se necesitan tres parámetros para definir correctamente una molécula. Éstos son el diámetro de la molécula σ , la profundidad del pozo de potencial ε , y el número de segmentos m en que está constituida. Cuando el estudio se realiza a una molécula con capacidad asociativa, se necesitarán dos parámetros adicionales. Los cuáles son la energía de asociación ε^{AA} , y el volumen de asociación κ^{AA} . El método empleado para derivar los parámetros σ , ε y m es ajustando los valores experimentales de la presión de vapor y de la densidad en un amplio rango de presión y de temperatura para los compuestos puros.

Existen varias versiones de la EoS SAFT atendiendo al fluido tomado como referencia y al término de la dispersión. Una de ellas es LJ-SAFT [16-22], en la que esferas de “Lennard-Jones” son empleadas como referencia para la formación de la cadena y en la que se calcula una función de distribución radial a través de la profundidad del “pozo” de potencial de “Lennard-Jones”. En otra versión, la VR-SAFT [23] en la que el potencial de atracción es de rango variable. Por otra parte, las modificaciones sugeridas por Huang y Radosz [24; 25] que aplicaron el término de la dispersión desarrollado por Chen y Kreglewski [26].

En este trabajo se ha empleado la ecuación de estado PC-SAFT para el modelado de la densidad, la presión de vapor y la velocidad de propagación del sonido para las distintas moléculas investigadas

6.3. Ecuación de estado PC-SAFT

La ecuación de estado PC-SAFT, *Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory*, fue desarrollada por Gross y Sadowskii [27]. Esta teoría describe las moléculas como cadenas constituidas por segmentos esféricos unidos tangencialmente. El potencial de cada segmento viene descrito por un potencial de “pozo cuadrado” modificado tal como fue expuesto por Chen y Kreglewski [26].

Las moléculas con carácter no asociativo se caracterizan por la presencia de tres parámetros: el número de segmentos que constituyen una cadena m , el diámetro de cada segmento σ , y la profundidad del pozo de potencial ε .

Tal como vienen definidas por la teoría de perturbaciones, las interacciones moleculares pueden fraccionarse en una contribución asociada a la parte repulsiva y otra contribución ligada a la parte atractiva del potencial. Para el cálculo de la contribución repulsiva se emplea como

referencia un fluido de “cadena dura”. Por otra parte, las interacciones atractivas son tratadas como perturbaciones del sistema de referencia.

La ecuación de estado PC-SAFT viene definida en función de la energía libre de Helmholtz como la suma de la “contribución” de la cadena dura (\tilde{a}^{hc}), la “contribución” de las interacciones atractivas dispersivas (\tilde{a}^{disp}), la “contribución” asociativa (\tilde{a}^{asoc}) y la “contribución” multipolar (\tilde{a}^{polar}), este último sumando no fue aplicado en los cálculos llevados a cabo.

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{id} + \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{asoc} \quad (6.13)$$

Las contribuciones correspondientes a la cadena dura y de asociación son obtenidas a través de la aproximación de Chapman [7; 8]. Mediante la teoría de Barker y Henderson se calcula la parte correspondiente a la contribución de dispersión [28; 29].

Como resumen general, se puede afirmar que cualquier molécula viene perfectamente definida por tres parámetros, y éstos son: el número de segmentos que constituyen una cadena m , el diámetro del segmento σ , y finalmente la profundidad del pozo de potencial ε . Sin embargo, para moléculas con capacidad de asociarse, existen dos parámetros adicionales, la energía de asociación, $\varepsilon^{A_i B_j}$, y el volumen de asociación, $k^{A_i B_j}$.

6.4. Precedentes del estudio de derivados del tiofeno con la ecuación de estado SAFT

Algunos compuestos orgánicos sulfurados ya han sido estudiados mediante ecuaciones de estado SAFT. El equipo de Zúñiga-Moreno [30] investigó las propiedades volumétricas de la mezcla binaria de tiofeno con dióxido de carbono con la EoS PC-SAFT. Los parámetros necesarios para la descripción del tiofeno (número de segmentos, m , el diámetro dependiente de la temperatura, σ , y la energía, ε) fueron hallados mediante el ajuste de los datos empíricos de la presión de vapor y de la densidad. Posteriormente llevaron a cabo el cálculo de la densidad con los parámetros moleculares establecidos previamente, hallándose una diferencia menor del 1% entre los datos calculados y los experimentales.

Tiempo después, Khelassi-Sefaour [31] empleó el modelado PC-SAFT para estudiar la mezcla de tiofeno con algunos líquidos iónicos a presión atmosférica y temperaturas comprendidas entre 273 y 363K. Los parámetros del tiofeno empleados fueron tomados del trabajo previo de Zúñiga-Moreno [30].

En otro trabajo publicado por Chen [32] se describe la densidad y el equilibrio líquido-vapor haciendo uso de la ecuación de estado PC-SAFT para mezclas constituidas por tiofeno y líquidos iónicos. Los parámetros del tiofeno empleados para la correcta resolución de las ecuaciones fueron tomados del trabajo publicado por Zúñiga-Moreno [30].

6.5. Teoría del Gradiente de Densidad (DGT)

La tensión superficial de líquidos puros y de sus mezclas puede ser calculada mediante la *Density Gradient Theory* (DGT).

Cahn y Hilliard [33] en 1958, mejoraron considerablemente esta teoría. Carey [34-36] con sus publicaciones la popularizó convirtiéndola en una teoría muy usada para predecir el valor de la tensión ya que combinó dicho modelo con una ecuación de estado. Por su parte Enders y col. [37] aplicaron la ecuación de estado PC-SAFT junto a la DGT para el estudio de las propiedades interfaciales de sistemas constituidos por dióxido de carbono y poliestireno.

6.5.1. Tratamiento matemático de la DGT

Cahn y Hilliard [33] concluyeron que la densidad de energía libre de Helmholtz para un sistema bifásico viene definida por una serie de Taylor:

$$f[\rho(z)] = f_o[\rho(z)] + \kappa_{ii}(T)[\nabla\rho(z)]^2 \quad (6.14)$$

donde $\rho(z)$ representa la densidad de moléculas en la posición z , $f[\rho(z)]$ es la energía libre en la parte homogénea del sistema y $\kappa_{ii}(T)$ es el denominado parámetro de influencia.

La tensión superficial, según Cahn y Hilliard [33] puede calcularse a partir de la siguiente expresión:

$$\sigma = 2 \int_{\rho^v}^{\rho^l} \sqrt{\Delta f[\rho(z)] \kappa_{ii}(T)} d\rho(z) \quad (6.15)$$

siendo ρ^v y ρ^l la densidad de equilibrio de la fase vapor y de la fase líquido, respectivamente, y $\Delta f[\rho(z)]$ el perfil de densidad

6.6. Resultados y discusión

Todos los parámetros necesarios para el correcto modelado de cada uno de los líquidos analizados durante el transcurso de esta Tesis Doctoral han sido calculados a través de los datos hallados de forma experimental. En las posteriores Tablas, desde Tabla 6.1 a Tabla 6.4, se

encuentran agrupados los parámetros obtenidos, así como los rangos de presión y de temperatura de trabajo. Finalmente, la desviación relativa media, MRD , para cada una de las propiedades investigadas con estas ecuaciones (PC-SAFT y DGT) está recogida en estas mismas tablas.

$$MRD(x) = \frac{100}{n} \left| \frac{x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{cal}}}{x_i^{\text{exp}}} \right| \quad (6.16)$$

siendo n el número de medidas realizadas, x_{calc} el valor calculado de la propiedad, y x_{exp} el valor experimental de la propiedad objeto de estudio.

6.6.1. Tiofeno y derivados alquílicos

Los disolventes considerados en este primer apartado son 2,5-dimetiltiofeno, 2-etiltiofeno, 2-metiltiofeno y tiofeno.

Como se puede observar en la Tabla 6.1., la ecuación de estado PC-SAFT reproduce de manera satisfactoria el comportamiento de la densidad para los cuatro líquidos en todo el rango de temperaturas. Las desviaciones relativas medias halladas se encuentran en un rango comprendido entre 0,36 % para el 2,5-dimetiltiofeno y 0,71 % para el tiofeno.

La velocidad de propagación del sonido calculada a través de PC-SAFT fue comparada con los resultados hallados de forma experimental. La desviación relativa media de esta propiedad para cada una de las sustancias investigadas es superior en valor numérico en comparación con el resto de propiedades estudiadas, tal como puede comprobarse en la tabla correspondiente.

La presión de vapor calculada mediante PC-SAFT ofrece una correcta concordancia con los valores experimentales obtenidos, tal como se puede comprobar mediante el análisis de los valores numéricos mostrados en la Tabla 6.1. Especialmente buena es la comparación entre los resultados teóricos y los empíricos para el tiofeno, cuya desviación relativa media es igual a 1,18 %. Por el contrario, para el 2-etiltiofeno se halló una desviación relativa media de 2,67 %.

Finalmente, la tensión superficial fue analizada mediante la combinación de DGT junto a PC-SAFT. Los parámetros empleados han sido calculados a partir de los valores obtenidos previamente de forma experimental. La desviación relativa media para los cuatro disolventes afirma que los datos hallados de forma experimental y de forma teórica convergen. La mayor concordancia entre datos experimentales y calculados de forma teórica es proporcionada por el 2-metiltiofeno, cuya desviación relativa media es igual a 0,21 %, la peor es la generada por el 2,5-dimetiltiofeno, con una desviación relativa media equivalente a 0,35 %.

Tabla 6.1. Parámetros de PC-SAFT y Desviación Relativa Media (*MRD*) para el modelado de las propiedades del tiofeno, del 2-metiltiofeno, 2,5-dimetiltiofeno y 2-etiltiofeno

	Tiofeno	2-Metiltiofeno	2,5-Dimetiltiofeno	2-Etiltiofeno
$M / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,084140	0,098166	0,112193	0,112193
m	2,3644	2,6279	2,8721	2,8721
$\sigma / \text{Å}$	3,5655	3,6775	3,7907	3,7752
$(\varepsilon/\kappa) / \text{K}$	301,73	302,42	302,42	302,42
$K_{ii} / 10^{-19} \text{J} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{mol}^{-2}$	2,04	2,70	3,16	3,62
$p_{\text{rango}} / \text{MPa}$	$4,715 \cdot 10^{-3} - 65$	$1,410 \cdot 10^{-3} - 65$	$0,885 \cdot 10^{-3} - 65$	$0,800 \cdot 10^{-3} - 65$
$T_{\text{rango}} / \text{K}$	278,15 - 357,25	278,15 - 385,75	278,15 - 410,18	278,15 - 410,46
MRD (p_v) / %	1,18	1,33	2,21	2,67
MRD (ρ) / %	0,71	0,45	0,36	0,69
MRD (u) / %	10,85	12,34	12,66	14,03
MRD (σ) / %	0,31	0,21	0,35	0,23

6.6.2. 2-Etiltiofeno y 2-etilfurano

En la Tabla 6.2. aparecen registrados los valores de los diferentes parámetros aplicados para el modelado óptimo mediante PC-SAFT de ambos líquidos, junto a sus correspondientes desviaciones relativas medias para cada una de las propiedades analizadas.

El modelado de la densidad mediante la ecuación de estado PC-SAFT ha resultado ser correcto tal como puede apreciarse con los valores de *MRD* para ambos disolventes en la Tabla 6.2. Ambas sustancias proporcionan unas desviaciones relativas medias muy similares, siendo ligeramente inferior la ofrecida por el 2-etilfurano, cuyo valor numérico es igual a 0,66 %.

En todo el rango de temperaturas, los valores calculados para la velocidad de propagación del sonido a través de la ecuación PC-SAFT no están de acuerdo con los hallados de forma experimental. Matemáticamente hablando, ésto queda ratificado con los elevados valores proporcionados por la desviación relativa media para cada uno de los dos líquidos. De los dos compuestos el que muestra una peor armonía entre los datos teóricos y los experimentales es el 2-etiltiofeno, con una desviación relativa media superior al 30 %.

En cuanto a la presión de vapor, la comparación para el 2-etiltiofeno y el 2-etilfurano resulta satisfactoria entre los valores empíricos y los alcanzados de forma teórica con la correspondiente ecuación de estado. De los dos disolventes, es el 2-etilfurano el que muestra una mayor similitud entre datos empíricos y teóricos con una desviación relativa media de 0,28 %, siendo la del 2-etiltiofeno igual a 2,67 %.

Combinando la ecuación de estado PC-SAFT con la teoría DGT se consigue una buena concordancia para la comparación entre los valores experimentales de la tensión superficial y

los calculados de forma teórica. Ambos compuestos proporcionan unos valores similares para la desviación relativa media, tal como viene recogido en la Tabla 6.2., siendo ligeramente mejor en el caso del 2-etilfurano con un valor de 0,18 %.

Tabla 6.2. Parámetros de PC-SAFT y Desviación Relativa Media (*MRD*) para el modelado de las propiedades del 2-etiltiofeno y 2-etilfurano.

	2-Etiltiofeno	2-Etilfurano
$M / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,112193	0,096127
m	2,8721	3,2525
$\sigma / \text{Å}$	3,7752	3,4939
$(\varepsilon/\kappa) / \text{K}$	302,42	250,14
$K_{ii} / 10^{-19} \text{J} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{mol}^{-2}$	3,62	2,760
$p_{\text{rango}} / \text{MPa}$	$0,800 \cdot 10^{-3} - 65$	$4,960 \cdot 10^{-3} - 65$
$T_{\text{rango}} / \text{K}$	278,15 - 410,46	278,15 - 364,61
MRD (p_v) / %	2,67	0,28
MRD (ρ) / %	0,69	0,66
MRD (u) / %	14,03	31,13
MRD (σ) / %	0,23	0,18

6.6.3. Derivados oxigenados del tiofeno

Los valores de algunas de las propiedades analizadas experimentalmente (densidad, velocidad de propagación del sonido, presión de vapor y tensión superficial) fueron contrastados con los valores calculados a partir de los modelos PC-SAFT y DGT para 2-tiofenmetanol, 2-tiofenaldehído y el 2-acetiltiofeno. Debido a que la estructura química del primer compuesto permite la existencia de interacciones por puente de hidrógeno, es necesario introducir los dos parámetros adicionales característicos de los fluidos asociativos. En la Tabla 6.3. vienen agrupados todos los parámetros necesarios, así como las desviaciones relativas medias para cada uno de estos líquidos.

En la Tabla 6.3. se aprecia la similitud encontrada entre la densidad calculada a través del modelo *Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory* y la hallada de forma experimental para los tres líquidos. De hecho, las desviaciones relativas medias de los tres compuestos varían en un rango entre 0,21 % para el 2-acetiltiofeno y el 2-tiofenaldehído y un 0,28 % en el caso del 2-tiofenmetanol.

La descripción de la velocidad de propagación del sonido con este modelo no es muy satisfactoria, tal como sucede en los casos anteriores. Este hecho puede apreciarse con los elevados valores proporcionados por la desviación relativa media para cada uno de los tres componentes de este grupo. Los valores varían desde 7,33 % para el 2-tiofenmetanol, un 18 % del 2-acetiltiofeno y finalmente un 23,2 % en el caso del 2-tiofenaldehído. A tenor de estos

resultados puede concluirse que, aunque la concordancia no es buena para ninguno de los tres compuestos, este modelo refleja mejor el comportamiento de los sistemas asociados, en este caso el 2-tiofenmetanol.

La comparación entre los valores calculados matemáticamente y los experimentales da buenos resultados tal como viene establecido en la Tabla 6.3. para el equilibrio líquido-vapor. Llama la atención la excelente convergencia entre los resultados empíricos y los proporcionados por el modelado para la molécula del 2-tiofenmetanol, dando un valor de la desviación relativa media equivalente a 0,94 %. La mayor discrepancia se da para la molécula de 2-tiofenaldehído, cuya desviación es igual a 2,54 %. Entre ambos se sitúa el 2-acetiltiofeno con un valor de 2,33 %.

Para el modelado de la tensión superficial de los tres líquidos, se ha combinado la ecuación de estado PC-SAFT, junto a la teoría DGT. El resultado obtenido es excelente, con unas desviaciones relativas medias comprendidas entre 0,10 % para el 2-tiofenaldehído y 0,16 % para la molécula del 2-acetiltiofeno.

Tabla 6.3. Parámetros de PC-SAFT y Desviación Relativa Media (*MRD*) para el modelado de las propiedades del 2-tiofenmetanol, 2-tiofenaldehído, y 2-acetiltiofeno

	2-Tiofenmetanol	2-Tiofenaldehído	2-Acetiltiofeno
$M / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,114166	0,112150	0,126176
m	3,9045	3,8052	4,0086
$\sigma / \text{Å}$	3,2700	3,2353	3,3626
$(\epsilon/\kappa) / \text{K}$	298,25	303,07	303,84
κ^{AB}	0,0159		
$\epsilon^{\text{AB}} / \text{K}$	1800,03		
$K_{ii} / 10^{-19} \text{J} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{mol}^{-2}$	$1,07 + 4,83 \cdot 10^{-3} T$	$1,65 + 4,45 \cdot 10^{-3} T$	$2,45 + 4,97 \cdot 10^{-3} T$
$p_{\text{rango}} / \text{MPa}$	$5,45 \cdot 10^{-4} - 65$	$6,60 \cdot 10^{-4} - 65$	$3 \cdot 10^{-4} - 65$
$T_{\text{rango}} / \text{K}$	283,15 - 433,15	283,15 - 433,15	278,15 - 445,02
MRD (p_v) / %	0,94	2,54	2,33
MRD (ρ) / %	0,28	0,21	0,21
MRD (u) / %	7,33	23,2	18,00
MRD (σ) / %	0,15	0,10	0,16

6.6.4. Derivados oxigenados del furfurilo

Se describirán a continuación las predicciones llevadas a cabo mediante el uso de dos modelos matemáticos. Por un lado, la ecuación de estado PC-SAFT para describir la densidad, la velocidad de propagación del sonido, y la presión de vapor. Por otro lado, la Teoría del Gradiente de la Densidad junto a PC-SAFT para analizar la tensión superficial. En la Tabla 6.4.

están reunidos los parámetros empleados para el modelado, junto a la desviación relativa media asociada a cada propiedad analizada.

En lo que respecta al comportamiento volumétrico (la densidad) existe una buena convergencia entre los datos calculados mediante PC-SAFT y aquellos procedentes del trabajo experimental desarrollado. Las desviaciones relativas medias ordenadas en sentido creciente son 0,33 %, 0,37 %, y 0,41 %, para el acetato de furfurilo, el propionato de furfurilo y el butirato de furfurilo, respectivamente.

De la misma forma que para los derivados alquílicos y oxigenados del tiofeno y el 2-etilfurano, la ecuación PC-SAFT no representa adecuadamente la velocidad de propagación del sonido para los derivados del furfurilo. Esta discrepancia queda reflejada en que todas las desviaciones relativas medias son superiores al 10 %. Los valores para cada uno de los líquidos son: 14,2 % para el acetato de furfurilo, 12,5 % para el propionato de furfurilo, y 12,3 % para el butirato de furfurilo.

El análisis de la presión de vapor calculada de forma teórica y la obtenida por vía experimental proporciona unos buenos resultados en cuanto a convergencia de valores numéricos se refiere. La desviación relativa media para cada una de las especies viene definida a continuación: 2,24 % para el acetato de furfurilo, 2,18 % para el propionato de furfurilo, y 0,54 % para el butirato de furfurilo. Cabe destacar la excelente convergencia obtenida para el derivado del furfurilo con una cadena constituida por cuatro átomos de carbono.

Finalmente, se ha usado la combinación de la ecuación de estado PC-SAFT junto a la Teoría del Gradiente de Densidad para el análisis de la tensión superficial en todo el rango de temperaturas. Apenas existe diferencia entre los valores teóricos y los hallados de forma experimental para cada uno de los disolventes. Las desviaciones relativas medias son 0,10 % para el acetato de furfurilo y el butirato de furfurilo, frente al 0,11 % para el propionato de furfurilo.

Tabla 6.4. Parámetros de PC-SAFT y Desviación Relativa Media (*MRD*) para el modelado de las propiedades del acetato de furfurilo, propionato de furfurilo, y butirato de furfurilo.

	Acetato de furfurilo	Propionato de furfurilo	Butirato de furfurilo
$M / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,140137	0,154163	0,168190
m	4,9368	5,1174	5,2948
$\sigma / \text{Å}$	3,2556	3,3569	3,4693
$(\varepsilon/\kappa) / \text{K}$	250,37	251,25	254,76
$K_{ii} / 10^{-19} \text{J} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{mol}^{-2}$	$3,70 + 4,30 \cdot 10^{-3} \text{T}$	$4,73 + 4,61 \cdot 10^{-3} \text{T}$	$5,70 + 6,00 \cdot 10^{-3} \text{T}$
$p_{\text{rango}} / \text{MPa}$	$3,35 \cdot 10^{-4} - 65$	$3,15 \cdot 10^{-4} - 65$	$3,65 \cdot 10^{-4} - 65$
$T_{\text{rango}} / \text{K}$	283,15 - 434,30	283,15 - 436,32	283,15 - 436,27
MRD (p_v) / %	2,24	2,18	0,54
MRD (ρ) / %	0,33	0,37	0,41
MRD (u) / %	14,2	12,5	12,3
MRD (σ) / %	0,10	0,11	0,10

Summary

The objective for this chapter is to collect all the possible information about the mathematical calculations of Perturbed-Chain Statical Associating Fluid Theory (PC-SAFT), and Density Gradient Theory (DGT). Furthermore, it is analysed these results and it is compared them with their respective experimental values.

PC-SAFT

The equation of state Perturbed-Chain Statical Associating Fluid Theory is based on the theory of perturbations that it was developed by Gross and Sadowskii [27]. This model describes the molecules as chains constituted of spherical segments. A reference system, in this case a hard-chain fluid, has been employed to describe the repulsive interactions. Meanwhile, the attractive interactions have been treated as perturbations. The Helmholtz free energy has been expressed as combination of ideal gas contribution, the hard-chain contribution, the dispersive contribution, and finally, the association contribution.

Non-associated pure liquids have been characterized by three parameters: chain segment number, m , segment diameter independent of temperature, σ , and segment energy, ε . Nevertheless, when the compound is associated, it is necessary to employ two more additional parameters: association volume, $\kappa^{A_i B_i}$, and association energy, $\varepsilon^{A_i B_i}$. These parameters are found through fitting some properties like vapour pressure and density. With this theory, it has contrasted the empirical results for density, speed of sound, and vapour pressure with the results found theoretically. In general, for the following properties: density, and vapour pressure, the estimated results are in agree with the empirical ones. Nevertheless, the speed of sound is not well represented, due to a bad representation of the pressure-volume and pressure-temperature derivatives.

For family of thiophene with an alkyl chain, estimated data are in agree with empirical ones for density. In fact, the mean relative deviation is between 0.36 % for 2,5-dimethylthiophene, and 0.71 % for thiophene. In case of speed of sound, the agreement is not so good. Calculated values are always lower than the experimental ones. There are mean relative deviations from 10.85 % for thiophene to 14.03 % for 2-ethylthiophene. The same that it happens with density, vapour pressure is perfectly described by PC-SAFT equation of state. Especially the agreement is good between calculated and experimental values for thiophene, which deviation was 1.18 %; while the worst is for the molecule of 2-ethylthiophene, which mean relative deviation is 2.67 %.

In the comparison between the two heterocycles with the different heteroatom, 2-ethylthiophene and 2-ethylfuran, the calculated density by the model is in excellent agreement with the empirical values. The mean relative deviations for both solvents are very similar, being 0.69 % for molecule of 2-ethylthiophene, and 0.66 % for molecule of 2-ethylfuran. The comparison between the empirical and calculated values for the speed of sound of 2-ethylfuran is especially bad, in fact, its mean relative deviation is 31.13 %; in case of 2-ethylthiophene, this mean relative deviation is 14.03 %. Although the result is still bad for the 2-ethylthiophene, it is not as bad as for the previous compound. At last, for vapour pressure, the agreement is good for both solvents, especially in case of 2-ethylfuran, which mean relative deviation is 0.28 %. For heterocyclic with a sulphur atom, its mean relative deviation is 2.67 %.

For family of thiophene with an atom of oxygen as functional group, the density, the speed of sound, and the vapour pressure have been studied with this model and they have been compared with the experimental results. In the study of density for 2-acetylthiophene, it can be commented that at atmospheric pressure, the calculated values are always lower than the empirical values in all range of temperatures. In case of the two remaining compounds, 2-thiophenemethanol and 2-thiophenecarboxaldehyde, this property is well estimated in all worked conditions. The mean relative deviations for both compounds are close, the value for 2-thiophenemethanol is 0.28 %, and for 2-thiophenemethanol is 0.21 %. In case of 2-acetylthiophene, its mean relative deviation is 0.21 %.

The experimental speed of sound and the calculated one have been also contrasted for three oxygenated derivatives of thiophene. For 2-acetylthiophene, this comparison is not so good, since the deviation provides a too high value. In particular, the given mean relative deviation by this liquid is 18 %. For 2-thiophenemethanol and 2-thiophenecarboxaldehyde, this model overestimates the values for speed of sound. 2-Thiophenemethanol contributes with a mean relative deviation of 7.33 %, and 2-thiophenecarboxaldehyde with a mean relative deviation of 23.2 %. These results indicate that EoS PC-SAFT describes better the associated compounds than the non-associated ones.

The vapour-liquid equilibrium is adequately represented with this equation of state. For the molecule of 2-acetylthiophene, the mean relative deviation is 2.33 %. For 2-thiophenemethanol and 2-thiophenecarboxaldehyde, the estimated values for vapour pressure are in agreement with the empirical values, particularly for 2-thiophenemethanol, which mean relative deviation is 0.94 %, instead of the mean relative deviation of 2.54 % for 2-thiophenecarboxaldehyde.

Finally, for group constituted by furfuryl esters, the properties already mentioned above (density, speed of sound, and vapour pressure) have been analysed with this equation of state. In

case of volumetric behaviour, PC-SAFT EoS presents the appropriated values for density of the three compounds in all range of temperatures. The best results are provided by the molecule of furfuryl acetate, with a mean relative deviation of 0.33 %; followed by the furfuryl propionate, which mean relative deviation is 0.37 %, and finally, it is the molecule of furfuryl butyrate with a mean relative deviation of 0.41 %.

In case of speed of sound, the empirical and predicted values have been contrasted. The mean relative deviations for this property are higher than for the rest of analysed properties. The sequence is: furfuryl butyrate (12.3 %) > furfuryl propionate (12.5 %) > furfuryl acetate (14.2 %).

For vapour pressure the agreement, between the experimental and calculated data, has been confirmed, and particularly good is the agreement in case of furfuryl butyrate, which mean relative deviation is 0.54 %. The mean relative deviation for furfuryl propionate is 2.18 %, and for furfuryl acetate is 2.24 %.

DGT

Density Gradient Theory is a mathematical method employed to predict surface tension for mixtures and pure liquids. Van der Waals [36; 37] proposed this theory initially in 1894, but it was Carey [38] who popularized it. The Helmholtz free energy is expressed as a sum of the free energy in the homogeneous part of the system, and the energy corresponding to the density gradient in the interface.

For thiophene and its derivatives with an alkyl chain, the surface tension has been calculated through the combination of DGT and PC-SAFT equation of state. The experimental data of surface tension has been fitted to find the model parameters. This model offers satisfactory results for four derivatives of thiophene. The range for mean relative deviation is from 0.21 % (2-methylthiophene) to 0.35 % (2,5-dimethylthiophene). The mean relative deviation for molecule of thiophene is 0.31 %.

In case of 2-ethylthiophene and 2-ethylfuran, DGT and PC-SAFT have been applied to model the surface tension. The obtained predictions provide good agreement between experimental and theoretical values. The mean relative deviation for 2-ethylthiophene is 0.23 %, and for 2-ethylfuran is 0.18 %.

In this paragraph, it is described the use of Density Gradient Theory and Perturbed-Chain Statical Associating Fluid Theory to understand the behaviour of surface tension for three following chemical compounds: 2-acetylthiophene, 2-thiophenemethanol and 2-thiophenecarboxaldehyde. For all compounds, the calculated values are close to experimental

ones. The best concordance found is for molecule of 2-thiophenecarboxaldehyde, which mean relative deviation is 0.10 %. Whereas, the worst value is for 2-acetylthiophene, which mean relative deviation is 0.16 %. For 2-thiophenemethanol, the mean relative deviation is 0.15 %.

Finally, for furfuryl esters, the calculated data and the experimental values are in agree. The mean relative deviation is 0.10 % for furfuryl acetate and furfuryl butyrate. In case of furfuryl propionate, this mean relative deviation is 0.11 %.

Referencias

- [1] T. Sako, A.H. Wu, J.M. Prausnitz, "A cubic equation of state for high-pressure phase-equilibria of mixtures containing polymers and volatile fluids", *Journal of Applied Polymer Science* 38 (1989) 1839-1858.
- [2] V.d. Waals, "Ph.D. Dissertation", (1873) Universiteit Leiden.
- [3] O. Redlich, J.N.S. Kwong, "On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions", *Chemical Reviews* 44 (1949) 233-244.
- [4] G. Soave, "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state", *Chemical Engineering Science* 27 (1972) 1197-1203.
- [5] D. Peng, D.B. Robinson, "A new two-constant equation of state", *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15 (1976) 59-64.
- [6] C. Tsonopoulos, J.L. Heidman, "From Redlich-Kwong to the present", *Fluid Phase Equilibria* 24 (1985) 1-23.
- [7] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, "SAFT: equation-of-state solution model for associating fluids", *Fluid Phase Equilibria* 52 (1989) 31-38.
- [8] W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, "New reference equation of state for associating liquids", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 29 (1990) 1709-1721.
- [9] M.S. Wertheim, "Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics", *Journal of Statistical Physics* 35 (1984) 19-34.
- [10] M.S. Wertheim, "Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations", *Journal of Statistical Physics* 35 (1984) 35-47.
- [11] M.S. Wertheim, "Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites", *Journal of Statistical Physics* 42 (1986) 459-476.
- [12] M.S. Wertheim, "Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization", *Journal of Statistical Physics* 42 (1986) 477-492.
- [13] M.S. Wertheim, "Fluids of dimerizing hard-spheres, and fluid mixtures of hard-spheres and dspheres", *Journal of Chemical Physics* 85 (1986) 2929-2936.

- [14] M.S. Wertheim, "Thermodynamic perturbation theory of polymerization", *Journal of Chemical Physics* 87 (1987) 7323-7331.
- [15] M. Asorey, "Mathematical physics and field theory: Julio Abad, in Memoriam", (2009) Editorial Prensas Universitarias de Zaragoza., Zaragoza.
- [16] D. Ghonasgi, W.G. Chapman, "Prediction of the properties of model polymer-solutions and blends", *AIChE Journal* 40 (1994) 878-887.
- [17] M. Banaszak, Y.C. Chiew, R. Olenick, M. Radosz, "Thermodynamic perturbation theory: Lennard-Jones chains", *Journal of Chemical Physics* 100 (1994) 3803-3807.
- [18] J.K. Johnson, E.A. Muller, K.E. Gubbins, "Equation of state for Lennard-Jones chains", *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 6413-6419.
- [19] E.A. Muller, L.F. Vega, K.E. Gubbins, "Theory and simulation of associating fluids: Lennard-Jones chains with association sites", *Molecular Physics* 83 (1994) 1209-1222.
- [20] T. Kraska, K.E. Gubbins, "Phase equilibria calculations with a modified SAFT equation of state. 1. Pure alkanes, alkanols, and water", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (1996) 4727-4737.
- [21] T. Kraska, K.E. Gubbins, "Phase equilibria calculations with a modified SAFT equation of state. 2. Binary mixtures of n-alkanes, 1-alkanols, and water", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (1996) 4738-4746.
- [22] F.J. Blas, L.F. Vega, "Thermodynamic behaviour of homonuclear and heteronuclear Lennard-Jones chains with association sites from simulation and theory", *Molecular Physics* 92 (1997) 135-150.
- [23] A. Gil Villegas, A. Galindo, P.J. Whitehead, S.J. Mills, G. Jackson, A.N. Burgess, "Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range", *Journal of Chemical Physics* 106 (1997) 4168-4186.
- [24] S.H. Huang, M. Radosz, "Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 29 (1990) 2284-2294.
- [25] S.H. Huang, M. Radosz, "Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules: extension to fluid mixtures", *Industrial & Engineering Chemistry Research* 30 (1991) 1994-2005.

- [26] S.S. Chen, A. Kreglewski, “Applications of augmented van der Waals theory of fluids. 1. Pure fluids”, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical* 81 (1977) 1048-1052.
- [27] J. Gross, G. Sadowski, “Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 1244-1260.
- [28] J.A. Barker, D. Henderson, “Perturbation theory and equation of state for fluids-square-well-potential”, *Journal of Chemical Physics* 47 (1967) 2856-2861.
- [29] J.A. Barker, D. Henderson, “Perturbation theory and equation of state for fluids. 2. A successful theory of liquids”, *Journal of Chemical Physics* 47 (1967) 4714-4721.
- [30] A. Zúñiga-Moreno, L.A. Galicia-Luna, F.F. Betancourt-Cárdenas, “Compressed liquid densities and excess volumes of CO₂ + thiophene binary mixtures from 313 to 363 K and pressures up to 25 MPa”, *Fluid Phase Equilibria* 236 (2005) 193-204.
- [31] A. Khelassi-Sefaoui, F. Mutelet, I. Mokbel, J. Jose, L. Negadi, “Measurement and correlation of vapour pressures of pyridine and thiophene with [EMIM] [SCN] ionic liquid”, *Journal of Chemical Thermodynamics* 72 (2014) 134-138.
- [32] Y. Chen, F. Mutelet, J.N. Jaubert, “Experimental measurement and modeling of phase diagrams of binary systems encountered in the gasoline desulfurization process using ionic liquids”, *Journal of Chemical and Engineering Data* 59 (2014) 603-612.
- [33] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, “Free energy of a nonuniform system. 1. Interfacial free energy”, *Journal of Chemical Physics* 28 (1958) 258-267.
- [34] B.S. Carey, L.E. Scriven, H.T. Davis, “Semiempirical theory of surface tensions of pure normal alkanes and alcohols”, “Semiempirical theory of surface tensions of pure normal alkanes and alcohols”, *AIChE Journal* 24 (1978) 1076-1080.
- [35] B.S. Carey, L.E. Scriven, H.T. Davis, “Gradient theories of fluid interfacial stress and structure”, *Journal of Chemical Physics* 69 (1978) 5040-5049.
- [36] B.S. Carey, L.E. Scriven, H.T. Davis, “Semiempirical theory of surface tension of binary systems”, *AIChE Journal* 26 (1980) 705-711.
- [37] S. Enders, H. Kahl, J. Winkelmann, “Interfacial properties of polystyrene in contact with carbon dioxide”, *Fluid Phase Equilibria* 228 (2005) 511-522.

CAPÍTULO VII

CONCLUSIONES

Después de un estudio exhaustivo de los resultados hallados y de su posterior discusión se puede concluir:

- En cuanto a las aplicaciones y usos de los líquidos objeto de estudio, se ha comprobado cómo en los últimos años los mismos están recibiendo un mayor interés por parte de los investigadores. En este punto se puede destacar el empleo de polímeros cuya unidad principal está constituida por un derivado del tiofeno. Estos monómeros se pueden funcionalizar para conseguir unas propiedades específicas. Entre sus usos destacan sus aplicaciones médicas y su empleo en Ciencias de Materiales. A su vez, algunos derivados del furano tienen aplicaciones médicas, o se pueden emplear como aromatizantes y biocombustibles.
- La revisión bibliográfica de las propiedades químico-físicas de todos los compuestos químicos estudiados finalizó con escasos resultados, siendo éstos a la vez muy poco detallados. Por lo general, en todos los artículos se aporta un valor para varias propiedades en función de la temperatura y a presión atmosférica.
- Antes de llevar a cabo el estudio de la viscosidad en función de la presión y de la temperatura, se buscó en la bibliografía referencias sobre esta propiedad. El resultado final demostró que no existen datos experimentales para los derivados alquílicos del tiofeno.
- Se encontraron algunos artículos acerca del estudio de mezclas binarias de tiofeno con dióxido de carbono o bien con líquidos iónicos mediante la ecuación de estado PC-SAFT.
- En cuanto al índice de refracción, los derivados del tiofeno con un átomo de oxígeno como grupo funcional fueron los que presentaron unos valores más elevados, en concreto el 2-tiofenaldehído. En segundo lugar, se sitúan los derivados alquílicos del tiofeno. Pasando a continuación por los tres ésteres de furfurilo. Finalmente, se halla el 2-etilfurano.

- Para la densidad a presión atmosférica, los valores más elevados son dados por el 2-tiofenaldehído, el 2-tiofenmetanol, y el 2-acetiltiofeno. Posteriormente vienen los tres derivados del furfurilo. En tercer lugar, se sitúan los derivados del tiofeno con una cadena alquílica como único grupo sustituyente. Por último, el 2-etilfurano aportó los valores más pequeños.
- Respecto al volumen libre, los valores más elevados fueron proporcionados por los ésteres de furfurilo. El resto de compuestos químicos presentaron valores similares. Por otra parte, el valor más pequeño fue dado por el tiofeno.
- Para la densidad en función de la presión y de la temperatura, el 2-etilfurano aportó los valores más pequeños. A continuación, se hallan los derivados alquílicos del tiofeno. Pasando posteriormente por los derivados de los ésteres de furfurilo y finalmente los derivados oxigenados del tiofeno.
- En lo que se refiere a la velocidad de propagación del sonido, el valor más pequeño es presentado otra vez por el 2-etilfurano. En segundo lugar, en orden creciente, se localiza el grupo constituido por los tiofenos alquílicos. Posteriormente, vienen los ésteres de furfurilo. Para terminar, los derivados oxigenados del tiofeno presentaron los valores más elevados.
- Para ambos tipos de compresibilidades, isotérmica e isoentrópica, se puede concluir que es el 2-etilfurano el que dio los valores más elevados. En segundo lugar, vienen los tiofenos con su correspondiente cadena alquílica. En tercer lugar, se sitúan los derivados del furfurilo. En cuarto y último lugar, los derivados oxigenados del tiofeno proporcionaron los valores más pequeños para esta propiedad.
- El compuesto 2-tiofenmetanol presentó los valores más altos para la viscosidad dinámica a presión atmosférica, poniendo de manifiesto la importancia que tiene para esta propiedad las interacciones por puente de hidrógeno. A continuación, se encuentran los dos líquidos restantes pertenecientes a la familia de los derivados oxigenados del tiofeno, y los ésteres de furfurilo. En tercer lugar, se localizan los derivados alquílicos del tiofeno, y en último lugar con los valores más pequeños se encuentra el 2-etilfurano.
- El derivado del furano con un radical etilo unido al heterociclo en posición dos proporciono los valores más pequeños para la tensión superficial. En segundo lugar, se localizan los derivados alquílicos del tiofeno. Posteriormente se encuentran los tres líquidos derivados del furfurilo. Los valores más elevados para la tensión superficial son aportados por los derivados oxigenados del tiofeno.

- Para la permitividad estática, el 2-acetiltiofeno aportó los valores más elevados para esta propiedad, seguido por los derivados del furfurilo. En tercer lugar, se hallan los derivados alquílicos del tiofeno, y finalmente, con los valores más pequeños se vuelve a encontrar el 2-etilfurano.
- En lo que respecta a la presión de vapor, los valores más pequeños son dados por los ésteres de furfurilo y los derivados del tiofeno con un átomo de oxígeno en el grupo funcional. En contra, los derivados alquílicos del tiofeno y el 2-etilfurano presentaron los valores más elevados para el estudio del equilibrio líquido-vapor.
- Tras realizar el estudio de la viscosidad dinámica en función de la presión y de la temperatura, se puede afirmar que en condiciones de mayor viscosidad, baja temperatura y alta presión, el valor más elevado de esta propiedad lo presenta el 2,5-dimetiltiofeno, seguido por el 2-etiltiofeno, 2-metiltiofeno, y finalmente está el 3-metiltiofeno.
- En general, los cálculos teóricos realizados mediante la ecuación de estado PC-SAFT, y DGT proporcionaron resultados satisfactorios respecto a los obtenidos de forma experimental previamente. Únicamente se hallaron discrepancias para la velocidad de propagación del sonido, tal como era de esperar.

Summary

The conclusions obtained after the analysis of all the results are presented below:

- Thiophene and its derivatives display several applications in Medicine like anti-cancer drugs, diabetes drug or Alzheimer drugs. Furthermore, it is able to use these compounds in Science Materials, for example to make organic field-effect transistors, or photovoltaic devices. Polymers of these compounds exhibit structural diversity, and the monomers of thiophene are functionalized to achieve a specific property. Furan derivatives are used in Medicine, or they can be employed as flavouring in various foods.
- The review of the bibliography has shown that several compounds have been scarcely studied. In general, in the all articles there is a value for several properties at a function of temperature and atmospheric pressure.
- Before to carry out the study of viscosity at high pressure and high temperature, it was not found any articles with information about this property for investigated substances.
- Binary mixtures of thiophene with carbon dioxide or ionic liquids have already been analysed with PC-SAFT equation of state.
- The first investigated property is the refractive index. Thiophene derivatives with an atom oxygen presents the highest values for this property, secondly, the alkyl derivatives of thiophene appear. After then, there are the three furfuryl esters, and finally the 2-ethylfuran with the smallest value.
- For density at atmospheric pressure the sequence is derivatives of thiophene with an atom of oxygen > furfuryl esters > thiophene with an alkyl chain > 2-ethylfuran. It is the same sequence for density at high pressure and high temperature.
- For free volume, that it gives structural information, the smallest value is displayed for thiophene, and the largest is exhibited for furfuryl esters. The rest of liquids have similar values.
- Derivatives of thiophene with an atom of oxygen exhibit the largest values for the speed of sound, after then the furfuryl esters appear, derivatives of thiophene with an alkyl chain are in third place, and finally it is the 2-ethylfuran.
- Two derived properties as isothermal and isentropic compressibility have also investigated for all compounds. These properties present very interesting structural

information. The substance 2-ethylfuran exhibits the highest values for this property, so it is the compound with the worst molecular packing. Secondly, they are thiophene with an alkyl chain, then, furfuryl esters appear, and finally with the smallest values are the oxygen derivatives of thiophene. The last compounds present the best molecular packing.

- The transport properties as dynamic viscosity are influenced by the intermolecular interactions present between the molecules. The molecule of 2-thiophenemethanol is able to establish H-bonds network; therefore this molecule displays the largest results for this property. Then the rest of member of this family and the furfuryl esters appear. Thirdly, the alkyl derivatives of thiophene are located, and finally the 2-ethylfuran.
- More information about intermolecular interactions is given by surface tension. Derivative of furan with an ethyl radical in position two displays the smallest values for it. Subsequently, the alkyl derivatives of thiophene are located. Then, there are the furfuryl esters and finally the oxygenated thiophene derivatives.
- The sequence for static permittivity is 2-ethylfuran < thiophene with an alkyl chain < furfuryl esters < 2-acetylthiophene.
- For vapour-liquid equilibria the sequence is derivatives of thiophene with an alkyl chain and 2-ethylfuran > furfuryl esters and derivatives of thiophene with an atom of oxygen.
- Viscosity at high pressure and high temperature has been analysed for the following compounds: 2,5-dimethylthiophene, 2-ethylthiophene, 2-methylthiophene and 3-methylthiophene. In conditions of higher viscosity, low temperature and high pressure, the largest value is presented by the molecule of 2,5-dimethylthiophene, following by 2-ethylthiophene, 2-methylthiophene and finally 3-methylthiophene.
- The calculated results for PC-SAFT equation state and DGT have been well for the investigated experimental properties, except for the speed of sound.

Tabla A1. Densidad ρ , velocidad del sonido u , compresibilidad isoentrópica κ_S , índice de refracción n_D , refracción molar R_m , tensión superficial σ , permitividad estática ε , viscosidad cinemática ν , y viscosidad absoluta η , a presión atmosférica en función de la temperatura T para el tiofeno

T / K	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	n_D	$R_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	ε	$\nu / \text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
278,15	1082,22	1361,70	498,34			34,88	2,818	0,755	0,817
280,65	1079,29	1351,31	507,40			34,51	2,809	0,731	0,788
283,15	1076,35	1340,64	516,92	1,535167	24,344	34,18	2,798	0,708	0,762
285,65	1073,40	1330,07	526,61	1,533458	24,346	33,81	2,792	0,686	0,736
288,15	1070,45	1319,53	536,54	1,531870	24,352	33,48	2,784	0,665	0,712
290,65	1067,49	1309,07	546,65	1,530277	24,359	33,10	2,777	0,646	0,690
293,15	1064,53	1298,68	556,98	1,528690	24,365	32,79	2,770	0,628	0,669
295,65	1061,56	1288,29	567,58	1,527082	24,371	32,38	2,761	0,610	0,648
298,15	1058,59	1277,92	578,45	1,525488	24,378	32,06	2,750	0,594	0,629
300,65	1055,61	1267,59	589,58	1,523886	24,384	31,67	2,744	0,578	0,610
303,15	1052,63	1257,31	600,96	1,522275	24,390	31,39	2,733	0,563	0,593
305,65	1049,64	1247,02	612,65	1,520676	24,397	30,98	2,725	0,549	0,576
308,15	1046,64	1236,78	624,62	1,519056	24,403	30,71	2,717	0,535	0,560
310,65	1043,64	1226,58	636,88	1,517438	24,409	30,31	2,711	0,523	0,545
313,15	1040,63	1216,38	649,48	1,515812	24,415	30,02	2,701	0,510	0,531
315,65	1037,61	1206,21	662,40	1,514190	24,421	29,61	2,693	0,499	0,518
318,15	1034,59	1196,06	675,66	1,512551	24,427	29,33	2,685	0,487	0,504
320,65	1031,55	1185,95	689,25	1,510905	24,432	28,96	2,679	0,476	0,491
323,15	1028,51	1175,82	703,26	1,509260	24,438	28,65	2,671	0,466	0,479
325,65	1025,46	1165,74	717,60	1,507600	24,443	28,26	2,661	0,456	0,467
328,15	1022,41	1155,65	732,37	1,505965	24,449	27,97	2,652	0,446	0,456
330,65	1019,34	1145,60	747,51	1,504317	24,455	27,57	2,648	0,437	0,445
333,15	1016,27	1135,58	763,06	1,502668	24,461	27,23	2,639	0,428	0,435
335,65	1013,18	1125,61	779,01	1,500988	24,466	26,88	2,629	0,420	0,425
338,15	1010,09	1115,62	795,44	1,499339	24,473	26,54	2,620	0,411	0,416

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,005 \text{ K}$ para la densidad y la velocidad de propagación del sonido, para el resto de propiedades es $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(\rho) = 0,5 \text{ kPa}$, y la incertidumbre combinada expandida U_c es $U_c(\rho) = 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $U_c(u) = 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(n_D) = 10^{-6}$, $U_c(\sigma) = 5\cdot 10^{-2} \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $U_c(\varepsilon) = 1 \%$, $U_c(\nu) = 10^{-4} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(\eta) = 1\%$, con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx 2$).

Tabla A2. Presión de vapor p_v , en función de la temperatura T , para el tiofeno

T / K	p_v / kPa	T / K	p_v / kPa	T / K	p_v / kPa
282,11	4,715	315,58	23,035	349,63	79,850
282,86	4,880	317,57	25,015	351,60	84,995
283,93	5,190	319,48	27,010	353,43	90,035
285,11	5,515	321,29	29,020	355,07	94,750
288,21	6,510	323,78	32,005	357,25	101,325
289,75	7,035	326,12	35,015		
292,40	8,055	328,30	38,005		
294,65	9,030	330,35	41,040		
296,90	10,035	332,26	44,025		
299,81	11,535	334,09	47,045		
302,50	13,050	335,86	50,080		
304,06	14,010	338,54	55,050		
305,59	15,020	341,06	60,025		
308,42	17,035	343,43	65,065		
311,01	19,030	345,63	70,025		
313,38	21,030	347,71	75,010		

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ kPa}$.

Tabla A3. Densidad ρ , expansibilidad isobárica α_p , y compresibilidad isotérmica κ_T , en función de la temperatura T , y de la presión p , para el tiofeno

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$															
283,15	1076,40	1077,94	1080,27	1081,81	1084,09	1087,78	1091,37	1094,82	1098,18	1101,44	1104,61	1107,70	1110,71	1113,62	1116,47	1119,27
288,15	1070,54	1072,11	1074,53	1076,12	1078,46	1082,24	1085,90	1089,45	1092,91	1096,24	1099,50	1102,65	1105,72	1108,70	1111,61	1114,44
293,15	1064,59	1066,21	1068,67	1070,33	1072,75	1076,63	1080,39	1084,05	1087,58	1091,01	1094,34	1097,57	1100,70	1103,77	1106,72	1109,63
298,15	1058,65	1060,32	1062,91	1064,57	1067,05	1071,07	1074,94	1078,69	1082,30	1085,81	1089,21	1092,53	1095,73	1098,86	1101,89	1104,85
303,15	1052,71	1054,43	1057,07	1058,82	1061,36	1065,48	1069,46	1073,30	1077,03	1080,62	1084,10	1087,49	1090,79	1093,96	1097,06	1100,09
308,15	1046,70	1048,48	1051,21	1052,99	1055,61	1059,87	1063,97	1067,92	1071,73	1075,40	1078,99	1082,45	1085,80	1089,07	1092,23	1095,31
313,15	1040,68	1042,52	1045,35	1047,19	1049,91	1054,25	1058,47	1062,52	1066,43	1070,21	1073,88	1077,41	1080,86	1084,20	1087,42	1090,59
318,15	1034,64	1036,54	1039,44	1041,36	1044,15	1048,65	1052,97	1057,12	1061,15	1065,02	1068,77	1072,41	1075,92	1079,33	1082,65	1085,87
323,15	1028,59	1030,52	1033,54	1035,52	1038,37	1042,99	1047,45	1051,73	1055,85	1059,82	1063,67	1067,38	1070,98	1074,48	1077,86	1081,13
328,15	1022,43	1024,49	1027,57	1029,60	1032,58	1037,33	1041,91	1046,31	1050,54	1054,61	1058,55	1062,36	1066,05	1069,60	1073,07	1076,42
333,15	1016,27	1018,35	1021,56	1023,65	1026,72	1031,63	1036,34	1040,87	1045,21	1049,39	1053,43	1057,32	1061,09	1064,72	1068,26	1071,70
338,15	1010,08	1012,22	1015,53	1017,69	1020,86	1025,92	1030,78	1035,41	1039,88	1044,17	1048,31	1052,28	1056,13	1059,87	1063,48	1066,99
	$\alpha_p / \text{kK}^{-1}$															
283,15	1,0923	1,0824	1,0674	1,0578	1,0438	1,0219	1,0015	0,9824	0,9645	0,9477	0,9319	0,9169	0,9028	0,8895	0,8768	0,8647
288,15	1,1025	1,0921	1,0762	1,0661	1,0514	1,0285	1,0071	0,9871	0,9685	0,9509	0,9345	0,9190	0,9043	0,8905	0,8774	0,8649
293,15	1,1131	1,1021	1,0854	1,0747	1,0593	1,0352	1,0128	0,9920	0,9725	0,9543	0,9372	0,9212	0,9060	0,8917	0,8781	0,8653
298,15	1,1241	1,1125	1,0949	1,0836	1,0675	1,0422	1,0188	0,9971	0,9768	0,9579	0,9401	0,9235	0,9078	0,8930	0,8791	0,8658
303,15	1,1355	1,1233	1,1047	1,0929	1,0760	1,0495	1,0250	1,0024	0,9813	0,9617	0,9433	0,9261	0,9099	0,8946	0,8802	0,8666
308,15	1,1474	1,1345	1,1150	1,1026	1,0848	1,0571	1,0316	1,0080	0,9861	0,9658	0,9468	0,9290	0,9123	0,8966	0,8818	0,8678
313,15	1,1598	1,1462	1,1258	1,1128	1,0941	1,0652	1,0386	1,0140	0,9914	0,9703	0,9506	0,9323	0,9151	0,8990	0,8838	0,8694
318,15	1,1728	1,1585	1,1370	1,1234	1,1039	1,0737	1,0460	1,0205	0,9970	0,9753	0,9550	0,9361	0,9185	0,9019	0,8864	0,8717
323,15	1,1864	1,1714	1,1488	1,1345	1,1142	1,0827	1,0540	1,0276	1,0033	0,9809	0,9601	0,9407	0,9226	0,9056	0,8897	0,8747

Tabla A3. Continuación

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
328,15	1,2006	1,1848	1,1612	1,1463	1,1251	1,0924	1,0626	1,0354	1,0103	0,9873	0,9659	0,9460	0,9275	0,9102	0,8940	0,8787
333,15	1,2155	1,1990	1,1744	1,1588	1,1368	1,1028	1,0720	1,0440	1,0183	0,9946	0,9727	0,9524	0,9335	0,9159	0,8994	0,8840
338,15	1,2311	1,2139	1,1883	1,1722	1,1493	1,1142	1,0824	1,0536	1,0272	1,0030	0,9807	0,9601	0,9409	0,9230	0,9063	0,8906
$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$																
283,15	745,44	734,32	717,46	706,66	691,09	666,69	644,03	622,93	603,23	584,80	567,52	551,28	535,98	521,56	507,92	495,02
288,15	772,58	760,65	742,57	731,01	714,37	688,33	664,21	641,80	620,93	601,43	583,18	566,06	549,97	534,80	520,50	506,97
293,15	801,25	788,42	769,02	756,63	738,82	711,01	685,32	661,50	639,36	618,73	599,45	581,39	564,44	548,50	533,48	519,30
298,15	831,52	817,71	796,87	783,58	764,49	734,77	707,38	682,05	658,55	636,70	616,32	597,27	579,41	562,65	546,87	532,00
303,15	863,47	848,59	826,17	811,89	791,43	759,63	730,40	703,44	678,50	655,35	633,79	613,68	594,87	577,24	560,67	545,07
308,15	897,18	881,13	856,98	841,63	819,67	785,62	754,41	725,71	699,21	674,67	651,87	630,64	610,82	592,26	574,85	558,49
313,15	932,71	915,38	889,34	872,83	849,24	812,76	779,42	748,84	720,68	694,66	670,55	648,13	627,23	607,71	589,42	572,25
318,15	970,13	951,39	923,30	905,52	880,16	841,06	805,43	772,84	742,91	715,32	689,80	666,13	644,10	623,56	604,35	586,34
323,15	1009,50	989,22	958,89	939,73	912,46	870,52	832,43	797,70	765,88	736,61	709,61	684,61	661,40	639,79	619,61	600,73
328,15	1050,84	1028,89	996,12	975,47	946,12	901,13	860,41	823,38	789,55	758,52	729,95	703,56	679,10	656,37	635,18	615,39
333,15	1094,18	1070,40	1034,99	1012,72	981,13	932,85	889,31	849,84	813,89	780,99	750,78	722,92	697,16	673,26	651,02	630,28
338,15	1139,51	1113,74	1075,46	1051,44	1017,45	965,65	919,11	877,04	838,84	803,98	772,03	742,65	715,53	690,41	667,09	645,37

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,001 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ MPa}$, y la incertidumbre expandida combinada U_c es $U_c(\rho) = 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx 2$).

Tabla A4. Densidad ρ , velocidad del sonido u , compresibilidad isoentrópica κ_S , índice de refracción n_D , refracción molar R_m , tensión superficial σ , permitividad estática ε , viscosidad cinemática ν , y viscosidad absoluta η , a presión atmosférica en función de la temperatura T para el 2,5-dimetiltiofeno

T / K	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	n_D	$R_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	ε	$\nu / \text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
278,15	1000,54	1352,77	546,16			29,20	2,573	1,006	1,006
280,65	998,00	1342,94	555,60			28,98	2,570	0,969	0,967
283,15	995,45	1333,05	565,32	1,518794	34,198	28,77	2,562	0,935	0,931
285,65	992,90	1323,11	575,32	1,517338	34,205	28,56	2,557	0,903	0,897
288,15	990,35	1313,22	585,52	1,515852	34,210	28,30	2,552	0,873	0,864
290,65	987,80	1303,40	595,91	1,514364	34,215	28,09	2,545	0,844	0,834
293,15	985,25	1293,69	606,45	1,512876	34,220	27,91	2,540	0,816	0,804
295,65	982,70	1283,97	617,27	1,511424	34,227	27,69	2,535	0,791	0,778
298,15	980,15	1274,22	628,38	1,509961	34,233	27,47	2,529	0,767	0,752
300,65	977,60	1264,56	639,68	1,508489	34,239	27,27	2,526	0,744	0,728
303,15	975,04	1254,94	651,22	1,507029	34,245	27,00	2,520	0,723	0,705
305,65	972,49	1245,34	663,04	1,505567	34,251	26,79	2,512	0,702	0,683
308,15	969,93	1235,79	675,11	1,504094	34,257	26,57	2,507	0,683	0,662
310,65	967,38	1226,27	687,44	1,502636	34,264	26,38	2,501	0,664	0,643
313,15	964,82	1216,78	700,06	1,501167	34,269	26,15	2,498	0,647	0,624
315,65	962,26	1207,33	712,95	1,499697	34,275	25,92	2,493	0,630	0,606
318,15	959,70	1197,91	726,14	1,498230	34,281	25,75	2,487	0,614	0,590
320,65	957,13	1188,52	739,63	1,496764	34,287	25,55	2,479	0,599	0,573
323,15	954,57	1179,14	753,47	1,495291	34,293	25,28	2,474	0,585	0,558
325,65	952,00	1169,81	767,60	1,493820	34,299	25,13	2,468	0,571	0,543
328,15	949,42	1160,49	782,10	1,492346	34,305	24,91	2,465	0,558	0,529
330,65	946,85	1151,22	796,90	1,490872	34,310	24,69	2,459	0,545	0,516
333,15	944,27	1141,97	812,08	1,489379	34,315	24,47	2,453	0,534	0,504
335,65	941,69	1132,74	827,63	1,487872	34,319	24,24	2,446	0,521	0,491
338,15	939,10	1123,54	843,55	1,486403	34,325	24,03	2,441	0,510	0,479

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,005 \text{ K}$ para la densidad y la velocidad de propagación del sonido, para el resto de propiedades es $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(\rho) = 0,5 \text{ kPa}$, y la incertidumbre combinada expandida U_c es $U_c(\rho) = 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $U_c(u) = 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(n_D) = 10^{-6}$, $U_c(\sigma) = 5\cdot 10^{-2} \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $U_c(\varepsilon) = 1 \%$, $U_c(\nu) = 10^{-4} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(\eta) = 1\%$, con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx 2$).

Tabla A5. Presión de vapor p_v , en función de la temperatura T , para el 2,5-dimetiltiofeno

T / K	p_v / kPa	T / K	p_v / kPa
293,82	0,885	385,68	50,120
297,13	1,090	388,75	55,075
300,17	1,320	391,71	60,235
307,06	1,945	394,48	65,380
312,95	2,685	396,87	70,080
316,40	3,195	398,81	74,095
320,50	3,930	401,57	80,100
325,48	4,975	403,81	85,240
330,41	6,260	405,80	90,025
333,90	7,315	408,99	98,155
339,88	9,495	410,18	101,325
346,28	12,390		
351,32	15,170		
358,58	20,000		
364,48	24,795		
370,02	30,070		
374,54	35,055		
378,58	40,020		
382,25	45,040		

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ kPa}$.

Tabla A6. Densidad ρ , expansibilidad isobárica α_p , y compresibilidad isotérmica κ_T , en función de la temperatura T , y de la presión p , para el 2,5-dimetiltiofeno

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$																
283,15	995,51	996,96	999,21	1000,68	1002,83	1006,35	1009,74	1013,04	1016,24	1019,33	1022,34	1025,27	1028,12	1030,90	1033,60	1036,24
288,15	990,41	991,90	994,21	995,72	997,94	1001,53	1005,01	1008,38	1011,66	1014,81	1017,89	1020,88	1023,78	1026,62	1029,38	1032,06
293,15	985,30	986,82	989,21	990,74	993,02	996,71	1000,28	1003,72	1007,07	1010,31	1013,45	1016,49	1019,47	1022,35	1025,15	1027,88
298,15	980,20	981,78	984,20	985,80	988,14	991,93	995,59	999,13	1002,53	1005,84	1009,04	1012,17	1015,20	1018,14	1021,01	1023,80
303,15	975,10	976,72	979,23	980,88	983,27	987,17	990,90	994,52	998,02	1001,40	1004,69	1007,85	1010,94	1013,93	1016,85	1019,68
308,15	970,00	971,66	974,22	975,91	978,38	982,36	986,20	989,91	993,47	996,93	1000,28	1003,53	1006,66	1009,75	1012,72	1015,59
313,15	964,84	966,60	969,22	970,97	973,50	977,58	981,52	985,31	988,97	992,49	995,92	999,23	1002,44	1005,56	1008,58	1011,53
318,15	959,75	961,52	964,24	966,00	968,60	972,80	976,83	980,72	984,44	988,06	991,55	994,93	998,20	1001,39	1004,46	1007,46
323,15	954,64	956,46	959,26	961,09	963,75	968,05	972,19	976,16	979,99	983,67	987,24	990,69	994,03	997,27	1000,41	1003,46
328,15	949,46	951,34	954,21	956,10	958,85	963,27	967,50	971,57	975,49	979,25	982,90	986,42	989,84	993,13	996,35	999,44
333,15	944,28	946,20	949,16	951,09	953,92	958,46	962,79	966,97	970,97	974,83	978,55	982,15	985,62	988,98	992,25	995,41
338,15	939,09	941,08	944,14	946,13	949,02	953,67	958,14	962,41	966,51	970,46	974,25	977,91	981,46	984,88	988,20	991,43
$\alpha_p / \text{kK}^{-1}$																
283,15	1,0218	1,0125	0,9983	0,9893	0,9762	0,9557	0,9367	0,9189	0,9023	0,8867	0,8720	0,8582	0,8451	0,8328	0,8211	0,8100
288,15	1,0280	1,0183	1,0035	0,9940	0,9804	0,9590	0,9391	0,9206	0,9034	0,8872	0,8721	0,8578	0,8443	0,8316	0,8196	0,8082
293,15	1,0345	1,0243	1,0088	0,9989	0,9846	0,9623	0,9417	0,9225	0,9046	0,8879	0,8722	0,8575	0,8436	0,8306	0,8182	0,8065
298,15	1,0412	1,0304	1,0142	1,0039	0,9890	0,9658	0,9443	0,9244	0,9059	0,8887	0,8725	0,8573	0,8431	0,8296	0,8169	0,8049
303,15	1,0480	1,0368	1,0199	1,0091	0,9936	0,9694	0,9472	0,9265	0,9074	0,8896	0,8729	0,8573	0,8427	0,8289	0,8159	0,8036
308,15	1,0552	1,0434	1,0257	1,0145	0,9983	0,9732	0,9502	0,9289	0,9091	0,8907	0,8736	0,8576	0,8426	0,8285	0,8152	0,8026
313,15	1,0625	1,0503	1,0318	1,0201	1,0033	0,9773	0,9534	0,9314	0,9111	0,8922	0,8746	0,8582	0,8428	0,8284	0,8148	0,8020
318,15	1,0702	1,0574	1,0382	1,0260	1,0086	0,9816	0,9570	0,9343	0,9134	0,8940	0,8760	0,8592	0,8435	0,8288	0,8150	0,8020
323,15	1,0781	1,0648	1,0449	1,0322	1,0142	0,9863	0,9609	0,9376	0,9161	0,8963	0,8779	0,8607	0,8448	0,8298	0,8157	0,8025
328,15	1,0864	1,0726	1,0519	1,0388	1,0201	0,9914	0,9653	0,9413	0,9194	0,8991	0,8804	0,8629	0,8467	0,8315	0,8172	0,8039

Tabla A6. Continuación

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
333,15	1,0950	1,0806	1,0592	1,0457	1,0265	0,9969	0,9701	0,9457	0,9233	0,9026	0,8836	0,8659	0,8494	0,8341	0,8197	0,8062
338,15	1,1039	1,0891	1,0670	1,0531	1,0333	1,0031	0,9757	0,9507	0,9279	0,9070	0,8877	0,8698	0,8532	0,8377	0,8232	0,8096
T / K	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$															
283,15	770,45	758,55	740,52	728,99	712,39	686,42	662,36	640,01	619,19	599,74	581,54	564,47	548,41	533,29	519,02	505,53
288,15	795,93	783,23	764,03	751,77	734,13	706,59	681,13	657,53	635,59	615,13	596,01	578,10	561,29	545,48	530,57	516,50
293,15	822,67	809,11	788,64	775,58	756,82	727,60	700,64	675,71	652,57	631,04	610,95	592,17	574,56	558,01	542,44	527,76
298,15	850,71	836,22	814,37	800,46	780,50	749,46	720,91	694,55	670,15	647,48	626,37	606,65	588,20	570,89	554,62	539,30
303,15	880,09	864,60	841,26	826,43	805,17	772,19	741,93	714,06	688,31	664,44	642,24	621,55	602,22	584,11	567,11	551,12
308,15	910,86	894,27	869,33	853,50	830,86	795,80	763,71	734,24	707,05	681,90	658,57	636,85	616,59	597,64	579,88	563,20
313,15	943,03	925,26	898,59	881,69	857,56	820,27	786,25	755,06	726,36	699,87	675,33	652,54	631,31	611,48	592,92	575,51
318,15	976,63	957,59	929,06	911,01	885,27	845,61	809,51	776,51	746,21	718,31	692,51	668,59	646,34	625,60	606,22	588,05
323,15	1011,67	991,25	960,71	941,43	913,98	871,78	833,48	798,56	766,59	737,19	710,07	684,97	661,67	639,98	619,73	600,79
328,15	1048,14	1026,24	993,54	972,94	943,66	898,76	858,13	821,19	787,44	756,48	727,98	701,65	677,25	654,57	633,44	613,69
333,15	1086,01	1062,51	1027,51	1005,49	974,26	926,50	883,41	844,33	808,73	776,14	746,20	718,59	693,05	669,35	647,30	626,72
338,15	1125,22	1100,02	1062,55	1039,03	1005,73	954,93	909,25	867,94	830,39	796,10	764,67	735,74	709,02	684,27	661,27	639,84

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,001 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ MPa}$, y la incertidumbre expandida combinada U_c es $U_c(\rho) = 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx 2$).

Tabla A7. Densidad ρ , velocidad del sonido u , compresibilidad isoentrópica κ_S , índice de refracción n_D , refracción molar R_m , tensión superficial σ , permitividad estática ε , viscosidad cinemática ν , y viscosidad absoluta η , a presión atmosférica en función de la temperatura T para el 2-etiltiofeno

T / K	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	n_D	$R_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	ε	$\nu / \text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
278,15	1008,35	1373,23	525,90			32,36	2,968	0,935	0,943
280,65	1005,86	1363,39	534,84			32,11	2,959	0,905	0,910
283,15	1003,37	1354,15	543,51	1,518405	33,905	31,80	2,946	0,877	0,880
285,65	1000,87	1344,69	552,56	1,516990	33,911	31,55	2,936	0,850	0,851
288,15	998,38	1334,12	562,75	1,515570	33,917	31,24	2,929	0,824	0,823
290,65	995,88	1324,95	572,00	1,514170	33,925	30,98	2,916	0,800	0,797
293,15	993,38	1315,31	581,88	1,512720	33,929	30,66	2,911	0,777	0,772
295,65	990,88	1305,79	591,88	1,511250	33,933	30,44	2,900	0,755	0,749
298,15	988,37	1295,82	602,55	1,509810	33,938	30,10	2,887	0,735	0,726
300,65	985,87	1285,41	613,90	1,508410	33,945	29,86	2,878	0,715	0,705
303,15	983,36	1276,52	624,07	1,506980	33,951	29,54	2,871	0,696	0,684
305,65	980,85	1266,68	635,43	1,505560	33,958	29,30	2,858	0,678	0,665
308,15	978,33	1256,84	647,07	1,504130	33,964	28,96	2,848	0,661	0,646
310,65	975,82	1246,47	659,58	1,502690	33,969	28,73	2,838	0,644	0,629
313,15	973,30	1237,68	670,72	1,501250	33,974	28,41	2,833	0,628	0,611
315,65	970,77	1227,74	683,39	1,499810	33,980	28,16	2,820	0,613	0,595
318,15	968,24	1218,03	696,14	1,498360	33,985	27,84	2,810	0,598	0,579
320,65	965,71	1208,32	709,23	1,496950	33,992	27,54	2,799	0,584	0,564
323,15	963,18	1197,98	723,43	1,495500	33,997	27,27	2,792	0,570	0,549
325,65	960,64	1188,26	737,25	1,494050	34,002	26,93	2,782	0,557	0,535
328,15	958,10	1179,09	750,75	1,492610	34,008	26,69	2,775	0,544	0,521
330,65	955,55	1168,66	766,25	1,491160	34,013	26,36	2,766	0,531	0,508
333,15	953,00	1159,13	780,98	1,489730	34,020	26,03	2,753	0,519	0,495
335,65	950,44	1149,87	795,75	1,488270	34,025	25,74	2,745	0,507	0,482
338,15	947,89	1140,32	811,32	1,486840	34,031	25,45	2,734	0,497	0,471

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,005 \text{ K}$ para la densidad y la velocidad de propagación del sonido, para el resto de propiedades es $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(\rho) = 0,5 \text{ kPa}$, y la incertidumbre combina expandida a U_c es $U_c(\rho) = 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $U_c(u) = 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(n_D) = 10^{-6}$, $U_c(\sigma) = 5\cdot 10^{-2} \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $U_c(\varepsilon) = 1 \%$, $U_c(\nu) = 10^{-4} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(\eta) = 1\%$, con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx 2$).

Tabla A8. Presión de vapor p_v , en función de la temperatura T para el 2-etiltiofeno

T / K	p_v / kPa	T / K	p_v / kPa
292,41	0,800	370,40	30,075
293,45	0,840	374,16	34,190
296,81	1,030	379,56	40,885
298,04	1,145	382,77	45,275
299,11	1,230	387,16	51,935
302,95	1,520	390,75	57,930
308,07	2,005	394,79	65,355
312,28	2,550	397,67	71,066
315,55	3,010	401,74	79,785
321,73	4,095	404,64	86,501
326,03	5,050	406,64	91,350
330,78	6,285	409,15	97,800
336,67	8,170	410,46	101,325
342,00	10,225		
346,57	12,340		
351,71	15,145		
356,68	18,345		
360,83	21,475		
365,10	24,990		

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ kPa}$.

Tabla A9. Densidad ρ , expansibilidad isobárica α_p , y compresibilidad isotérmica κ_T , en función de la temperatura T , y de la presión p , para el 2-etiltiofeno

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$															
283,15	1003,44	1004,84	1007,00	1008,42	1010,51	1013,90	1017,18	1020,37	1023,45	1026,45	1029,36	1032,20	1034,96	1037,65	1040,28	1042,84
288,15	998,47	999,91	1002,13	1003,59	1005,73	1009,20	1012,57	1015,82	1018,97	1022,04	1025,03	1027,90	1030,72	1033,47	1036,14	1038,73
293,15	993,45	994,92	997,20	998,70	1000,90	1004,46	1007,92	1011,25	1014,49	1017,62	1020,67	1023,61	1026,49	1029,29	1032,01	1034,65
298,15	988,39	989,91	992,26	993,80	996,05	999,70	1003,24	1006,67	1009,97	1013,18	1016,30	1019,31	1022,24	1025,10	1027,87	1030,59
303,15	983,42	984,97	987,39	988,98	991,30	995,04	998,67	1002,17	1005,54	1008,81	1012,00	1015,07	1018,07	1020,99	1023,81	1026,56
308,15	978,38	979,99	982,48	984,11	986,49	990,33	994,05	997,63	1001,09	1004,45	1007,68	1010,84	1013,88	1016,86	1019,74	1022,56
313,15	973,34	975,00	977,54	979,22	981,68	985,61	989,42	993,09	996,63	1000,06	1003,38	1006,60	1009,71	1012,75	1015,69	1018,54
318,15	968,32	970,02	972,64	974,36	976,86	980,93	984,83	988,58	992,22	995,71	999,11	1002,39	1005,57	1008,66	1011,66	1014,56
323,15	963,21	964,97	967,69	969,44	972,03	976,20	980,22	984,06	987,78	991,35	994,81	998,17	1001,41	1004,56	1007,62	1010,59
328,15	958,12	959,94	962,71	964,53	967,18	971,45	975,56	979,50	983,31	986,98	990,51	993,94	997,24	1000,47	1003,58	1006,60
333,15	952,99	954,85	957,72	959,58	962,31	966,72	970,93	974,97	978,86	982,61	986,22	989,73	993,09	996,39	999,56	1002,62
338,15	947,86	949,78	952,72	954,65	957,46	961,97	966,32	970,44	974,41	978,26	981,96	985,53	988,98	992,31	995,56	998,71
	$\alpha_p / \text{kK}^{-1}$															
283,15	0,9931	0,9842	0,9707	0,9620	0,9494	0,9297	0,9114	0,8942	0,8781	0,8630	0,8488	0,8354	0,8228	0,8108	0,7994	0,7886
288,15	0,9999	0,9906	0,9764	0,9673	0,9542	0,9337	0,9146	0,8967	0,8801	0,8644	0,8497	0,8359	0,8228	0,8105	0,7988	0,7877
293,15	1,0070	0,9973	0,9824	0,9729	0,9592	0,9378	0,9179	0,8994	0,8821	0,8659	0,8507	0,8364	0,8230	0,8102	0,7982	0,7868
298,15	1,0144	1,0041	0,9886	0,9787	0,9644	0,9420	0,9213	0,9021	0,8842	0,8675	0,8518	0,8371	0,8232	0,8101	0,7978	0,7861
303,15	1,0221	1,0113	0,9950	0,9847	0,9698	0,9465	0,9250	0,9051	0,8865	0,8692	0,8531	0,8379	0,8237	0,8102	0,7976	0,7856
308,15	1,0300	1,0187	1,0017	0,9909	0,9754	0,9512	0,9288	0,9082	0,8890	0,8712	0,8546	0,8390	0,8243	0,8106	0,7976	0,7853
313,15	1,0383	1,0265	1,0087	0,9974	0,9813	0,9561	0,9330	0,9116	0,8918	0,8735	0,8563	0,8403	0,8253	0,8112	0,7979	0,7854
318,15	1,0469	1,0346	1,0161	1,0043	0,9874	0,9613	0,9374	0,9153	0,8949	0,8760	0,8584	0,8420	0,8266	0,8122	0,7987	0,7859
323,15	1,0559	1,0431	1,0237	1,0115	0,9940	0,9669	0,9421	0,9194	0,8984	0,8790	0,8610	0,8442	0,8285	0,8137	0,7999	0,7869

Tabla A9. Continuación

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
328,15	1,0654	1,0519	1,0318	1,0191	1,0009	0,9729	0,9474	0,9239	0,9024	0,8825	0,8640	0,8469	0,8308	0,8159	0,8018	0,7886
333,15	1,0752	1,0613	1,0404	1,0272	1,0084	0,9794	0,9531	0,9290	0,9070	0,8866	0,8677	0,8503	0,8340	0,8187	0,8045	0,7911
338,15	1,0856	1,0711	1,0494	1,0357	1,0163	0,9865	0,9594	0,9348	0,9122	0,8914	0,8722	0,8545	0,8379	0,8225	0,8080	0,7945
	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$															
283,15	736,14	725,07	708,29	697,56	682,07	657,81	635,29	614,33	594,78	576,49	559,34	543,23	528,07	513,77	500,26	487,48
288,15	760,51	748,71	730,83	719,41	702,95	677,22	653,38	631,25	610,63	591,38	573,36	556,46	540,58	525,62	511,50	498,16
293,15	786,09	773,49	754,43	742,26	724,76	697,44	672,20	648,80	627,06	606,79	587,85	570,11	553,47	537,81	523,06	509,13
298,15	812,93	799,46	779,11	766,14	747,52	718,50	691,75	667,01	644,07	622,72	602,80	584,18	566,73	550,35	534,93	520,39
303,15	841,07	826,66	804,93	791,09	771,26	740,41	712,05	685,89	661,66	639,17	618,22	598,67	580,38	563,22	547,10	531,92
308,15	870,56	855,13	831,90	817,14	795,99	763,20	733,11	705,42	679,84	656,13	634,10	613,57	594,39	576,42	559,57	543,72
313,15	901,45	884,92	860,07	844,30	821,76	786,86	754,94	725,62	698,60	673,61	650,43	628,87	608,75	589,95	572,33	555,78
318,15	933,78	916,05	889,46	872,60	848,55	811,40	777,52	746,48	717,93	691,59	667,20	644,55	623,47	603,78	585,36	568,08
323,15	967,58	948,56	920,07	902,06	876,38	836,83	800,86	767,98	737,83	710,06	684,40	660,61	638,50	617,90	598,64	580,61
328,15	1002,87	982,45	951,93	932,66	905,25	863,13	824,93	790,12	758,26	728,99	701,99	677,02	653,85	632,28	612,16	593,34
333,15	1039,66	1017,74	985,02	964,41	935,14	890,28	849,72	812,85	779,20	748,35	719,96	693,75	669,46	646,90	625,89	606,26
338,15	1077,95	1054,40	1019,33	997,28	966,02	918,25	875,18	836,16	800,62	768,11	738,27	710,76	685,32	661,73	639,79	619,32

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,001 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ MPa}$, y la incertidumbre expandida combinada U_c es $U_c(\rho) = 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx 2$).

Tabla A10. Densidad ρ , velocidad del sonido u , compresibilidad isoentrópica κ_S , índice de refracción n_D , refracción molar R_m , tensión superficial σ , permitividad estática ε , viscosidad cinemática ν , y viscosidad absoluta η , a presión atmosférica en función de la temperatura T para el 2-metiltofenol

T / K	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	n_D	$R_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	ε	$\nu / \text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
278,15	1036,29	1361,15	520,85			33,29	2,952	0,850	0,881
280,65	1033,61	1351,24	529,88			32,92	2,945	0,822	0,850
283,15	1030,92	1341,13	539,31	1,525993	29,229	32,65	2,934	0,796	0,821
285,65	1028,22	1330,97	549,00	1,524521	29,236	32,28	2,924	0,772	0,794
288,15	1025,53	1320,85	558,92	1,523019	29,243	32,02	2,917	0,749	0,768
290,65	1022,84	1310,77	569,04	1,521521	29,249	31,64	2,905	0,727	0,743
293,15	1020,14	1300,77	579,35	1,520017	29,256	31,40	2,895	0,705	0,720
295,65	1017,44	1290,75	589,94	1,518521	29,263	30,99	2,890	0,686	0,698
298,15	1014,74	1280,74	600,79	1,517021	29,269	30,74	2,878	0,667	0,677
300,65	1012,03	1270,78	611,88	1,515517	29,276	30,39	2,871	0,649	0,657
303,15	1009,32	1260,89	623,19	1,514012	29,282	30,05	2,859	0,632	0,638
305,65	1006,61	1250,99	634,79	1,512509	29,289	29,75	2,852	0,616	0,620
308,15	1003,89	1241,13	646,67	1,511003	29,295	29,47	2,842	0,600	0,603
310,65	1001,17	1231,32	658,80	1,509494	29,302	29,12	2,831	0,586	0,586
313,15	998,44	1221,50	671,27	1,507972	29,308	28,88	2,823	0,572	0,571
315,65	997,09	1211,72	684,01	1,506465	29,314	28,49	2,813	0,558	0,556
318,15	992,97	1201,98	697,06	1,504942	29,320	28,25	2,803	0,545	0,541
320,65	990,23	1192,26	710,43	1,503418	29,327	27,87	2,795	0,533	0,528
323,15	987,49	1182,55	724,16	1,501885	29,332	27,62	2,786	0,521	0,515
325,65	984,74	1172,87	738,21	1,500362	29,339	27,23	2,775	0,510	0,502
328,15	981,98	1163,19	752,66	1,498823	29,344	26,98	2,767	0,499	0,490
330,65	979,22	1153,57	767,42	1,497306	29,351	26,66	2,755	0,489	0,478
333,15	976,45	1143,95	782,60	1,495756	29,357	26,30	2,746	0,479	0,467
335,65	973,67	1134,37	798,15	1,494227	29,363	26,00	2,736	0,469	0,457
338,15	970,89	1124,81	814,10	1,492695	29,370	25,71	2,728	0,460	0,446

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,005 \text{ K}$ para la densidad y la velocidad de propagación del sonido, para el resto de propiedades es $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(\rho) = 0,5 \text{ kPa}$, y la incertidumbre combinada expandida U_c es $U_c(\rho) = 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $U_c(u) = 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(n_D) = 10^{-6}$, $U_c(\sigma) = 5\cdot 10^{-2} \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $U_c(\varepsilon) = 1 \%$, $U_c(\nu) = 10^{-4} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(\eta) = 1\%$, con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx 2$).

Tabla A11. Presión de vapor p_v , en función de la temperatura T para el 2-metiltofenio

T / K	p_v / kPa	T / K	p_v / kPa
283,08	1,410	337,44	20,165
285,80	1,655	342,98	25,000
288,49	1,945	345,32	27,275
292,30	2,395	348,12	30,225
295,41	2,850	350,96	33,500
297,28	3,160	354,11	37,415
301,75	4,040	356,63	40,905
303,37	4,415	361,99	48,990
306,24	5,075	363,81	52,000
310,05	6,150	368,38	60,180
313,70	7,305	370,39	64,110
315,93	8,070	372,75	68,995
317,74	8,785	375,07	74,055
319,97	9,710	377,66	80,070
323,86	11,525	382,30	91,810
325,85	12,560	384,44	97,625
328,00	13,750	385,75	101,325
329,87	14,860		
333,17	17,005		

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ kPa}$.

Tabla A12. Densidad ρ , expansibilidad isobárica α_p , y compresibilidad isotérmica κ_T , en función de la temperatura T , y de la presión p , para el 2-metiltofenol

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$															
283,15	1030,98	1032,44	1034,69	1036,18	1038,39	1041,92	1045,36	1048,69	1051,93	1055,07	1058,12	1061,09	1063,97	1066,80	1069,53	1072,21
288,15	1025,61	1027,12	1029,45	1030,97	1033,22	1036,86	1040,39	1043,79	1047,10	1050,32	1053,43	1056,47	1059,42	1062,27	1065,07	1067,79
293,15	1020,20	1021,76	1024,16	1025,73	1028,04	1031,77	1035,39	1038,88	1042,27	1045,56	1048,68	1051,85	1054,87	1057,79	1060,64	1063,42
298,15	1014,79	1016,39	1018,85	1020,48	1022,84	1026,70	1030,40	1033,98	1037,45	1040,82	1044,09	1047,25	1050,33	1053,31	1056,23	1059,07
303,15	1009,39	1011,03	1013,57	1015,23	1017,69	1021,62	1025,42	1029,11	1032,66	1036,10	1039,44	1042,68	1045,81	1048,89	1051,84	1054,72
308,15	1003,95	1005,62	1008,23	1009,96	1012,46	1016,53	1020,43	1024,20	1027,84	1031,36	1034,78	1038,08	1041,29	1044,40	1047,43	1050,39
313,15	998,50	1000,23	1002,93	1004,70	1007,28	1011,45	1015,45	1019,32	1023,04	1026,65	1030,14	1033,52	1036,79	1039,99	1043,07	1046,08
318,15	993,03	994,81	997,59	999,40	1002,05	1006,33	1010,45	1014,42	1018,23	1021,93	1025,49	1028,94	1032,30	1035,54	1038,69	1041,75
323,15	987,55	989,38	992,24	994,11	996,84	1001,25	1005,47	1009,52	1013,45	1017,21	1020,87	1024,41	1027,81	1031,14	1034,36	1037,48
328,15	982,01	983,93	986,87	988,79	991,61	996,12	1000,47	1004,64	1008,65	1012,52	1016,24	1019,86	1023,37	1026,73	1030,01	1033,20
333,15	976,49	978,46	981,49	983,47	986,36	991,02	995,46	999,74	1003,86	1007,82	1011,63	1015,34	1018,90	1022,36	1025,71	1028,94
338,15	970,87	972,92	976,06	978,09	981,08	985,87	990,45	994,85	999,06	1003,09	1007,02	1010,79	1014,44	1017,97	1021,38	1024,70
	$\alpha_p / \text{kK}^{-1}$															
283,15	1,0407	1,0313	1,0171	1,0080	0,9948	0,9741	0,9548	0,9367	0,9198	0,9040	0,8890	0,8749	0,8616	0,8490	0,8371	0,8258
288,15	1,0489	1,0390	1,0241	1,0145	1,0007	0,9790	0,9588	0,9400	0,9224	0,9059	0,8904	0,8758	0,8621	0,8490	0,8367	0,8250
293,15	1,0574	1,0470	1,0313	1,0212	1,0067	0,9840	0,9629	0,9433	0,9250	0,9079	0,8919	0,8768	0,8625	0,8491	0,8364	0,8243
298,15	1,0662	1,0552	1,0387	1,0281	1,0130	0,9892	0,9672	0,9468	0,9278	0,9101	0,8934	0,8778	0,8631	0,8493	0,8362	0,8238
303,15	1,0753	1,0638	1,0464	1,0353	1,0194	0,9946	0,9717	0,9505	0,9308	0,9124	0,8952	0,8790	0,8639	0,8496	0,8361	0,8234
308,15	1,0847	1,0727	1,0544	1,0428	1,0262	1,0003	0,9764	0,9544	0,9339	0,9149	0,8971	0,8805	0,8649	0,8502	0,8363	0,8233
313,15	1,0946	1,0819	1,0628	1,0506	1,0332	1,0062	0,9814	0,9585	0,9373	0,9176	0,8993	0,8822	0,8661	0,8511	0,8369	0,8235
318,15	1,1048	1,0915	1,0715	1,0588	1,0406	1,0125	0,9867	0,9630	0,9411	0,9208	0,9019	0,8843	0,8678	0,8524	0,8379	0,8242
323,15	1,1154	1,1015	1,0805	1,0673	1,0483	1,0191	0,9924	0,9678	0,9452	0,9243	0,9049	0,8869	0,8700	0,8542	0,8394	0,8254

Tabla A12. Continuación

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
328,15	1,1265	1,1119	1,0901	1,0762	1,0565	1,0262	0,9985	0,9732	0,9499	0,9285	0,9086	0,8901	0,8728	0,8567	0,8416	0,8274
333,15	1,1381	1,1229	1,1001	1,0857	1,0653	1,0338	1,0052	0,9792	0,9553	0,9333	0,9129	0,8940	0,8764	0,8600	0,8447	0,8302
338,15	1,1503	1,1344	1,1107	1,0958	1,0746	1,0421	1,0126	0,9859	0,9614	0,9389	0,9181	0,8989	0,8810	0,8643	0,8488	0,8342
$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$																
283,15	750,49	739,16	721,99	711,00	695,16	670,35	647,33	625,91	605,93	587,24	569,73	553,28	537,80	523,21	509,42	496,38
288,15	776,19	764,08	745,75	734,04	717,17	690,80	666,38	643,72	622,62	602,92	584,49	567,20	550,96	535,67	521,24	507,61
293,15	803,26	790,30	770,71	758,21	740,23	712,17	686,27	662,27	639,97	619,19	599,78	581,61	564,56	548,53	533,44	519,19
298,15	831,77	817,88	796,92	783,56	764,38	734,51	707,00	681,57	657,99	636,06	615,61	596,51	578,61	561,80	545,99	531,09
303,15	861,78	846,88	824,43	810,14	789,66	757,83	728,59	701,63	676,68	653,53	631,99	611,89	593,09	575,46	558,90	543,32
308,15	893,35	877,35	853,28	837,98	816,10	782,16	751,07	722,47	696,06	671,61	648,90	627,75	608,00	589,51	572,17	555,87
313,15	926,54	909,34	883,51	867,13	843,72	807,52	774,43	744,08	716,12	690,29	666,34	644,08	623,33	603,94	585,78	568,73
318,15	961,41	942,90	915,16	897,60	872,55	833,90	798,69	766,46	736,86	709,56	684,31	660,88	639,07	618,73	599,71	581,88
323,15	997,99	978,07	948,25	929,42	902,59	861,32	823,82	789,61	758,25	729,40	702,77	678,11	655,20	633,87	613,94	595,30
328,15	1036,33	1014,86	982,80	962,59	933,85	889,76	849,83	813,49	780,28	749,79	721,71	695,76	671,69	649,32	628,46	608,96
333,15	1076,43	1053,29	1018,81	997,11	966,32	919,20	876,68	838,09	802,91	770,70	741,09	713,79	688,52	665,06	643,23	622,85
338,15	1118,31	1093,36	1056,25	1032,95	999,95	949,61	904,32	863,35	826,10	792,08	760,88	732,16	705,63	681,05	658,21	636,92

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,001 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ MPa}$, y la incertidumbre expandida combinada U_c es $U_c(\rho) = 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx 2$).

Tabla A13. Densidad ρ , velocidad del sonido u , compresibilidad isoentrópica κ_S , índice de refracción n_D , refracción molar R_m , tensión superficial σ , permitividad estática ε , viscosidad cinemática ν , y viscosidad absoluta η , a presión atmosférica en función de la temperatura T para el 2-etilfurano

T / K	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	n_D	$R_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	ε	$\nu / \text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
278,15	920,97	1281,05	661,64			27,22	2,837	0,687	0,633
280,65	918,26	1270,84	674,30			26,91	2,823	0,667	0,613
283,15	915,55	1259,43	688,61	1,445331	27,963	26,59	2,813	0,648	0,593
285,65	912,83	1248,72	702,56	1,443898	27,968	26,31	2,798	0,628	0,573
288,15	910,10	1238,51	716,33	1,442451	27,972	26,01	2,784	0,611	0,556
290,65	907,37	1227,58	731,33	1,441015	27,977	25,62	2,766	0,595	0,539
293,15	904,64	1216,74	746,67	1,439560	27,981	25,32	2,756	0,576	0,521
295,65	901,90	1205,19	763,37	1,438171	27,989	25,09	2,739	0,561	0,506
298,15	899,15	1194,88	778,97	1,436723	27,994	24,78	2,725	0,547	0,492
300,65	896,40	1184,06	795,71	1,435305	28,001	24,43	2,709	0,533	0,477
303,15	893,64	1172,45	814,05	1,433874	28,007	24,12	2,699	0,519	0,464
305,65	890,87	1161,84	831,56	1,432441	28,013	23,81	2,682	0,505	0,450
308,15	888,10	1151,48	849,24	1,431001	28,019	23,51	2,668	0,492	0,437
310,65	885,31	1140,56	868,30	1,429579	28,026	23,22	2,657	0,481	0,426
313,15	882,52	1129,20	888,65	1,428144	28,032	22,91	2,643	0,470	0,415
315,65	879,73	1118,12	909,23	1,426711	28,039	22,66	2,626	0,460	0,405
318,15	876,92	1107,36	929,96	1,425280	28,046	22,30	2,611	0,452	0,396
320,65	874,11	1096,53	951,47	1,423850	28,054	22,07	2,601	0,445	0,389
323,15	871,29	1085,58	973,90	1,422415	28,061	21,77	2,583	0,435	0,379
325,65	868,46	1074,76	996,85	1,420974	28,068	21,40	2,573	0,427	0,371
328,15	865,62	1063,82	1020,79	1,419534	28,076	21,08	2,559	0,418	0,362
330,65	862,76	1053,69	1043,96	1,418099	28,085	20,87	2,544	0,410	0,354
333,15	859,90	1042,15	1070,76	1,416687	28,095	20,50	2,527	0,402	0,346
335,65	857,02	1032,11	1095,36	1,415231	28,102	20,28	2,516	0,394	0,337
338,15	854,13	1020,45	1124,33	1,413795	28,112	19,95	2,503	0,386	0,330

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,005 \text{ K}$ para la densidad y la velocidad de propagación del sonido, para el resto de propiedades es $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(\rho) = 0,5 \text{ kPa}$, y la incertidumbre combinada expandida U_c es $U_c(\rho) = 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $U_c(u) = 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(n_D) = 10^{-6}$, $U_c(\sigma) = 5\cdot 10^{-2} \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $U_c(\varepsilon) = 1 \%$, $U_c(\nu) = 10^{-4} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(\eta) = 1\%$, con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx 2$).

Tabla A14. Presión de vapor p_v , en función de la temperatura T del 2-etilfurano

T / K	p_v / kPa	T / K	p_v / kPa
289,96	4,960	334,73	36,940
292,18	5,570	336,84	39,925
293,77	6,050	338,83	42,915
295,94	6,770	340,30	45,250
297,39	7,290	342,60	49,130
299,52	8,105	344,85	53,180
301,86	9,080	347,05	57,395
304,58	10,350	348,94	61,215
306,32	11,270	350,71	64,980
308,82	12,640	352,90	69,885
312,73	15,060	354,83	74,510
317,62	18,645	356,80	79,340
320,45	20,980	358,65	84,170
322,48	22,795	360,61	89,595
324,89	25,185	361,79	92,935
327,06	27,465	362,46	94,875
329,80	30,600	363,67	98,450
331,39	32,495	364,18	100,075
333,19	34,850	364,61	101,325

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ kPa}$.

Tabla A15. Densidad ρ , expansibilidad isobárica α_p , y compresibilidad isotérmica κ_T , en función de la temperatura T , y de la presión p , para el 2-etilfurano

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$															
283,15	915,50	917,27	919,69	921,41	923,87	927,84	931,59	935,19	938,66	942,04	945,33	948,50	951,53	954,61	957,60	960,38
288,15	910,08	911,89	914,37	916,19	918,68	922,70	926,63	930,32	933,89	937,37	940,66	943,92	947,13	950,18	953,28	956,10
293,15	904,65	906,44	909,05	910,93	913,50	917,66	921,69	925,54	929,07	932,70	936,06	939,48	942,66	945,78	948,91	951,86
298,15	899,11	901,01	903,73	905,65	908,34	912,57	916,67	920,61	924,30	928,03	931,52	934,92	938,29	941,41	944,69	947,70
303,15	893,58	895,61	898,41	900,35	903,06	907,56	911,72	915,80	919,58	923,37	927,00	930,47	933,84	937,10	940,35	943,48
308,15	888,06	890,15	893,04	895,02	897,93	902,45	906,80	910,98	914,84	918,68	922,47	925,95	929,45	932,76	936,18	939,24
313,15	882,49	884,62	887,63	889,75	892,61	897,40	901,80	906,18	910,18	914,06	917,85	921,58	925,04	928,50	931,93	935,06
318,15	876,88	879,13	882,20	884,37	887,44	892,29	896,91	901,27	905,42	909,50	913,40	917,10	920,67	924,18	927,71	930,91
323,15	871,23	873,56	876,77	878,96	882,17	887,15	891,93	896,47	900,65	904,80	908,80	912,67	916,35	919,97	923,48	926,81
328,15	865,59	867,92	871,27	873,57	876,84	882,03	886,97	891,57	895,96	900,23	904,35	908,24	912,04	915,63	919,32	922,64
333,15	859,90	862,30	865,81	868,20	871,58	876,87	881,93	886,74	891,26	895,59	899,79	903,78	907,66	911,34	915,07	918,60
338,15	854,07	856,63	860,21	862,69	866,19	871,73	876,98	881,86	886,43	890,92	895,20	899,36	903,34	907,07	910,92	914,41
	$\alpha_p / \text{kK}^{-1}$															
283,15	1,1869	1,1732	1,1525	1,1393	1,1205	1,0913	1,0644	1,0397	1,0168	0,9955	0,9757	0,9572	0,9398	0,9236	0,9082	0,8938
288,15	1,1985	1,1840	1,1621	1,1483	1,1284	1,0977	1,0696	1,0437	1,0199	0,9977	0,9772	0,9580	0,9400	0,9232	0,9074	0,8925
293,15	1,2107	1,1953	1,1722	1,1576	1,1367	1,1044	1,0750	1,0480	1,0231	1,0001	0,9787	0,9588	0,9403	0,9229	0,9066	0,8913
298,15	1,2235	1,2072	1,1828	1,1673	1,1453	1,1114	1,0806	1,0524	1,0265	1,0026	0,9805	0,9599	0,9407	0,9228	0,9060	0,8902
303,15	1,2369	1,2196	1,1938	1,1775	1,1544	1,1188	1,0865	1,0571	1,0302	1,0054	0,9825	0,9612	0,9414	0,9230	0,9057	0,8895
308,15	1,2510	1,2327	1,2054	1,1882	1,1639	1,1266	1,0929	1,0622	1,0342	1,0085	0,9848	0,9628	0,9425	0,9235	0,9058	0,8891
313,15	1,2658	1,2465	1,2177	1,1996	1,1740	1,1349	1,0997	1,0677	1,0387	1,0121	0,9876	0,9650	0,9440	0,9245	0,9063	0,8893
318,15	1,2815	1,2610	1,2306	1,2116	1,1847	1,1437	1,1070	1,0739	1,0437	1,0162	0,9910	0,9677	0,9462	0,9262	0,9075	0,8901
323,15	1,2981	1,2764	1,2444	1,2243	1,1961	1,1533	1,1151	1,0807	1,0495	1,0211	0,9951	0,9712	0,9491	0,9287	0,9096	0,8919
328,15	1,3157	1,2928	1,2591	1,2380	1,2085	1,1638	1,1240	1,0884	1,0562	1,0269	1,0002	0,9757	0,9532	0,9323	0,9129	0,8948
333,15	1,3345	1,3103	1,2748	1,2528	1,2218	1,1753	1,1341	1,0972	1,0640	1,0340	1,0066	0,9816	0,9585	0,9372	0,9175	0,8991

Tabla A15. Continuación

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
338,15	1,3545	1,3290	1,2918	1,2687	1,2364	1,1881	1,1454	1,1074	1,0733	1,0425	1,0145	0,9890	0,9655	0,9439	0,9239	0,9053
	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$															
283,15	951,61	933,89	907,29	890,42	866,32	829,06	795,02	763,80	735,06	708,50	683,89	661,01	639,69	619,77	601,12	583,61
288,15	989,52	970,38	941,69	923,54	897,65	857,73	821,37	788,11	757,57	729,42	703,39	679,24	656,78	635,82	616,23	597,88
293,15	1029,71	1009,00	978,03	958,46	930,61	887,80	848,93	813,47	781,01	751,15	723,61	698,11	674,43	652,39	631,82	612,56
298,15	1072,32	1049,88	1016,39	995,28	965,30	919,33	877,74	839,93	805,39	773,71	744,56	717,62	692,67	669,47	647,86	627,66
303,15	1117,49	1093,14	1056,89	1034,09	1001,77	952,38	907,85	867,49	830,73	797,11	766,24	737,78	711,47	687,06	664,35	643,17
308,15	1165,37	1138,92	1099,63	1074,98	1040,11	986,99	939,28	896,19	857,05	821,36	788,66	758,59	730,84	705,15	681,29	659,08
313,15	1216,13	1187,35	1144,72	1118,04	1080,38	1023,22	972,07	926,03	884,35	846,44	811,81	780,03	750,77	723,73	698,67	675,37
318,15	1269,90	1238,56	1192,25	1163,34	1122,65	1061,09	1006,23	957,02	912,63	872,37	835,67	802,09	771,23	742,78	716,46	692,03
323,15	1326,84	1292,66	1242,31	1210,97	1166,96	1100,62	1041,76	989,17	941,87	899,10	860,24	824,75	792,22	762,28	734,64	709,03
328,15	1387,07	1349,77	1294,97	1260,97	1213,34	1141,84	1078,67	1022,44	972,06	926,63	885,47	847,98	813,69	782,20	753,18	726,34
333,15	1450,73	1409,98	1350,31	1313,39	1261,82	1184,73	1116,93	1056,82	1003,15	954,91	911,33	871,73	835,61	802,50	772,05	743,94
338,15	1517,91	1473,35	1408,33	1368,24	1312,40	1229,26	1156,49	1092,25	1035,09	983,89	937,76	895,97	857,92	823,13	791,20	761,77

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,001 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ MPa}$, y la incertidumbre expandida combinada U_c es $U_c(\rho) = 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx 2$).

Tabla A16. Densidad ρ , velocidad del sonido u , compresibilidad isoentrópica κ_S , índice de refracción n_D , refracción molar R_m , tensión superficial σ , permitividad estática ε , viscosidad cinemática ν , y viscosidad absoluta η , a presión atmosférica en función de la temperatura T para el 2-acetiltofeno

T / K	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	n_D	$R_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	ε	$\nu / \text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
278,15	1185,43	1538,32	356,48			45,41	32,38	3,702	4,389
280,65	1183,04	1529,71	361,23			45,14	32,01	3,441	4,071
283,15	1180,64	1521,22	366,01	1,5705	35,090	44,83	31,64	3,206	3,785
285,65	1178,25	1512,70	370,90	1,5692	35,095	44,58	31,28	3,000	3,535
288,15	1175,86	1503,86	376,04	1,5680	35,106	44,31	30,87	2,808	3,302
290,65	1173,47	1495,02	381,27	1,5670	35,126	44,01	30,47	2,637	3,095
293,15	1171,07	1486,29	386,55	1,5658	35,137	43,73	29,94	2,514	2,944
295,65	1168,68	1477,76	391,83	1,5646	35,147	43,46	29,69	2,346	2,742
298,15	1166,29	1469,02	397,32	1,5633	35,153	43,16	29,19	2,219	2,588
300,65	1163,91	1460,48	402,80	1,5622	35,168	42,86	28,92	2,100	2,444
303,15	1161,52	1451,85	408,44	1,5609	35,173	42,59	28,47	1,994	2,316
305,65	1159,13	1443,23	414,19	1,5599	35,194	42,31	28,14	1,897	2,199
308,15	1156,74	1434,75	419,96	1,5586	35,199	42,03	27,76	1,807	2,090
310,65	1154,35	1426,11	425,95	1,5573	35,204	41,72	27,43	1,724	1,990
313,15	1151,96	1417,54	432,01	1,5562	35,220	41,43	27,05	1,648	1,899
315,65	1149,57	1408,95	438,20	1,5550	35,230	41,14	26,75	1,578	1,814
318,15	1147,18	1400,28	444,57	1,5538	35,240	40,87	26,32	1,512	1,734
320,65	1144,79	1391,80	450,94	1,5526	35,250	40,58	25,95	1,451	1,661
323,15	1142,39	1383,36	457,42	1,5514	35,261	40,27	25,68	1,394	1,593
325,65	1140,00	1374,95	464,00	1,5502	35,271	39,97	25,33	1,341	1,529
328,15	1137,61	1366,54	470,72	1,5490	35,281	39,70	25,02	1,291	1,469
330,65	1135,21	1358,12	477,58	1,5480	35,303	39,43	24,70	1,245	1,413
333,15	1132,81	1349,53	484,71	1,5468	35,313	39,12	24,33	1,201	1,360
335,65	1130,41	1340,79	492,09	1,5455	35,318	38,88	23,98	1,160	1,311
338,15	1128,01	1332,21	499,51	1,5443	35,329	38,58	23,60	1,121	1,265

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,005 \text{ K}$ para la densidad y la velocidad de propagación del sonido, para el resto de propiedades es $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(\rho) = 0,5 \text{ kPa}$, y la incertidumbre combinada expandida U_c es $U_c(\rho) = 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $U_c(u) = 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(n_D) = 10^{-4}$, $U_c(\sigma) = 5\cdot 10^{-2} \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $U_c(\varepsilon) = 1 \%$, $U_c(\nu) = 10^{-4} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(\eta) = 1\%$, con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx 2$).

Tabla A17. Presión de vapor p_v , en función de la temperatura T , para el 2-acetiltiofeno

T / K	p_v / kPa	T / K	p_v / kPa
336,16	0,305	426,08	17,630
340,77	0,400	429,93	20,045
342,94	0,450	433,16	22,200
345,74	0,540	435,59	24,035
350,41	0,690	438,37	26,190
356,58	0,955	440,66	28,125
362,84	1,295	442,49	29,805
365,84	1,545	445,02	32,160
371,37	2,020		
376,26	2,520		
383,49	3,530		
389,55	4,545		
394,16	5,500		
400,53	7,065		
407,19	9,015		
412,74	11,050		
417,12	13,015		
421,69	15,195		
423,25	15,990		

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ kPa}$.

Tabla A18. Densidad ρ , expansibilidad isobárica α_p , y compresibilidad isotérmica κ_T , en función de la temperatura T , y de la presión p , para el 2-acetiltofenó

T / K	p / MPa																
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0	
	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$																
283,15	1180,61	1181,78	1183,44	1184,54	1186,17	1188,81	1191,40	1193,92	1196,37	1198,77	1201,11	1203,39					
288,15	1175,97	1177,04	1178,73	1179,85	1181,52	1184,21	1186,85	1189,43	1191,93	1194,37	1196,76	1199,09					
293,15	1171,00	1172,28	1174,02	1175,16	1176,85	1179,61	1182,30	1184,93	1187,48	1189,98	1192,41	1194,78	1197,10	1199,35	1201,56	1203,71	
298,15	1166,24	1167,52	1169,28	1170,46	1172,20	1175,02	1177,77	1180,44	1183,06	1185,59	1188,08	1190,50	1192,87	1195,17	1197,42	1199,61	
303,15	1161,59	1162,77	1164,60	1165,79	1167,56	1170,45	1173,26	1175,98	1178,65	1181,25	1183,77	1186,24	1188,64	1190,99	1193,27	1195,50	
308,15	1156,84	1158,03	1159,89	1161,11	1162,92	1165,87	1168,75	1171,53	1174,24	1176,89	1179,46	1181,98	1184,43	1186,82	1189,15	1191,41	
313,15	1152,05	1153,30	1155,19	1156,45	1158,29	1161,33	1164,23	1167,08	1169,85	1172,56	1175,19	1177,74	1180,24	1182,67	1185,04	1187,36	
318,15	1147,15	1148,56	1150,49	1151,77	1153,65	1156,74	1159,72	1162,64	1165,47	1168,21	1170,90	1173,50	1176,04	1178,53	1180,93	1183,29	
323,15	1142,34	1143,79	1145,78	1147,09	1149,02	1152,17	1155,23	1158,22	1161,08	1163,89	1166,63	1169,28	1171,88	1174,40	1176,86	1179,25	
328,15	1137,56	1139,02	1141,06	1142,39	1144,38	1147,60	1150,78	1153,79	1156,77	1159,56	1162,34	1165,07	1167,69	1170,28	1172,79	1175,21	
333,15	1132,76	1134,24	1136,33	1137,70	1139,72	1143,11	1146,25	1149,39	1152,35	1155,23	1158,08	1160,83	1163,52	1166,14	1168,68	1171,17	
338,15	1127,97	1129,47	1131,61	1133,01	1135,08	1138,55	1141,78	1144,86	1147,94	1150,94	1153,82	1156,64	1159,38	1162,04	1164,64	1167,11	
	$\alpha_p / \text{kK}^{-1}$																
283,15	0,8096	0,8043	0,7963	0,7911	0,7836	0,7718	0,7606	0,7502	0,7404	0,7311	0,7223	0,7140					
288,15	0,8129	0,8074	0,7991	0,7937	0,7860	0,7737	0,7623	0,7515	0,7414	0,7319	0,7230	0,7145					
293,15	0,8162	0,8106	0,8020	0,7964	0,7884	0,7758	0,7640	0,7530	0,7426	0,7329	0,7237	0,7150	0,7068	0,6990	0,6917	0,6846	
298,15	0,8197	0,8138	0,8049	0,7992	0,7909	0,7779	0,7658	0,7545	0,7439	0,7339	0,7246	0,7157	0,7074	0,6994	0,6919	0,6848	
303,15	0,8231	0,8171	0,8079	0,8020	0,7935	0,7802	0,7678	0,7562	0,7453	0,7351	0,7256	0,7166	0,7081	0,7000	0,6924	0,6852	
308,15	0,8267	0,8205	0,8110	0,8050	0,7962	0,7825	0,7698	0,7580	0,7469	0,7365	0,7268	0,7176	0,7090	0,7008	0,6931	0,6858	
313,15	0,8303	0,8239	0,8142	0,8080	0,7990	0,7850	0,7720	0,7599	0,7486	0,7381	0,7282	0,7189	0,7102	0,7019	0,6941	0,6867	
318,15	0,8341	0,8275	0,8175	0,8111	0,8020	0,7876	0,7744	0,7621	0,7506	0,7399	0,7299	0,7205	0,7117	0,7033	0,6955	0,6880	
323,15	0,8379	0,8311	0,8209	0,8144	0,8051	0,7905	0,7770	0,7645	0,7528	0,7420	0,7319	0,7224	0,7135	0,7051	0,6972	0,6897	
328,15	0,8418	0,8349	0,8245	0,8178	0,8083	0,7935	0,7798	0,7671	0,7554	0,7444	0,7342	0,7247	0,7157	0,7073	0,6994	0,6919	

Tabla A18. Continuación

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
333,15	0,8458	0,8388	0,8282	0,8214	0,8117	0,7967	0,7829	0,7701	0,7582	0,7473	0,7370	0,7274	0,7184	0,7100	0,7021	0,6946
338,15	0,8499	0,8428	0,8320	0,8252	0,8154	0,8002	0,7862	0,7734	0,7615	0,7505	0,7402	0,7307	0,7217	0,7133	0,7054	0,6979
	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$															
283,15	491,03	484,36	474,19	467,66	458,20	443,28	429,34	416,28	404,01	392,47	381,60	371,33				
288,15	505,37	498,30	487,55	480,65	470,66	454,94	440,27	426,55	413,68	401,60	390,22	379,50				
293,15	520,23	512,74	501,36	494,07	483,52	466,95	451,51	437,10	423,60	410,95	399,05	387,84	377,27	367,28	357,82	348,86
298,15	535,61	527,67	515,63	507,92	496,78	479,31	463,06	447,92	433,76	420,51	408,06	396,36	385,33	374,92	365,08	355,76
303,15	551,51	543,10	530,36	522,20	510,44	492,01	474,91	459,00	444,15	430,27	417,26	405,03	393,53	382,69	372,44	362,75
308,15	567,92	559,01	545,52	536,89	524,47	505,04	487,04	470,33	454,76	440,22	426,61	413,85	401,86	390,56	379,91	369,84
313,15	584,84	575,39	561,11	551,99	538,87	518,38	499,44	481,89	465,56	450,34	436,12	422,80	410,30	398,54	387,46	377,00
318,15	602,24	592,23	577,11	567,47	553,61	532,01	512,09	493,66	476,55	460,62	445,76	431,86	418,84	406,60	395,08	384,21
323,15	620,10	609,50	593,50	583,30	568,68	545,91	524,96	505,61	487,69	471,03	455,51	441,02	427,45	414,71	402,75	391,47
328,15	638,39	627,16	610,23	599,46	584,02	560,05	538,03	517,73	498,96	481,54	465,34	450,23	436,11	422,87	410,45	398,75
333,15	657,07	645,17	627,27	615,90	599,62	574,38	551,25	529,97	510,32	492,13	475,23	459,49	444,80	431,05	418,15	406,03
338,15	676,07	663,49	644,57	632,57	615,41	588,86	564,58	542,28	521,74	502,75	485,14	468,76	453,49	439,21	425,84	413,28

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,001 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ MPa}$, y la incertidumbre expandida combinada U_c es $U_c(\rho) = 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx$

2).

Tabla A19. Densidad ρ , velocidad del sonido u , compresibilidad isoentrópica κ_S , índice de refracción n_D , refracción molar R_m , tensión superficial σ , viscosidad cinemática ν , y viscosidad absoluta η , a presión atmosférica en función de la temperatura T para el 2-tiofenaldehido

T / K	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	n_D	$R_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\nu / \text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
283,15	1232,44	1512,81	354,54	1,5924	30,811	47,82	2,269	2,796
285,65	1229,92	1504,34	359,28	1,5912	30,823	47,52	2,163	2,661
288,15	1227,39	1495,88	364,10	1,5900	30,836	47,22	2,047	2,513
290,65	1224,88	1487,44	369,00	1,5888	30,848	46,92	1,948	2,386
293,15	1222,35	1479,11	373,94	1,5876	30,860	46,60	1,855	2,267
295,65	1219,84	1470,75	378,98	1,5864	30,872	46,27	1,772	2,162
298,15	1217,32	1462,39	384,12	1,5853	30,889	45,99	1,687	2,053
300,65	1214,80	1454,03	389,36	1,5841	30,901	45,68	1,614	1,960
303,15	1212,28	1445,68	394,69	1,5829	30,913	45,40	1,547	1,875
305,65	1209,76	1437,35	400,11	1,5817	30,926	45,08	1,486	1,797
308,15	1207,25	1429,05	405,61	1,5805	30,938	44,75	1,431	1,728
310,65	1204,73	1420,73	411,23	1,5793	30,950	44,48	1,373	1,655
313,15	1202,21	1412,43	416,95	1,5781	30,963	44,17	1,323	1,591
315,65	1199,69	1404,13	422,78	1,5769	30,975	43,89	1,274	1,528
318,15	1197,17	1395,89	428,69	1,5757	30,987	43,60	1,230	1,473
320,65	1194,65	1387,58	434,75	1,5745	31,000	43,28	1,187	1,418
323,15	1192,12	1379,32	440,91	1,5733	31,012	43,01	1,153	1,375
325,65	1189,60	1371,07	447,18	1,5721	31,025	42,68	1,114	1,325
328,15	1187,08	1362,80	453,58	1,5709	31,037	42,39	1,074	1,275
330,65	1184,55	1354,59	460,08	1,5697	31,049	42,09	1,041	1,233
333,15	1182,02	1346,38	466,70	1,5685	31,062	41,76	1,010	1,194
335,65	1179,49	1338,20	473,44	1,5674	31,079	41,46	0,979	1,155
338,15	1176,97	1330,21	480,17	1,5662	31,092	41,21	0,952	1,121

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,005 \text{ K}$ para la densidad y la velocidad de propagación del sonido, para el resto de propiedades es $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(\rho) = 0,5 \text{ kPa}$, y la incertidumbre combinada expandida U_c es $U_c(\rho) = 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $U_c(u) = 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(n_D) = 10^{-4}$, $U_c(\sigma) = 5\cdot 10^{-2} \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $U_c(\varepsilon) = 1 \%$, $U_c(\nu) = 10^{-4} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(\eta) = 1\%$, con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx 2$).

Tabla A20. Presión de vapor p_v , en función de la temperatura T para el 2-tiofenaldehído

T / K	p_v / kPa	T / K	p_v / kPa
336,42	0,660	399,42	12,295
340,70	0,850	401,02	13,105
345,63	1,135	403,00	14,060
349,65	1,400	404,90	15,050
353,70	1,725	407,06	16,145
356,19	1,915	408,95	17,250
359,55	2,265	411,16	18,600
361,67	2,550	412,82	19,665
364,68	2,925	413,90	20,405
366,94	3,265	415,91	21,805
368,98	3,600	418,01	23,365
372,07	4,140	420,05	24,950
374,68	4,645	422,07	26,600
376,79	5,065	424,04	28,245
377,74	5,300	426,15	30,115
379,92	5,800	428,14	32,005
382,69	6,500	429,02	32,925
386,72	7,585	430,17	34,050
389,41	8,415	431,54	35,465
391,94	9,285	433,17	37,200
394,82	10,410		

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ kPa}$.

Tabla A21. Densidad ρ , expansibilidad isobárica α_p , y compresibilidad isotérmica κ_T , en función de la temperatura T , y de la presión p , para el 2-tiofenaldehído

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$															
283,15	1232,42	1233,51	1235,21	1236,32	1237,98	1240,68	1243,31	1245,89	1248,40	1250,86	1253,27	1255,62	1257,93	1260,18	1262,40	1264,57
288,15	1227,39	1228,50	1230,24	1231,38	1233,07	1235,83	1238,52	1241,14	1243,71	1246,21	1248,66	1251,06	1253,41	1255,71	1257,96	1260,17
293,15	1222,35	1223,49	1225,27	1226,43	1228,16	1230,98	1233,73	1236,41	1239,03	1241,58	1244,08	1246,52	1248,91	1251,25	1253,54	1255,78
298,15	1217,32	1218,48	1220,30	1221,50	1223,26	1226,14	1228,95	1231,69	1234,36	1236,96	1239,51	1242,00	1244,43	1246,81	1249,14	1251,42
303,15	1212,28	1213,47	1215,33	1216,56	1218,37	1221,31	1224,18	1226,98	1229,70	1232,36	1234,95	1237,49	1239,96	1242,39	1244,76	1247,08
308,15	1207,24	1208,46	1210,37	1211,62	1213,47	1216,49	1219,42	1222,27	1225,05	1227,76	1230,41	1232,99	1235,52	1237,98	1240,40	1242,76
313,15	1202,20	1203,45	1205,41	1206,69	1208,58	1211,67	1214,66	1217,58	1220,42	1223,18	1225,88	1228,51	1231,08	1233,59	1236,05	1238,45
318,15	1197,16	1198,44	1200,44	1201,76	1203,70	1206,85	1209,91	1212,89	1215,79	1218,61	1221,36	1224,04	1226,66	1229,22	1231,71	1234,16
323,15	1192,11	1193,43	1195,48	1196,82	1198,81	1202,04	1205,17	1208,21	1211,17	1214,04	1216,85	1219,58	1222,25	1224,85	1227,39	1229,88
328,15	1187,06	1188,42	1190,52	1191,89	1193,92	1197,22	1200,43	1203,53	1206,55	1209,49	1212,34	1215,13	1217,84	1220,49	1223,08	1225,60
333,15	1182,01	1183,40	1185,55	1186,96	1189,04	1192,41	1195,68	1198,86	1201,94	1204,93	1207,84	1210,68	1213,44	1216,13	1218,76	1221,33
338,15	1176,96	1178,38	1180,58	1182,02	1184,15	1187,60	1190,94	1194,18	1197,32	1200,37	1203,34	1206,23	1209,04	1211,78	1214,45	1217,06
	$\alpha_p / \text{kK}^{-1}$															
283,15	0,8170	0,8123	0,8051	0,8004	0,7935	0,7826	0,7722	0,7624	0,7530	0,7441	0,7356	0,7275	0,7197	0,7123	0,7052	0,6983
288,15	0,8205	0,8155	0,8080	0,8031	0,7959	0,7845	0,7737	0,7635	0,7538	0,7445	0,7357	0,7273	0,7193	0,7116	0,7043	0,6972
293,15	0,8240	0,8188	0,8109	0,8058	0,7984	0,7865	0,7753	0,7647	0,7546	0,7450	0,7359	0,7273	0,7190	0,7111	0,7035	0,6962
298,15	0,8275	0,8221	0,8139	0,8086	0,8009	0,7886	0,7769	0,7660	0,7555	0,7457	0,7363	0,7273	0,7188	0,7106	0,7029	0,6954
303,15	0,8312	0,8256	0,8170	0,8115	0,8035	0,7907	0,7787	0,7673	0,7566	0,7464	0,7367	0,7275	0,7187	0,7104	0,7024	0,6948
308,15	0,8349	0,8291	0,8202	0,8145	0,8062	0,7930	0,7806	0,7689	0,7578	0,7473	0,7374	0,7279	0,7189	0,7104	0,7022	0,6944
313,15	0,8387	0,8327	0,8235	0,8176	0,8090	0,7954	0,7826	0,7705	0,7592	0,7484	0,7382	0,7286	0,7194	0,7106	0,7023	0,6944
318,15	0,8426	0,8364	0,8269	0,8208	0,8119	0,7979	0,7848	0,7724	0,7608	0,7498	0,7394	0,7295	0,7202	0,7113	0,7028	0,6947
323,15	0,8466	0,8402	0,8304	0,8241	0,8151	0,8007	0,7872	0,7746	0,7627	0,7515	0,7409	0,7309	0,7214	0,7123	0,7037	0,6956
328,15	0,8506	0,8441	0,8341	0,8276	0,8183	0,8037	0,7899	0,7771	0,7650	0,7536	0,7428	0,7327	0,7231	0,7139	0,7052	0,6970

Tabla A21. Continuación

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
333,15	0,8548	0,8481	0,8379	0,8313	0,8218	0,8069	0,7930	0,7799	0,7677	0,7561	0,7453	0,7350	0,7253	0,7161	0,7074	0,6991
338,15	0,8591	0,8522	0,8419	0,8352	0,8256	0,8105	0,7964	0,7832	0,7708	0,7592	0,7483	0,7380	0,7283	0,7191	0,7103	0,7020
$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$																
283,15	467,29	462,16	454,31	449,23	441,82	430,03	418,87	408,31	398,28	388,75	379,69	371,06	362,83	354,97	347,46	467,29
288,15	480,13	474,73	466,44	461,09	453,29	440,89	429,17	418,09	407,58	397,62	388,15	379,14	370,55	362,36	354,54	480,13
293,15	493,56	487,85	479,10	473,45	465,24	452,18	439,87	428,24	417,23	406,80	396,89	387,48	378,52	369,99	361,84	493,56
298,15	507,56	501,53	492,29	486,33	477,67	463,92	450,97	438,75	427,21	416,28	405,92	396,09	386,74	377,83	369,35	507,56
303,15	522,16	515,77	506,01	499,71	490,57	476,08	462,46	449,63	437,52	426,07	415,22	404,94	395,18	385,90	377,06	522,16
308,15	537,33	530,57	520,25	513,59	503,94	488,67	474,33	460,84	448,13	436,14	424,79	414,04	403,84	394,16	384,95	537,33
313,15	553,07	545,91	534,99	527,96	517,77	501,66	486,57	472,39	459,05	446,47	434,59	423,36	412,71	402,61	393,01	553,07
318,15	569,36	561,78	550,22	542,79	532,02	515,03	499,14	484,24	470,24	457,05	444,62	432,87	421,75	411,22	401,21	569,36
323,15	586,18	578,14	565,91	558,05	546,68	528,76	512,03	496,36	481,67	467,85	454,84	442,56	430,95	419,96	409,54	586,18
328,15	603,48	594,96	582,02	573,71	561,70	542,80	525,19	508,73	493,31	478,83	465,22	452,39	440,27	428,82	417,97	603,48
333,15	621,21	612,19	598,49	589,71	577,03	557,11	538,58	521,28	505,11	489,96	475,72	462,32	449,68	437,75	426,46	621,21
338,15	639,30	629,75	615,27	605,99	592,61	571,63	552,14	533,98	517,04	501,17	486,29	472,31	459,14	446,71	434,97	639,30

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,001 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ MPa}$, y la incertidumbre expandida combinada U_c es $U_c(\rho) = 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx$

2).

Tabla A22. Densidad ρ , velocidad del sonido u , compresibilidad isoentrópica κ_S , índice de refracción n_D , refracción molar R_m , tensión superficial σ , viscosidad cinemática ν , y viscosidad absoluta η , a presión atmosférica en función de la temperatura T para el 2-tiofenmetanol

T / K	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	n_D	$R_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\nu / \text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
278,15	1219,91	1560,58	336,59			45,74	13,678	16,686
280,65	1217,71	1553,16	340,43			45,45	12,112	14,748
283,15	1215,50	1545,70	344,35	1,5713	30,875	45,20	10,828	13,161
285,65	1213,30	1538,21	348,34	1,5701	30,878	44,93	9,735	11,811
288,15	1211,08	1530,83	352,35	1,5690	30,885	44,61	8,753	10,601
290,65	1208,87	1523,41	356,44	1,5679	30,892	44,39	7,923	9,578
293,15	1206,66	1516,03	360,58	1,5668	30,900	44,13	7,213	8,703
295,65	1204,45	1508,63	364,79	1,5657	30,907	43,83	6,570	7,913
298,15	1202,23	1501,22	369,08	1,5646	30,915	43,56	6,014	7,230
300,65	1200,01	1493,90	373,40	1,5635	30,922	43,29	5,506	6,607
303,15	1197,79	1486,59	377,78	1,5624	30,930	43,04	5,075	6,079
305,65	1195,57	1479,30	382,22	1,5613	30,937	42,78	4,692	5,609
308,15	1193,34	1472,04	386,72	1,5602	30,945	42,54	4,340	5,180
310,65	1191,11	1464,83	391,27	1,5590	30,948	42,27	4,026	4,795
313,15	1188,87	1457,60	395,90	1,5579	30,956	41,96	3,747	4,455
315,65	1186,63	1450,39	400,60	1,5568	30,964	41,73	3,495	4,147
318,15	1184,39	1443,20	405,37	1,5557	30,972	41,48	3,267	3,870
320,65	1182,14	1436,01	410,22	1,5546	30,980	41,22	3,058	3,615
323,15	1179,88	1428,83	415,15	1,5535	30,988	40,95	2,844	3,355
325,65	1177,63	1421,64	420,16	1,5524	30,996	40,67	2,692	3,170
328,15	1175,36	1414,47	425,25	1,5513	31,005	40,40	2,516	2,957
330,65	1173,09	1407,30	430,42	1,5502	31,014	40,10	2,374	2,785
333,15	1170,82	1400,12	435,69	1,5491	31,022	39,80	2,244	2,628
335,65	1168,53	1392,94	441,06	1,5480	31,032	39,51	2,127	2,486
338,15	1166,25	1385,80	446,49	1,5468	31,036	39,24	2,034	2,372

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,005 \text{ K}$ para la densidad y la velocidad de propagación del sonido, para el resto de propiedades es $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(\rho) = 0,5 \text{ kPa}$, y la incertidumbre combinada expandida U_c es $U_c(\rho) = 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $U_c(u) = 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(n_D) = 10^{-4}$, $U_c(\sigma) = 5\cdot 10^{-2} \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $U_c(\varepsilon) = 1 \%$, $U_c(\nu) = 10^{-4} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(\eta) = 1\%$, con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx 2$).

Tabla A23. Presión de vapor p_v , en función de la temperatura T para el 2-tiofenmetanol

T / K	p_v / kPa	T / K	p_v / kPa
351,15	0,545	399,72	6,800
354,25	0,665	402,41	7,600
357,17	0,785	404,37	8,250
361,30	1,025	406,56	9,000
365,19	1,275	408,27	9,665
366,38	1,355	411,50	10,955
367,49	1,415	415,06	12,595
368,14	1,475	416,56	13,375
369,77	1,610	418,63	14,475
372,56	1,880	420,23	15,355
373,21	1,960	422,21	16,510
377,74	2,440	424,64	18,050
382,13	3,060	426,07	19,000
386,07	3,675	428,27	20,525
387,56	3,930	429,37	21,335
388,56	4,150	431,17	22,765
391,84	4,770	432,56	23,875
393,87	5,250	433,65	24,780
397,94	6,250		

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ kPa}$.

Tabla A24. Densidad ρ , expansibilidad isobárica α_p , y compresibilidad isotérmica κ_T , en función de la temperatura T , y de la presión p , para el 2-tiofenmetanol

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$															
283,15	1215,50	1216,47	1217,99	1218,98	1220,46	1222,87	1225,22	1227,52	1229,77	1231,96	1234,11	1236,21	1238,27	1240,29	1242,27	1244,21
288,15	1211,11	1212,10	1213,64	1214,66	1216,16	1218,62	1221,01	1223,35	1225,64	1227,87	1230,06	1232,19	1234,29	1236,34	1238,35	1240,32
293,15	1206,69	1207,70	1209,28	1210,32	1211,85	1214,36	1216,80	1219,18	1221,50	1223,78	1226,00	1228,17	1230,29	1232,38	1234,42	1236,41
298,15	1202,27	1203,30	1204,91	1205,97	1207,53	1210,08	1212,57	1215,00	1217,36	1219,67	1221,93	1224,14	1226,30	1228,41	1230,48	1232,51
303,15	1197,82	1198,88	1200,52	1201,60	1203,20	1205,80	1208,33	1210,80	1213,21	1215,57	1217,86	1220,11	1222,30	1224,45	1226,55	1228,61
308,15	1193,36	1194,44	1196,12	1197,22	1198,85	1201,50	1204,09	1206,61	1209,06	1211,45	1213,79	1216,07	1218,30	1220,48	1222,62	1224,71
313,15	1188,89	1189,99	1191,70	1192,83	1194,49	1197,20	1199,83	1202,40	1204,90	1207,33	1209,71	1212,03	1214,30	1216,51	1218,68	1220,80
318,15	1184,39	1185,52	1187,27	1188,42	1190,12	1192,88	1195,57	1198,18	1200,72	1203,20	1205,62	1207,98	1210,29	1212,54	1214,74	1216,90
323,15	1179,88	1181,03	1182,82	1183,99	1185,73	1188,55	1191,29	1193,95	1196,55	1199,07	1201,53	1203,93	1206,28	1208,56	1210,80	1212,99
328,15	1175,35	1176,53	1178,35	1179,55	1181,33	1184,21	1187,00	1189,72	1192,36	1194,93	1197,44	1199,88	1202,26	1204,58	1206,86	1209,08
333,15	1170,80	1172,00	1173,87	1175,10	1176,91	1179,85	1182,70	1185,47	1188,16	1190,78	1193,33	1195,82	1198,24	1200,60	1202,91	1205,17
338,15	1166,23	1167,46	1169,37	1170,63	1172,48	1175,48	1178,39	1181,22	1183,96	1186,63	1189,22	1191,75	1194,21	1196,62	1198,96	1201,25
	$\alpha_p / \text{kK}^{-1}$															
283,15	0,7222	0,7184	0,7126	0,7088	0,7033	0,6946	0,6862	0,6783	0,6708	0,6636	0,6568	0,6502	0,6439	0,6379	0,6322	0,6267
288,15	0,7273	0,7234	0,7173	0,7134	0,7077	0,6987	0,6901	0,6819	0,6741	0,6667	0,6597	0,6530	0,6465	0,6404	0,6345	0,6288
293,15	0,7325	0,7284	0,7222	0,7181	0,7122	0,7028	0,6939	0,6855	0,6775	0,6699	0,6627	0,6557	0,6491	0,6428	0,6368	0,6310
298,15	0,7378	0,7336	0,7271	0,7229	0,7168	0,7071	0,6979	0,6892	0,6810	0,6731	0,6657	0,6586	0,6518	0,6453	0,6391	0,6332
303,15	0,7432	0,7388	0,7321	0,7278	0,7215	0,7114	0,7019	0,6930	0,6845	0,6764	0,6687	0,6614	0,6544	0,6478	0,6414	0,6354
308,15	0,7488	0,7443	0,7373	0,7328	0,7263	0,7159	0,7061	0,6968	0,6880	0,6797	0,6718	0,6643	0,6572	0,6503	0,6438	0,6376
313,15	0,7545	0,7498	0,7426	0,7379	0,7311	0,7204	0,7103	0,7007	0,6916	0,6831	0,6750	0,6672	0,6599	0,6529	0,6462	0,6399
318,15	0,7604	0,7555	0,7480	0,7432	0,7361	0,7250	0,7145	0,7047	0,6953	0,6865	0,6782	0,6702	0,6627	0,6555	0,6487	0,6422
323,15	0,7665	0,7614	0,7536	0,7485	0,7413	0,7297	0,7189	0,7087	0,6991	0,6900	0,6814	0,6733	0,6655	0,6582	0,6512	0,6445
328,15	0,7727	0,7673	0,7593	0,7541	0,7465	0,7346	0,7234	0,7129	0,7029	0,6936	0,6847	0,6764	0,6684	0,6609	0,6537	0,6469
333,15	0,7790	0,7735	0,7651	0,7597	0,7519	0,7395	0,7279	0,7171	0,7069	0,6972	0,6881	0,6795	0,6714	0,6636	0,6563	0,6493

Tabla A25. Continuación

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
338,15	0,7856	0,7798	0,7711	0,7655	0,7574	0,7446	0,7326	0,7214	0,7109	0,7009	0,6916	0,6828	0,6744	0,6665	0,6589	0,6518
	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$															
283,15	422,66	418,11	411,12	406,59	400,00	389,48	379,53	370,09	361,12	352,60	344,48	336,75	329,36	322,31	315,56	309,10
288,15	432,91	428,13	420,81	416,07	409,17	398,17	387,78	377,93	368,59	359,72	351,27	343,24	335,57	328,25	321,26	314,57
293,15	443,54	438,53	430,85	425,88	418,65	407,15	396,29	386,01	376,28	367,04	358,26	349,90	341,94	334,35	327,10	320,18
298,15	454,58	449,32	441,26	436,05	428,47	416,44	405,08	394,35	384,20	374,57	365,44	356,75	348,49	340,61	333,09	325,91
303,15	466,03	460,50	452,04	446,58	438,64	426,03	414,16	402,95	392,36	382,33	372,82	363,79	355,20	347,02	339,23	331,79
308,15	477,93	472,12	463,23	457,49	449,16	435,96	423,53	411,82	400,77	390,31	380,41	371,02	362,09	353,60	345,52	337,81
313,15	490,29	484,17	474,83	468,80	460,06	446,22	433,21	420,97	409,43	398,53	388,22	378,44	369,16	360,35	351,96	343,97
318,15	503,13	496,68	486,86	480,53	471,35	456,83	443,21	430,41	418,36	406,99	396,24	386,07	376,42	367,27	358,56	350,28
323,15	516,47	509,69	499,34	492,69	483,04	467,81	453,54	440,15	427,56	415,69	404,49	393,90	383,87	374,36	365,33	356,73
328,15	530,34	523,19	512,30	505,30	495,16	479,17	464,21	450,20	437,04	424,65	412,98	401,95	391,51	381,63	372,25	363,34
333,15	544,77	537,23	525,75	518,38	507,71	490,92	475,24	460,57	446,81	433,87	421,70	410,21	399,35	389,08	379,34	370,10
338,15	559,78	551,82	539,72	531,95	520,73	503,08	486,63	471,26	456,87	443,36	430,66	418,69	407,40	396,72	386,61	377,01

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,001 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ MPa}$, y la incertidumbre expandida combinada U_c es $U_c(\rho) = 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx$

2).

Tabla A26. Densidad ρ , velocidad del sonido u , compresibilidad isoentrópica κ_s , índice de refracción n_D , refracción molar R_m , tensión superficial σ , permitividad estática ε , viscosidad cinemática ν , y viscosidad absoluta η , a presión atmosférica en función de la temperatura T para el acetato de furfurilo

T / K	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_s / \text{TPa}^{-1}$	n_D	$R_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	ε	$\nu / \text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
278,15	1140,35	1452,07	415,90			38,36	6,983	3,847	4,387
280,65	1137,70	1442,52	422,41			38,04	6,939	3,566	4,057
283,15	1135,04	1432,60	429,28	1,470831	34,499	37,71	6,895	3,313	3,761
285,65	1132,37	1422,63	436,34	1,469693	34,509	37,40	6,837	3,088	3,497
288,15	1129,70	1412,72	443,53	1,468557	34,518	37,07	6,789	2,885	3,259
290,65	1127,03	1402,85	450,86	1,467413	34,528	36,74	6,739	2,702	3,045
293,15	1124,35	1393,05	458,32	1,466265	34,537	36,42	6,709	2,536	2,851
295,65	1121,67	1383,17	466,00	1,465120	34,546	36,08	6,648	2,385	2,676
298,15	1118,98	1373,32	473,84	1,463962	34,555	35,78	6,599	2,249	2,517
300,65	1116,29	1363,53	481,83	1,462793	34,563	35,48	6,560	2,120	2,366
303,15	1113,59	1353,77	489,99	1,461620	34,571	35,15	6,521	2,007	2,235
305,65	1110,89	1344,04	498,32	1,460455	34,580	34,87	6,462	1,903	2,114
308,15	1108,18	1334,33	506,83	1,459317	34,591	34,56	6,430	1,809	2,004
310,65	1105,47	1324,68	515,50	1,458140	34,599	34,26	6,376	1,721	1,903
313,15	1102,75	1315,03	524,39	1,456974	34,608	33,95	6,329	1,641	1,810
315,65	1100,03	1305,40	533,47	1,455798	34,617	33,63	6,278	1,567	1,723
318,15	1097,30	1295,84	542,72	1,454645	34,627	33,36	6,228	1,502	1,648
320,65	1094,57	1286,27	552,20	1,453473	34,636	33,08	6,195	1,438	1,574
323,15	1091,83	1276,73	561,88	1,452292	34,644	32,77	6,161	1,377	1,504
325,65	1089,09	1267,21	571,79	1,451121	34,654	32,49	6,114	1,322	1,440
328,15	1086,35	1257,73	581,91	1,449963	34,664	32,17	6,058	1,270	1,380
330,65	1083,60	1248,29	592,24	1,448775	34,673	31,88	5,998	1,222	1,325
333,15	1080,85	1238,85	602,83	1,447624	34,684	31,51	5,947	1,177	1,272
335,65	1078,09	1229,43	613,67	1,446457	34,694	31,20	5,901	1,135	1,224
338,15	1075,32	1220,03	624,77	1,445303	34,705	30,89	5,854	1,095	1,178

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,005 \text{ K}$ para la densidad y la velocidad de propagación del sonido, para el resto de propiedades es $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(\rho) = 0,5 \text{ kPa}$, y la incertidumbre combinada expandida U_c es $U_c(\rho) = 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $U_c(u) = 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(n_D) = 10^{-6}$, $U_c(\sigma) = 5\cdot 10^{-2} \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $U_c(\varepsilon) = 1 \%$, $U_c(\nu) = 10^{-4} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(\eta) = 1\%$, con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx 2$).

Tabla A27. Presión de vapor p_v , en función de la temperatura T para el acetato de furfurilo

T / K	p_v / kPa	T / K	p_v / kPa
316,70	0,335	412,43	29,375
323,25	0,525	415,34	32,515
329,15	0,710	418,62	36,355
336,02	1,015	420,28	38,405
339,49	1,289	423,99	43,455
342,11	1,457	428,00	49,505
347,95	2,005	430,91	54,305
351,03	2,325	434,30	60,420
355,51	2,867	451,63	101,325
361,95	3,825		
363,72	4,203		
366,97	4,825		
372,77	6,235		
379,34	8,275		
382,32	9,375		
386,95	11,305		
393,20	14,500		
400,21	18,900		
406,94	24,195		

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ kPa}$.

Tabla A28. Densidad ρ , expansibilidad isobárica α_p , y compresibilidad isotérmica κ_T , en función de la temperatura T , y de la presión p , para el acetato de furfurilo

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$															
283,15	1135,09	1136,32	1138,25	1139,50	1141,34	1144,36	1147,30	1150,15	1152,94	1155,63	1158,26	1160,83	1163,31	1165,76	1167,93	1170,45
288,15	1129,80	1131,09	1133,02	1134,32	1136,21	1139,30	1142,31	1145,21	1148,05	1150,80	1153,50	1156,11	1158,72	1161,21	1163,61	1165,97
293,15	1124,45	1125,75	1127,75	1129,11	1131,02	1134,21	1137,28	1140,27	1143,18	1146,00	1148,75	1151,44	1154,08	1156,60	1159,09	1161,51
298,15	1119,05	1120,41	1122,49	1123,84	1125,85	1129,10	1132,26	1135,31	1138,30	1141,18	1144,00	1146,74	1149,44	1152,03	1154,57	1157,04
303,15	1113,69	1115,09	1117,22	1118,62	1120,67	1124,00	1127,21	1130,35	1133,41	1136,36	1139,18	1142,05	1144,80	1147,48	1150,08	1152,59
308,15	1108,27	1109,68	1111,88	1113,31	1115,43	1118,84	1122,18	1125,39	1128,52	1131,56	1134,50	1137,37	1140,15	1142,86	1145,51	1148,07
313,15	1102,80	1104,28	1106,54	1108,02	1110,20	1113,72	1117,14	1120,43	1123,64	1126,74	1129,76	1132,69	1135,55	1138,32	1141,02	1143,64
318,15	1097,40	1098,92	1101,21	1102,72	1104,94	1108,57	1112,05	1115,43	1118,72	1121,90	1124,96	1127,97	1130,87	1133,70	1136,46	1139,13
323,15	1091,87	1093,42	1095,80	1097,37	1099,67	1103,38	1106,98	1110,44	1113,81	1117,07	1120,22	1123,28	1126,28	1129,17	1131,96	1134,71
328,15	1086,45	1087,98	1090,43	1092,04	1094,38	1098,19	1101,88	1105,43	1108,87	1112,21	1115,43	1118,56	1121,60	1124,55	1127,41	1130,21
333,15	1080,84	1082,48	1085,00	1086,66	1089,07	1093,00	1096,79	1100,43	1103,96	1107,39	1110,67	1113,89	1117,01	1120,02	1122,95	1125,81
338,15	1075,34	1076,99	1079,59	1081,28	1083,78	1087,80	1091,66	1095,40	1099,01	1102,51	1105,88	1109,16	1112,34	1115,43	1118,42	1121,32
	$\alpha_p / \text{kK}^{-1}$															
283,15	0,9378	0,9309	0,9202	0,9134	0,9034	0,8876	0,8728	0,8588	0,8456	0,8331	0,8212	0,8100	0,7993	0,7891	0,7794	0,7701
288,15	0,9454	0,9381	0,9270	0,9198	0,9094	0,8930	0,8775	0,8630	0,8492	0,8363	0,8240	0,8124	0,8013	0,7908	0,7808	0,7713
293,15	0,9533	0,9456	0,9340	0,9265	0,9156	0,8985	0,8824	0,8673	0,8530	0,8396	0,8269	0,8149	0,8035	0,7927	0,7824	0,7726
298,15	0,9613	0,9533	0,9411	0,9333	0,9220	0,9041	0,8874	0,8717	0,8570	0,8432	0,8301	0,8177	0,8060	0,7948	0,7843	0,7742
303,15	0,9696	0,9612	0,9485	0,9404	0,9286	0,9100	0,8927	0,8764	0,8612	0,8469	0,8334	0,8207	0,8086	0,7972	0,7863	0,7760
308,15	0,9781	0,9694	0,9561	0,9477	0,9354	0,9161	0,8981	0,8814	0,8657	0,8509	0,8370	0,8239	0,8116	0,7999	0,7888	0,7782
313,15	0,9869	0,9778	0,9640	0,9552	0,9425	0,9225	0,9039	0,8866	0,8704	0,8552	0,8410	0,8276	0,8149	0,8030	0,7916	0,7809
318,15	0,9960	0,9865	0,9722	0,9630	0,9498	0,9292	0,9100	0,8922	0,8756	0,8600	0,8454	0,8317	0,8188	0,8066	0,7950	0,7841
323,15	1,0053	0,9955	0,9807	0,9712	0,9575	0,9362	0,9165	0,8982	0,8811	0,8652	0,8503	0,8363	0,8232	0,8108	0,7991	0,7880

Tabla A28. Continuación

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
328,15	1,0150	1,0048	0,9895	0,9797	0,9656	0,9437	0,9234	0,9047	0,8873	0,8710	0,8559	0,8416	0,8283	0,8157	0,8038	0,7926
333,15	1,0249	1,0144	0,9986	0,9886	0,9741	0,9516	0,9309	0,9118	0,8941	0,8775	0,8621	0,8477	0,8342	0,8215	0,8095	0,7982
338,15	1,0352	1,0245	1,0082	0,9979	0,9831	0,9601	0,9390	0,9196	0,9016	0,8849	0,8693	0,8548	0,8411	0,8283	0,8163	0,8049
	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$															
283,15	570,90	563,60	552,47	545,30	534,90	518,46	503,04	488,56	474,91	462,05	449,89	438,38	427,47	417,11	407,27	397,90
288,15	589,89	582,10	570,23	562,60	551,54	534,08	517,74	502,41	488,00	474,43	461,63	449,53	438,07	427,21	416,90	407,10
293,15	609,79	601,48	588,81	580,68	568,91	550,35	533,03	516,80	501,57	487,26	473,77	461,04	449,01	437,62	426,81	416,55
298,15	630,64	621,75	608,23	599,55	587,01	567,29	548,90	531,72	515,62	500,51	486,30	472,91	460,27	448,31	436,99	426,25
303,15	652,46	642,94	628,50	619,24	605,87	584,89	565,37	547,16	530,14	514,19	499,22	485,13	471,84	459,30	447,43	436,19
308,15	675,25	665,07	649,63	639,74	625,49	603,16	582,43	563,13	545,13	528,29	512,51	497,68	483,72	470,55	458,12	446,35
313,15	699,05	688,14	671,62	661,06	645,86	622,08	600,06	579,61	560,57	542,79	526,15	510,55	495,88	482,07	469,04	456,73
318,15	723,83	712,15	694,47	683,19	666,97	641,65	618,26	596,58	576,44	557,67	540,13	523,71	508,31	493,82	480,17	467,28
323,15	749,61	737,08	718,16	706,11	688,80	661,83	636,99	614,01	592,71	572,90	554,42	537,15	520,97	505,77	491,48	478,01
328,15	776,34	762,91	742,67	729,79	711,31	682,60	656,21	631,87	609,35	588,44	568,98	550,82	533,84	517,91	502,95	488,86
333,15	804,00	789,60	767,94	754,17	734,47	703,91	675,89	650,11	626,31	604,26	583,77	564,69	546,87	530,18	514,53	499,82
338,15	832,51	817,09	793,91	779,21	758,20	725,69	695,96	668,67	643,53	620,29	598,74	578,70	560,02	542,55	526,19	510,83

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,001 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ MPa}$, y la incertidumbre expandida combinada U_c es $U_c(\rho) = 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx$

2).

Tabla A29. Densidad ρ , velocidad del sonido u , compresibilidad isoentrópica κ_S , índice de refracción n_D , refracción molar R_m , tensión superficial σ , permitividad estática ϵ , viscosidad cinemática ν , y viscosidad absoluta η , a presión atmosférica en función de la temperatura T para el propionato de furfurilo

T / K	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	n_D	$R_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	ϵ	$\nu / \text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
278,15	1108,72	1436,51	437,08			36,30	6,320	3,965	4,396
280,65	1106,11	1426,58	444,23			35,99	6,277	3,673	4,062
283,15	1103,48	1416,55	451,62	1,467909	38,829	35,67	6,236	3,418	3,771
285,65	1100,86	1406,53	459,17	1,466763	38,840	35,37	6,196	3,189	3,511
288,15	1098,23	1396,62	466,82	1,465594	38,849	35,07	6,169	2,984	3,277
290,65	1095,60	1386,65	474,70	1,464435	38,859	34,77	6,127	2,798	3,065
293,15	1092,96	1376,72	482,73	1,463258	38,868	34,45	6,083	2,631	2,875
295,65	1090,33	1366,80	490,95	1,462090	38,877	34,17	6,044	2,476	2,700
298,15	1087,69	1356,90	499,35	1,460917	38,886	33,89	5,998	2,338	2,543
300,65	1085,04	1347,08	507,89	1,459743	38,896	33,60	5,967	2,208	2,396
303,15	1082,40	1337,31	516,59	1,458562	38,904	33,30	5,927	2,083	2,254
305,65	1079,74	1327,57	525,49	1,457384	38,913	33,01	5,872	1,975	2,133
308,15	1077,08	1317,87	534,57	1,456203	38,923	32,73	5,843	1,881	2,026
310,65	1074,42	1308,21	543,84	1,455042	38,933	32,45	5,805	1,792	1,926
313,15	1071,76	1298,59	553,30	1,453858	38,942	32,16	5,754	1,710	1,833
315,65	1069,09	1288,98	562,98	1,452676	38,952	31,89	5,707	1,634	1,746
318,15	1066,42	1279,43	572,85	1,451492	38,961	31,60	5,682	1,569	1,673
320,65	1063,75	1269,90	582,94	1,450306	38,970	31,29	5,643	1,503	1,599
323,15	1061,07	1260,43	593,22	1,449115	38,979	31,02	5,591	1,441	1,529
325,65	1058,40	1250,98	603,74	1,447929	38,988	30,75	5,562	1,383	1,464
328,15	1055,71	1241,54	614,51	1,446747	38,997	30,49	5,511	1,323	1,404
330,65	1053,03	1232,16	625,50	1,445571	39,008	30,22	5,470	1,281	1,349
333,15	1050,33	1222,77	636,77	1,444396	39,018	29,86	5,429	1,235	1,297
335,65	1047,64	1213,48	648,22	1,443211	39,028	29,57	5,384	1,191	1,247
338,15	1044,94	1204,18	659,97	1,442032	39,038	29,29	5,348	1,149	1,201

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,005 \text{ K}$ para la densidad y la velocidad de propagación del sonido, para el resto de propiedades es $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(\rho) = 0,5 \text{ kPa}$, y la incertidumbre combinada expandida U_c es $U_c(\rho) = 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $U_c(u) = 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(n_D) = 10^{-6}$, $U_c(\sigma) = 5\cdot 10^{-2} \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $U_c(\epsilon) = 1 \%$, $U_c(\nu) = 10^{-4} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(\eta) = 1\%$, con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx 2$).

Tabla A30. Presión de vapor p_v , en función de la temperatura T para el propionato de furfurilo

T / K	p_v / kPa	T / K	p_v / kPa
328,24	0,315	416,29	22,365
333,56	0,445	422,18	27,350
344,78	0,895	425,12	30,110
348,81	1,115	427,43	32,500
355,22	1,595	430,46	35,850
360,09	2,085	436,32	43,020
363,86	2,510	466,96	101,325
368,43	3,145		
373,40	3,975		
378,48	5,020		
383,26	6,200		
386,97	7,295		
388,54	7,800		
391,61	8,870		
393,93	9,725		
401,27	12,925		
405,00	14,905		
409,37	17,470		
412,97	19,955		

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ kPa}$.

Tabla A31. Densidad ρ , expansibilidad isobárica α_p , y compresibilidad isotérmica κ_T , en función de la temperatura T , y de la presión p para el propionato de furfurilo

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$															
283,15	1103,45	1104,70	1106,63	1107,90	1109,77	1112,82	1115,79	1118,66	1121,45	1124,17	1126,84	1129,40	1131,92	1134,36	1136,76	1139,08
288,15	1098,29	1099,57	1101,55	1102,85	1104,77	1107,89	1110,92	1113,87	1116,72	1119,50	1122,20	1124,83	1127,40	1129,88	1132,32	1134,69
293,15	1092,98	1094,30	1096,34	1097,67	1099,65	1102,85	1105,96	1108,97	1111,89	1114,74	1117,49	1120,18	1122,81	1125,37	1127,86	1130,28
298,15	1087,70	1089,05	1091,15	1092,52	1094,54	1097,83	1101,01	1104,10	1107,09	1110,01	1112,85	1115,59	1118,28	1120,89	1123,43	1125,91
303,15	1082,41	1083,79	1085,95	1087,36	1089,43	1092,79	1096,06	1099,23	1102,30	1105,27	1108,18	1111,00	1113,73	1116,39	1118,99	1121,51
308,15	1077,09	1078,53	1080,74	1082,19	1084,33	1087,80	1091,14	1094,39	1097,53	1100,60	1103,55	1106,42	1109,23	1111,94	1114,58	1117,17
313,15	1071,75	1073,21	1075,49	1076,98	1079,18	1082,73	1086,16	1089,48	1092,72	1095,85	1098,86	1101,81	1104,68	1107,46	1110,16	1112,81
318,15	1066,42	1067,92	1070,25	1071,78	1074,01	1077,66	1081,18	1084,57	1087,87	1091,07	1094,15	1097,16	1100,07	1102,91	1105,65	1108,34
323,15	1061,10	1062,62	1065,00	1066,56	1068,88	1072,61	1076,22	1079,70	1083,07	1086,34	1089,51	1092,56	1095,54	1098,44	1101,25	1103,99
328,15	1055,63	1057,24	1059,70	1061,32	1063,70	1067,55	1071,25	1074,82	1078,29	1081,63	1084,88	1088,02	1091,07	1094,01	1096,90	1099,69
333,15	1050,28	1051,91	1054,45	1056,12	1058,55	1062,47	1066,26	1069,93	1073,46	1076,88	1080,19	1083,39	1086,50	1089,53	1092,44	1095,30
338,15	1044,79	1046,49	1049,10	1050,82	1053,30	1057,37	1061,26	1064,99	1068,61	1072,09	1075,49	1078,75	1081,92	1085,01	1087,99	1090,91
	$\alpha_p / \text{kK}^{-1}$															
283,15	0,9518	0,9447	0,9338	0,9268	0,9166	0,9004	0,8853	0,8711	0,8576	0,8449	0,8329	0,8215	0,8107	0,8004	0,7906	0,7813
288,15	0,9583	0,9508	0,9394	0,9321	0,9215	0,9046	0,8889	0,8741	0,8601	0,8470	0,8346	0,8228	0,8116	0,8010	0,7909	0,7813
293,15	0,9650	0,9572	0,9453	0,9376	0,9265	0,9090	0,8926	0,8772	0,8628	0,8491	0,8363	0,8241	0,8126	0,8017	0,7913	0,7814
298,15	0,9719	0,9637	0,9513	0,9432	0,9317	0,9134	0,8964	0,8805	0,8655	0,8514	0,8382	0,8257	0,8138	0,8026	0,7919	0,7818
303,15	0,9790	0,9705	0,9574	0,9491	0,9370	0,9181	0,9004	0,8839	0,8684	0,8539	0,8402	0,8274	0,8152	0,8037	0,7927	0,7824
308,15	0,9863	0,9774	0,9638	0,9551	0,9426	0,9229	0,9046	0,8875	0,8716	0,8566	0,8426	0,8293	0,8168	0,8050	0,7938	0,7832
313,15	0,9939	0,9846	0,9704	0,9614	0,9484	0,9280	0,9090	0,8914	0,8750	0,8596	0,8452	0,8316	0,8188	0,8067	0,7953	0,7845
318,15	1,0017	0,9920	0,9773	0,9679	0,9544	0,9333	0,9138	0,8956	0,8787	0,8629	0,8482	0,8343	0,8212	0,8089	0,7973	0,7862
323,15	1,0097	0,9997	0,9844	0,9747	0,9607	0,9390	0,9188	0,9002	0,8829	0,8667	0,8516	0,8374	0,8241	0,8116	0,7998	0,7886
328,15	1,0181	1,0076	0,9919	0,9818	0,9674	0,9450	0,9243	0,9052	0,8875	0,8710	0,8556	0,8412	0,8277	0,8150	0,8030	0,7917

Tabla A31. Continuación

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
333,15	1,0267	1,0159	0,9996	0,9893	0,9745	0,9514	0,9303	0,9108	0,8927	0,8759	0,8603	0,8457	0,8320	0,8191	0,8070	0,7956
	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$															
283,15	594,71	586,86	574,90	567,21	556,06	538,47	522,00	506,55	492,03	478,36	465,45	453,26	441,71	430,77	420,37	410,49
288,15	614,20	605,83	593,10	584,91	573,07	554,41	536,97	520,64	505,32	490,92	477,35	464,54	452,43	440,96	430,08	419,76
293,15	634,63	625,70	612,13	603,41	590,82	571,01	552,53	535,27	519,10	503,92	489,64	476,18	463,47	451,45	440,07	429,27
298,15	656,03	646,49	632,01	622,73	609,32	588,28	568,70	550,43	533,36	517,35	502,32	488,18	474,84	462,24	450,33	439,04
303,15	678,41	668,22	652,76	642,87	628,60	606,23	585,46	566,13	548,09	531,22	515,39	500,52	486,53	473,32	460,85	449,05
308,15	701,81	690,91	674,40	663,84	648,64	624,86	602,83	582,36	563,30	545,50	528,84	513,21	498,52	484,68	471,62	459,28
313,15	726,24	714,57	696,93	685,66	669,46	644,16	620,78	599,11	578,97	560,19	542,65	526,22	510,80	496,29	482,62	469,72
318,15	751,70	739,20	720,34	708,31	691,04	664,12	639,31	616,37	595,08	575,28	556,80	539,53	523,35	508,14	493,84	480,35
323,15	778,18	764,80	744,63	731,78	713,37	684,73	658,40	634,10	611,61	590,72	571,28	553,12	536,14	520,21	505,25	491,15
328,15	805,68	791,35	769,77	756,05	736,41	705,94	678,00	652,28	628,51	606,50	586,03	566,96	549,15	532,47	516,82	502,10
333,15	834,15	818,80	795,72	781,08	760,14	727,73	698,08	670,86	645,76	622,56	601,03	581,01	562,34	544,88	528,52	513,15
338,15	863,54	847,10	822,43	806,80	784,48	750,02	718,59	689,79	663,30	638,86	616,24	595,22	575,66	557,40	540,31	524,28

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,001 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ MPa}$, y la incertidumbre expandida combinada U_c es $U_c(\rho) = 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx 2$).

Tabla A32. Densidad ρ , velocidad del sonido u , compresibilidad isoentrópica κ_S , índice de refracción n_D , refracción molar R_m , tensión superficial σ , permitividad estática ε , viscosidad cinemática ν , y viscosidad absoluta η , a presión atmosférica en función de la temperatura T para el butirato de furfurilo

T / K	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	n_D	$R_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	ε	$\nu / \text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$
278,15	1068,42	1416,81	466,27			34,52	5,551	4,122	4,404
280,65	1065,92	1407,09	473,84			34,23	5,510	3,817	4,068
283,15	1063,40	1397,27	481,66	1,464036	43,646	33,96	5,487	3,556	3,782
285,65	1060,89	1387,46	489,65	1,462902	43,657	33,70	5,442	3,323	3,525
288,15	1058,38	1377,82	497,71	1,461765	43,668	33,42	5,409	3,113	3,294
290,65	1055,87	1368,17	505,95	1,460622	43,679	33,14	5,377	2,923	3,086
293,15	1053,36	1358,61	514,32	1,459491	43,690	32,88	5,359	2,752	2,899
295,65	1050,85	1349,01	522,91	1,458378	43,703	32,60	5,322	2,592	2,724
298,15	1048,34	1339,40	531,71	1,457217	43,712	32,34	5,295	2,450	2,568
300,65	1045,83	1329,86	540,66	1,456051	43,720	32,08	5,261	2,319	2,425
303,15	1043,32	1320,38	549,78	1,454895	43,730	31,81	5,217	2,180	2,274
305,65	1040,80	1310,86	559,14	1,453742	43,739	31,54	5,185	2,067	2,151
308,15	1038,29	1301,39	568,68	1,452593	43,749	31,29	5,152	1,973	2,049
310,65	1035,77	1291,99	578,39	1,451443	43,759	31,02	5,119	1,881	1,948
313,15	1033,25	1282,59	588,33	1,450284	43,769	30,76	5,092	1,796	1,855
315,65	1030,73	1273,24	598,46	1,449124	43,778	30,49	5,069	1,717	1,769
318,15	1028,20	1263,90	608,83	1,447970	43,788	30,25	5,026	1,651	1,698
320,65	1025,68	1254,62	619,39	1,446813	43,797	29,99	5,004	1,583	1,623
323,15	1023,15	1245,35	630,20	1,445652	43,806	29,75	4,968	1,519	1,554
325,65	1020,62	1236,13	641,22	1,444492	43,816	29,48	4,945	1,458	1,488
328,15	1018,09	1226,93	652,49	1,443327	43,825	29,23	4,905	1,403	1,428
330,65	1015,56	1217,78	663,98	1,442181	43,835	28,96	4,880	1,353	1,374
333,15	1013,03	1208,65	675,74	1,441029	43,845	28,67	4,845	1,304	1,321
335,65	1010,49	1199,54	687,76	1,439880	43,856	28,41	4,801	1,257	1,270
338,15	1007,95	1190,50	700,01	1,438725	43,866	28,14	4,769	1,215	1,224

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,005 \text{ K}$ para la densidad y la velocidad de propagación del sonido, para el resto de propiedades es $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(\rho) = 0,5 \text{ kPa}$, y la incertidumbre combinada expandida U_c es $U_c(\rho) = 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $U_c(u) = 10^{-2} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(n_D) = 10^{-6}$, $U_c(\sigma) = 5\cdot 10^{-2} \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $U_c(\varepsilon) = 1 \%$, $U_c(\nu) = 10^{-4} \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(\eta) = 1\%$, con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx 2$).

Tabla A33. Presión de vapor p_v , en función de la temperatura T para el butirato de furfurilo

T / K	p_v / kPa	T / K	p_v / kPa
341,27	0,365	422,44	15,700
344,50	0,440	424,96	17,125
348,16	0,545	428,41	19,305
350,40	0,635	432,77	22,400
356,47	0,850	434,40	23,625
368,98	1,645	436,27	25,150
374,96	2,225	484,23	101,325
383,56	3,325		
390,40	4,509		
392,97	4,955		
396,39	5,805		
400,01	6,655		
402,08	7,300		
405,00	8,190		
408,18	9,205		
410,54	10,092		
412,86	11,080		
416,55	12,630		
419,52	14,105		

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,01 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ kPa}$.

Tabla A34. Densidad ρ , expansibilidad isobárica α_p , y compresibilidad isotérmica κ_T , en función de la temperatura T , y de la presión p para el butirato de furfurilo

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$															
283,15	1063,39	1064,64	1066,62	1067,91	1069,81	1072,91	1075,90	1078,82	1081,65	1084,40	1087,08	1089,70	1092,23	1094,72	1097,13	1099,49
288,15	1058,38	1059,69	1061,70	1063,03	1064,98	1068,14	1071,21	1074,20	1077,09	1079,90	1082,64	1085,31	1087,89	1090,42	1092,89	1095,29
293,15	1053,34	1054,68	1056,74	1058,11	1060,10	1063,34	1066,50	1069,55	1072,51	1075,38	1078,18	1080,91	1083,55	1086,13	1088,64	1091,09
298,15	1048,32	1049,70	1051,82	1053,22	1055,28	1058,61	1061,83	1064,96	1067,99	1070,93	1073,81	1076,56	1079,28	1081,91	1084,47	1086,97
303,15	1043,32	1044,72	1046,91	1048,34	1050,45	1053,87	1057,17	1060,36	1063,46	1066,47	1069,39	1072,23	1074,99	1077,67	1080,28	1082,83
308,15	1038,27	1039,73	1041,98	1043,45	1045,61	1049,12	1052,49	1055,77	1058,93	1062,02	1065,00	1067,90	1070,72	1073,46	1076,12	1078,72
313,15	1033,25	1034,73	1037,04	1038,53	1040,76	1044,35	1047,81	1051,16	1054,41	1057,56	1060,61	1063,55	1066,43	1069,23	1071,94	1074,58
318,15	1028,21	1029,74	1032,10	1033,65	1035,93	1039,60	1043,15	1046,58	1049,89	1053,12	1056,23	1059,24	1062,18	1065,03	1067,79	1070,49
323,15	1023,12	1024,70	1027,13	1028,73	1031,06	1034,83	1038,48	1042,00	1045,39	1048,67	1051,85	1054,95	1057,94	1060,84	1063,66	1066,42
328,15	1018,07	1019,69	1022,17	1023,82	1026,21	1030,08	1033,81	1037,40	1040,87	1044,24	1047,48	1050,63	1053,69	1056,64	1059,52	1062,33
333,15	1012,97	1014,65	1017,21	1018,89	1021,36	1025,33	1029,15	1032,84	1036,40	1039,82	1043,15	1046,36	1049,48	1052,50	1055,43	1058,26
338,15	1007,91	1009,63	1012,25	1013,97	1016,50	1020,58	1024,50	1028,27	1031,91	1035,43	1038,82	1042,09	1045,28	1048,36	1051,35	1054,26
	$\alpha_p / \text{kK}^{-1}$															
283,15	0,9430	0,9357	0,9244	0,9172	0,9067	0,8901	0,8746	0,8601	0,8464	0,8334	0,8212	0,8097	0,7987	0,7883	0,7784	0,7689
288,15	0,9481	0,9404	0,9286	0,9211	0,9101	0,8929	0,8768	0,8616	0,8474	0,8341	0,8214	0,8095	0,7982	0,7875	0,7773	0,7676
293,15	0,9533	0,9453	0,9330	0,9251	0,9137	0,8957	0,8790	0,8633	0,8486	0,8347	0,8217	0,8094	0,7978	0,7868	0,7763	0,7663
298,15	0,9587	0,9503	0,9374	0,9292	0,9173	0,8987	0,8813	0,8650	0,8498	0,8355	0,8221	0,8094	0,7975	0,7861	0,7754	0,7652
303,15	0,9642	0,9554	0,9420	0,9335	0,9211	0,9017	0,8837	0,8669	0,8512	0,8364	0,8226	0,8096	0,7973	0,7857	0,7747	0,7643
308,15	0,9699	0,9607	0,9468	0,9378	0,9250	0,9049	0,8862	0,8689	0,8527	0,8375	0,8233	0,8099	0,7973	0,7855	0,7742	0,7636
313,15	0,9757	0,9662	0,9516	0,9424	0,9291	0,9082	0,8889	0,8710	0,8544	0,8388	0,8242	0,8105	0,7977	0,7855	0,7740	0,7632
318,15	0,9817	0,9718	0,9567	0,9471	0,9333	0,9118	0,8919	0,8735	0,8563	0,8404	0,8255	0,8115	0,7983	0,7859	0,7743	0,7632
323,15	0,9879	0,9776	0,9620	0,9520	0,9378	0,9156	0,8951	0,8762	0,8586	0,8423	0,8271	0,8128	0,7994	0,7868	0,7750	0,7638
328,15	0,9943	0,9836	0,9675	0,9572	0,9425	0,9196	0,8986	0,8793	0,8613	0,8447	0,8291	0,8146	0,8010	0,7883	0,7763	0,7649
333,15	1,0009	0,9898	0,9732	0,9626	0,9475	0,9240	0,9026	0,8828	0,8645	0,8476	0,8318	0,8171	0,8033	0,7904	0,7783	0,7669

Tabla A34. Continuación

T / K	p / MPa															
	0,1	2,0	5,0	7,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	60,0	65,0
338,15	1,0077	0,9963	0,9792	0,9683	0,9528	0,9289	0,9069	0,8868	0,8683	0,8511	0,8351	0,8203	0,8064	0,7934	0,7812	0,7697
$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$ a p / MPa																
283,15	629,02	620,37	607,20	598,74	586,51	567,24	549,25	532,42	516,63	501,79	487,82	474,64	462,18	450,39	439,21	428,60
288,15	649,17	639,96	625,96	616,97	603,99	583,58	564,57	546,80	530,17	514,57	499,89	486,07	473,02	460,69	449,01	437,94
293,15	670,26	660,45	645,55	636,00	622,22	600,59	580,47	561,72	544,19	527,77	512,35	497,85	484,19	471,28	459,08	447,52
298,15	692,34	681,87	666,00	655,84	641,20	618,26	596,97	577,16	558,68	541,40	525,20	509,99	495,67	482,16	469,41	457,35
303,15	715,41	704,24	687,33	676,51	660,95	636,60	614,07	593,14	573,65	555,45	538,43	522,46	507,46	493,33	480,00	467,40
308,15	739,50	727,57	709,54	698,02	681,47	655,63	631,76	609,64	589,08	569,92	552,02	535,27	519,54	504,75	490,82	477,67
313,15	764,63	751,89	732,64	720,38	702,76	675,32	650,03	626,65	604,96	584,79	565,97	548,39	531,91	516,43	501,87	488,15
318,15	790,80	777,18	756,64	743,56	724,81	695,67	668,87	644,15	621,27	600,03	580,26	561,80	544,53	528,34	513,13	498,81
323,15	818,01	803,44	781,51	767,57	747,61	716,65	688,26	662,13	637,99	615,63	594,85	575,48	557,40	540,46	524,57	509,63
328,15	846,24	830,66	807,24	792,38	771,13	738,25	708,17	680,55	655,09	631,55	609,72	589,41	570,47	552,76	536,17	520,58
333,15	875,45	858,79	833,78	817,94	795,32	760,40	728,55	699,36	672,52	647,76	624,83	603,54	583,71	565,21	547,89	531,65
338,15	905,60	887,78	861,09	844,20	820,14	783,07	749,34	718,52	690,24	664,20	640,13	617,83	597,09	577,76	559,70	542,78

Las incertidumbres estándar u son $u(T) = 0,001 \text{ K}$, $u(p) = 0,05 \text{ MPa}$, y la incertidumbre expandida combinada U_c es $U_c(\rho) = 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ con 0,95 de nivel de confianza ($k \approx 2$).

Thermophysical properties of the thiophene family

V. Antón¹ · H. Artigas¹ · L. Lomba² · B. Giner² · C. Lafuente¹

Received: 7 November 2015 / Accepted: 3 April 2016
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2016

Abstract In this contribution, we have studied the thermophysical properties of three members of the thiophene family (thiophene, 2-methylthiophene, and 2,5-dimethylthiophene) at atmospheric pressure in a wide temperature range. Density, speed of sound, dynamic viscosity, surface tension, and static permittivity have been determined from $T = 278.15$ to $T = 338.15$ K at atmospheric pressure, while the refractive index has been obtained under atmospheric pressure in a temperature range from 283.15 to 338.15 K. Vapour pressures of these compounds have been also measured. Finally, several useful properties like isobaric expansibility, isentropic compressibility, molar refraction, and dipolar moment have been calculated from the experimental data.

Keywords 2,5-Dimethylthiophene · 2-Methylthiophene · Physicochemical properties · Thiophene

Introduction

Thiophene that is a five aromatic ring with an atom of sulphur was discovered as a contaminant in benzene by Victor Meyer in 1882. Thiophene and its derivatives is an

important family of compounds that has attracted the attention of researchers due to the large number of applications in different disciplines. In medicine, thiophene derivatives show among others antihypertensive activity [1], anti-inflammatory activity [2], antibacterial activity [3], and antitumour activity [4], while in material science, they have been used, for example, as inhibitors of corrosion of metals [5] or in the fabrication of light-emitting diodes [6–8]. More information about the relevance of thiophenes can be found in the paper of Mancuso and Gabriele [9].

The knowledge of both the thermophysical properties of these compounds and their dependence with structure and intermolecular interactions is fundamental in biochemistry and also in the chemical industry. There are some previous works [10–33] reporting thermophysical properties of thiophenes, but these studies are not systematic, and for most of the properties, there are only measurements at two or three temperatures in a quite limited range of temperature. With the aim of increasing this knowledge, we have determined for thiophene, 2-methylthiophene, and 2,5-dimethylthiophene: densities, speeds of sound, refractive indices, dynamic viscosities, surface tensions, and static permittivities at atmospheric pressure in a wide temperature range ($T = 278.15$ – 338.15 K) and we have also measured vapour pressures of these compounds.

In addition, we have compared the results obtained for the three members of thiophene family with the homologues compounds of the furan family [34]. These two families of heterocyclic compounds only differ in the heteroatom of the ring: oxygen atom (furans) or sulphur atom (thiophenes). This replacement has structural and energetic effects [35].

We have made a detailed perusal of the literature about thermophysical properties of these compounds. For thiophene, there are some studies reporting properties like

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s10973-016-5448-0) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ C. Lafuente
celadi@unizar.es

¹ Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Saragossa, Spain

² Facultad de Ciencias de la Salud, Universidad San Jorge, Villanueva de Gállego, 50830 Saragossa, Spain

density, refractive index, dynamic viscosity, and surface tension at several temperatures [10–15]. Zuñiga-Moreno et al. [16] presented a pVT characterization; in this study, six density values at atmospheric pressure are included. For speed of sound, Schaaffs [17] presented a value at $T = 293.15$ K, while Weissler [18] and Ulagendran et al. [19] reported the speed of sound at $T = 303.15$ K. In the work of Kobe et al. [20] about ethers and heterocyclic compounds, the refractive index of thiophene at three temperatures (293.15–303.15 K) is reported. Philippe and Piette [21] studied permittivities for solid and liquid thiophene, while in the already mentioned study of Holland and Smyth [12], the permittivities have been studied at several wavelengths and temperatures. With respect to the vapour–liquid equilibrium, we have found ten papers reporting at least vapour pressures values at two temperatures [10, 22–30].

In the case of 2-methylthiophene, Fawcett [31] reported density, refractive index, and dynamic viscosity from $T = 293.15$ to 303.15 K, although for dynamic viscosity, the value at $T = 273.15$ K was also shown; in the same paper, Fawcett presented vapour pressures in the temperature range 371.65–391.55 K. Haines et al. [32] published results for density, refractive index, dynamic viscosity, and surface tension at the same temperatures, and Jeffery et al. [14] determined densities and surface tensions at four temperatures (293.15, 313.15, 333.15, and 358.15 K) and one experimental refractive index at $T = 293.15$ K. On the other hand, White et al. [23] measured vapour pressures from $T = 324.31$ to 390.59 K, Eon et al. [24] showed five values between 333.45 and 373.45 K, and finally, Giles et al. [33] reported two vapour pressures at $T = 373.15$ and 413.15 K.

Last for 2,5-dimethylthiophene, it can be outlined that the studies are more scarce. Jeffery et al. [14] presented experimental densities and surface tensions at four temperatures (293.15, 313.15, 333.15, and 358.15 K) and one experimental refractive index at $T = 293.15$ K. With respect to vapour pressures, Eon et al. [24] provided results from $T = 333.45$ to 373.45 K with steps of 10 K.

Experimental

The thiophene and its derivatives were obtained from Aldrich, and the purities in mass percentage of the chemicals checked by GC chromatography were thiophene (99.9 %), 2-methylthiophene (99.2 %), and 2,5-dimethylthiophene (99.9 %). The gas chromatograph HP7890 was equipped with a flame ionization detector, and the capillary column was Supelco 28049-U (30 m \times 0.25 mm). The water content was also determined by a Karl-Fischer titration using an automatic titrator Crison KF 1S-2B, and the water content was found lower than 500 ppm.

In Table 1, the experimental values of density and refractive index of the pure compounds at $T = 293.15$ K are shown along with some literature values [10, 14, 31, 32, 36, 37] for comparison.

Density, ρ , and speed of sound, u , were measured with an Anton Paar DSA 5000 vibrating tube densimeter and sound analyser. The operating frequency for the determination of speed of sound was about 3 MHz. The device is thermostated within ± 0.001 K. The uncertainties for density and speed of sound were estimated, respectively, in 1×10^{-5} g cm $^{-3}$ and 0.1 m s $^{-1}$.

Refractive index at 589.3 nm (sodium D wavelength), n_D , was obtained with an automatic refractometer Abbemat-HP from Dr. Kernchen whose temperature was maintained at ± 0.01 K. The uncertainty of the measurements is 1×10^{-5} .

Surface tension, σ , was measured by the drop volume technique with a tensiometer Lauda TVT-2. The temperature was controlled within ± 0.01 K by an external Lauda E-200 thermostat. The uncertainty for measurement of surface tension was 0.05 mN m $^{-1}$.

Kinematic viscosities, ν , determined with an Ubbelohde capillary viscosimeter controlled through a Schott-Geräte automatic measuring unit model AVS-440. The temperature was kept constant at ± 0.01 K by a CT52 Schott-Geräte thermostat. The estimated uncertainty of kinematic viscosity was 0.5 %. The dynamic viscosity, $\eta = \rho \cdot \nu$, was calculated from the experimental values of density and kinematic viscosity. For dynamic viscosity, the estimated uncertainty was also 0.5 %.

Static permittivity, ϵ , at a frequency of 2 MHz, was determined using a capacitive measurement method between parallel plates. The capacitances were measured by means of an Agilent 4263BA precision LCR meter connected to a four-terminal Agilent 16452A liquid dielectric test fixture through an Agilent 16048A test leads. The temperature was fixed at ± 0.01 K by a CT52 Schott-Geräte thermostat. The uncertainty for the static permittivity is 0.5 %.

Finally, vapour pressures were obtained using a dynamic recirculating still, Fischer–Labodest which was equipped with a Cottrell pump. The temperature was measured by a thermometer model F25 with a PT100 probe from Automatic Systems Laboratories. The pressures were determined using a Digiquartz 735-215A-102 pressure transducer from Paroscientific with a Digiquartz 735 display unit. The uncertainty in temperature and pressure of equilibrium was, respectively, 0.01 K and 50 Pa.

Results

The measured values of density, refractive index, speed of sound, surface tension, kinematic viscosity, static permittivity and vapour pressure and some derived properties

Table 1 Densities, ρ , and refractive indices, n_D , at $T = 293.15$ K and at atmospheric pressure together with some literature values for comparison

Compound	$\rho/\text{g cm}^{-3}$		n_D	
	Exptl.	Lit.	Exptl.	Lit.
Thiophene	1.064530	1.0644 [10] 1.0646 [36]	1.528690	1.5287 [10] 1.52866 [14]
2-Methylthiophene	1.020138	1.01965 [32] 1.020 [37]	1.520017	1.5203 [31] 1.52035 [32]
2,5-Dimethylthiophene	0.985248	0.9848 [14]	1.512876	1.51240 [14]

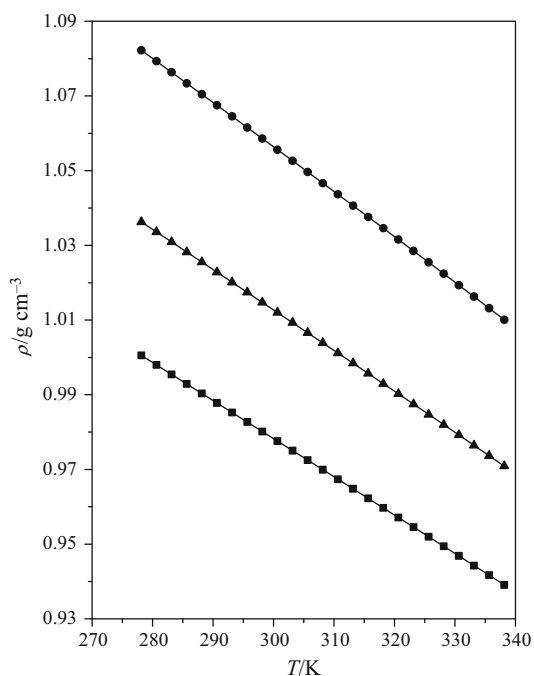
such as isentropic compressibility, molar refraction and dynamic viscosity for the three members of the thiophene family have been reported in Tables S1–S4 of the supplementary information.

All these properties versus temperature are shown in Figs. 1–9.

The experimental densities have been correlated with temperature using a modified Rackett equation [38] in the form indicated by Spencer and Danner [39]:

$$\rho = \frac{A_R}{B_R^{[1+(1-T/C_R)^{D_R}]}} \quad (1)$$

where A_R , B_R , C_R and D_R are the fitting parameters and T is the temperature.

**Fig. 1** Density as a function of temperature for studied solvents: (filled circle) thiophene, (filled triangle) 2-methylthiophene, and (filled square) 2,5-dimethylthiophene

For the following properties, speed of sound, refractive index, surface tension and static permittivity, a linear dependence has been found with respect to temperature; therefore, we have employed a linear equation to fit the data with temperature:

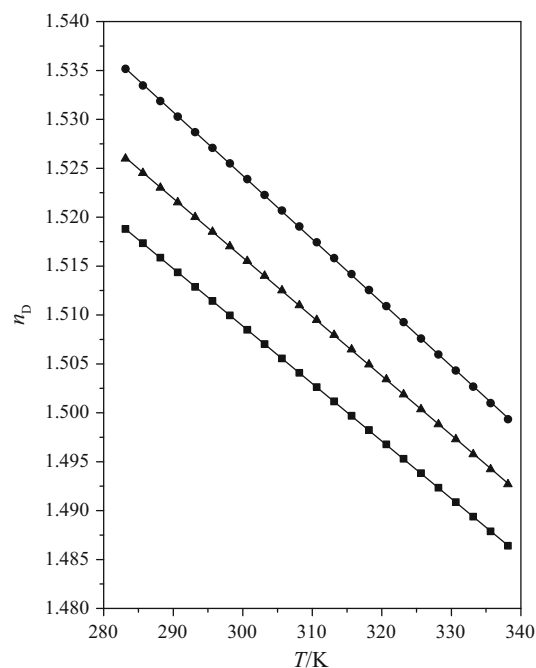
$$Y = A \cdot T + B \quad (2)$$

where Y is the studied property and A and B are the adjustable parameters.

The best-fitting parameters for Eqs. 1 and 2 along with the corresponding relative root-mean-square deviations, RMSD_r , calculated as follows:

$$\text{RMSD}_r(\%) = 100 \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{Y_{i,\text{exp}} - Y_{i,\text{corr}}}{Y_{i,\text{exp}}} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (3)$$

are given in Table 2.

**Fig. 2** Refractive index as a function of temperature for studied solvents: (filled circle) thiophene, (filled triangle) 2-methylthiophene, and (filled square) 2,5-dimethylthiophene

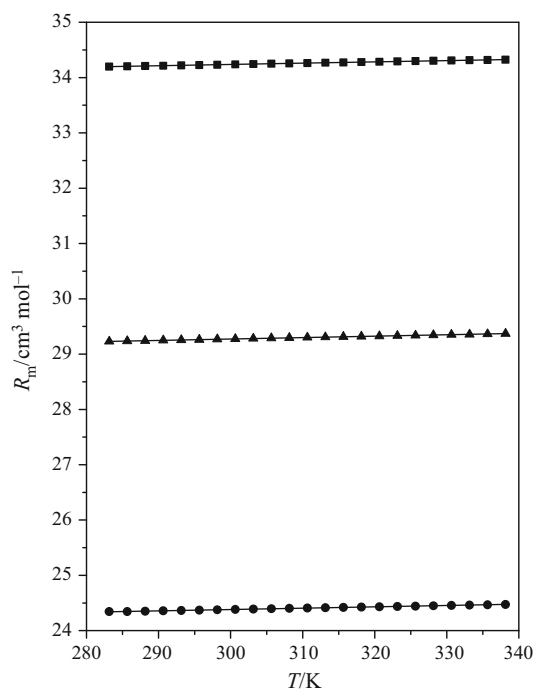


Fig. 3 Molar refraction as a function of temperature for studied solvents: (filled circle) thiophene, (filled triangle) 2-methylthiophene, and (filled square) 2,5-dimethylthiophene

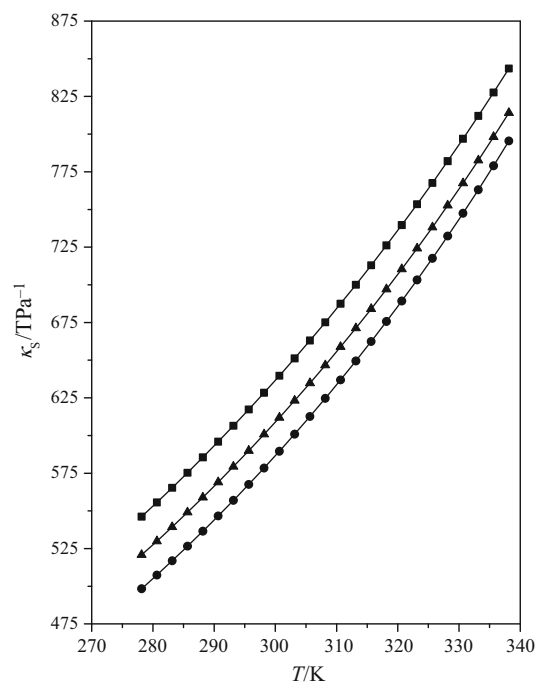


Fig. 5 Isentropic compressibility as a function of temperature for studied solvents: (filled circle) thiophene, (filled triangle) 2-methylthiophene, and (filled square) 2,5-dimethylthiophene

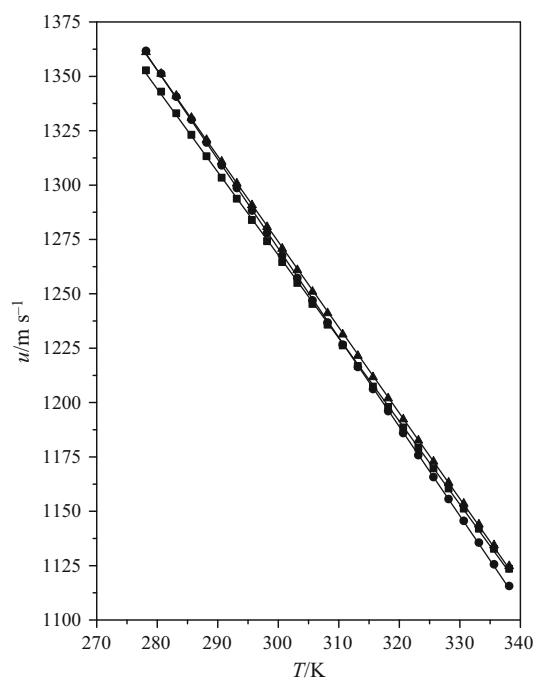


Fig. 4 Speed of sound as a function of temperature for studied solvents: (filled circle) thiophene, (filled triangle) 2-methylthiophene, and (filled square) 2,5-dimethylthiophene

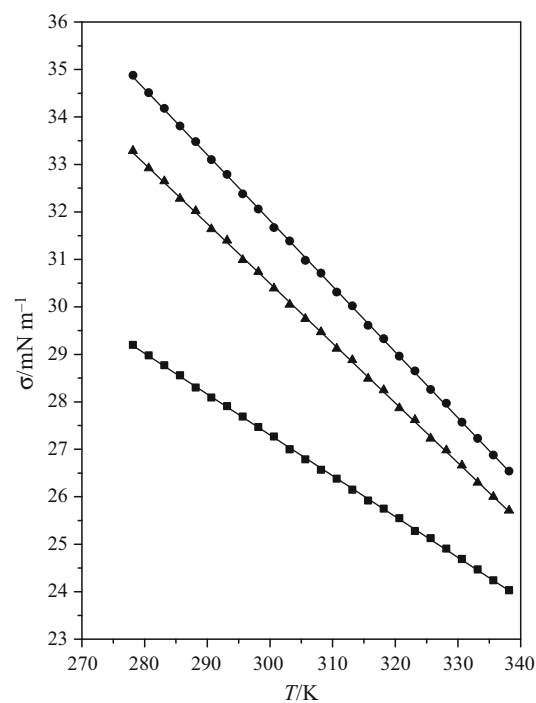


Fig. 6 Surface tension as a function of temperature for studied solvents: (filled circle) thiophene, (filled triangle) 2-methylthiophene, and (filled square) 2,5-dimethylthiophene

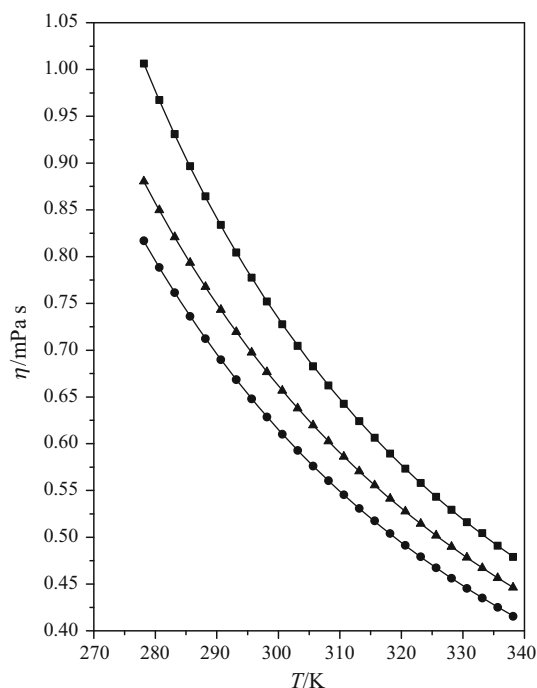


Fig. 7 Viscosity as a function of temperature for studied solvents: (filled circle) thiophene, (filled triangle) 2-methylthiophene, and (filled square) 2,5-dimethylthiophene

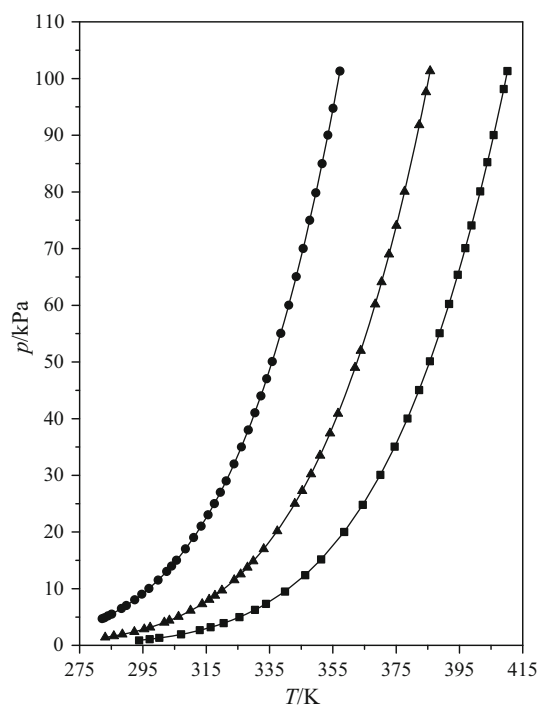


Fig. 9 Vapour pressure as a function of temperature for studied solvents: (filled circle) thiophene, (filled triangle) 2-methylthiophene, and (filled square) 2,5-dimethylthiophene

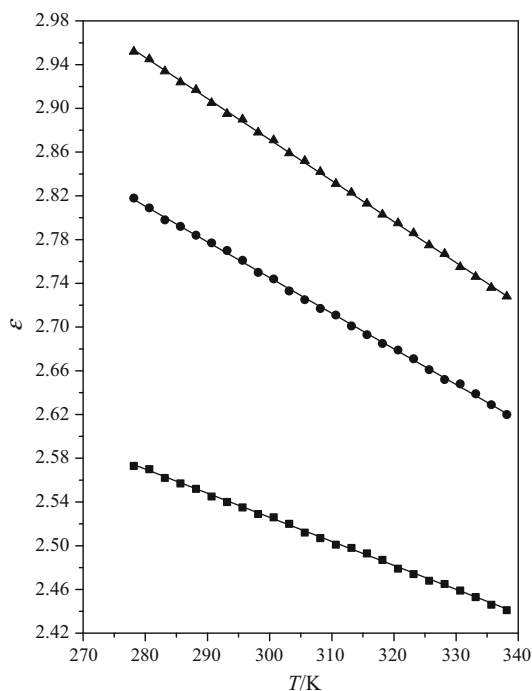


Fig. 8 Static permittivity as a function of temperature for studied solvents: (filled circle) thiophene, (filled triangle) 2-methylthiophene, and (filled square) 2,5-dimethylthiophene

From the dependence of density with temperature, the isobaric expansibility, α_p , can be calculated:

$$\alpha_p = -1/\rho(\partial\rho/\rho T)_p \quad (4)$$

the α_p values at $T = 298.15$ K are reported in Table 3.

The molar refraction, R_m , of thiophene compounds has been obtained using the experimental data of density (molar volume, V_m) and refractive index through the Lorentz–Lorenz relation:

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} V_m \quad (5)$$

The isentropic compressibility, κ_S , can be calculated if the ultrasonic absorption is negligible from experimental density and speed of sound values using Newton–Laplace equation:

$$\kappa_S = -1/(\rho \cdot u^2) \quad (6)$$

From experimental surface tension values and their dependence with temperature, the entropy and enthalpy of surface formation per unit surface area, $\Delta S\sigma$ and $\Delta H\sigma$, have been obtained:

Table 2 Fitting parameters and relative root-mean-square deviations, RMSD_r , for the measured thermophysical properties

Property	Compound	Fitting parameters				$\text{RMSD}_r/\%$
		$A_R/\text{g cm}^{-3}$	B_R	C_R/K	D_R	
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	Thiophene	0.452525	0.56904	469.2690	0.67258	0.00
	2-Methylthiophene	0.465084	0.59100	471.0584	0.72535	0.00
	2,5-Dimethylthiophene	0.453113	0.59280	482.85	0.77345	0.00
		A/K^{-1}	B			
n_D	Thiophene	-0.0006497	1.719173			0.00
	2-Methylthiophene	-0.0006055	1.697546			0.00
	2,5-Dimethylthiophene	-0.0005881	1.685302			0.00
		$A/\text{m s}^{-1} \text{K}^{-1}$	$B/\text{m s}^{-1}$			
$u/\text{m s}^{-1}$	Thiophene	-4.09956	2500.75			0.05
	2-Methylthiophene	-3.94125	2456.35			0.05
	2,5-Dimethylthiophene	-3.81988	2413.76			0.06
		$A/\text{mN m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$B/\text{mN m}^{-1}$			
$\sigma/\text{mN m}^{-1}$	Thiophene	-0.13849	73.37			0.09
	2-Methylthiophene	-0.12593	68.27			0.11
	2,5-Dimethylthiophene	-0.08596	53.09			0.08
		$\eta_0/\text{mPa s}$	B/K	T_0/K		
$\eta/\text{mPa s}$	Thiophene	0.03230	735.240	50.61		0.15
	2-Methylthiophene	0.03430	735.670	51.39		0.09
	2,5-Dimethylthiophene	0.03900	659.904	75.14		0.06
		A/K^{-1}	B			
ε	Thiophene	-0.00326	3.724			0.06
	2-Methylthiophene	-0.00375	3.997			0.05
	2,5-Dimethylthiophene	-0.00220	3.186			0.05
		A	B	C		
p/kPa	Thiophene	5.9547	1175.6	213.60		0.12
	2-Methylthiophene	5.9580	1269.0	208.46		0.30
		5.9002	1312.1	199.88		0.30

$$\Delta S_\sigma = -(\partial\sigma/\partial T)_p \quad (7)$$

$$\Delta H_\sigma = \sigma - (\partial\sigma/\partial T)_p \quad (8)$$

the values of these derived properties at $T = 298.15$ K are given in Table 3.

The dependence of the dynamic viscosity with temperature is more complex, presenting the plots a convex shape, so we have employed the Vogel–Fulcher–Tammann equation [40–42] to fit the data:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp[B/(T - T_0)] \quad (9)$$

where T_0 , B and η_0 are adjustable parameters. These parameters and the relative root-mean-square derivations are collected in Table 2.

The dipolar moment of a compound in the liquid state can be estimated from experimental data of density, refractive index, and static permittivity can be estimated using the Onsager equation [43]:

$$\mu^2 = \frac{9\kappa TM}{4\pi N_A \rho} \frac{(\varepsilon - n_D^2)(2\varepsilon + n_D^2)}{\varepsilon(n_D^2 + 2)^2} \quad (10)$$

Table 3 Calculated properties at $T = 298.15$ K: isobaric expansibility, α_p , enthalpy of surface formation, $\Delta H\sigma$, entropy of surface formation, $\Delta S\sigma$, dipolar moment, μ , and enthalpy of vaporization, ΔH_{vap}

Compound	α_p/kK^{-1}	$\Delta H\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\Delta S\sigma/\text{mN m}^{-1} \text{K}^{-1}$	μ/D	$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ mol}^{-1}$
Thiophene	1.1181	73.37	0.14	0.51	34.229
2-Methylthiophene	1.0700	68.27	0.13	0.65	37.672
2,5-Dimethylthiophene	1.0423	53.09	0.09	0.47	40.463

Table 4 Previously reported vapour pressure data and average absolute deviations in pressure, Δp , between our experimental and literature data

Compound	Temperature range/K	Number of experimental data	Reference	$\Delta p/\text{kPa}$
Thiophene	344.15–354.6	4	[10]	0.04
	288.15–357.31	15	[22]	0.14
	299.95–353.92	15	[23]	0.07
	333.45–353.45	3	[24]	0.92
	313.15–353.15	9	[25]	0.15
	308.15–318.15	3	[26]	0.03
	328.01–356.73	8	[27]	0.12
	323.15–338.15	2	[28]	0.04
	308.14–335.87	8	[29]	0.33
	273.15–363.15	10	[30]	0.43
2-Methylthiophene	371.65–385.65	5	[31]	0.14
	324.31–385.28	16	[23]	0.13
	333.45–373.45	5	[24]	0.24
	373.15	1	[33]	0.03
2,5-Dimethylthiophene	333.45–373.45	5	[24]	0.24

in this equation, M is the molar mass, N_A is the Avogadro constant, and κ is the Boltzmann constant. The calculated dipolar moments at $T = 298.15$ K are shown in Table 3.

Finally, the vapour pressures have been correlated with temperature using the Antoine equation:

$$\log p = A - \frac{B}{C + t} \quad (11)$$

where A , B and C are adjustable parameters, p is the vapour pressure in kPa, and t is temperature in Celsius degrees, the parameters are collected in Table 2. From the slope of the vapour pressure plot, the enthalpy of vaporization can be easily determined using the Clausius–Clapeyron equation. The values of this property at $T = 298.15$ K are reported in Table 3.

Discussion

In this section, we have performed a detailed analysis of several thermophysical properties of thiophene compounds taking into account the structure and molecular interactions. The knowledge of these properties let find out the behaviour at the molecular level.

The density values decrease when the temperature increases, due to the thermal expansion and the weakening of intermolecular interactions. The sequence of the density values is thiophene > 2-methylthiophene > 2,5-dimethylthiophene. The highest value for thiophene can be explained by an easier accommodation of the molecules, because thiophene has not any methyl group attached to the ring, and therefore, there is not remarkable steric hindrance. This density sequence is the same than for furan family, but the values for thiophene compounds are higher; these higher density values are due to a better packing of the molecules in the thiophene family.

Our experimental density values for thiophene are in excellent agreement with the values reported by Fawcett and Rasmussen [10], Haines et al. [11], Timmermans and Hennaut-Roland [13] and Jeffery et al. [14] with an average absolute deviation in density below 0.0002 g cm^{-3} , but the comparison with the results of Holland and Smyth [12], Ohsmyanski et al. [15] and Zuñiga-Moreno et al. [16] is not so favourable with a deviation of 0.0018 g cm^{-3} . For 2-methylthiophene and 2,5-dimethylthiophene, our densities are in accordance with those reported in the literature [14, 30, 31] with average absolute deviations in density: 0.0006 and 0.0002 g cm^{-3} , respectively.

The speed of sound is a very interesting property because observable thermodynamic properties of a fluid can be estimated from its value using conventional thermodynamic calculations [44]. For speed of sound, the values decrease with increasing temperature as expected. It is noticeable that the speeds of sound for the three compounds are quite similar. At low temperatures, the highest u value is for thiophene, followed by 2-methylthiophene and 2,5-dimethylthiophene, while at high temperatures, the sequence is 2-methylthiophene \approx 2,5-dimethylthiophene $>$ thiophene. The speeds of sound for thiophene family are higher than for furan family. The values obtained for thiophene have been compared with literature data, and our experimental values are in excellent agreement with the values reported by Schaaffs [17] and by Weissler [18] with average absolute deviations of 2.3 and 0.9 m s⁻¹, respectively, but with the value given by Ulagendran et al. [19], the agreement is not good, being the deviation around 9 m s⁻¹. Furthermore, using the experimental data for density and speed of sound, we have obtained the corresponding isentropic compressibilities, κ_S , and this property gives knowledge about molecular structure. Now, the κ_S values for the three members studied are different and they increase with temperature. The highest κ_S value is for 2,5-dimethylthiophene which presents the worst molecular packing due to the presence of two methyl groups attached to the ring followed by 2-methylthiophene and thiophene. Now, the values for furan family are higher than for thiophene family showing that the members of the furan family have a poorly packed structure, confirming the suppositions made in the density results discussion.

The refractive index decreases with increasing temperature. The n_D values follow the order: thiophene $>$ 2-methylthiophene $>$ 2,5-dimethylthiophene. With respect to the influence of molecular structure on refractive indices, the better molecular packing in the case of thiophene leads to higher refractive index values. Finally, the values of thiophene family are higher than furan family probably due to the larger polarizability of the sulphur atom in comparison with the oxygen one [12]. Our refractive index results for thiophene are in good agreement with those of Fawcett and Rasmussen [10], and Haines et al. [11] being the average absolute deviation, 0.00015, Holland and Smyth [12] reported the square of refractive indices and the deviation is higher, 0.00134, although the refractive index value at $T = 293.15$ K is in accordance with our value, and finally, our results are similar to the values given by Kobe et al. [20] at the temperatures 293.15 and 303.15 K (deviation 0.00034), but the value at $T = 298.15$ K is not similar, probably due to a type-mistake. In the case of 2-methylthiophene, the comparison with literature data is favourable because the average absolute deviation with the values of Fawcett [31], and Haines et al. [32] is around

0.00039. On the other hand, the refractive index at $T = 293.15$ K reported by Jeffery et al. [14] for the three thiophenes shows a good correspondence with our values with a deviation of 0.00021.

Very important structural information about the studied compounds can be obtained through molar refraction, R_m . This property increases with the temperature. Molar refraction is considered the hard core volume of a mole of molecules [45]; therefore, from this value, the unoccupied part of the molar volume, the free molar volume, can be calculated. The sequence for molar refraction is 2,5-dimethylthiophene $>$ 2-methylthiophene $>$ thiophene. At $T = 298.15$ K, values for free volume are 55.107, 67.474, and 80.235 cm³ mol⁻¹ for thiophene, 2-methylthiophene, and 2,5-dimethylthiophene, respectively. Highest free volume values indicate that the molecular organization is more compressible as it also confirmed by the isentropic compressibility values of our compounds. It can be also outlined that the free volumes of thiophene family are very similar to those of furan family.

The surface tension depends on the interactions between the molecules of the liquid, that is, this property shows the extent of the cohesive forces in the bulk phase. When the temperature increases, these cohesive forces diminish, so, the surface tension decreases as it shows experimentally. The highest value for surface tension is for thiophene, followed by 2-methylthiophene and 2,5-dimethylthiophene, and the better packing of molecules in thiophene leads to strong cohesive forces and consequently higher surface tension. As we have mentioned, a linear dependence for surface tension and temperature has been found; therefore, the entropy of surface formation per unit surface area is constant in the studied range of temperature. Thiophene presents the highest values for the properties of surface formation per unit surface followed by 2-methylthiophene and 2,5-dimethylthiophene that present similar values. On the other hand, the surface tension for thiophene family is higher than for furan family, due to the higher attractive forces acting in the thiophenes. The surface tension results for thiophene reported here are in good agreement with those of Timmermans and Hennaut-Roland [13] and Haines et al. [11] being the average absolute deviations 0.19 and 0.12 mN m⁻¹, respectively, but they are not in accordance with the results of Jeffery et al. [14] showing a deviation of 1.33 mN m⁻¹, being our results higher. For 2-methylthiophene, the deviations with the results of Haines et al. [32] and Jeffery et al. [14] are 0.34 and 0.65 mN m⁻¹, respectively. Finally, for 2,5-dimethylthiophene the average absolute deviation with the values provided by Jeffery et al. [14] is 1.8 mN m⁻¹, and our results are higher again.

The dynamic viscosity decreases with temperature, and the values for the three thiophenes follow the sequence 2,5-

dimethylthiophene > 2-methylthiophene > thiophene. Values for dynamic viscosities increase when the number of methyl groups attached to the thiophene ring increases because the molecule is heavier and more difficult to transport. The viscosity of the homologue furan compounds is lower; apart from a higher molecular mass of the thiophenes derivatives, this behaviour can be explained taking into account that the intermolecular interactions, mainly the dispersion forces, in thiophene family are stronger than in the furan family. Our viscosity results for thiophene present slight absolute average deviations, around 0.015 mPa s, with published values [11–13, 15], although the viscosities reported by Fawcett and Rasmussen [10] are in a better agreement with our results, 0.008 mPa s. For 2-methylthiophene, the average absolute deviation with the results of Fawcett [31] is 0.006 mPa s, while the deviation with the values of Haines et al. [32] is 0.017 mPa s.

Results for static permittivity show that this property decreases with temperature. The highest ϵ values are for 2-methylthiophene, followed by thiophene and 2,5-dimethylthiophene. Our static permittivities for thiophene are in good agreement with the values reported by Philippe and Piette [21] and Holland and Smyth [12] with average absolute deviations of 0.033 and 0.004, respectively. With respect to calculated dipole moments at $T = 298.15$ K, their values follows the sequence 2-methylthiophene > thiophene > 2,5-dimethylthiophene, and the less symmetrical molecule, 2-methylthiophene, shows the higher dipole moment. These dipole moments are slightly lower than those of the furan family [34] (at $T = 298.15$ K, furan: 0.73 D, 2-methylfuran: 0.76 D, and 2,5-dimethylfuran: 0.59 D).

As expected, the vapour pressure values decrease as the number of methyl groups attached to the thiophene ring increases. At a given temperature, the sequence for vapour pressure is thiophene > 2-methylthiophene > 2,5-dimethylthiophene. As we have already mentioned, the enthalpies of vaporization, ΔH_{vap} , have also been calculated, and the biggest values are presented by 2,5-dimethylthiophene followed by 2-methylthiophene and thiophene. We can also outline that the members of the furan family are more volatile than the corresponding members of the thiophene family; for example, the vapour pressure of furan at $T = 293.15$ K is around eight times higher than the vapour pressure of thiophene. The explanation of this fact can be found again in the higher attractive forces (dispersion forces) operating in the thiophene compounds. This higher strength of the dispersion forces is due to the larger polarizability of the sulphur atom in comparison with the oxygen one, as we have already mentioned. In Table 4, the comparison between our experimental values and those found in the literature is provided; in general, our results are in agreement with previously published vapour pressures [10, 22–31, 33].

Conclusions

In this work, we have presented a thermophysical study for thiophene, 2-methylthiophene, and 2,5-dimethylthiophene. The knowledge of density, speed of sound, refractive index, surface tension, dynamic viscosity, static permittivity, and vapour pressure along with their derived properties provides information at a molecular level about intermolecular interactions and structure of this family of compounds. The number of methyl groups connect to aromatic ring is a very important factor to explain the results.

In most of the properties, except vapour pressure, molar refraction and isentropic compressibility, the obtained values decrease when the temperature increases. Thiophene presents the highest values for density, refractive index, surface tension and vapour pressure. It is noticeable that speed of sound values are quite similar for the three studied compounds, and on the other hand, static permittivities show a interesting behaviour being the values for thiophene intermediate between the values of 2-methylthiophene and 2,5-dimethylthiophene.

Finally, with respect to the comparison of the thermophysical properties of furan and thiophene families, the observed differences mainly arise from the higher attractive forces operating in the thiophene compounds.

Acknowledgements PLATON (E54) and GREENLIFE (E105) acknowledge financial support from Gobierno de Aragón and Fondo Social Europeo “Construyendo Europa desde Aragón”. Furthermore, PLATON and GREENLIFE acknowledge financial support from Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2013-44867-P) and FEDER. Finally, GREENLIFE thanks EEE53 SL. Business groups: Pinares de Venecia División Energética and Brial (ENATICA) for support. Both business groups are committed to sustainable developments through environmental respect.

References

1. Russell RK, Press JB, Rampulla RA, McNally JJ, Falotico R, Keiser JA, Bright DA, Tobia A. Thiophene systems 9. Thienopyrimidinedione derivatives as potential antihypertensive agents. *J Med Chem.* 1988;31:1786–93.
2. Pillai AD, Rathod PD, Xavier FP, Pad H, Sudarsanam V, Vasu KK. Tetra substituted thiophenes as anti-inflammatory agents: exploitation of analogue-based drug design. *Bioorg Med Chem.* 2005;13:6685–92.
3. Tehranchian S, Akbarzadeh T, Fazeli MR, Jamalifar H, Shafiee A. Synthesis and antibacterial activity of 1-[1,2,4-triazol-3-yl] and 1-[1,3,4-thiadiazol-2-yl]-3-methylthio-6,7-dihydro-benzo[c]thiophen-4(5H)ones. *Bioorg Med Chem Lett.* 2005;15:1023–5.
4. Chen Z, Ku TC, Seley-Radtke KL. Thiophene-expanded guanosine analogues of gemcitabine. *Bioorg Med Chem Lett.* 2015;25:4274–6.
5. Benabdellah M, Aouniti A, Dafali A, Hammouti B, Benkaddour M, Yahyi A, Ettouhami A. Investigation of the inhibitive effect of triphenyltin 2-thiophene carboxylate on corrosion of steel in 2 M H_3PO_4 solutions. *Appl Surf Sci.* 2006;252:8341–7.

6. Barbarella G, Melucci M, Sotgiu G. The versatile thiophene: an overview of recent research on thiophene-based materials. *Adv Mater.* 2005;17:1581–93.
7. Perepichka IF, Perepichka DF, Meng H, Wudl F. Light-emitting polythiophenes. *Adv Mater.* 2005;17:2281–305.
8. Kim C, Choi KS, Oh JH, Hong HJ, Han SH, Kim SY. The effects of octylthiophene ratio on the performance of thiophene based polymer light-emitting diodes. *Sci Adv Mater.* 2015;7:2401–9.
9. Mancuso R, Gabriele B. Recent advances in the synthesis of thiophene derivatives by cyclization of functionalized alkynes. *Molecules.* 2014;19:15687–719.
10. Fawcett FS, Rasmussen HE. Physical properties of thiophene. *J Am Chem Soc.* 1945;67:1705–9.
11. Haines WE, Helm RV, Bailey CW, Ball JS. Purification and properties of ten organic sulfur compounds. *J Phys Chem.* 1954;58:270–8.
12. Holland RS, Smyth CP. Microwave adsorption and molecular structure in liquids X. The relaxation times of nine heterocyclic molecules. *J Phys Chem.* 1955;59:1088–92.
13. Timmermans J, Hennaut-Roland M. Work of the International Bureau of Physico-Chemical Properties physical constants of twenty organic compounds. *J Chim Phys Phys Chim Biol.* 1959;56:984–1023.
14. Jeffery GH, Parker R, Vogel AI. Physical properties and chemical constitution. Part XXXII. Thiophen compounds. *J Chem Soc.* 1961;570–575.
15. Oshmyansky Y, Hanley HJM, Ely JF, Kidnay AJ. The viscosities and densities of selected organic compounds and mixtures of interest in coal liquefaction studies. *Int J Thermophys.* 1986;7:599–608.
16. Zuñiga-Moreno A, Galicia-Luna L, Betancourt-Cárdenas FF. Compressed liquid densities and excess volumes of CO₂⁺ thiophene binary mixtures from 313 to 363 K and pressures up to 25 MPa. *Fluid Phase Equilib.* 2005;236:193–204.
17. Schaaffs W. Investigations on the velocity of sound and constitution I. The velocity of sound in organic liquids. *Z Phys Chem.* 1944;194:28–38.
18. Weissler A. Ultrasonic investigation of molecular properties of liquids. IV. Cyclic compounds. *J Am Chem Soc.* 1949;71:419–21.
19. Ulagendran V, Kumar R, Jayakumar S, Kannappan V. *J Mol Liq.* 2009;148:67–72.
20. Kobe KA, Ravicz AE, Vohra SP. Critical properties and vapor pressures of some ethers and heterocyclic compounds. *Ind Eng Chem Chem Eng Data Ser.* 1956;1:50–6.
21. Philippe R, Piette AM. Recherches de stoechiométrie VII. Contribution à l'étude de la constante diélectrique des composés organiques purs. *Bull Soc Chim Belg.* 1955;64:600–27.
22. Waddington G, Knowlton JW, Scott DW, Oliver GD, Todd SS, Hubbard WN, Smith JC, Huffman HM. Thermodynamic properties of thiophene. *J Am Chem Soc.* 1949;71:797–808.
23. White PT, Barnard-Smith DG, Fidler FA. Vapor pressure-temperature relationships of sulfur compounds related to petroleum. *Ind Eng Chem.* 1952;44:1430–8.
24. Eon C, Pommier C, Guiochon G. Vapor pressures and second virial coefficients of some five-membered heterocyclic derivatives. *J Chem Eng Data.* 1971;16:408–10.
25. Diaz Peña M, Crespo Colin A, Compostizo A, Escudero I. Liquid-vapor equilibria in binary systems formed by methylcyclohexane with chlorobenzene, fluorobenzene and thiophene. *J Chem Eng Data.* 1980;25:17–21.
26. Triday JO, Rodriguez P. Vapor-liquid equilibria for the system benzene-thiophene-methanol. *J Chem Eng Data.* 1985;30:112–6.
27. Erlin S, Zaytseva A, Uusi-Kyyny P, Younghun K, Keskinen KI, Aittamaa J. Vapor-liquid equilibrium for binary system of 1-propanethiol, thiophene, and diethyl sulfide with toluene at 90.03 kPa. *J Chem Eng Data.* 2006;51:1372–6.
28. Sapei E, Zaytseva A, Uusi-Kyyny P, Keskinen KI, Aittamaa J. Vapor-liquid equilibrium for binary system of thiophene + *n*-hexane at (338.15 and 323.15) K and thiophene + 1-hexene at (333.15 and 323.15) K. *J Chem Eng Data.* 2006;51:2203–8.
29. Uusi-Kyyny P, Pokki J-P, Sapei E, Pakkanen M, Alopaeus V. Vapor-liquid equilibrium for thiophene + butane, + trans-but-2-ene, + 2-methylpropane, and + 2-methylpropene. *J Chem Eng Data.* 2011;56:614–21.
30. Khelassi-Sefaoui A, Mutelet F, Mokbel I, Jose J, Negadi L. Measurement and correlation of vapour pressures of pyridine and thiophene with [EMIM][SCN] ionic liquid. *J Chem Thermodyn.* 2014;72:134–8.
31. Fawcett FS. Physical properties of 2- and 3-methylthiophene. *J Am Chem Soc.* 1946;68:1420–2.
32. Haines WE, Helm RV, Cook GL, Ball JS. Purification and properties of ten organic sulfur compounds-Second series. *J Phys Chem.* 1956;60:549–55.
33. Giles NF, Wilson GM. Phase equilibria on four binary systems: 1,2-dichloroethane + trans-1,2-dichloroethylene, 1-octene + 2-methyl thiophene, 2-ethyl thiophene + 2,2,4-trimethylpentane, and cyclopropanecarbonitrile + water. *J Chem Eng Data.* 2006;51:1973–81.
34. Lomba L, Aznar I, Gascón I, Lafuente C, Giner B. Thermophysical study of the furan family. *Thermochim Acta.* 2015; 617:54–64.
35. Freitas VLS, Ribeiro da Silva MDMC. Oxygen and sulfur heterocyclic compounds. *J Thermal Anal Calorim.* 2015;121: 1059–71.
36. Appleby WG, Sartor AF, Lee SH, Kapranos SW. Alkylation of thiophene with olefins. *J Am Chem Soc.* 1948;70:1552–5.
37. Zhao C, Li J, Qi R, Chen J, Luan Z. Pervaporation separation of *n*-heptane/sulfur species mixtures with polydimethylsiloxane membranes. *Sep Purif Technol.* 2008;63:220–5.
38. Rackett HG. Equation of state for saturated liquids. *J Chem Eng Data.* 1970;15:514–7.
39. Spencer C, Danner R. Improved equation for prediction of saturated liquid density. *J Chem Eng Data.* 1972;17:236–41.
40. Vogel H. The temperature dependence law of the viscosity of fluids. *Phys Zeit.* 1921;22:645–6.
41. Fulcher GS. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *J Am Ceram Soc.* 1923;8:339–55.
42. Tammann G, Hesse W. Die abhängigkeit der viskosität von der temperaturvon unterkühlten flüssigkeiten. *Zeit Anorg Allg Chem.* 1926;156:254–7.
43. Onsager L. Electric moments of molecules in liquids. *J Am Chem Soc.* 1936;58:1486–93.
44. Bagheri-Chokami Y, Farahani N, Mirkhani SA, Ilani-Kashkoul P, Gharagheizi F, Mohammadi AH. A chemical structure-based model for estimating speed of sound in liquids. *J Thermal Anal Calorim.* 2014;116:529–38.
45. Brocos P, Pi eiro A, Bravo R, Amigo A. Refractive indices, molar volumes and molar refractions of binary liquid mixtures: concepts and correlations. *Phys Chem Chem Phys.* 2003;5: 550–7.



Densities at high pressures and derived properties of thiophenes



V. Antón^a, L. Lomba^b, P. Cea^a, B. Giner^b, C. Lafuente^{a,*}

^aDepartamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

^bFacultad de Ciencias de la Salud, Universidad San Jorge, Villanueva de Gállego, 50830 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 June 2016

Received in revised form 22 July 2016

Accepted 2 August 2016

Available online 9 August 2016

Keywords:

Density

2,5-Dimethylthiophene

2-Methylthiophene

3-Methylthiophene

Thiophene

ABSTRACT

This contribution reports the densities in wide temperature (from 283.15 to 338.15 K) and pressure (from 0.1 to 65.0 MPa) ranges of four members of the thiophene family (thiophene, 2-methylthiophene, 3-methylthiophene and 2,5-dimethylthiophene). These densities have been satisfactorily correlated by means of the TRIDEN equation. From these data, several derived properties as isobaric expansibility, isothermal compressibility, and internal pressure have been estimated. Using all these properties, interesting information about molecular organization can be deduced.

© 2016 Elsevier Ltd.

1. Introduction

Nowadays, thiophene-based materials are being very studied for the researchers because of all their properties and applications in different disciplines such as medicine [1–3], material sciences [4–6], or organic electronic devices and molecular electronics [7–9].

For all the potential uses of these chemicals, it is important to improve the knowledge about several physicochemical properties in order to get the best performance in the industrial processes. It special, it is important to highlight the volumetric properties such as density and its derivative properties such as isobaric expansibilities and isothermal compressibility at high temperatures and pressure.

Density is one of the most important property of a material. From a practical point of view, density is related to mechanic and engineering of the processes in chemical plants. Furthermore, density of compounds gives information about how the molecules are packed and organized. On the other hand, the variation of density with temperature or pressure some interesting properties can be obtained: isobaric expansibility, isothermal compressibility, and internal pressure.

Isobaric expansibility and isothermal compressibility are properties very important to consider in engineering applications where changes in density are expected as the temperature or pressure vary. The internal pressure measures the work done against

the cohesive forces by a liquid undergoing a small isothermal expansion [10,11]. This property has more importance from a theoretical point of view because is closely related with weak intermolecular forces operating in the fluid, mainly dispersive, repulsive and weak dipolar forces [10,12].

In a previous paper we have reported several thermophysical properties at atmospheric pressure along with vapour pressures of some thiophenes [13]. To increase the information about this family of chemicals, we have determined the density and its derivative properties (isobaric expansibility, isothermal compressibility, and internal pressure) over a temperature range from $T = (283.15\text{--}338.15)$ K and a pressure range from $p = (0.1\text{--}65.0)$ MPa for thiophene, 2-methylthiophene, 3-methylthiophene and 2,5-dimethylthiophene.

Finally, we can outlined that there are some papers reporting densities of some members of the thiophene family at atmospheric pressure and at several temperatures [14–25], but we have only found a work [26] reporting densities of thiophene at high pressures, from 1 to 19 MPa.

2. Experimental section

The information about the liquids used in this work is given in Table 1. The purities in mass percentage of the chemicals were obtained by GC chromatography (gas chromatograph HP7890 equipped with a flame ionization detector using a capillary column Supelco 28049-U (30 m × 0.25 mm) and the water content was determined by a Karl-Fischer titration using an automatic titrator

* Corresponding author.

E-mail address: celadi@unizar.es (C. Lafuente).

Table 1
Sample table.

Chemical Name	Formula	CAS number	Source	Mass fraction purity	Method ^a	Water content/ppm	Method ^b
Thiophene	C ₄ H ₄ S	110-02-1	Aldrich	0.999	GC	350	KF
2-Methylthiophene	C ₅ H ₆ S	554-14-3	Aldrich	0.992	GC	255	KF
3-Methylthiophene	C ₅ H ₆ S	616-44-4	Aldrich	0.995	GC	245	KF
2,5-Dimethylthiophene	C ₆ H ₈ S	638-02-8	Aldrich	0.999	GC	305	KF

^a Gas chromatography.^b Karl-Fischer titration.

Crison KF 1S-2B. The chemicals were used without further purification.

Densities were measured using a high pressure, high temperature Anton Paar DMA HP cell connected to an Anton Paar DMA 5000 evaluation unit. The density of the sample was determined by measuring the oscillation period of the U-shaped tube made from Hastelloy C-276. The cell temperature was controlled by means of an integrated Peltier thermostat. The required pressure was created by a hand pump 750.1100 from Sitec, Switzerland and measured by a pressure transducer US181 from Measuring Specialties, USA. Uncertainty in the temperature measurement is 0.01 K and the corresponding uncertainty in the pressure measurement is 5 kPa (0.95 confidence interval). In order to evacuate the whole apparatus a vacuum pump was employed. Details of the calibration and procedure have been reported in a previous paper [27], the estimated uncertainty of our density measurements is 0.5 kg m⁻³.

Table 2 shows experimental density values along with literature ones [14–18,20,23–25,28–32] at $T = 293.15$ K and at $p = 0.1$ MPa.

3. Results

Density results are collected in Table S1 of the Supplementary Material, and they are represented in Figs. 1–4. Experimental densities were correlated with temperature and pressure by means of the TRIDEN equation [33], this model is a combination of the Tait equation [34] for pressure and temperature dependence and the modified Rackett equation [35] for the liquid saturation densities [36]:

Table 2
Densities, ρ , at $T = 293.15$ and 298.15 K and at $p = 0.1$ MPa together with some literature values for comparison.^a

Compound	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$			
	$T = 293.15$ K		$T = 298.15$ K	
	Exptl.	Lit.	Exptl.	Lit.
Thiophene	1064.59	1064.4 [14]	1058.65	1058.3 [14]
		1064.85 [16]		1058.87 [16]
		1062 [17]		1058.4 [23]
		1064.4 [20]		1058.52 [24]
		1063.43 [22]		1059 [25]
		1064.6 [29]		1058.50 [31]
2-Methylthiophene	1020.20	1019.4 [15]	1014.79	1014.0 [15]
		1019.65 [18]		1014.22 [18]
		1019.3 [20]		
		1017 [28]		
		1019 [30]		
		1020 [32]		
3-Methylthiophene	1021.31	1021.6 [15]	1016.00	1016.2 [15]
		1021.83 [18]		1016.47 [18]
		1021.7 [20]		
2,5-Dimethylthiophene	985.30	984.8 [20]	980.20	

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.01$ K, $u(p) = 5$ kPa, and the combined expanded uncertainties U_c are $U_c(\rho) = 0.5$ kg m⁻³ with 0.95 level of confidence ($k \approx 2$).

$$\rho_0 = \frac{A_R}{B_R[1 + (1 - T/C_R)^{D_R}]} \quad (1)$$

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 - C_T \ln\left(\frac{B_T + p}{B_T + p_0}\right)} \quad (2)$$

$$B_T = b_0 + b_1\left(\frac{T}{E_T}\right) + b_2\left(\frac{T}{E_T}\right)^2 + b_3\left(\frac{T}{E_T}\right)^3 \quad (3)$$

In the original paper ρ_0 are the saturation densities, alternatively, the reference pressure may be set to a constant value, for example $p_0 = 0.1$ MPa, then the reference density equation (Eq. (1)) correlates densities at this pressure as a function of the temperature [33,37]. The fitting parameters A_R , B_R , C_R and D_R have been estimated using the experimental densities at the reference pressure. The rest of parameters, C_T , b_i , and E_T , have been obtained using all the experimental densities. The relative root mean-square deviations, $RMSD_r$, between experimental and correlated density values have been used as statistical values for TRIDEN fits:

$$RMSD_r(\%) = 100 \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\rho_{i,\text{exp}} - \rho_{i,\text{corr}}}{\rho_{i,\text{exp}}} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (4)$$

where n is the number of experimental data.

The TRIDEN parameters and the corresponding deviations have been collected in Table 3.

The experimental density values for thiophene at $p = 0.1$ MPa are in good agreement with the results of Fawcett and Rasmussen [14], Haines et al. [16], Timmermans and Hennaut-Roland [19], Jeffery et al. [20], Anantharaj and Banerjee [23], Domanska et al. [24], and Batista et al. [25] being the average absolute deviation in density around 0.23 kg m⁻³, but the comparison with the values reported by Holland and Smyth [17], Oshmyansky et al. [21] and Cisneros et al. [22] is less favourable with an average deviation of 1.94 kg m⁻³. With respect to the other thiophenes our densities at $p = 0.1$ MPa are in accordance with those reported in the literature for 2-methylthiophene [15,16,20], 3-methylthiophene [15,16,20], and 2,5-dimethylthiophene [20] with average absolute deviations in density: 0.64, 0.44, and 0.24 kg m⁻³ respectively.

Regarding the density measurements at several temperatures and pressures our experimental values for thiophene are in reasonable agreement with the values reported by Zuñiga-Moreno et al. [26] being the average deviation between both set of results equals to with 0.65 kg m⁻³, this accordance is slightly better when temperature increases.

From the variation of density with temperature or pressure some interesting derived properties can be calculated. The properties obtained in this study are isobaric expansibility, α_p (± 0.012 kK⁻¹), isothermal compressibility, κ_T (± 33 TPa⁻¹), and internal pressure, p_i (± 8 MPa), which are defined as follows:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

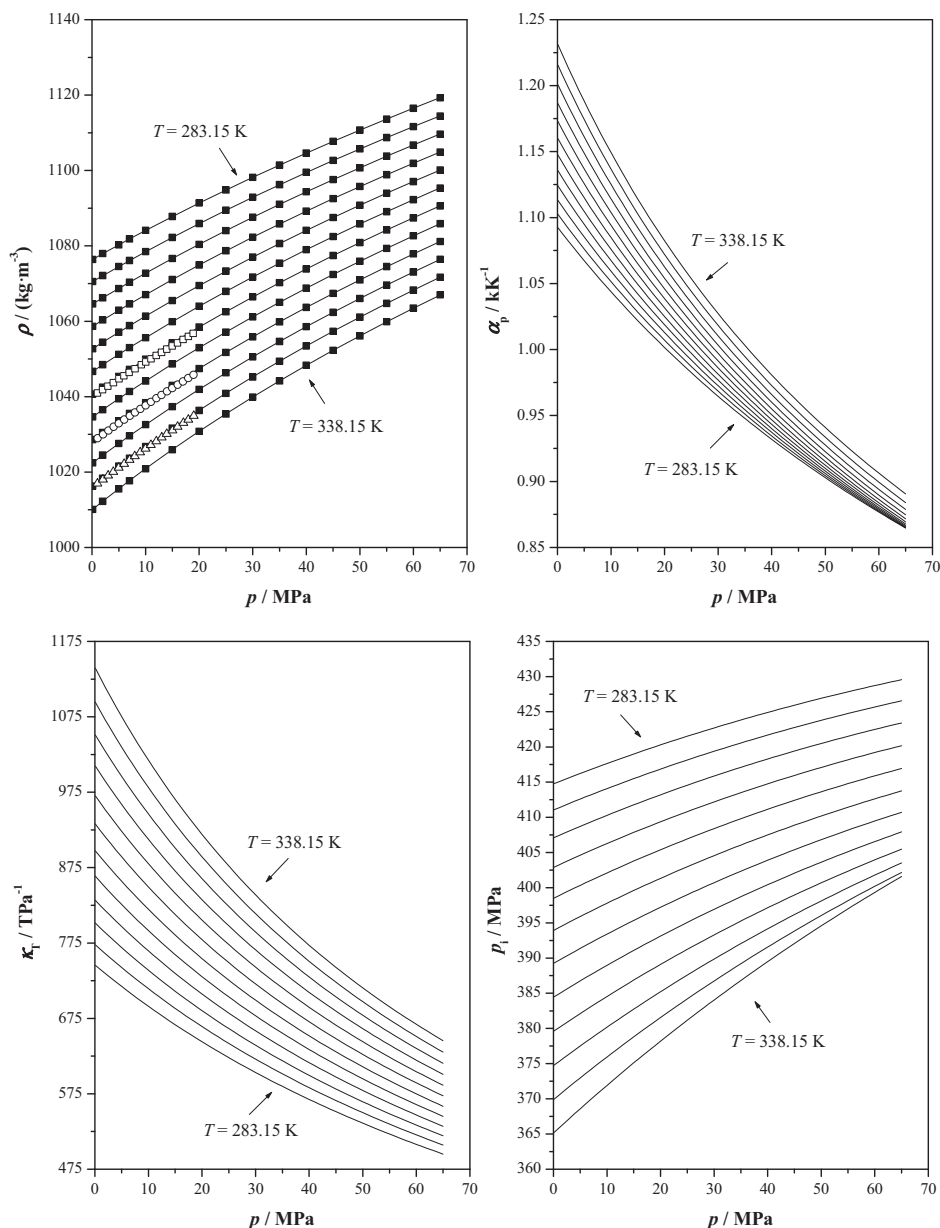


Fig. 1. Density, ρ , isobaric expansibility, α_p , isothermal compressibility, κ_T , and internal pressure, p_i , as a function of temperature and pressure for thiophene: (■), experimental densities; (—), values calculated with the TRIDEN equation; (□), densities at $T = 313.15$ K Ref. [25]; (○), densities at $T = 323.15$ K Ref. [25]; (Δ), densities at $T = 333.15$ K Ref. [25].

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (6)$$

$$p_i = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \frac{\alpha}{\kappa_T} - p \quad (7)$$

The temperature and pressure derivatives of density needed to obtain these coefficients have been obtained using the TRIDEN equation. It is known that isobaric expansibility values are very sensitive to the form of the fitting equation [38,39], in this work we have also calculated numerically the isobaric expansibility, the absolute average deviation between analytical and numerical α_p values was 0.2% (0.002 kK^{-1}).

All these derived properties are given listed in Tables S2–S4 of the Supplementary Material, and they are plotted in Figs. 1–4.

4. Discussion

In this section a comparison of thermophysical behaviour based on the structure and molecular interactions of studied compounds has been carried out.

Thiophene is the compound which presents higher density values followed by 3-methylthiophene, 2-methylthiophene and 2,5-dimethylthiophene being the values of 2-methylthiophene and 3-methylthiophene quite similar. Density decreases with the number of methyl groups attached to the thiophene ring due to a worst packing of the molecules caused for the steric hindrance of the methyl groups.

The higher α_p values are found for thiophene followed by 2-methylthiophene, 3-methylthiophene and 2,5-dimethylthiophene. This means that this property increases as the number of methyl groups attached to the thiophene ring

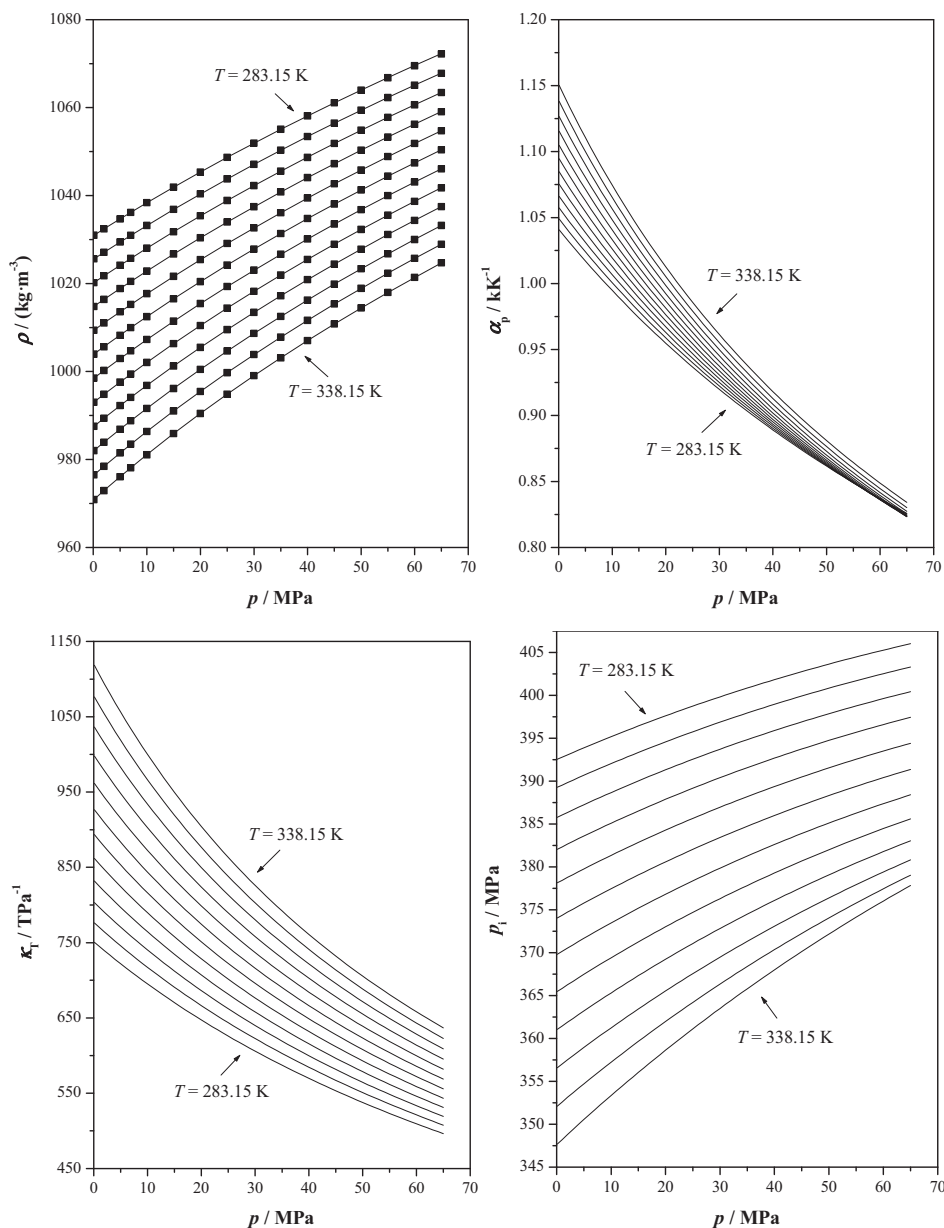


Fig. 2. Density, ρ , isobaric expansibility, α_p , isothermal compressibility, κ_T , and internal pressure, p_i , as a function of temperature and pressure for 2-methylthiophene: (■), experimental densities; (—), values calculated with the TRIDEN equation.

decreases. When stronger molecular interaction are presented in a fluid the capacity to expand or contract is reduced [40], so regarding our results it seems that higher interactions are shown by 2,5-dimethylthiophene and lower ones by thiophene; this conclusion is also corroborated by the enthalpies of vaporization of these compounds [13,41]. On the other hand, when the representation of this property against the pressure is observed, it shows that the values of 3-methylthiophene and 2,5-dimethylthiophene are quite similar; however, from 5 to 60 MPa the values of α_p are slightly higher for 3-methylthiophene. Finally, when the graph for isobaric expansibilities against temperature is analyzed, the trend is the same but at low temperature (until 295 K) the values of 2,5-dimethylthiophene are higher than 3-methylthiophene, trend which is modified after this temperature observing that values of 3-methylthiophene are higher than 2,5-dimethylthiophene.

Regarding the isothermal compressibilities, κ_T , the higher values are found for 2,5-dimethylthiophene followed by thiophene

and 2-methylthiophene and 3-methylthiophene. It is worth mentioning that the values of thiophene and 2-methylthiophene are, practically, the same in the range 0.1–60 MPa. For this property, the position of substituent affects the value of compressibility. The lower values are for 3-methylthiophene in all of the temperatures and pressures range. It is noteworthy that the values of thiophene and 2-methylthiophene are, practically, the same in the range 0.1–60 MPa. This behaviour is the same as it can be observed at low temperatures, however thiophene presents similar compressibility values to 2,5-dimethylthiophene when the temperature increases. It can be outlined that the variation of κ_T values among the thiophenes investigated is very small, around 5%.

For the four thiophenes analyzed the internal pressure, p_i , show a similar trend, its value increase with pressure at constant temperature, this rise is more pronounced at high temperatures. On the other hand, p_i values decrease with temperature along isobars, being the fall is less pronounced at high pressures. The internal

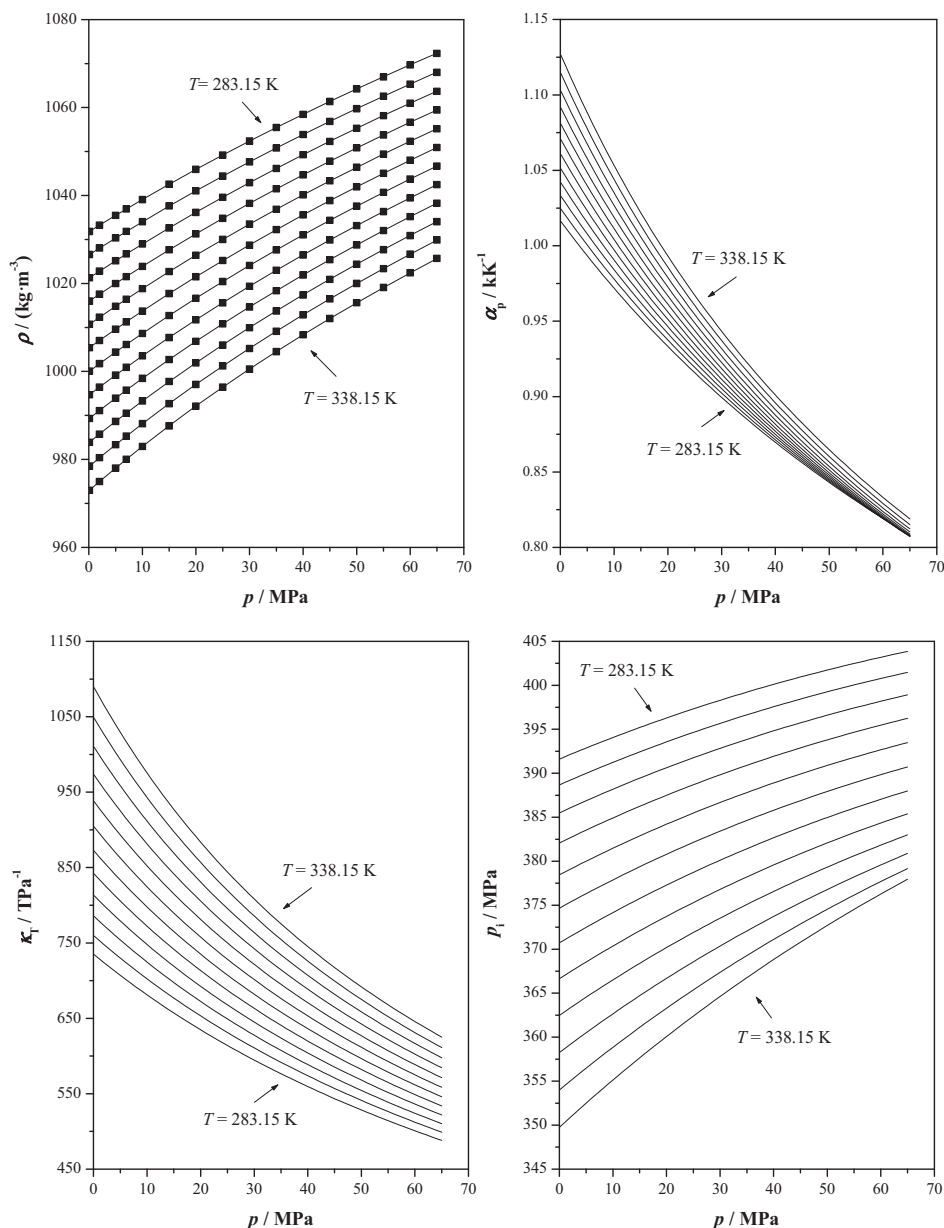


Fig. 3. Density, ρ , isobaric expansibility, α_p , isothermal compressibility, κ_T , and internal pressure, p_i , as a function of temperature and pressure for 3-methylthiophene: (■), experimental densities; (—), values calculated with the TRIDEN equation.

pressure follow the sequence: thiophene > 2-methylthiophene \approx 3-methylthiophene > 2,5-dimethylthiophene, p_i values for methyl derivatives show an intermediate value between thiophene and 2,5-dimethylthiophene, this sequence is similar to that shown for the isobaric expansibility. A very interesting related property is the cohesive energy density, ced , that measure the total molecular cohesion per volume unit, this magnitude takes into account all the forces presented in the liquid. It can be calculated from the enthalpy of vaporization:

$$ced = \frac{\Delta U_{vap}}{V_m} = \frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_m} \quad (8)$$

We have compared at $T = 298.15$ K and $p = 0.1$ MPa the internal pressure with the cohesive energy density through their difference [42]. For all the thiophenes studied here internal pressure is slightly higher than ced , these kind of liquids can be considered as van der Waals liquids according to Hildebrand [43].

5. Conclusions

Densities of thiophene, 2-methylthiophene, 3-methylthiophene and 2,5-dimethylthiophene have been measured over a wide range of pressure and temperature using a high-pressure, high-temperature vibrating tube densimeter system. The obtained values have been correlated with TRIDEN equation. Density values show that the highest values are found for thiophene and the lowest ones for 2,5-dimethylthiophene, the highest density value for thiophene can be explained by the better packing of its molecules, because it has no methyl group attached to the ring. Additionally, several derived properties such as isobaric expansibility, and isothermal compressibility, and internal pressure have been calculated from experimental data. For isobaric expansibility and internal pressure the sequence is the same as for density while for isothermal compressibility the values for all the thiophenes are nearly the same. Finally, the obtained results have been interpreted

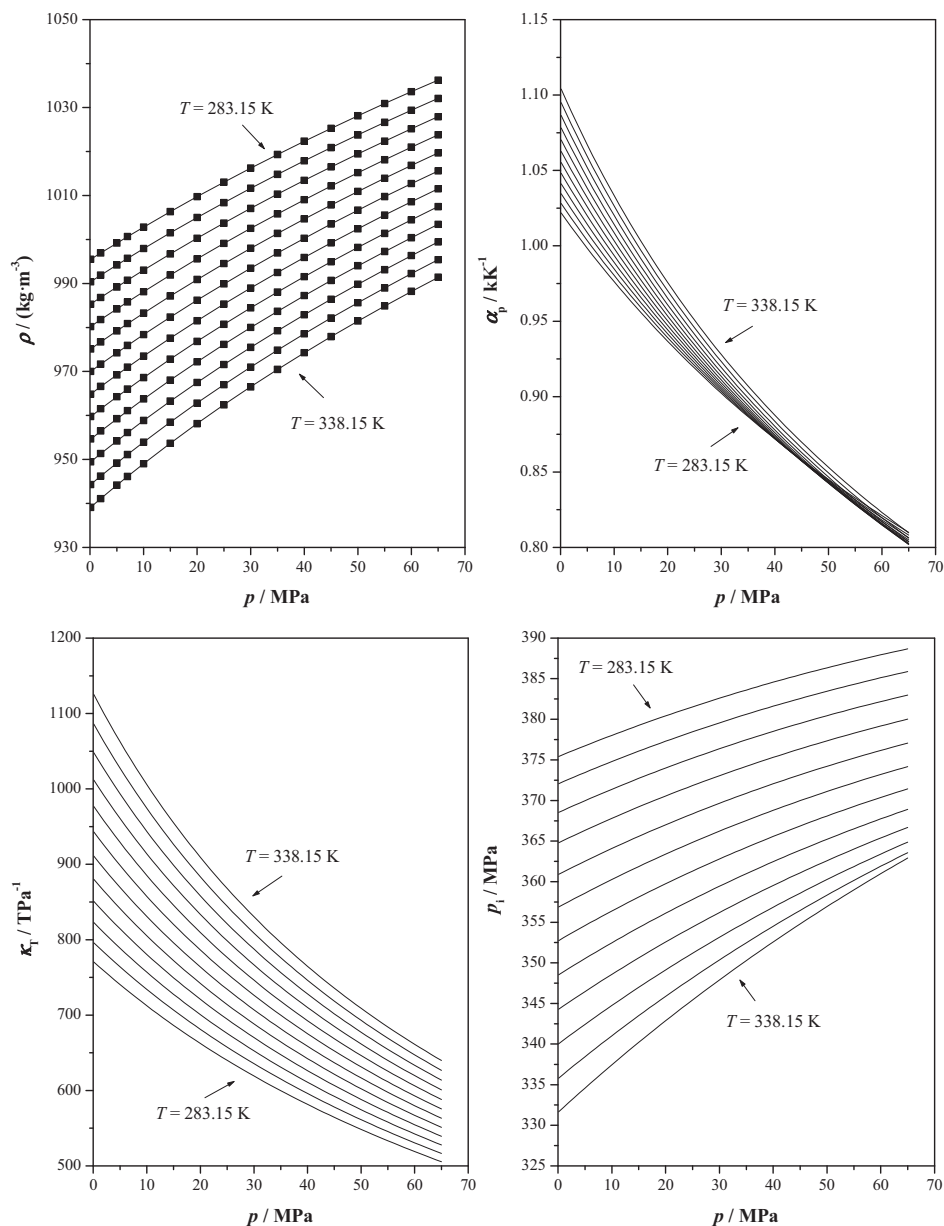


Fig. 4. Density, ρ , isobaric expansibility, α_p , isothermal compressibility, κ_T , and internal pressure, p_i , as a function of temperature and pressure for 2,5-dimethylthiophene: (■), experimental densities; (—), values calculated with the TRIDEN equation.

Table 3

Parameters of the TRIDEN equation and relative root-mean-square deviations, $RMSD_r$, between experimental and correlated densities.

	Thiophene	2-Methylthiophene	3-Methylthiophene	2,5-Dimethylthiophene
$A_R/\text{kg m}^{-3}$	451.4	448.58	447.97	443.71
B_R	0.56891	0.58123	0.58274	0.58727
C_R/K	467.8644	477.62069	481.06982	486.79315
D_R	0.66154	0.69897	0.68326	0.75446
C_T	0.08549	0.08508	0.08453	0.08526
b_0/MPa	300.90	283.50	282.41	273.408
b_1/MPa	2.073	2.381	3.384	2.705
b_2/MPa	-45.201	-42.962	-42.296	-41.603
b_3/MPa	7.178	6.868	6.664	6.722
E_T/K	103.20	105.53	105.17	105.30
$RMSD_r/\%$	0.0021	0.0018	0.0018	0.0017

in terms of molecular interactions and the structure of the liquids; being the presence and number of methyl groups attached to the thiophene ring a key factor to explain the results.

Conflict of interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgments

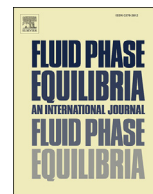
PLATON (Grupo Consolidado, E54) and GREENLIFE (E105) acknowledge financial support from Gobierno de Aragón and Fondo Social Europeo “Construyendo Europa desde Aragón”. Furthermore, GREENLIFE and PLATON acknowledge financial support from Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2013-44867-P) and FEDER. Finally, GREENLIFE thanks EEE53 SL Business groups: Pinares de Venecia División Energética and Brial (ENATICA) for support. Both business groups are committed to sustainable developments through environmental respect.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2016.08.005>.

References

- [1] R.K. Russell, J.B. Press, R.A. Rampulla, J.J. McNally, R. Falotico, J.A. Keiser, D.A. Bright, A. Tobia, *J. Med. Chem.* 31 (1988) 1786–1793.
- [2] R.M. Mohareb, A.E.M. Abdallah, M.A. Abdelaziz, *Med. Chem. Res.* 23 (2014) 564–579.
- [3] Z. Chen, T.C. Ku, K.L. Seley-Radtke, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 25 (2015) 4274–4276.
- [4] H.S.O. Chan, *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998) 1167–1231.
- [5] X. Song, C.A. Parish, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 2882–2891.
- [6] M.M. Abdou, *Am. J. Chem.* 3 (5) (2013) 126–135.
- [7] I.F. Perepichka, D.F. Perepichka, H. Meng, F. Wudl, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2281–2305.
- [8] S. Mi, J. Wu, J. Liu, J. Zheng, C. Xu, *Org. Electron.* 23 (2015) 116–123.
- [9] C. Kim, K.S. Choi, J.H. Oh, H.J. Hong, S.H. Han, S.Y. Kim, *Sci. Adv. Mater.* 7 (2015) 2401–2409.
- [10] M.R.J. Dack, *Chem. Soc. Rev.* 4 (1975) 211–229.
- [11] A. Kumar, *J. Solution Chem.* 37 (2008) 203–214.
- [12] S. Aparicio, R. Alcalde, B. García, J.M. Leal, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 5593–5606.
- [13] V. Antón, H. Artigas, L. Lomba, B. Giner, C. Lafuente, *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (2016) 509–518.
- [14] F.S. Fawcett, H.E. Rasmussen, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 1705–1709.
- [15] F.S. Fawcett, *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 1420–1422.
- [16] W.E. Haines, R.V. Helm, C.W. Bailey, J.S. Ball, *J. Phys. Chem.* 58 (1954) 270–278.
- [17] R.S. Holland, C.P. Smyth, *J. Phys. Chem.* 59 (1955) 1088–1092.
- [18] W.E. Haines, R.V. Helm, G.L. Cook, J.S. Ball, *J. Phys. Chem.* 60 (1956) 549–555.
- [19] J. Timmermans, M. Hennaut-Roland, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 56 (1959) 984–1023.
- [20] G.H. Jeffery, R. Parker, A.I. Vogel, *J. Chem. Soc.* (1961) 570–575.
- [21] Y. Oshmyansky, H.J.M. Hanley, J.F. Ely, A.J. Kidnay, *Int. J. Thermophys.* 7 (1986) 599–608.
- [22] E. Cisneros-Pérez, C.M.R.-S. Germán, M.E. Manríquez-Ramírez, A. Zuñiga-Moreno, *J. Sol. Chem.* 41 (2012) 1054–1066.
- [23] R. Anantharaj, T. Banerjee, *Can. J. Chem. Eng.* 91 (2013) 245–256.
- [24] U. Domanska, M. Zawadzki, M. Krolikowski, *Z. Phys. Chem.* 227 (2013) 217–238.
- [25] M.L.S. Batista, L.I.N. Tome, C.M.S.S. Neves, J.R.B. Gomes, J.A.P. Coutinho, *J. Mol. Liq.* 192 (2014) 26–31.
- [26] A. Zuñiga-Moreno, L.A. Galicia-Luna, F.F. Betancourt-Cardenas, *Fluid Phase Equilib.* 236 (2005) 193–204.
- [27] H. Guerrero, C. Lafuente, F. Royo, L. Lomba, B. Giner, *Energy Fuels* 25 (2011) 3009–3013.
- [28] T. Midgley, A.L. Henne, A.F. Shepard, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 2953–2960.
- [29] W.G. Appleby, A.F. Sartor, S.H. Lee, S.W. Kapranos, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 1552–1555.
- [30] L. Levi, R.V.V. Nicholls, *Ind. Eng. Chem.* 50 (1958) 1005–1008.
- [31] L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, O. Rodriguez, A. Soto, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 1729–1732.
- [32] C. Zhao, J. Li, R. Qi, J. Chen, Z. Luan, *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 220–225.
- [33] E. Ihmels, J. Gmehling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 4470–4477.
- [34] J. Dymond, R. Malhotra, *Int. J. Thermophys.* 9 (1988) 941–951.
- [35] H. Rackett, *J. Chem. Eng. Data* 15 (1970) 514–517.
- [36] C. Spencer, R. Danner, *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972) 236–241.
- [37] M.J. Dávila, S. Aparicio, R. Alcalde, B. García, J.M. Leal, *Green Chem.* 9 (2007) 221–232.
- [38] C.A. Cerdeiriña, C.A. Tovar, D. González-Salgado, E. Carballo, L. Romani, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (23) (2001) 5230–5236.
- [39] L.P.N. Rebelo, V. Najdamovic, Z.P. Visak, M. Nunes da Ponte, J. Szydowski, C.A. Cerdeiriña, J. Troncoso, L. Romani, J.M.S.S. Esperança, H.J.R. Guedes, C.H. Sousa, *Green Chem.* 6 (2004) 369–381.
- [40] M.J. Dávila, R. Alcalde, M. Atilhan, S. Aparicio, *J. Chem. Thermodyn.* 47 (2012) 241–259.
- [41] E. Sapei, P. Uusi-Kyyny, K.I. Keskinen, J. Aittamaa, *Fluid Phase Equilib.* 279 (2009) 81–86.
- [42] Y. Marcus, *Chem. Rev.* 34 (113) (2013) 6536–6551.
- [43] J.H. Hildebrand, *Phys. Rev.* 34 (1929) 984–993.



Thermophysical study of 2-acetylthiophene: Experimental and modelled results



V. Antón, H. Artigas, J. Muñoz-Embid, M. Artal, C. Lafuente*

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 July 2016

Received in revised form

19 October 2016

Accepted 22 October 2016

Available online 25 October 2016

Keywords:

2-acetylthiophene

Thermophysical properties

PC-SAFT

ABSTRACT

Several thermophysical properties have been studied for 2-acetylthiophene: (i) vapour pressure was determined at temperatures within 336.16–445.02 K; (ii) density, speed of sound, static permittivity, refractive index, surface tension, and kinematic viscosity were measured at $p = 0.1$ MPa and at temperatures from 278.15 K (or 283.15 K for the refractive index) to 338.15 K; (iii) volumetric properties were also determined at temperatures in the (283.15–338.15) K range and at pressures up to 65.0 MPa. From these experimental values, different derivative properties have been calculated such as enthalpy of vaporization, isobaric expansibility, isothermal and isentropic compressibility, dipole moment, entropy and enthalpy of surface formation, and dynamic viscosity. All experimental properties were correlated and the results were explained through the intermolecular interactions. Moreover PC-SAFT EoS was used to model the thermodynamic behaviour of the compound. Finally, this EoS combined with the Density Gradient Theory allowed obtaining the influence parameter for the surface tension of 2-acetylthiophene.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Thiophene is a five heterocycle compound with an atom of sulphur and can be extracted, as well as its derivatives, from fossil fuels [1,2]. The presence of thiophene-based compounds in plants provides specific organoleptic characteristics. Thus, it was detected 2-acetylthiophene in different foods such as flour extrudes or yeast extracts producing a sulfurous odor like disinfectant [3,4].

This compound can be employed for various purposes such as: synthesis of several drugs for depressive disorder and anxiety (duloxetine and others) [5,6]; drugs synthesis for treatment of anti-inflammatory [7]; synthesis of antiparasital drugs [8]; metal complexes synthesis [9]; organic synthesis [10]. Despite the many industrial applications of 2-acetylthiophene, the study of its thermophysical properties is very scarce [11,12]. The knowledge of these properties in a wide range of temperature and pressure and its dependence on structure and intermolecular interactions is fundamental in the chemical industry: the volumetric properties give the necessary information about the structural organization and packing of the molecules in liquid state. Furthermore additional information about the intermolecular interactions can be

obtained through boiling point, viscosity or surface tension; and the permittivity and refractive index allow to characterize the compound polarity [13–15].

In this contribution, we present experimental values for several properties: (i) vapour pressure from $T = 336.16$ – 445.02 K; (ii) density in the following pressure and temperature ranges ($p = 0.1$ – 65 MPa) and ($T = 278.15$ – 338.15 K); and (iii) speed of sound, static permittivity, surface tension, and kinematic viscosity at $p = 0.1$ MPa and the temperature interval 278.15–338.15 K (or 283.15–338.15 K for the refractive index). From these properties, we calculate others such as: enthalpy of vaporization, isobaric expansibility, isothermal compressibility, isentropic compressibility, dipole moment, entropy and enthalpy of surface formation per unit surface area, and dynamic viscosity. Finally, we use the PC-SAFT EoS [16] to model the phase, volumetric and acoustic behaviour of the studied compound as well as to find the influence parameter [17] for surface tension.

2. Experimental section

2.1. Chemicals

2-Acetylthiophene was provided by Sigma-Aldrich and the purity was checked by GC chromatography; this purity, expressed as mass percentage, was 99.6%. An automatic titrator Crison KF 1S-2B

* Corresponding author.

E-mail address: celadi@unizar.es (C. Lafuente).

was employed to determine the water content of the liquid, being this content less than 100 ppm. Table 1 reports at $p = 0.1$ MPa the density, ρ , and the refractive index, n_D , at $T = 293.15$ K, and the surface tension, σ , and the dynamic viscosity, η , at $T = 303.15$ K obtained in this work along with the literature values [11].

2.2. Apparatus

Different facilities were used to measure the properties studied in this study, all the devices were periodically checked and rearranged if necessary. The proper operation of these devices is checked by measuring the properties of some reference fluids. Table S1 of the Supporting Information reports our experimental thermophysical data of benzene along with literature values [18–20] for comparison.

An all-glass dynamic recirculating ebulliometer (Fischer-Labodest) equipped with a Cottrell pump allowed determining the vapour pressure, p_v , with uncertainties in the temperature and pressure of equilibrium of 0.01 K and 0.05 kPa, respectively. The pressure was measured with a Digiquartz 735-215A-102 pressure transducer (Paroscientific) and the temperature with a thermometer model F25 with a PT100 probe (Automatic Systems Laboratories).

Density, ρ , and speed of sound, u , at atmospheric pressure were simultaneously obtained using an Anton Paar DSA 5000 vibrating tube densimeter and sound analyser (at a frequency of 3 MHz), automatically thermostated at ± 0.005 K. The estimated uncertainties in the measure of density and speed of sound were 0.1 kg m^{-3} and 0.5 m s^{-1} , respectively. Densities at high pressure were measured by means a high pressure, high temperature Anton Paar DMA HP cell connected to an Anton Paar DMA 5000 unit. The high pressure cell includes a Peltier thermostat to control the temperature, on the other hand to achieve working pressure a hand pump 750.1100 from Sitec (Switzerland) was used, this pressure was measured by a pressure transducer US181 from Measuring Specialties (USA). The uncertainties in this apparatus were: 0.05 MPa in pressure, 0.01 K in temperature and 0.2 kg m^{-3} in density. The device was calibrated using several fluids (dry air, hexane, water and dichloromethane) of known density, more details about calibration and procedure can be found in our previous paper [21].

A capacitive method was used to determine the static permittivity, ϵ , at a frequency of 2 MHz. To do this, an Agilent 4263BA precision LCR meter connected to an Agilent 16452A terminal dielectric test was used. The temperature was controlled by means of a CT52 Schott-Geräte thermostat. The uncertainties for temperature and static permittivity were 0.01 K and 1%, respectively.

A Digital Abbe Refractometer Zuzi WAY-1S with an external Lauda E-200 thermostat that keeps the temperature constant were used to measure the refractive index at sodium D wavelength (589.3 nm), n_D , being the uncertainty in temperature 0.01 K and the

uncertainty in refractive index 10^{-4} .

Surface tension, σ , measurement was carried out by the drop volume technique with a tensiometer Lauda TVT-2. The temperature was controlled by an external Lauda E-200 thermostat. The estimated uncertainties for the temperature and the surface tension were 0.01 K and 1%, respectively.

Kinematic viscosity, ν , was measured with an Ubbelohde capilar viscosimeter including a Schott-Geräte AVS-440 automatic unit and a CT52 Schott-Geräte thermostat to attain a constant temperature. The uncertainty in temperature is 0.01 K and the uncertainty of kinematic viscosity, expressed as percentage, was 1%.

3. Model

3.1. PC-SAFT

PC-SAFT EoS is widely described in the literature so that, in this section, we summarize its most important features; all expressions can be found in the paper of Gross and Sadowski [16]. In this model, the dimensionless Helmholtz energy, \tilde{a} , is written as a sum of an ideal gas contribution, and a residual contribution, which is calculated by perturbation theory. The hard-chain fluid is established as a reference system for the repulsive interactions and the attractive ones are considered a disturbance to that. Thus,

$$\tilde{a}^{\text{res}} = \tilde{a}^{\text{hc}} + \tilde{a}^{\text{dis}} + \tilde{a}^{\text{assoc}} + \tilde{a}^{\text{polar}} \quad (1)$$

where represent the hard-chain contribution obtained from Chapman's approach [22]; is the dispersive attractive contribution calculated using the Barker and Henderson's theory [23,24]; is the association contribution; and include multipole contributions. In this work, we do not consider multipole interactions and the studied compound is not associated.

It is clear that an advantage of this model is that only three parameters are necessary in order to describe each non-associating pure compound: the chain segment number, m , the segment diameter, σ_{SAFT} , and the segment energy, ϵ_{SAFT} . Usually, they are obtained by fitting the thermodynamic properties of the compound.

3.2. Density gradient theory

In this theory, extended by Cahn and Hilliard [25], the Helmholtz free energy density for a two-phase system is written as a Taylor series whose expression keeping the two lowest-order terms is:

$$f[\rho(z)] = f_0[\rho(z)] + k_{ii}(T)[\nabla\rho(z)]^2 \quad (2)$$

where $\rho(z)$ is the density of molecules at position z ; $f_0[\rho(z)]$ is the free energy in the homogeneous part of the system; and $k_{ii}(T)$ is the influence parameter.

The Helmholtz free energy is calculated as the following:

$$A[\rho(z)] = \int \{f_0[\rho(z)] + k_{ii}(T)[\nabla\rho(z)]^2\} dz \quad (3)$$

For a system in equilibrium, this equation has a minimum and this is used to calculate the density profile in the interface. However, it is more adequate to replace the unbounded domain; for this, the z -origin is located at a density $\rho(z_0) = (\rho^v + \rho^l)/2$ being ρ^v and ρ^l the equilibrium densities for vapour and liquid phases, respectively. The density profile, $\rho(z)$, in the direction perpendicular to the surface can be calculated by:

Table 1

Density, ρ , refractive index, n_D , surface tension, σ , and dynamic viscosity, η , at $p = 0.1$ MPa and at two temperatures of 2-acetylthiophene. Comparison between experimental and literature values.^a

T = 293.15 K			T = 303.15 K		
Property	Exp.	Lit. [11]	Property	Exp.	Lit. [11]
$\rho/(\text{kg m}^{-3})$	1171.07	1170.9	$\sigma/(\text{mN m}^{-1})$	42.59	44.5
n_D	1.5658	1.5667	$\eta/(\text{mPa s})$	2.316	2.32

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.005$ K for density and $u(T) = 0.01$ K for the rest of properties, $u(p) = 0.5$ kPa, and the combined expanded uncertainties U_c are $U_c(\rho) = 0.1 \text{ kg m}^{-3}$, $U_c(n_D) = 10^{-4}$, $U_c(\sigma) = 1\%$, $U_c(\eta) = 1\%$ with 0.95 level of confidence ($k = 2$).

$$z = z_0 + \int_{\rho^v}^{\rho^l} \sqrt{\frac{k_{ii}(T)}{f_0[\rho(z)] - \rho(z)\mu + p}} dz = z_0 + \int_{\rho^v}^{\rho^l} \sqrt{\frac{k_{ii}(T)}{\Delta f[\rho(z)]}} dz \quad (4)$$

where μ is the chemical potential and p is the pressure, for the phases.

Thus, the surface tension can be calculated [25]:

$$\sigma = 2 \int_{\rho^v}^{\rho^l} \sqrt{\Delta f[\rho(z)] k_{ii}(T)} d\rho(z) \quad (5)$$

4. Results and discussion

In this section, we have described and discussed the experimental data obtained using the apparatus reported in Section 2 as well as the calculated values for several derived properties. In order to understand the effect of the presence of the acetyl group on the thermophysical properties, we compared the data of this work with those previously published by us for thiophene [26]. Finally, we have modelled the phase and volumetric properties with the PC-SAFT Equation of State and we found the influence parameter for the surface tension.

4.1. Experimental and derived properties

Experimental values for all properties measured in this study (vapour pressure, density at atmospheric pressure ($p = 0.1$ MPa), density at high pressure, speed of sound, refractive index, static permittivity, surface tension, kinematic viscosity, and dynamic viscosity) along with derived properties (isentropic compressibility, enthalpy of surface formation per unit surface area, and dipole moment) are given in Tables S2–S4 of the Supporting Information.

We have determined the vapour pressure, p_v , of 2-acetylthiophene in the following temperature intervals: $T = (336.16\text{--}445.02)$ K. The values (Table S2 and Fig. 1) were correlated with the Antoine equation:

$$\log p_v = A - \frac{B}{C + t} \quad (6)$$

where p_v is the vapour pressure in kPa, t is the temperature in Celsius degrees, and A , B and C are the adjustable parameters. These fitting parameters and the mean relative deviation, MRD , calculated from Equation (7) and expressed in percentage are presented in Table 2.

$$MRD = \frac{100}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left| \frac{Y_{i,cal} - Y_{i,exp}}{Y_{i,exp}} \right| \quad (7)$$

where n is the data number, and $Y_{i,exp}$ and $Y_{i,cal}$ are the experimental and the calculated values, respectively.

We have only found a vapour-liquid equilibrium data in the literature [11]. In order to carry out the comparison with our data, we have calculated the boiling point at atmospheric pressure. The obtained value, $T_b = 487.68$ K, was very close to that determined by Johnson [11] ($T_b = 487.05$ K). Moreover, Roux et al. [12] studied the thermochemistry of this compound. Our molar enthalpy of vaporization data at $T = 298.15$ K calculated from the Clausius-Clapeyron equation, $\Delta H_{vap} = 56.03$ kJ mol⁻¹, was lower than the value determined by them using a Calvet microcalorimeter, $\Delta H_{vap} = 58.8$ kJ mol⁻¹.

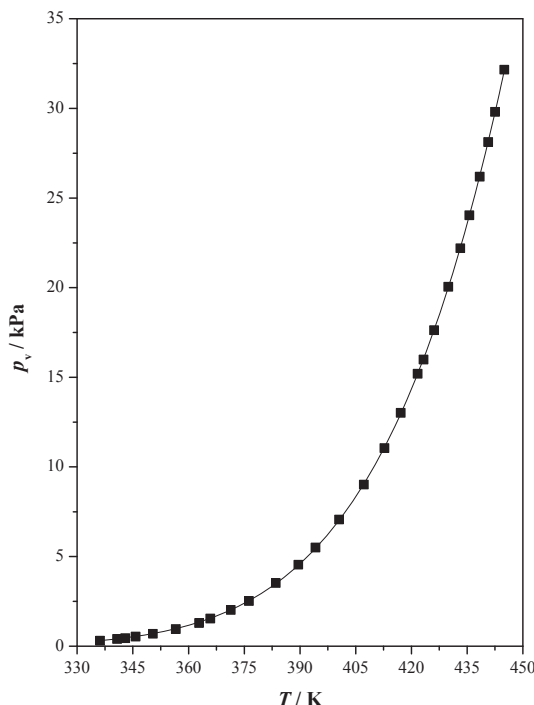


Fig. 1. Vapour pressure, p_v , of 2-acetylthiophene as a function of temperature.

Table 2

Fitting parameters and mean relative deviations, MRD , for the studied properties.

Property	Equation	A	B	C	MRD/%
p_v/kPa	6	6.296	1757.597	195.131	0.59
$u/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	13	-3.43424	2493.24		0.02
ϵ	13	-0.14603	72.874		0.32
n_D	13	$-4.758 \cdot 10^{-4}$	1.7052		0.00
$\sigma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	13	-0.11441	77.26		0.04
$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	15	0.090	494.679	150.779	0.13

It is known that the vapour pressure decreases with the increasing intermolecular forces and therefore with increasing dipole moment of the compound. Thus, the p_v data measured in this work were lower than those previously determined by us for the thiophene and its derivatives [26].

Regarding the volumetric behaviour, the temperature and pressure ranges studied in this work were: $T = (278.15\text{--}338.15)$ K and $p = (0.1\text{--}65)$ MPa. The experimental densities, ρ (Tables S3 and S4), have been correlated with pressure, p , and temperature, T , using the TRIDEN model [27]. This equation combines the Tait equation with a modified Rackett equation as Spencer and Danner suggested [28–30].

$$\rho_0 = \frac{A_R}{B_R^{[1+(1-T/C_R)^{D_R}]}} \quad (8)$$

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 - C_T \ln\left(\frac{B_T + p}{B_T + p_0}\right)} \quad (9)$$

$$B_T = b_0 + b_1 \left(\frac{T}{E_T}\right) + b_2 \left(\frac{T}{E_T}\right)^2 + b_3 \left(\frac{T}{E_T}\right)^3 \quad (10)$$

where ρ_0 is the density at $p = 0.1$ MPa. The fitting parameters together with the mean relative deviation, MRD , are given in

Table 3.

Fig. 2 shows the density values of 2-acetylthiophene as well as the dependence of the density with temperature and pressure described by the derivative properties isobaric expansibility, α_p ($\pm 0.012 \text{ kK}^{-1}$), and the isothermal compressibility, κ_T ($\pm 33 \text{ TPa}^{-1}$), respectively:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (11)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (12)$$

The density values decreased with increasing temperature at constant pressure due mainly to thermal expansion. On the other hand, at a given temperature, ρ increased with pressure. Our data at $T = 293.15 \text{ K}$ and at atmospheric pressure is in good agreement with the bibliographic value. In the same working conditions, density of thiophene ($\rho = 1064.530 \text{ kg m}^{-3}$) was quite smaller than density of 2-acetylthiophene, so the latter compound has better packing. The calculated isobaric expansibilities and isothermal compressibilities can be found in Tables S5 and S6. The α_p values for 2-acetylthiophene are lower than for thiophene due to the presence of stronger molecular interaction. The isothermal compressibility, κ_T , is able to explain the behaviour about structural organization. The small values for this property, $\kappa_T = 535.61 \text{ TPa}^{-1}$ at $T = 298.15 \text{ K}$ and at $p = 0.1 \text{ MPa}$, are indicative of a good packing of the 2-acetylthiophene molecules under these conditions.

For the following properties: speed of sound, refractive index, surface tension and static permittivity a linear relationship has been found with respect to temperature, therefore we have employed a linear equation to fit the data with temperature:

$$Y = AT + B \quad (13)$$

where Y is the studied property and A and B are the adjustable parameters. The best fitting parameters along with the corresponding mean relative deviation, MRD , are collected in Table 2.

The variation of the speed of sound, u , for this compound with temperature showed the expected behaviour: the values decreased when the values for temperature increased (Table S3, Fig. 3). In fact, we have found a linear relationship: $u = A \cdot T + B$, the parameters A and B and the mean relative deviation, MRD , are listed in Table 2. Comparing the u values for 2-acetylthiophene and thiophene, we have observed that the value for the first compound was higher than the second [26]. Using the experimental values of density and speed of sound at atmospheric pressure, we have obtained the isentropic compressibility, κ_S , from the Newton-Laplace equation, assuming that ultrasonic absorption is negligible ($\kappa_S = 1/(\rho u^2)$). The calculated values at the temperatures studied are listed in Table S3 and are shown in Fig. 4. The study of isentropic compressibility

provides important information about internal organization of the molecules: a lower value indicates a more closely packed structure. For 2-acetylthiophene and thiophene at $T = 298.15 \text{ K}$, $\kappa_S = 397.42 \text{ TPa}^{-1}$ and 578.45 TPa^{-1} , respectively. These κ_S values confirm again that the molecular packing for 2-acetylthiophene is more efficient than for thiophene.

We have found again a linear dependence descendant with the temperature for static permittivity, refractive index, and surface tension (Figs. 5–7), the corresponding adjustable parameters A and B and the mean relative deviation, MRD , are also collected in Table 2.

Results for static permittivity, ϵ (Table S3), show that 2-acetylthiophene exhibits very high values compared with thiophene [26]. For the refractive index, n_D , a better molecular packing leads to higher refractive index values. As seen from compressibility values, the n_D value for 2-acetylthiophene should be larger than for thiophene. On average, at the studied temperatures, the values were approximately 2.5% higher. Our data at $T = 293.15 \text{ K}$ as well as the variation of refractive index with the temperature be agreed with the literature. We found $(\partial n_D / \partial T) = -4.8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ and the data published by Johnson [11] was $(\partial n_D / \partial T) = -4.9 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

In addition, we have obtained the dipole moment of 2-acetylthiophene in the liquid state from our experimental data of density, refractive index and static permittivity, using the Onsager equation [31]:

$$\mu^2 = \frac{9kTM}{4\pi N_A \rho} \frac{(\epsilon - n_D^2)(2\epsilon + n_D^2)}{\epsilon(n_D^2 + 2)^2} \quad (14)$$

in this equation M , N_A , and k are the molar mass, the Avogadro constant, and the Boltzmann constant, respectively. The calculated dipole moment slightly decreases with temperature. The dipole moment, $\mu = 3.87 \text{ D}$ at $T = 298.15 \text{ K}$, is much greater than that found by us [26] for the thiophene. This high value of the dipole moment is due to the combined presence of the carbonyl group and the thiophene ring [32].

Surface tension, σ , presents the degree of cohesive forces between liquid molecules. In the bulk of liquids, the forces are equal in all directions because the liquid molecules are surrounded by similar ones. In the surface of liquid/gas interface, the molecules are not surrounded by other molecules in all directions, so the resulting force is attractive into the liquid. The surface tension causes that the molecules in the liquid/gas interface tend to contract in a minimum surface area [33]. It is observed that the surface tension decreased when the temperature increased (Table S3, Fig. 7), because the cohesive forces weaken. At $T = 303.15 \text{ K}$, our σ value is not agreed with the published by Johnson in 1947 [11] showing a deviation of 1.91 mN m^{-1} . The result obtained for 2-acetylthiophene was higher than the result obtained for thiophene previously [26] because the interactions between molecules for 2-acetylthiophene were stronger. We have calculated derived properties of surface tension such as the entropy of surface formation per unit surface area, $\Delta S_\sigma = -(\partial \sigma / \partial T)_p$, and enthalpy of surface formation per unit surface area, $\Delta H_\sigma = \sigma - T \cdot (\partial \sigma / \partial T)_p$. As mentioned above, it was found a linear relationship between surface tension and temperature; so the entropy of surface formation per unit surface area was constant in all of range of measurements. On the other hand, it can be also outlined that the enthalpy of surface formation per unit surface area is almost constant over our temperature range. The obtained values for both properties were $\Delta S_\sigma = 0.1144 \text{ mN m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $\Delta H_\sigma = 77.27 \text{ mN m}^{-1}$ at $T = 298.15 \text{ K}$. The entropy was slightly lower than that found for the thiophene indicating that 2-acetylthiophene is a more structured liquid [26]. On the other hand, the enthalpy was approximately 5% higher [26], which is

Table 3
Parameters of the TRIDEN model and mean relative deviation, MRD .

$A_R/(\text{kg m}^{-3})$	499.240
B_R	0.58546
C_R/K	587.2407
D_R	0.75668
C_T	0.06338
b_0/MPa	361.2466
b_1/MPa	-67.34008
b_2/MPa	-33.80525
b_3/MPa	8.30235
E_T/K	123.35924
$MRD/\%$	0.0073

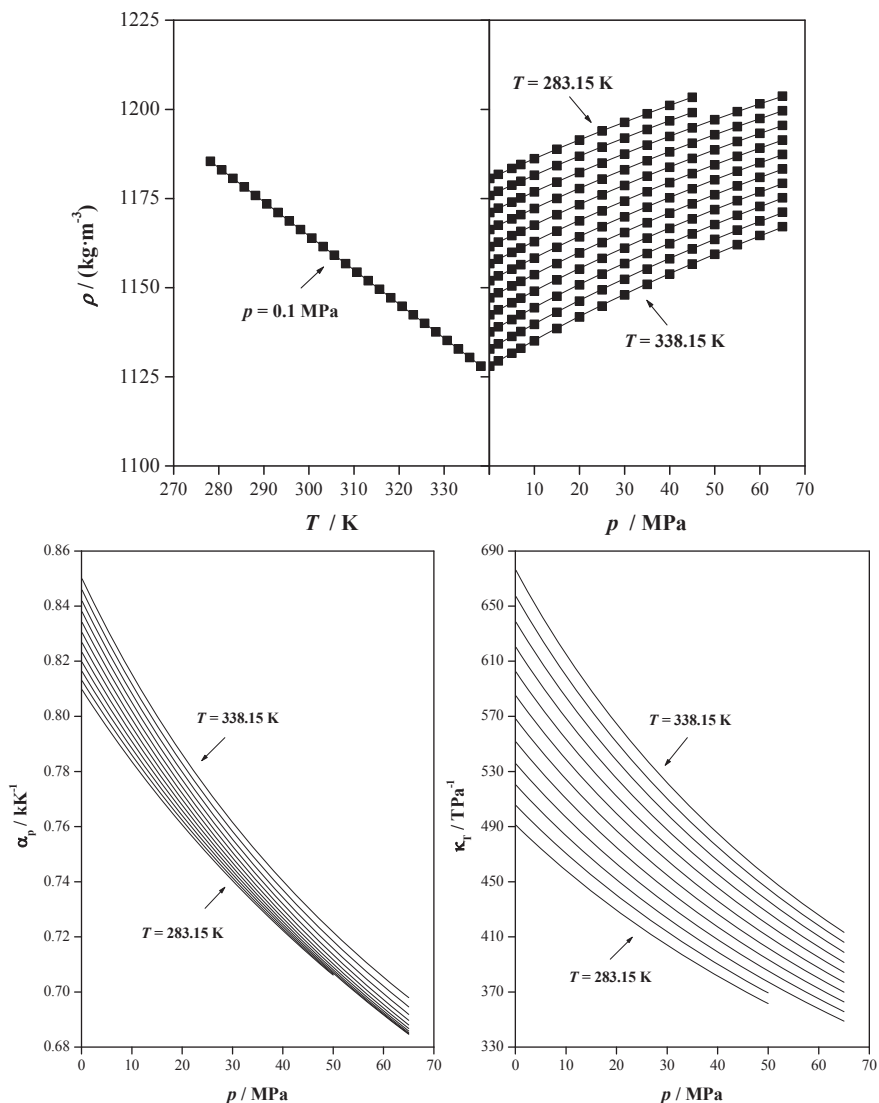


Fig. 2. Density, ρ , isobaric expansibility, α_p , and isothermal compressibility, κ_T , of 2-acetylthiophene as a function of temperature and pressure: (■), experimental densities; (—), values calculated with the TRIDEN equation.

related with upper intermolecular interaction energy.

The dynamic viscosity, η , was estimated with an uncertainty of 1% from our density and kinematic viscosity experimental values: $\eta = \rho \cdot \nu$. These values (Table S3) decreased exponentially with temperature (Fig. 8) and they were correlated using a Vogel-Fulcher-Tamman equation [34–36]:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp[B/(T - T_0)] \quad (15)$$

in the above equation, η_0 , B and T_0 are the adjustable parameters, and they are listed in Table 2 as A , B and C , respectively. There is a good agreement between the value found in the literature and the experimentally determined here at $T = 303.15$ K. As the 2-acetylthiophene has some strong intermolecular forces, the experimental data show some higher values for this property than the ring of thiophene. We thought that interactions established between the π -electrons for carbonyl group and the π -electrons for thiophene ring [37] were responsible for these results.

4.2. Modelling

Our experimental vapour pressures and pVT data have been used to model the 2-acetylthiophene with PC-SAFT EoS [16]. Table 4 lists the parameters obtained in the modelling of the studied compound by fitting of the above mentioned data. The temperature and pressure working ranges are also included in this Table.

The vapour pressures calculated by the model are in good agreement with the experimental ones. Fig. 9 shows the deviations in the comparison between experimental and calculated p_v data. The mean relative deviation (Equation (7)) was $MRD = 2.33\%$. Due to the small vapour pressure values, we also calculated the deviation as average absolute deviation, AAD_p , between experimental and calculated vapour pressures:

$$AAD_p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |p_{i,cal} - p_{i,exp}| \quad (16)$$

it can be outlined that the value obtained, $AAD_p = 0.11$ kPa, is only twice the experimental uncertainty.

For the density, PC-SAFT EoS underestimated the values at

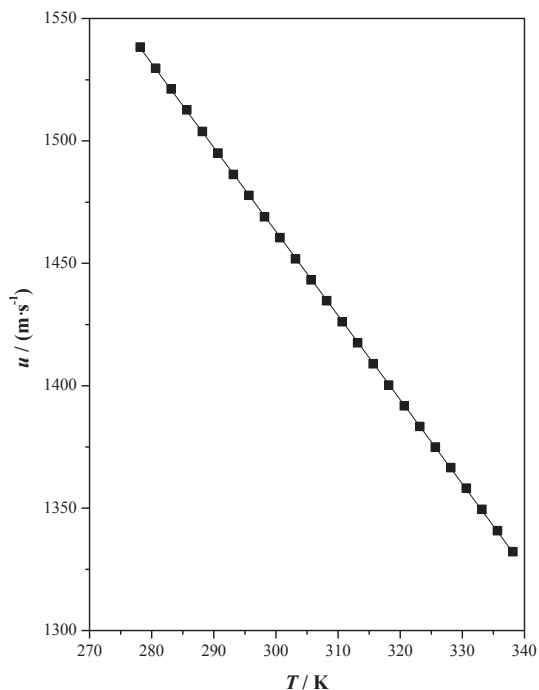


Fig. 3. Speed of sound, u , of 2-acetylthiophene at $p = 0.1$ MPa as a function of temperature.

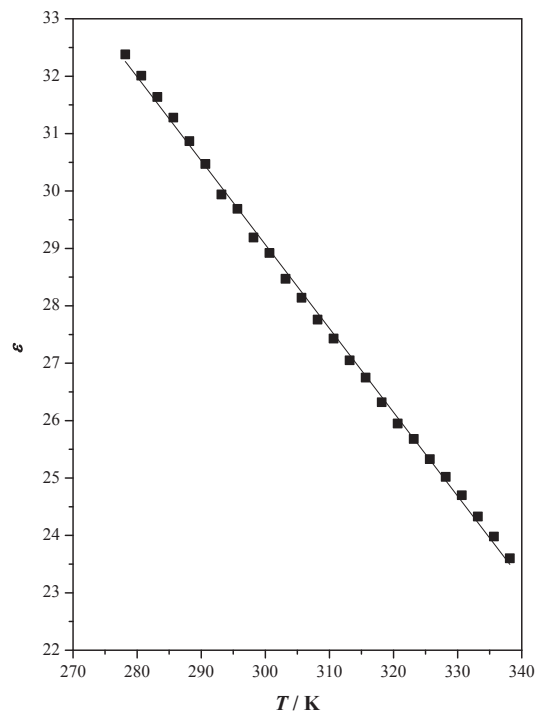


Fig. 5. Static permittivity, ϵ , of 2-acetylthiophene at $p = 0.1$ MPa as a function of temperature.

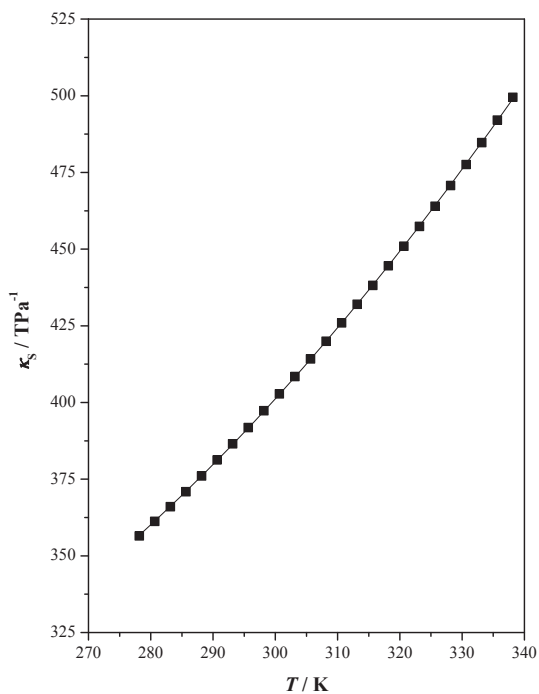


Fig. 4. Isentropic compressibility, κ_S , of 2-acetylthiophene at $p = 0.1$ MPa as a function of temperature.

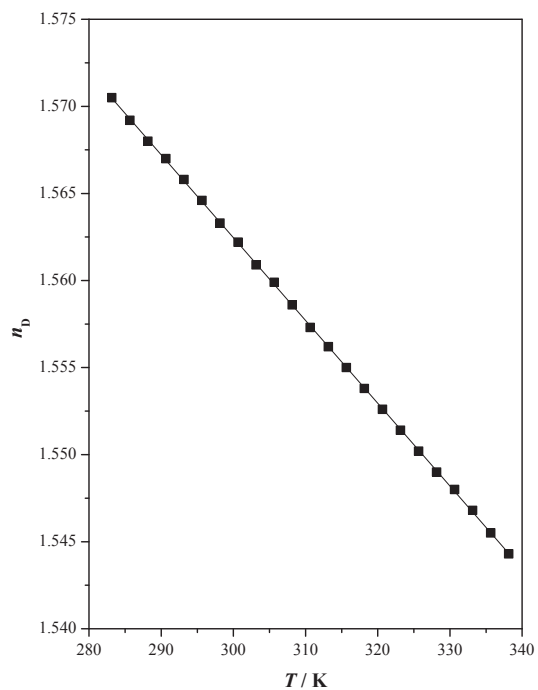


Fig. 6. Refractive index, n_D , of 2-acetylthiophene at $p = 0.1$ MPa as a function of temperature.

atmospheric pressure in almost all the working temperature range and the deviation increased with increasing temperature (Fig. 10). The mean relative deviation at the working temperature range was: $MRD = 0.21\%$. Moreover, the values obtained using PC-SAFT EoS for the density of compressed liquid, ρ , are in good agreement with the experimental ones and both intersect at intermediate pressures

(Fig. 10). The relative deviations obtained range from -0.38 to $+0.62\%$ with a mean value $MRD = 0.20\%$.

On the other hand, we have compared our speed of sound data with those calculated using PC-SAFT EoS (Fig. 11) obtaining a mean relative deviation, $MRD = 18\%$. The fact that the Equations of State do not adequately represent the values (and the curvature) of this

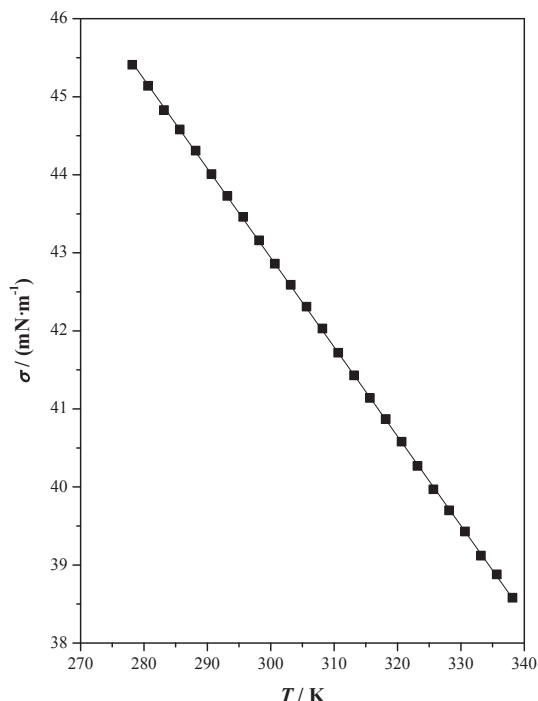


Fig. 7. Surface tension, σ , of 2-acetylthiophene at $p = 0.1$ MPa as a function of temperature.

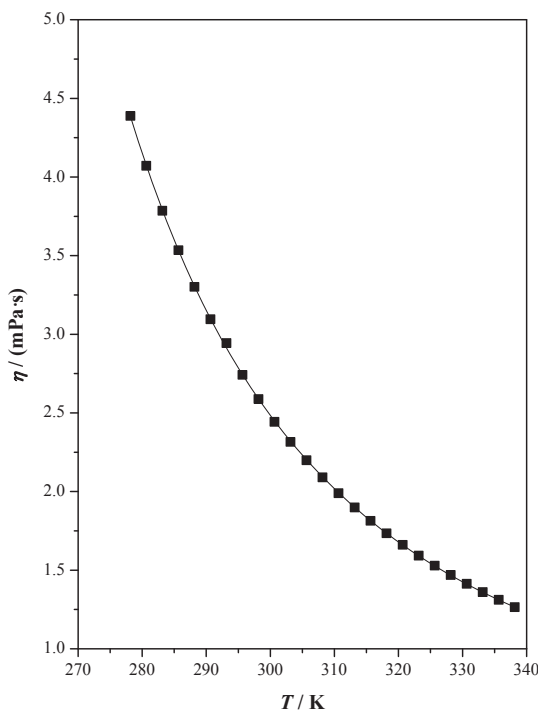


Fig. 8. Dynamic viscosity, η , of 2-acetylthiophene at $p = 0.1$ MPa as a function of temperature.

property at different pressures and temperatures is reflected in the literature [38–42] and it is probably due to a bad representation of the pressure-volume and pressure-temperature derivatives. In order to improve the prediction of the second-order properties, some authors have modified the molecular potential function [38,39] or

Table 4

2-Acetylthiophene PC-SAFT parameters: m , σ_{SAFT} , and ϵ_{SAFT} together with temperature-dependent influence parameter, $k_{ii} = f(T)$, and temperature and pressure working ranges.

$M/(\text{g mol}^{-1})$	126.176
m	4.0086
$\sigma_{\text{SAFT}}/\text{\AA}$	3.3626
$(\epsilon_{\text{SAFT}}/k)/\text{K}$	303.84
$k_{ii}/10^{-19} \text{ J m}^5 \text{ mol}^{-2}$	$2.45 + 4.97 \cdot 10^{-3}T$
$T_{\text{range}}/\text{K}$	278.15–445.02
$p_{\text{range}}/\text{MPa}$	$3 \cdot 10^{-4} - 65$

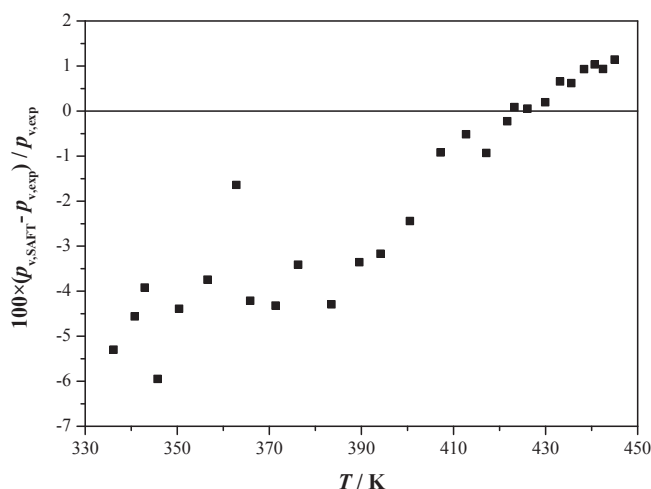


Fig. 9. Deviations between experimental vapour pressures, $p_{v,\text{exp}}$, and those calculated using PC-SAFT equation of state, $p_{v,\text{SAFT}}$.

have included these properties in the geometrical parameters calculation [40,42]. The results showed a slight improvement in the prediction of these properties but a worsening in the VLE. Only it is observed a clear improvement when the universal constants in the dispersion term of PC-SAFT EoS were modified [40,42]. However, a wider study including more complex compounds is necessary.

Surface tension is a property of great interest in industrial processes including mass transfer so several methods and correlations have been developed for their prediction. In recent years, the Density Gradient Theory [17,25] combined with PC-SAFT EoS has been used [43–45] to obtain σ of pure compounds or mixtures. Thus the equation of state is used to describe accurately the homogeneous system and the density gradient on the surface is determined by the functional form of the EoS and the influence parameter, k_{ii} . This parameter can be obtained from theoretical considerations because it is related to the radial distribution function. However, it has been observed that calculated in this way often overestimate the value of the surface tension [46]. Therefore, it is usual to fit k_{ii} from σ experimental data. Cornelisse observed that this parameter was slightly dependent on temperature [17] Table 4 reports the dependent - temperature influence parameter of 2-acetylthiophene, $k_{ii} = f(T)$, calculated from our surface tension data and Fig. 12 shows the comparison in the prediction. There is a good agreement between the σ experimental and calculated values with a deviation, $MRD = 0.16\%$. On the other hand, we have also calculated a temperature-independent influence parameter: $k_{ii} = 3.98 \cdot 10^{-19} \text{ J} \cdot \text{m}^5 \cdot \text{mol}^{-2}$. The deviation using $k_{ii} = f(T)$ was slightly higher, $MRD = 0.99\%$ but it is also observed a clear trend with the temperature (Fig. 12).

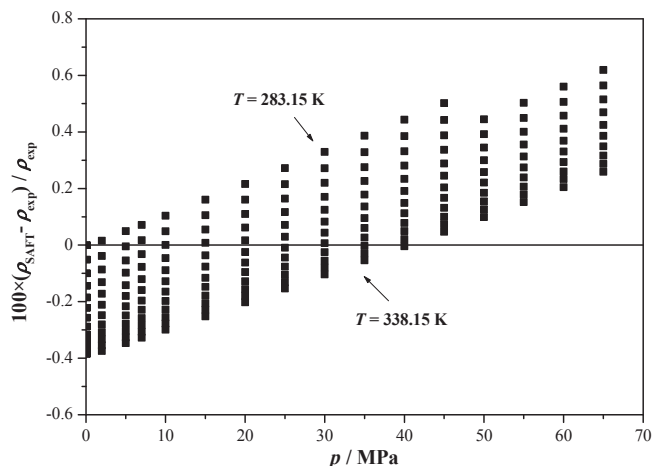


Fig. 10. Deviations between experimental densities, ρ_{exp} , and those calculated using PC-SAFT equation of state, ρ_{SAFT} .

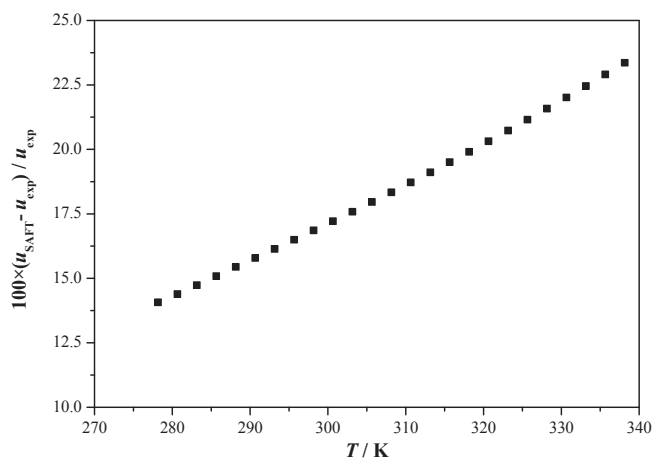


Fig. 11. Deviations between experimental speeds of sound, u_{exp} , and those calculated using PC-SAFT equation of state, u_{SAFT} .

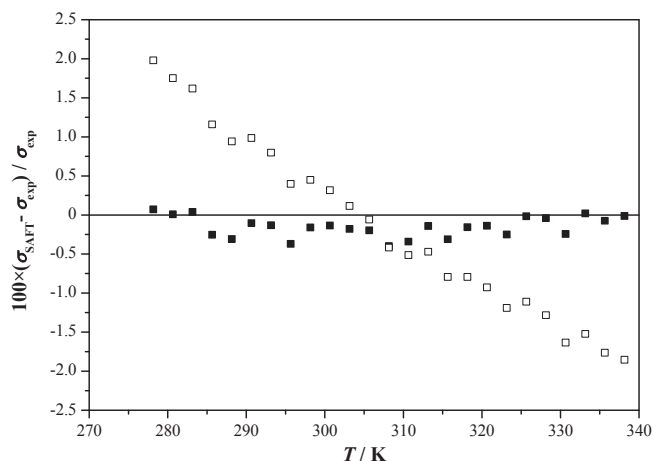


Fig. 12. Deviations between experimental surface tensions, σ_{exp} , and those calculated using PC-SAFT equation of state, σ_{SAFT} : (\square) temperature-independent parameter k_{ii} ; (\blacksquare) temperature-dependent parameter k_{ij} .

5. Conclusions

In this study, we have reported experimental and calculated data for several thermophysical properties for 2-acetylthiophene. We have analysed the phase, volumetric and acoustic behaviour. Also we have discussed about other properties such as the permittivity, the refractive index, the surface tension, and the absolute viscosity.

A comparison between the 2-acetylthiophene and the thiophene was carried out to understand how the introduction of the acetyl group into the ring affected at the different properties. From the results, we can conclude that the compound studied in this paper presents greater intermolecular interactions than thiophene due to interactions among the π -electrons of carbonyl group and those of aromatic ring. Consequently 2-acetylthiophene has lower vapour pressure, is more closely packed and exhibits a higher dipole moment than thiophene.

We modelled the vapour pressure, density, speed of sound and surface tension data using PC-SAFT EoS. The small values of the deviations, 0.11 kPa for the pressure, 0.24% for the density, and 0.11% for the surface tension allowed us to conclude that this EoS adequately represents these properties in a wide range of pressures and temperatures. In contrast, the EoS provided larger deviations, 18%, in acoustical behaviour prediction.

Acknowledgements

Authors are indebted by financial support from Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2013-44867-P) and Gobierno de Aragón and Fondo Social Europeo (E-54) "Construyendo Europa desde Aragón".

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2016.10.026>.

References

- [1] T. Ohshiro, Y. Izumi, Microbial desulfurization of organic sulfur compounds in Petroleum, Biosci. Biotechnol. Biochem. 63 (1999) 1–9.
- [2] M.F. Ali, A. Al-Malki, S. Ahmed, Chemical desulfurization of petroleum fractions for ultra-low sulfur fuels, Fuel. Process. Technol. 90 (2009) 536–544.
- [3] W.L.P. Bredie, D.G. Mottram, R.C.E. Guy, Effect of the temperature and pH on the generation of flavor volatiles in extrusion cooking of wheat flour, J. Agric. Food. Chem. 50 (2002) 1118–1125.
- [4] K. Mahadevan, L. Farmer, Key odor impact compounds in three yeast extract pastes, J. Agric. Food. Chem. 54 (2006) 7242–7250.
- [5] Y. Fujima, M. Ikonaka, T. Inoue, J. Matsumoto, Synthesis of (S)-3-(N-methylamino)-1-(2-thienyl)propan-1-ol: revisiting Eli Lilly's resolution-racemization-recycle synthesis of Duloxetine for its robust processes, Org. Process. Res. Dev. 10 (2006) 905–913.
- [6] J.D. White, R. Juniku, K. Huang, J. Yang, D.T. Wong, Synthesis of 1,1-[1-Naphthylxy-2-thiophenyl]-2-methylaminomethylcyclo-propanes and their evaluation as inhibitors of serotonin, norepinephrine, and dopamine transporters, J. Med. Chem. 52 (2009) 5872–5879.
- [7] E.S. Lazer, H.Ch. Wong, G.J. Possanza, A.G. Graham, P.R. Farina, Antiinflammatory 2,6-Di-tert-butyl-4-(2-arylethenyl)phenols, J. Med. Chem. 32 (1989) 100–104.
- [8] H. Hussain, A. Al-Harrasi, A. Al-Rawahi, I.R. Green, S. Gibbons, Fruitful decade for antileishmanial compounds from 2002 to late 2011, Chem. Rev. 114 (2014) 10369–10428.
- [9] M.A. Esteruelas, A.M. López, M. Oliván, Polyhydrides of platinum group metals: nonclassical interactions and σ -bond activation reactions, Chem. Rev. 116 (2016) 8770–8847.
- [10] C. Allais, J.M. Grassot, J. Rodriguez, T. Constantieux, Metal-free multicomponent syntheses of pyridines, Chem. Rev. 114 (2014) 10829–10868.
- [11] G.C. Johnson, Physical properties of 2-acetylthiophene, J. Amer. Chem. Soc. 69 (1947) 150–152.
- [12] M.V. Roux, M. Temprado, P. Jiménez, R. Notario, J.S. Chickos, A. Filipa, L.O.M. Santos, M.A.V. Ribeiro da Silva, Thermochemistry of 2- and 3-acetylthiophenes: calorimetric and computational study, J. Phys. Chem. A 111 (2007) 11084–11092.
- [13] B. Giner, C. Lafuente, A. Villares, M. Haro, M.C. Lopez, Volumetric and

- refractive properties of binary mixtures containing 1,4-dioxane and chloroalkanes, *J. Chem. Thermodyn.* 39 (2007) 148–157.
- [14] B. Giner, S. Martin, H. Artigas, M.C. Lopez, C. Lafuente, Study of weak molecular interactions through thermodynamic mixing properties, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 17683–17690.
- [15] G. Yu, D. Zhao, L. Wen, S. Yang, K. Chen, Viscosity of ionic liquids: database, observation and quantitative structure-property relationship analysis, *AIChE. J.* 58 (2012) 2885–2899.
- [16] J. Gross, G. Sadowski, Perturbed-chain SAFT: an equation of state based on a perturbation theory for chain molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1244–1260.
- [17] P.M.W. Cornelisse, Ph. Thesis, Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 1997.
- [18] TRC Thermodynamic Tables-hydrocarbons, Selected Values of Properties of Chemical Compounds, Thermodynamic Research Center, Texas A&M University, College Station, 1948, 1953, 1954, 1976, 1994.
- [19] R. Wegge, M. Richter, R. Span, Speed of sound measurements in ethanol and benzene over the temperature range from (253.2 to 353.2) K at pressures up to 30 MPa, *J. Chem. Eng. Data* 60 (2016) 1345–1353.
- [20] C. Wohlfarth, Static dielectric constants of pure liquids and binary liquid mixtures, *Landolt-Börnstein, Numerical data and functional relationships in Science and Technology, New series*, in: O. Madelung, I.V. Group (Eds.), *Macroscopic and Technical Properties of Matter*, vol. 6, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [21] H. Guerrero, C. Lafuente, F. Royo, L. Lomba, B. Giner, $p\rho T$ behavior of several chemical form biomass, *Energy & Fuels* 25 (2011) 3009–3013.
- [22] W.G. Chapman, G. Jackson, K.E. Gubbins, Phase equilibria of associating fluids, *Mol. Phys.* 65 (1988) 1057–1079.
- [23] J.A. Barker, D. Henderson, Perturbation theory and equation of state for fluids: the square-well potential, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2856–2861.
- [24] J.A. Barker, D. Henderson, Perturbation theory and equation of state for fluids. II. A successful theory of liquids, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 4714–4721.
- [25] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258–267.
- [26] V. Antón, H. Artigas, L. Lomba, B. Giner, C. Lafuente, Thermophysical properties of the thiophene family, *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (2016) 509–518.
- [27] E.C. Ihmels, J. Gmehling, Densities of toluene, carbon dioxide, carbonyl sulfide, and hydrogen sulfide over a wide temperature and pressure range in the sub- and supercritical state, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 4470–4477.
- [28] J. Dymond, R. Malhotra, The Tait equation – 100 years on, *Int. J. Thermophys.* 9 (1988) 941–951.
- [29] H.G. Rackett, Equation of state for saturated liquids, *J. Chem. Eng. Data* 15 (1970) 514–517.
- [30] C.F. Spencer, R.P. Danner, Improved equation for prediction of saturated liquid density, *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972) 236–241.
- [31] L. Onsager, Electric moments of molecules in liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 1486–1493.
- [32] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: an Introduction to Modern Structural Chemistry*, third ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1948.
- [33] B. Esteban, J.R. Riba, G. Baquero, R. Puig, A. Rius, Characterization of the surface tension of vegetable oils to be used as fuel in diesel engines, *Fuel* 102 (2012) 231–238.
- [34] H. Vogel, Das temperaturabhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten, *Phys. Z.* 22 (1921) 645–646.
- [35] G. Tammann, W. Hesse, Die abhängigkeit der viskosität von der temperatur bei unterkühlten flüssigkeiten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156 (1926) 245–257.
- [36] G.S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1925) 339–355.
- [37] J.P. Grolier, O. Kiyohara, G.C. Benson, Thermodynamic properties of binary mixtures containing ketones II. Excess enthalpies of some aromatic ketones + n-hexane, + benzene, and + tetrachloromethane, *J. Chem. Thermodyn.* 9 (1977) 697–703.
- [38] T. Lafitte, D. Bessieres, M.M. Piñero, J.L. Daridon, Simultaneous estimation of phase behavior and second-derivative properties using the statistical associating fluid theory with variable range approach, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 024509.
- [39] T. Lafitte, M.M. Piñero, J.L. Daridon, D. Bessieres, A comprehensive description of chemical association effects on second derivative properties of alcohols through a SAFT-VR approach, *J. Chem. Phys. B* 111 (2007) 3447–3461.
- [40] X. Liang, B. Maribo-Mogensen, K. Thomsen, W. Yan, G.M. Kontogeorgis, Approach to improve speed of sound calculation within PC-SAFT framework, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 14903–14914.
- [41] X. Liang, K. Thomsen, W. Yan, G.M. Kontogeorgis, Prediction of the vapor-liquid equilibria and speed of sound in binary systems of 1-alkanols and n-alkanes with the simplified PC-SAFT equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 360 (2013) 222–232.
- [42] X. Liang, G.M. Kontogeorgis, New variant of the universal constants in the perturbed chain-statistical associating fluid theory equation of state, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 1373–1384.
- [43] D. Fu, Investigation of surface tensions for pure associating fluids by perturbed-chain statistical associating fluid theory combined with density-gradient theory, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 7378–7383.
- [44] D. Fu, Y. Wei, Investigation of vapor–liquid surface tension for carbon dioxide and hydrocarbon mixtures by perturbed-chain statistical associating fluid theory combined with density-gradient theory, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 4490–4495.
- [45] D. Fu, H. Jiang, B. Wang, S. Fu, Investigation of the surface tension of methane and n-alkane mixtures by perturbed-chain statistical associating fluid theory combined with density-gradient theory, *Fluid Phase Equilib.* 279 (2009) 136–140.
- [46] B. Breure, C.J. Peters, Modeling of the surface tension of pure compounds and mixtures using the density gradient theory combined with a theoretically derived influence parameter correlation, *Fluid Phase Equilib.* 334 (2012) 189–196.

List of symbols

- \bar{a} : dimensionless Helmholtz energy
A, B, C: fitting parameters of the correlation equations
 A_R : parameter of the modified Rackett equation (kg m^{-3})
 b_0, b_1, \dots : parameters of the TRIDEN equation (MPa)
 B_R, C_R, D_R : parameters of the modified Rackett equation
C: parameter of the TRIDEN equation
 E_T : parameter of the TRIDEN equation for reducing the temperature (K)
k: Boltzmann's constant ($\approx 1.38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
 k_{ii} : temperature-dependent influence parameter ($\text{J m}^5 \text{ mol}^{-2}$)
M: molar mass (g mol^{-1})
m: number of monomers of a molecule
MRD: mean relative deviations (%)
n: number of experimental points
 n_D : refractive index
p: pressure (MPa)
 p_0 : pressure of reference (=0.1 MPa)
 p_v : vapour pressure (kPa)
T: temperature (K)
u: speed of sound (m s^{-1})

Greek letters

- α_p : isobaric expansibility (K K^{-1})
 ϵ : static permittivity
 ϵ_{SAFT} : segment energy (J)
 κ_T : isothermal compressibility (TPa^{-1})
 κ_S : isentropic compressibility (TPa^{-1})
 η : dynamic viscosity (mPa s)
 ν : kinematic viscosity ($\text{mm}^2 \text{ s}^{-1}$)
 μ : dipole moment (D)
 ρ : density (kg m^{-3})
 ρ_0 : reference density (kg m^{-3})
 σ : surface tension (mN m^{-1})
 σ_{SAFT} : segment diameter (Å)

Subscripts

- cal*: calculated
exp: experimental
lit: literature
SAFT: statistical associated fluid theory

Superscripts

- assoc*: association contribution
dis: dispersive attractive contribution
hc: hard-chain contribution
id: ideal contribution
polar: polar contribution
res: residual contribution



Thermophysical properties of oxygenated thiophene derivatives: Experimental data and modelling



Víctor Antón, José Muñoz-Embid, Héctor Artigas, Manuela Artal, Carlos Lafuente*

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 May 2017

Received in revised form 3 July 2017

Accepted 4 July 2017

Available online 6 July 2017

Keywords:

Thiophene derivatives

Thermophysical properties

PC-SAFT EoS

Density Gradient Theory

ABSTRACT

In this paper, the thermophysical properties of 2-thiophenemethanol and 2-thiophenecarboxaldehyde have been studied: vapour pressures; densities over a wide pressure range; and speeds of sound, refractive indices, surface tension and kinematic viscosities at atmospheric pressure. From these values, the isobaric expansibility, the isothermal and isentropic compressibilities, the internal pressure, the molar refraction and the dynamic viscosity are obtained. Both experimental and calculated results were used to evaluate the different molecular organization in the two fluids. The results show an H-bond network and a higher intermolecular free volume for the alcohol derivative. Moreover, we have obtained the parameters of the PC-SAFT equation of state for the studied compounds as well as the influence parameter in the Density Gradient Theory. The obtained average mean relative deviations for the correlated properties were: $MRD(p_v) = 1.78\%$, $MRD(\rho) = 0.25\%$, $MRD(u) = 15\%$, and $MRD(\sigma) = 0.12\%$.

© 2017 Elsevier Ltd.

1. Introduction

The sulfur heterocycles are part of the structures of many interest biological compounds (drugs, insecticides, fungicides ...) and of new materials that take advantage of their profitable thermal and electrical properties [1–7]. The studied compounds: 2-thiophenemethanol and 2-thiophenecarboxaldehyde, are used in nanoparticles, biotechnology and material sciences fields [8–17]. In nature, the methanol derivative is a maillard product which is found in the cooked sweet corn and brewed coffee whereas the carboxaldehyde have been detected in liquors as Cognac or Calvados [18,19]. The PubChem Open Chemical Database collects a higher number of patents in which these compounds are presented [20]. For optimum design of these processes, the knowledge of the pure compounds thermophysical properties is desirable: Vapour pressure data will allow, depending on the convenience, to avoid the phase change; The volumetric and rheological properties are related to both solvent capacity and extraction capacity of the fluids; and, the refractive index and surface tension allow to evaluate the drops quality in the chemical processes that require atomization. Therefore, their experimental determination and modelling is suitable. The modelling using Equations of State, EoS, allows an easy prediction of the systems thermodynamic behaviour under different working conditions.

Despite their industrial interest, 2-thiophenemethanol and 2-thiophenecarboxaldehyde have been scarcely studied. We have found a study reporting some thermophysical properties (density, refractive index, surface tension, and boiling temperature at reduced pressure) [21]; there are also some papers related with chemical synthesis containing characterization properties [22–27]. Furthermore, a calorimetric study for 2-thiophenecarboxaldehyde have been published [28].

We have previously published the thermophysical characterization for several compounds belonging to the thiophene family: thiophene, 2-methylthiophene, 2,5-dimethylthiophene and 2-acetylthiophene [29–31]. The objective of the present work is to extend this study to 2-thiophenemethanol and 2-thiophenecarboxaldehyde. We report here vapour pressures within the temperature range (336.42–433.65) K and several thermophysical properties in the temperature range (283.15–338.15) K: densities up to $p = 65$ MPa, and speed of sound, refractive index, surface tension, and kinematic viscosity at $p = 0.1$ MPa. We have completed the volumetric and acoustic study by calculating both isothermal and isentropic compressibility, as well as isobaric expansibility, and the internal pressure. The values of the molar refraction and the dynamic viscosity have also been obtained. Finally, we have obtained the parameters of the PC-SAFT EoS [32,33] and Density Gradient Theory [34] in order to model the thermophysical behaviour of the studied compounds.

* Corresponding author.

E-mail address: celadi@unizar.es (C. Lafuente).

2. Experimental

2.1. Materials

Table 1 reports the specifications of the studied compounds which were used without further purification. The water content of the chemicals was determined through a Karl-Fischer titration employing an automatic titrator KF1S-2B from Crison.

Naimi-Jamal indicated that 2-thiophenemethanol has a melting point of 301.15–303.15 K [35]. However we think that this melting point is not very accurate. On the web page of Sigma-Aldrich the melting point reported is 273.15 K and we have worked with the chemical at different room conditions and it was always liquid. Finally, there are refractive index and density measurements at temperatures below $T = 301.15$ K [36].

A comparison between some experimental and literature [21–27,37,38] thermophysical data is given in Table 2. In general terms, the agreement between both data sets is not satisfactory. The absolute average deviations for boiling points, densities, and refractive indices are, respectively, 2.12 K, 3.39 kg·m⁻³, and 0.0028.

2.2. Apparatus

A dynamic recirculating ebullometer (Fischer-Labodest) was used to determine the vapour pressure, p_v , with uncertainties in the measure of temperature and pressure of 0.02 K and 0.05 kPa, respectively. The proper operation of the device was tested regularly by measuring the benzene vapour pressures [30] and comparing with the literature data.

A high pressure-high temperature vibrating tube densimeter (Anton Paar DMA HP cell connected to an Anton Paar DMA 5000 unit) was used to measure the densities in a wide pressure range. The temperature was controlled with a Peltier thermostat and the pressure was achieved with a hand pump. The estimated uncertainties for temperature, pressure and density are, respectively, 0.01 K, 0.005 MPa, and 0.5 kg·m⁻³. Apparatus and procedure were checked measuring toluene densities over wide p and T ranges [39].

The density, ρ , and speed of sound, u , at atmospheric pressure ($p = 0.1$ MPa) were determined with an vibrating tube densimeter and sound analyser (3 MHz) Anton Paar DSA 5000 with estimated uncertainties for temperature, density and speed of sound equal to

0.005 K, 0.5 kg·m⁻³, and 0.5 m·s⁻¹, respectively. The measurement of the refractive index (sodium D wavelength, $\lambda = 589.3$ nm), n_D , was carried out with a Digital Abbe Refractometer Zuzi WAY-1S with an uncertainty of $2 \cdot 10^{-4}$. The surface tension, σ , was obtained using a drop-volume tensiometer Lauda TVT-2 with an uncertainty of 0.2 mN·m⁻¹, these two last devices were thermostatted to 0.01 K using a Lauda E-200 thermostat. Finally, an Ubbelohde capillary viscosimeter along with a Schott-Geräte AVS-440 automatic unit were used to measure the kinematic viscosity, ν . The temperature was kept constant to ± 0.01 K by means of an external CT52 Schott-Geräte thermostat. The uncertainty of kinematic viscosity measurements is 1%.

The accuracy of all devices was recently verified by measuring the benzene properties in the T range of this work [30].

3. Modelling

3.1. Perturbed-chain statistical associating fluid theory EoS

PC-SAFT equation of state based in the theory of perturbations was proposed by Gross and Sadowskii and the full description are found in the literature [32,33]. Briefly, the repulsive interactions are represented with a reference system, in this case the hard-chain fluid, and the attractive ones are considered disturbances to it. So, the dimensionless Helmholtz energy, \tilde{a} , can be written:

$$\tilde{a} = \tilde{a}^{\text{id}} + \tilde{a}^{\text{hc}} + \tilde{a}^{\text{dis}} + \tilde{a}^{\text{assoc}} + \tilde{a}^{\text{polar}} \quad (1)$$

where \tilde{a}^{id} , \tilde{a}^{hc} , \tilde{a}^{dis} , \tilde{a}^{assoc} , and \tilde{a}^{polar} are the ideal gas, the hard-chain, the dispersive, the association, and the multipole contributions, respectively. We do not consider multipole interactions in this work.

In this model, each non-associated pure compound is described by three parameters: chain segment number, m , segment diameter, σ , and segment energy, ϵ . Moreover, if the compound is associated, two additional parameters (association volume, $\kappa^{A_i B_i}$, and association energy, $\epsilon^{A_i B_i}$) and an association scheme are needed. Usually, the parameters are obtained by fitting of the thermodynamic properties such as vapour pressure and densities.

Table 1
Sample table.

Chemical Name	Formula	CAS Number	Source	Mass Fraction Purity ^a	Method	Water content / ppm	Method
2-Thiophenemethanol	C ₅ H ₆ OS	636-72-6	Sigma-Aldrich	0.994	GC	255	KF
2-Thiophenecarboxaldehyde	C ₅ H ₄ OS	98-03-3	Sigma-Aldrich	0.992	GC	210	KF

^a As stated by the supplier.

Table 2
Experimental and literature data for boiling temperature, T_b , at reduced pressure, p , density, ρ , and refractive index, n_D , of the studied compounds ^a.

Compound	T_b /K			ρ /kg·m ⁻³			n_D			
	p /kPa	Exptl. ^b	Lit.	T /K	Exptl.	Lit.	T /K	Exptl.	Lit.	
2-Thiophenemethanol	1.6	369.46	369.2 [37]	298.15	1202.23	1205 [38]	298.15	1.5646	1.563 [23]	
			1.5593 [25]							
2-Thiophenecarboxaldehyde	1.47	350.58	346.65 [21]	293.15	1222.35	1226.4 [21]	293.15	1.5876	1.59085 [21]	
			352.15 [23]			1.586 [22]				
			342.10			345.65 [24]			1219 [27]	1.5890 [27]
			0.93			336.37			339.15 [27]	298.15

^a Standard uncertainties u are $u(T) = 0.02$ K for boiling temperature, $u(T) = 0.005$ K for density, and $u(T) = 0.01$ K for refractive index, $u(p) = 0.05$ kPa for vapour pressure, and $u(p) = 2$ kPa for the rest of properties and the combined expanded uncertainties U_c are $U_c(\rho) = 0.5$ kg·m⁻³, $U_c(n_D) = 2 \times 10^{-4}$ with 0.95 level of confidence ($k = 2$).

^b Calculated using the Antoine equation.

3.2. Density Gradient Theory (DGT)

In this theory, developed by Cahn and Hilliard [34], the Helmholtz free energy density for a two-phase system is written as a Taylor series:

$$a[\rho(z)] = \int f[\rho(z)]dz = \int \{f_0[\rho(z)] + k_{ii}(T)[\nabla\rho(z)]^2\}dz \quad (2)$$

where $\rho(z)$ is the density of molecules at position z ; $f_0[\rho(z)]$ is the free energy in the homogeneous part of the system; and $k_{ii}(T)$ is the called influence parameter that is slightly dependent on temperature [40].

The density profile, $\rho(z)$, can be calculated applying the equilibrium condition (minimal $A[\rho(z)]$), and setting the z -origin at average density of vapour and liquid phases in equilibrium: $\rho(z_0) = (\rho^v + \rho^l)/2$. Then, the following equation allows obtaining the surface tension values:

$$\sigma = 2 \int_{\rho^v}^{\rho^l} \sqrt{\Delta f[\rho(z)]k_{ii}(T)}d\rho(z) \quad (3)$$

Recently, DGT have been combined with PC-SAFT EoS to calculate σ in pure compounds and mixtures [41]. The EoS describes the homogenous system and the density gradient of surface depends of the EoS functional form and the influence parameter, k_{ii} . The latter is obtained by fitting σ experimental data because when is calculated from theoretical considerations (radial distribution function) often overestimates the surface tension values [42].

4. Results and discussion

In this section, we report the thermophysical characterization (experimental data, calculated and derived properties, correlation equations, and modelling) of 2-thiophenemethanol and 2-thiophenecarboxaldehyde.

4.1. Vapour pressure

The vapour pressure data, p_v , of the studied compounds are listed in Table S1 and plotted in Fig. 1. The data were correlated with the Antoine equation:

$$\log p_v = A - \frac{B}{C+t} \quad (4)$$

where p_v (kPa) and t (°C) are the vapour pressure and the temperature. The fitting parameters A , B and C , and the deviations between measured and correlated values in terms of mean relative deviation, MRD are presented in Table 3.

These compounds are less volatile than the thiophene alkyl derivatives studied previously in our laboratory [29–31]. For example, at $p_v = 20$ kPa, the boiling temperature, T_b , for 2-thiophenecarboxaldehyde is 12% higher than for 2,5-dimethylthiophene, a compound of the same family and similar molar mass. This sequence was expected because the presence of the oxygen atom provokes an increase of intermolecular forces. For 2-thiophenemethanol, T_b was higher than the corresponding value for the carboxylate derivate and similar to 2-acetylthiophene [30], an oxygenated compound of higher molar mass. The association in the alcohol derivative explains this result.

4.2. Volumetric properties at high pressure

Densities at high pressure (0.1 – 65) MPa were measured in the temperature range (283.15 – 338.15) K for 2-thiophenemethanol and 2-thiophenecarboxaldehyde. The values are collected in

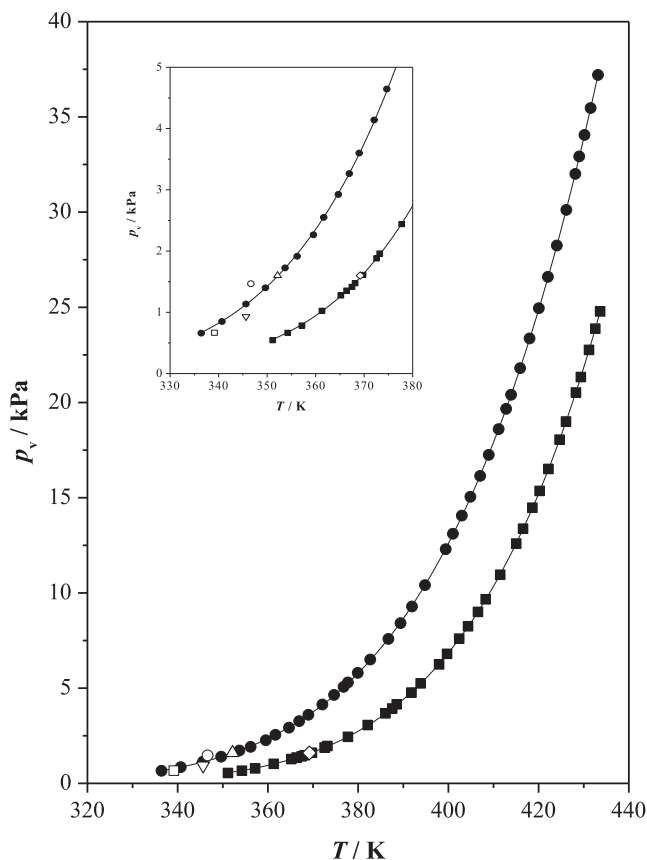


Fig. 1. Vapour pressure, p_v , as a function of temperature for the studied compounds: (■), 2-thiophenemethanol; (●), 2-thiophenecarboxaldehyde; (○) Ref. [21]; (△) Ref. [23]; (◊) Ref. [24]; (□) Ref. [27]; (◇) Ref. [35].

Table S2 and displayed in Figs. 2–3. These densities were correlated with pressure and temperature using the Tait equation [43]:

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 - C \cdot \ln\left(\frac{B_T + p}{B_T + p_0}\right)} \quad (5)$$

$$\rho_0 = \sum_{i=0}^n A_i \cdot T^i \quad (6)$$

$$B_T = \sum_{i=0}^n B_i \cdot T^i \quad (7)$$

where ρ_0 is the density at $p = 0.1$ MPa, T (K) is the temperature, and p (MPa) represents the pressure. The fitting parameters (A_i, B_i, C) and the mean relative deviation, $MRD(\rho)$, are given in Table 4.

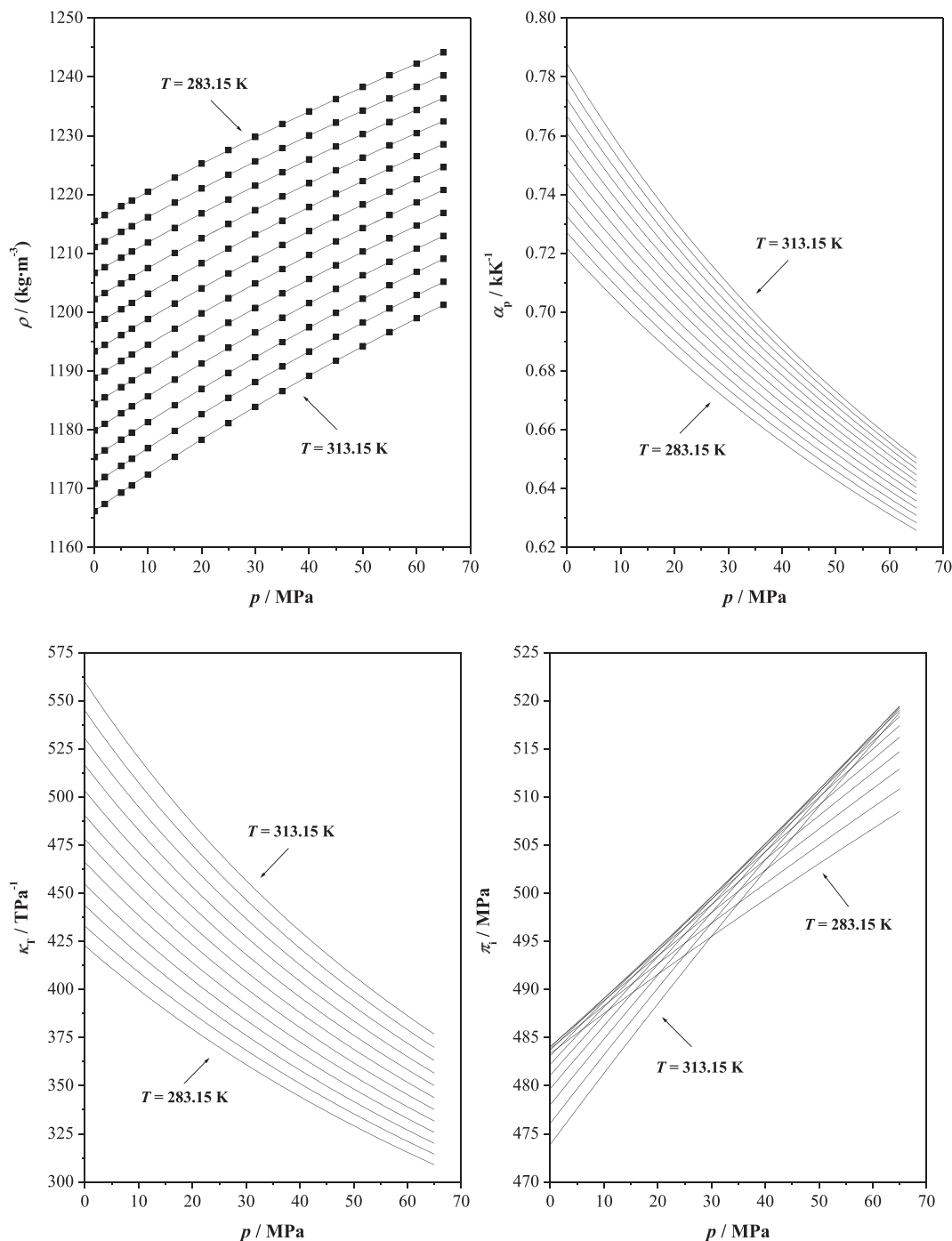
The compound containing the alcohol group is slightly less dense. The largest density difference, $16 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, is observed at highest pressure and lowest temperature, and decreases with decreasing pressure and increasing temperature; at $p = 0.1$ MPa and $T = 338.15$ K, the density difference between both compounds is only of $6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. The effect of both variables, p and T , on the density is generally evaluated through the isobaric expansibility, α_p , and the isothermal compressibility, κ_T :

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (8)$$

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (9)$$

Table 3
Fitting parameters and mean relative deviations, MRD, for the studied properties.

Property	Equation	Compound	A	B	C	MRD/%
p_v/kPa	4	2-Thiophenemethanol	6.2236	1568.165	164.208	0.47
		2-Thiophenecarboxaldehyde	5.8003	1401.954	171.448	0.36
$u/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	11	2-Thiophenemethanol	-2.9034	2367.12		0.02
		2-Thiophenecarboxaldehyde	-3.3218	2452.88		0.01
n_D	11	2-Thiophenemethanol	$-4.44\cdot 10^{-4}$	1.6898		0.01
		2-Thiophenecarboxaldehyde	$-4.77\cdot 10^{-4}$	1.7275		0.00
$\sigma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	11	2-Thiophenemethanol	-0.10717	75.54		0.06
		2-Thiophenecarboxaldehyde	-0.12054	81.93		0.03
$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	14	2-Thiophenemethanol	0.0417	742.733	154.070	0.23
		2-Thiophenecarboxaldehyde	0.0863	536.417	129.052	0.15

**Fig. 2.** Density, ρ , isobaric thermal expansibility, α_p , isothermal compressibility, κ_T , and internal pressure, π_i , as a function of temperature, T , and pressure, p , for 2-thiophenemethanol: (■), experimental values; (—), calculated values with Tait equation.

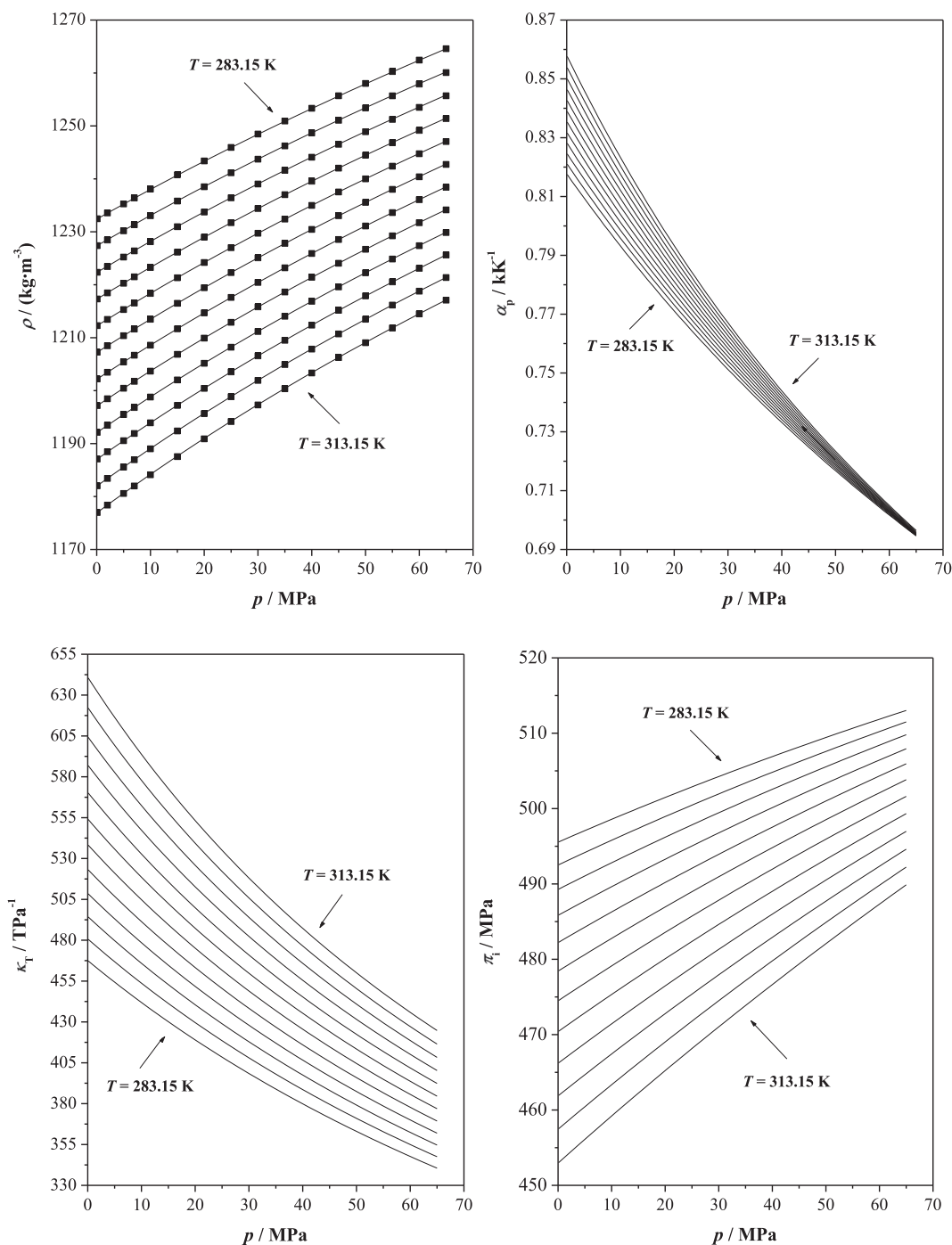


Fig. 3. Density, ρ , isobaric thermal expansibility, α_p , isothermal compressibility, κ_T , and internal pressure, π_i , as a function of temperature, T , and pressure, p , for 2-thiophenecarboxaldehyde: (■), experimental values; (—), calculated values with Tait equation.

Table 4
Parameters of the Tait equation and mean relative deviations, MRD.

	2-Thiophenemethanol	2-Thiophenecarboxaldehyde
$A_0/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1436.25	1516.31
$A_1/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	-0.6825	-0.9976
$A_2/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2})$	$-3.43\cdot 10^{-4}$	$-0.18\cdot 10^{-4}$
C	0.0686	0.0743
B_0/MPa	456.88	559.27
$B_1/(\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1})$	-1.3066	-1.9435
$B_2/(\text{MPa}\cdot\text{K}^{-2})$	$0.940\cdot 10^{-3}$	$1.870\cdot 10^{-3}$
MRD/%	0.00	0.00

the calculated uncertainties for both properties were around 1%. The obtained values are reported in [Tables S3 and S4](#), on the other hand [Figs. 2–3](#) show the behaviour of derivative properties as a function of pressure and temperature.

The α_p and κ_T values for 2-thiophenemethanol were lower than for 2-thiophenecarboxaldehyde; in average, 10% and 13%, respectively. These differences are higher when we compare to thiophene family data [31]: $MRD(\alpha_p) = 31\%$ and $MRD(\kappa_T) = 45\%$. These results are in agreement with those obtained in the above section since stronger interactions involve a less expansibility because of better packaging. The study of the dependence of the isobaric

expansibility with pressure and temperature is quite complex due to this property is related, simultaneously, to both enthalpic and volumetric fluctuations, α_p decreases for both liquids as pressure increases but the typical crossover region observed for many fluids [44,45] was not found in the studied pressure range. With regard to temperature dependence, α_p increased almost linearly with T for the 2-thiophenemethanol whereas a minimum was exhibited for the 2-thiophenecarboxaldehyde at pressures higher than 55 MPa; this point is shifted to higher temperatures when the pressure increases. The isothermal compressibility variation for both compounds followed the habitual behaviour in fluids outside the critical region: κ_T decreased with increasing the pressure and diminishing the temperature because, in these conditions, the system has less free volume.

Cohesive forces that hold the molecules together in a liquid create a pressure within the fluid which has been termed internal pressure, π_i . From α_p and κ_T data, we have calculated π_i whose values and dependence with pressure and temperature provide very useful information about the molecules organization inside the fluid. The equation used was:

$$\pi_i = T \frac{\alpha_p}{\kappa_T} - p \quad (10)$$

The values, similar for both compounds are collected in Table S5 and represented in Figs. 2–3. These values were within the range (454.6–519.6) MPa and linearly increased with the pressure along the isotherms. For 2-thiophenemethanol, the $\pi_i - T$ isobars showed a slight maximum while π_i decreases monotonically over the temperature range for 2-thiophenecarboxaldehyde. The presence of different intermolecular interactions can be observed from the study of the dependence of the internal pressure with temperature, which is showed in Fig. 4. Several authors have linked the

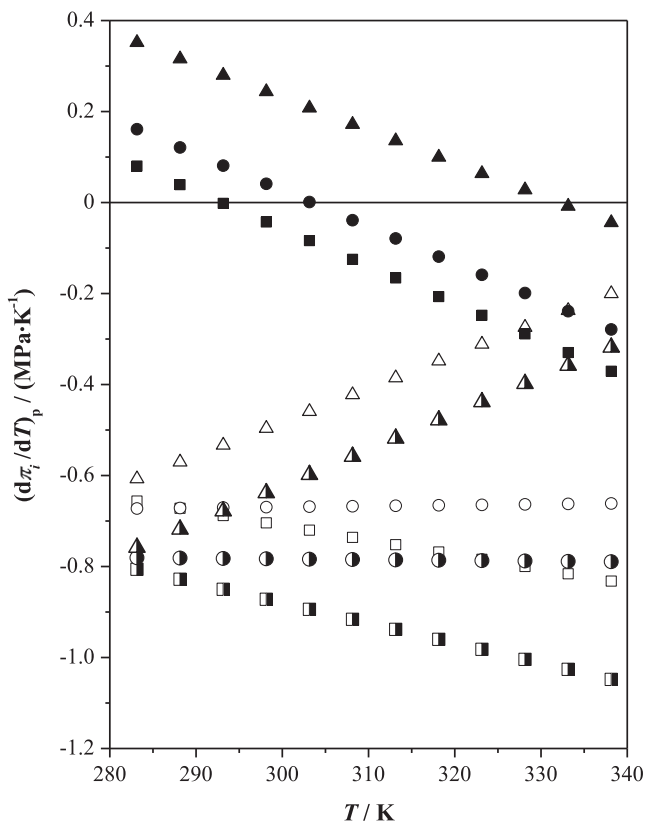


Fig. 4. Thermal coefficient, $(\partial\pi_i/\partial T)_p$, as a function of temperature, T , for the studied compounds and thiophene at several pressures, p : (■), 0.1 MPa; (●), 20 MPa; (▲), 60 MPa. (■,●,▲) 2-thiophenemethanol; (□,○,△), 2-thiophenecarboxaldehyde; (■,●,▲), thiophene [29].

sign of the temperature coefficient of the internal pressure, $(\partial\pi_i/\partial T)_p$, with the presence of association in the system: negative for not associated liquids and positive when a spatial network of H-bonds has been established [46–49]. Besides, an inversion in the sign of the coefficient is observed in some associated liquids such as linear alcohols. Thus, $(\partial\pi_i/\partial T)_p - T$ lines for 2-thiophenemethanol were as expected: positive values at low temperatures which increasing with increasing pressure and decreasing temperature. The temperature found for the inversion of coefficient sign was higher to higher pressures. High pressures and low temperatures favor the association process by decreasing the intermolecular distance and the thermal motion. On the other hand, 2-thiophenecarboxaldehyde exhibited a typical behaviour of non-associated liquid: negative coefficient values and isobars lines which slope becomes positive at higher pressures. It can be seen in Fig. 4 that both the values and variation with p and T were similar to those of thiophene.

4.3. Thermophysical properties at atmospheric pressure

Density, ρ , speed of sound, u , refractive index, n_D , surface tension, σ , and kinematic viscosity, ν , were measured at temperature from 283.15 K to 338.15 K and at pressure of 0.1 MPa. The values are listed in Tables S6–S8 and they are graphically presented in Figs. 5–9. The experimental values, except viscosity data, were fitted to a linear equation:

$$X = A \cdot T + B \quad (11)$$

where X is the corresponding property and T (K) is the temperature. The fitting parameters, A and B , and the mean relative deviation

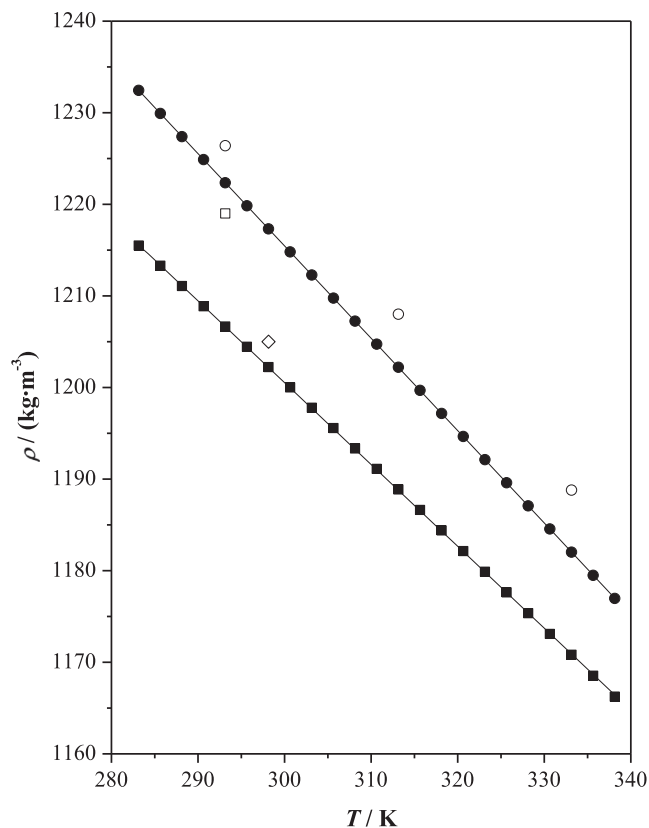


Fig. 5. Density, ρ , as a function of temperature, T , at $p = 0.1$ MPa for the studied compounds: (■), 2-thiophenemethanol; (●), 2-thiophenecarboxaldehyde; (○) Ref. [21]; (□) Ref. [27]; (◇) Ref. [36].

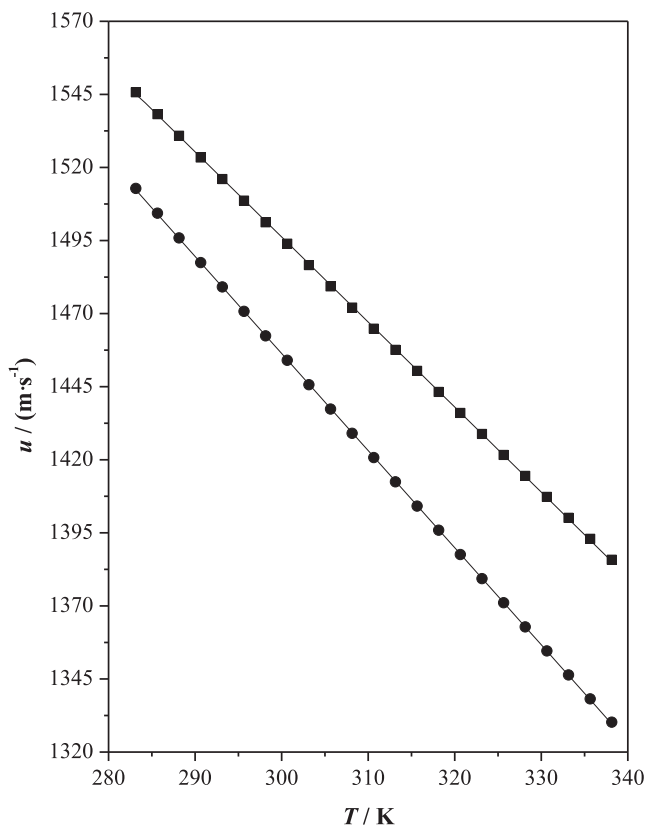


Fig. 6. Speed of sound, u , as a function temperature, T , at $p = 0.1$ MPa for the studied compounds: (■), 2-thiophenemethanol; (●), 2-thiophenecarboxaldehyde.

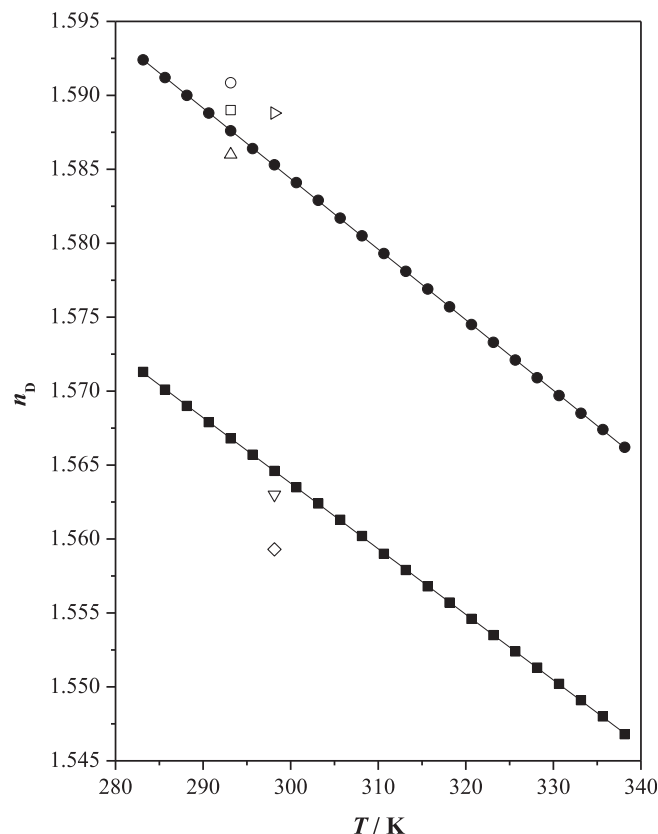


Fig. 8. Refractive index, n_D , as a function of temperature, T , at $p = 0.1$ MPa for the studied compounds: (■), 2-thiophenemethanol; (●), 2-thiophenecarboxaldehyde; (○) Ref. [21]; (△) Ref. [22]; (◇) Ref. [25]; (□) Ref. [26]; (△) Ref. [27].

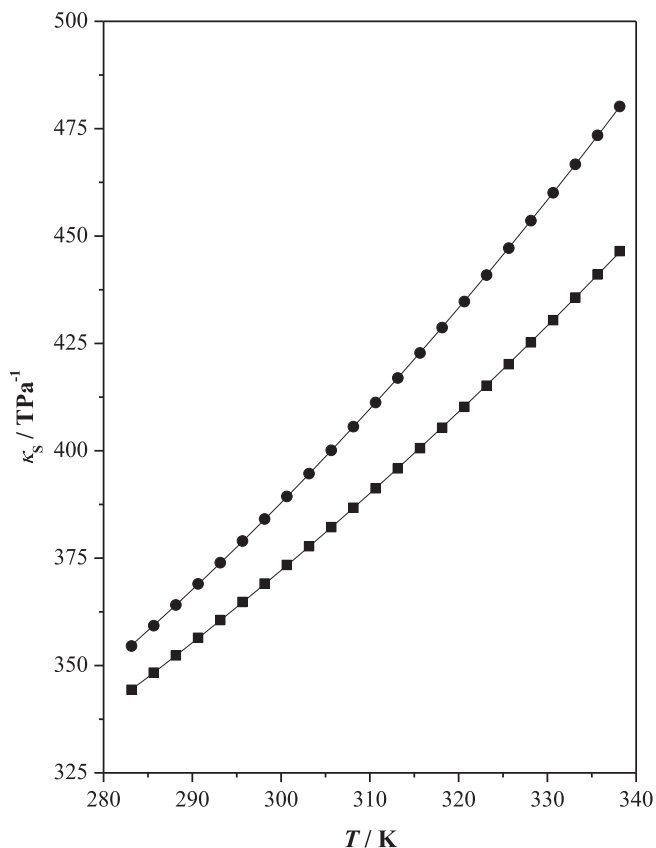


Fig. 7. Isentropic compressibility, κ_S , as a function of temperature, T , at $p = 0.1$ MPa for the studied compounds: (■), 2-thiophenemethanol; (●), 2-thiophenecarboxaldehyde.

between experimental and correlated values, $MRD(X)$, are reported in Table 3.

As we have above discussed, the densities of both compounds were similar but slightly lower for 2-thiophenemethanol. With regard to thiophene and its alkyl derivatives, these oxygenated compounds were much denser, up to 20%, outcome their stronger interactions.

The lower the molecular density the more easily the sound is transmitted. So, 2-thiophenemethanol speed of sounds, u , were higher than those of 2-thiophenecarboxaldehyde. We calculated the isentropic compressibility, κ_S , supposing negligible the ultrasonic absorption, using the acoustic and volumetric data:

$$\kappa_S = \frac{1}{\rho u^2} \quad (12)$$

The calculated results are included in Table S6 and represented in Fig. 7. This property, as well as κ_T , indicates the molecular organization degree; the more efficient package the lower compressibility value. For both compressibility types, the obtained sequence for the thiophene family [29–31] was the same: 2-thiophenemethanol < 2-thiophenecarboxaldehyde < 2-acetylthiophene < thiophene < 2-methylthiophene < 2,5-dimethylthiophene.

The experimental refractive indices, n_D , are collected in Table S7 and represented in Fig. 8. For 2-thiophenecarboxaldehyde n_D values were a 1.3% higher than for 2-thiophenemethanol and the latter, in turn, higher than thiophene (2%) and its alkyl derivatives (up to 5%). This sequence is logical because a greater compression capacity in the liquid as well as a larger intermolecular space allow a faster light transmission. Due to the increase of the molecular motion, a linear decrease of refractive index with temperature was observed.

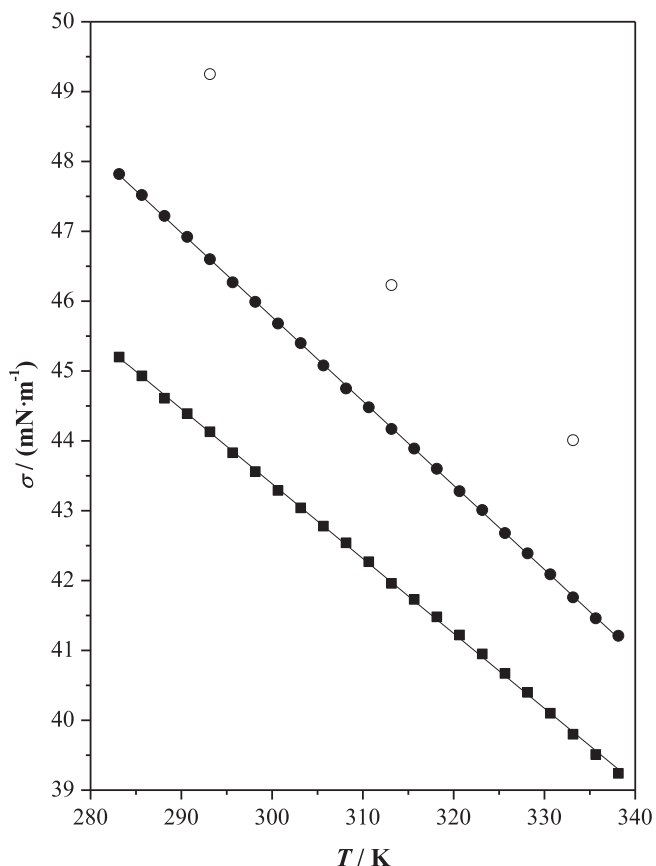


Fig. 9. Surface tension, σ , as a function of temperature, T , at $p = 0.1$ MPa for the studied compounds: (■), 2-thiophenemethanol; (●), 2-thiophenecarboxaldehyde; (○) Ref. [21].

The molar refraction, R_m , has been related with the hard core volume of a mole of molecules [50,51]. So, the difference between the molar volume, V_m , and the molar refraction, R_m , is equivalent to the free volume, V_f , in the fluid. The larger the free volume the greater is the capacity fluid compression. This property was calculated from Lorentz-Lorenz relation:

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} V_m \quad (13)$$

The R_m calculated data were practically constant with the temperature and quite similar for the two compounds as it showed in Table S7. Then, a 2-thiophenemethanol molecule occupies the same volume that a 2-thiophenecarboxaldehyde molecule and the V_f difference will be due to the different intermolecular interactions in the fluid: H-bonds network in the alcohol derivative. Comparing with other thiophene derivatives [29–31], the found R_m sequence was: thiophene < 2-methylthiophene < 2-thiophenecarboxaldehyde \approx 2-thiophenemethanol < 2,5-dimethylthiophene < 2-acetylthiophene. However, a substituent containing an oxygen atom induces greater interactions than an alkyl chain. In addition, if the substituent is a hydroxyl group, the association needs a certain volume. Therefore, the V_f sequence was: thiophene < 2-thiophenecarboxaldehyde < 2-thiophenemethanol < 2-methylthiophene < 2-acetylthiophene < 2,5-dimethylthiophene. The result is analogous to that found for furan family [52,53] although the values are higher for the thiophene family because the sulphur atom is greater than oxygen.

The surface tension, σ , is related to the tendency of fluid molecules to be located inside. The greater liquid surface tension value the higher the net effect between cohesive and adhesive forces. From above studied properties, we have observed that the cohesive

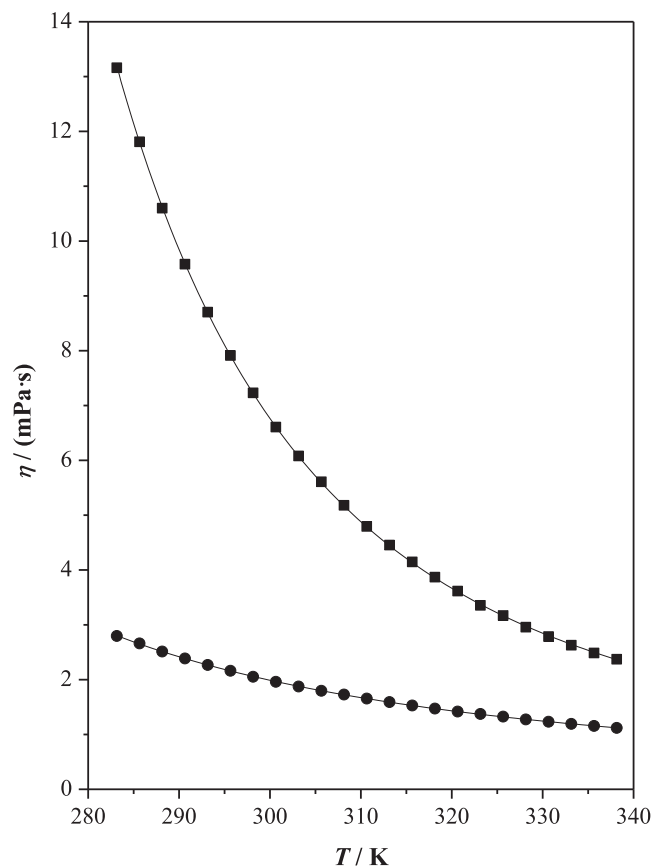


Fig. 10. Dynamic viscosity, η , as a function of temperature, T , at $p = 0.1$ MPa for the studied compounds: (■), 2-thiophenemethanol; (●), 2-thiophenecarboxaldehyde.

forces in the 2-thiophenemethanol bulk are higher than of 2-thiophenecarboxaldehyde ones. However, from the measured σ values reported in Table S7, and plotted in Fig. 9, we can see that the molecules containing methanol group require less work to be incorporated to the surface of the air-liquid interface. Similar result was obtained in the furan family [52,53]. The linear dependence with the temperature was expected since an increase in temperature leads to an increase in the molecular motion that weakens the cohesive forces.

The surface tension results for 2-thiophenecarboxaldehyde reported here are lower than those of Jeffery et al. [21], the deviation is around $2.3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, although the temperature dependence for both data set is very similar.

The dynamic viscosity, η , is an important property in industrial applications due to it is a measure of the flow ability of liquids. We obtained η values as the product of our experimental density, ρ , and kinematic viscosity, ν , data; the estimated uncertainty was 1%. These values are reported in Table S8 and plotted in Fig. 10. Dynamic viscosity decreased exponentially as the temperature increases, so we have used the Vogel-Fulcher-Tammann equation [54–56] to fit the data:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left[\frac{B}{T - T_0}\right] \quad (14)$$

where η_0 , B , and T_0 are the fitting parameters and are reported in Table 3 as A , B and C , respectively. The H-bonds network, which hinders the molecular movement, shows a strong dependency with temperature. So, the 2-thiophenemethanol was the most viscous thiophene derivative and showed the most pronounced temperature dependence. At temperature 298.15 K, the viscosity of this

Table 5

PC-SAFT parameters (m , σ , ε , k^{AB} and ε^{AB}), dependent-temperature influence parameter, $k_{ii} = f(T)$, temperature and pressure ranges and mean relative deviations, MRD , for the modelled properties.

	2-Thiophenemethanol	2-Thiophenecarboxaldehyde
$M/(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	0.114166	0.112150
m	3.9045	3.8052
$\sigma/\text{\AA}$	3.2700	3.2353
$(\varepsilon/k)/\text{K}$	298.25	303.07
k^{AB}	0.0159	
$\varepsilon^{AB}/\text{K}$	1800.03	
$k_{ii}/(10^{-19}\text{ J}\cdot\text{m}^5\cdot\text{mol}^{-2})$	$1.07 + 4.83\cdot 10^{-3} T$	$1.65 + 4.45\cdot 10^{-3} T$
$T_{\text{range}}/\text{K}$	283.15–433.65	283.15–433.17
$p_{\text{range}}/\text{MPa}$	$5.45\cdot 10^{-4}$ –65	$6.60\cdot 10^{-4}$ –65
$MRD(p_v)/\%$	0.94	2.54
$MRD(p)/\%$	0.28	0.21
$MRD(u)/\%$	7.33	23.2
$MRD(\sigma)/\%$	0.15	0.10

compound was 3.5 times those of 2-thiophenecarboxaldehyde and 11.5 times the corresponding to thiophene. In the temperature range studied, η values were reduced 5.5, 2.5, and 2 times for the methanol, aldehyde and alkyl derivatives, respectively.

4.4. Modelling

We have used PC-SAFT EoS to model the thermodynamic behaviour of the oxygenated thiophene derivatives. 2-thiophenemethanol is an associated compound so three geometric and two association parameters as well as an association scheme are necessary; for alcohols, the 2B scheme is habitual. In contrast, 2-thiophenecarboxaldehyde only requires the 3 geometric parameters. All of them, collected in Table 5, have been calculated from the vapour pressure and density data measured in this work; this Table also reports the deviations between calculated and experimental thermophysical properties.

The p_v calculated data were in agreement with those measured, especially for the 2-thiophenemethanol as it showed in Fig. S1. Taking into account the modelling for both compounds, the differences ranged from -0.07 to 2.23 kPa with a mean average absolute deviation $\tilde{AAD}(p_v) = 0.29$ kPa. In terms of mean relative deviation, the average calculated was $MRD(p_v) = 1.78\%$.

The volumetric behaviour of these compounds was well predicted in the studied pressure and temperature ranges. The deviations between calculated and experimental densities were similar for the two oxygenated derivatives with an average mean relative deviation: $\tilde{MRD}(\rho) = 0.25\%$. As it can be seen in Fig. S2, the deviations exhibited a regular tendency with the pressure and temperature.

The deviations cited above were slightly lower than those obtained in the modelling of 2-acetylthiophene [30].

It is known that the speed of sound representation with this model is poor. A comprehensive study about this fact has been published by Liang et al. [57,58]. Fig. S3 shows that PC-SAFT overestimated the u values in a more pronounced way as the temperature increases. Moreover, the prediction for the associated compound was much better than for non-associated as it can be seen in Table 5.

In order to model the surface property, we have combined the PC-SAFT EoS with the Density Gradient Theory such as we have described previously. For this, we have estimated the temperature-dependent influence parameters for each compound by fitting the corresponding experimental σ values, these parameters are reported in Table 5 besides the deviations in the comparison. These deviations are also showed in Fig. S4. The

calculated values using this procedure were very close to experimental ones with an average mean relative deviation: $\tilde{MRD}(\sigma) = 0.12\%$. No trends on the temperature were observed.

5. Conclusions

In this paper, different thermophysical properties of 2-thiophenemethanol and 2-thiophenecarboxaldehyde are reported: vapour pressure; density at $T = 283.15$ – 338.15 K and $p = (0.1$ – $65)$ MPa; and speed of sound, refractive index, surface tension, and kinematic viscosity at $T = (283.15$ – $338.15)$ K and $p = 0.1$ MPa.

The calculation of derived properties from the experimental information has allowed evaluating the molecular structure and the interactions in the two fluids. Summarizing: (i) all properties indicate that 2-thiophenemethanol has stronger interactions than 2-thiophenecarboxaldehyde; (ii) the aldehyde derivative presents higher compression capacity; (iii) the temperature coefficient of the internal pressure shows a network of H-bonds in 2-thiophenemethanol; (iv) the intermolecular free volume is bigger for the alcohol; and (v) the associated compound is 3.5 times more viscous.

Finally, both the parameters of PC-SAFT EoS and the influence parameter of the Density Gradient Theory have been obtained in order to correlate several properties. The results, except for the speed of sound, are agreement with those measured.

Acknowledgements

Authors are indebted by financial support from Gobierno de Aragón (Grant E-54).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2017.07.008>.

References

- [1] J.B. Sperry, D.L. Wright, *Curr. Opin. Drug Discov. Dev.* 8 (2005) 723–740.
- [2] A. Geronikaki, M. Fesatidou, V. Kartsev, F. Macaev, *Curr. Top. Med. Chem.* 13 (2013) 2684–2733.
- [3] D. Gramec, L.P. Masic, M.S. Dolenc, *Chem. Res. Toxicol.* 27 (2014) 1344–1358.
- [4] M. Kratky, J. Vinsova, *Curr. Top. Med. Chem.* 16 (2016) 2921–2952.
- [5] A. Samokhvalos, *Chem. Phys. Chem.* 12 (2011) 2870–2885.
- [6] U. Mehmood, A. Al-Ahmed, I.A. Hussein, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 57 (2016) 550–561.
- [7] I.F. Perepichka, D.F. Perepichka, *Handbook of Thiophene-Based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics*, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, 2009.
- [8] S.E. Bae, K.J. Kim, Y.K. Hwang, S. Huh, *J. Colloid Interface Sci.* 456 (2015) 93–99.
- [9] H. Lee, M. Shin, M. Lee, Y.J. Hwang, *Appl. Catal., B* 165 (2015) 20–26.
- [10] A.S. Megadeh, M.S. Al-Amoudi, M.S. Refat, *Res. Chem. Intermed.* 40 (2014) 1425–1439.
- [11] J. Xie, H. Dong, Y. Yu, C. Shuwen, *Food Chem.* 190 (2016) 709–716.
- [12] S. Roy, A. Bauza, R. Banik, S.C. Biswas, A. Frontera, S. Das, *Tetrahedron* 70 (2014) 6931–6937.
- [13] P. Caboni, G. Sarais, N. Aissani, G. Tocco, N. Sasanelli, B. Liori, A. Carta, A. Angioni, *J. Agric. Food Chem.* 60 (2012) 7345–7351.
- [14] G.A. Pereira, A.C. Massabni, E.E. Castellano, L.A. Sodré Costa, C.Q. Fugimura Leite, F.R. Pavan, A. Cuin, *Polyhedron* 38 (2012) 291–296.
- [15] Y. Zhou, S.L. Candelaria, Q. Liu, Y. Huang, E. Uchaker, G. Cao, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 8472–8482.
- [16] S. Kumar, P.K. Dutta, P. Sen, *Carbohydr. Polym.* 80 (2010) 563–569.
- [17] H. Wang, J.L. Wang, S.C. Yuan, J. Pei, W.W. Pei, *Tetrahedron* 61 (2005) 8465–8474.
- [18] S. Yannaı Dictionary of Food Compounds with CD-ROM, second ed., CRC Press Inc, Boca Raton, FL, 2012.
- [19] J. Le Dauphina, B. Basseta, S. Cohenb, T. Payotb, D. Barillier, *J. Food Compos. Anal.* 19 (2006) 28–40.
- [20] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database, Available from: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>>.
- [21] G.H. Jeffery, R. Parker, A.I. Vogel, *J. Chem. Soc.* (1961) 570–575.
- [22] E. Campaigne, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 1555–1558.

- [23] W.S. Emerson, *J. Org. Chem.* 14 (1949) 790–797.
- [24] H.D. Hartough, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 3922–3925.
- [25] T.L. Cairns, *J. Org. Chem.* 15 (1950) 790–794.
- [26] A.W. Weston, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 1422–1423.
- [27] L. Levi, R.V.V. Nicholls, *Ind. Eng. Chem.* 50 (1958) 1005–1008.
- [28] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.F.L.O.M. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 917–923.
- [29] V. Antón, H. Artigas, L. Lomba, B. Giner, C. Lafuente, *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (2016) 509–518.
- [30] V. Antón, H. Artigas, J. Muñoz-Embid, M. Artañ, C. Lafuente, *Fluid Phase Equilib.* 433 (2017) 126–134.
- [31] V. Antón, L. Lomba, P. Cea, B. Giner, C. Lafuente, *J. Chem. Thermodyn.* 109 (2017) 16–22.
- [32] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1244–1260.
- [33] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5510–5515.
- [34] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258–267.
- [35] M.R. Naimi-Jamal, *J. Org. Chem.* 21 (2009) 3567–3572.
- [36] N.I. Putokhin, *Z. Obshchei Khim.* 10 (1940) 1873–1877.
- [37] R.C. Weast, J.G. Grasselli, *CRC Handbook of Data on Organic Compounds*, second ed., CRC Press Inc, Boca Raton (FL), 1989.
- [38] C.J. Pouchert, *The Aldrich Library of FT-IR Spectra*, Edition I, vol. 2, Aldrich Chemical Co., Milwaukee (WIS), 1985.
- [39] H. Guerrero, C. Lafuente, F. Royo, L. Lomba, B. Giner, *Energy Fuels* 25 (2011) 3009–3013.
- [40] P.M.W. Cornelisse, (Ph. Thesis), Delft University of Technology, Delft, The Netherlands, 1997.
- [41] D. Fu, H. Jiang, B. Wang, S. Fu, *Fluid Phase Equilib.* 279 (2009) 136–140.
- [42] B. Breure, C.J. Peters, *Fluid Phase Equilib.* 334 (2012) 189–196.
- [43] J.H. Dymond, R. Malhotra, *Int. J. Thermophys.* 9 (1961) 941–951.
- [44] S.L. Randzio, *Phys. Lett. A* 117 (1986) 473–476.
- [45] J. Troncoso, P. Navia, L. Romani, D. Bessieres, T. Lafitte, *J. Chem. Phys.* 134 (2011) 94502–94511.
- [46] V.N. Kartsev, M.N. Rodnikova, I. Bartel, S.N. Shtykov, *Russ. J. Phys. Chem.* 76 (2002) 903–905.
- [47] V.N. Kartsev, M.N. Rodnikova, S.N. Shtykov, *J. Struct. Chem.* 45 (2004) 96–99.
- [48] V. Moeini, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 3271–3275.
- [49] E. Zorebski, M. Dzida, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 1010–1017.
- [50] R.K. Wangsness, *Electromagnetic Fields*, second ed., Wiley, New York, 1986.
- [51] P. Brocos, A. Piñero, R. Bravo, A. Amigo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 550–557.
- [52] L. Lomba, I. Aznar, I. Gascón, C. Lafuente, B. Giner, *Thermochim. Acta* 617 (2015) 54–64.
- [53] L. Lomba, B. Giner, I. Bandrés, C. Lafuente, M.R. Pino, *Green Chem.* 13 (2011) 2062–2070.
- [54] H. Vogel, *Phys. Z.* 22 (1921) 645–646.
- [55] G. Tammann, W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156 (1926) 245–257.
- [56] G.S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1925) 339–355.
- [57] X. Liang, B. Maribo-Mogensen, K. Thomsen, W. Yan, G. M. Kontogeorgis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 14903–14914.
- [58] X. Liang, G.M. Kontogeorgis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 1373–1384.

JCT 17-425

Thermophysical Characterization of Furfuryl Esters: Experimental and Modeling

Víctor Antón, José Muñoz-Embid, Ignacio Gascón, Manuela Artal, and Carlos Lafuente*[✉]

Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: The use of compounds with high oxygen content in the fuels field is very promising because they can increase combustion engine efficiency and minimize pollution emissions. The study of the thermophysical properties of these compounds is essential in order to evaluate their possible applications. In this study, different thermodynamic and transport properties of three furfuryl esters—furfuryl acetate, furfuryl propionate, and furfuryl butyrate—have been determined and compared with those of fluids that are commonly used as fuels or additives. Finally, the thermophysical behavior of these compounds has been analyzed using different models such as PC-SAFT equation of state and density gradient theory. The results indicate that these compounds exhibit similar characteristics to those of the normal fluid ISO4113 (standard fluid in diesel injectors) except the density, bulk modulus, and surface tension, which are higher in the esters studied. It can be concluded that, given their thermophysical properties, these compounds can be used as additives but, probably, the addition of surfactants would be necessary.

1. INTRODUCTION

The environmental effects of traditional fossil fuels combustion and their depletion due to overexploitation are the main reasons for the development of alternative energy sources. Primarily, these are biomass derived products used pure or mixed with other biofuels or as diluents of petrochemicals. Alternative fuels can be produced from edible raw materials (first generation or conventional fuels); vegetable wastes, animal fats, or residues that are useless for the food industry (second generation or advanced fuels); culture in microalgae (third generation fuels); or processes that include coal capture and storage (fourth generation fuels).^{1,2} Currently, the biofuels most commonly used are bioethanol and biodiesel, although not all of their physicochemical properties are optimal. In the case of bioethanol it should be taken into account that (i) its water affinity generates serious corrosion problems; (ii) its detergent effect saturates the filters; (iii) its high heat of vaporization can inhibit engine starting at low temperatures or high altitudes; and (iv) its high volatility can form bubbles in the engine,³ whereas the use of biodiesel may produce (i) corrosion on contact with moisture; (ii) joints wear due to incompatibility with materials (rubber or Viton); (iii) lost efficiency due to low heat of vaporization; and (iv) malfunction engine at low temperatures due to their high viscosity.⁴

An important target is the development of new fuel mixtures that optimize combustion processes both from an energetic and environmental point of view. Different fuel properties determine the engine efficiency: fuels must present low volatility, provide a high energy density during combustion, and have a good atomization and lubricant capacity. In addition, the presence of compounds with high oxygen content in the mixtures would minimize CO and unconsumed hydrocarbon emissions.

The use of oxygenated compounds as fuel additives requires an accurate knowledge of their thermophysical properties over

a wide range of pressures and temperatures. This includes both the experimental determination of different properties and modeling, in order to predict accurately the behavior of the mixtures under different conditions.

Furan derivatives are classified as second-generation fuels and are obtained from either D-glucose or lignocellulosic-biomass pyrolysis.^{5,6} Furan, 2-methylfuran (MF), and 2,5-dimethylfuran (DMF) have been widely studied as fuel additives. A thorough review on the production methods and combustion characteristics of these compounds has been published by Xu et al. (2016).⁷ Besides, their physicochemical properties have been evaluated in our laboratory⁸ and also by other authors as it was recently summarized by Jezak.⁹ However, other unsaturated furan derivatives have been scarcely studied. In the case of esters, we have only found three references that include values of some of their properties: in 1925, Zanetti¹⁰ reported the boiling point and the density at atmospheric pressure; Fenaroli's Handbook¹¹ collected besides the refractive indexes; and Mathews and Fehlandt¹² measured the furfuryl acetate heat of vaporization.

Furfuryl esters could be interesting additives because they present similar oxygen content than ethanol but lower volatility; the thermophysical study will contribute determining their potential use as fuels. Other required issues in the new fuels design such as measuring of calorimetric properties and feasibility and cost studies are outside the scope of this work. These compounds are naturally found in several products such as coffee, cocoa, nuts, and pork meat and they are cataloged as allowed flavoring agents because of their fruity taste.¹¹ Synthetically, they can be prepared by reaction between

Received: January 30, 2017

Revised: March 20, 2017

Published: March 20, 2017

Table 1. Sample Table

chemical name	formula	CAS no.	source	mass fraction purity	method	water content (ppm)	method
furfuryl acetate	C ₇ H ₈ O ₃	623-17-6	Aldrich	0.995	GC	245	KF
furfuryl propionate	C ₈ H ₁₀ O ₃	623-19-8	Sigma-Aldrich	0.995	GC	205	KF
furfuryl butyrate	C ₉ H ₁₂ O ₃	623-21-2	Sigma-Aldrich	0.996	GC	225	KF

furfuryl alcohol, produced from the biomass, and the corresponding anhydrides.^{9,13,14}

The aim of this work is the thermophysical study of three furfuryl esters in order to examine their potential use as fuel additives. We report experimental data in a wide temperature range of several properties at 0.1 MPa: vapor pressure, density, speed of sound, refractive index, static permittivity, surface tension, and kinematic viscosity. Moreover, density has been measured up to 65 MPa. From these data, the isobaric expansibility, isothermal compressibility, bulk modulus, and dynamic viscosity have been calculated. Both experimental and calculated properties have been evaluated in relation to other fuels or additives: ethanol, isooctane, normafluid ISO 4113, and 2,5-dimethylfuran. Finally, the compounds were modeled using PC-SAFT EoS and density gradient theory. Thus, properties values under different conditions from those studied can be predicted.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Materials. Furfuryl acetate, furfuryl propionate, and furfuryl butyrate were provided by Sigma-Aldrich. The purity was checked by GC chromatography, and the water content was determined by Karl Fischer method. Table 1 and Figure 1 report, respectively, the specifications and the chemical structures of the compounds studied.

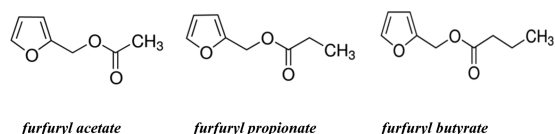


Figure 1. Chemical structures of the studied compounds.

2.2. Apparatus and Procedure. Vapor pressure, p_v , was measured using a dynamic recirculating ebullometer (Fischer-Labodest) equipped with a Cottrell pump. The temperature and pressure of equilibrium were measured, respectively, with a thermometer model F25 (Automatic Systems Laboratories) and a pressure transducer Digiquartz 735–215A-102 (Paroscientific). The uncertainties in the measurements were 0.02 K for temperature and 0.05 kPa for pressure.

Several devices were used to measure the properties at atmospheric pressure. Density, ρ , and speed of sound at 3 MHz, u , were measured using an Anton Paar DSA 5000 internally thermostated at ± 0.005 K with uncertainties $0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ and $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ for density and for speed of sound, respectively. The calibration was carried out with ultrapure water (SH Calibration Service GmbH) and dry air following manufacturer instructions. Refractive index at sodium D wavelength (589.3 nm), n_D , was measured with an uncertainty of 2×10^{-5} employing a digital refractometer AbbeMAT-HP DR. Kernchen automatically thermostated at ± 0.01 K. The apparatus was calibrated with ultrapure water. Surface tension, σ , measurement was carried out with an uncertainty of $0.2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ by means of a drop-volume tensiometer Lauda TVT-2, and the temperature was kept constant to ± 0.005 K using a Lauda E-200 thermostat. An Agilent 4263BA precision LCR meter connected to an Agilent 16452A liquid dielectric test fixture allowed to determine the static permittivity, ϵ , at 2 MHz with an uncertainty of 1% through the determination of capacitances. An Ubbelohde capilar viscosimeter was used to measure the kinematic viscosity, ν , the viscosimeter constant was given by the supplier. The

flow times were automatically registered and corrected for kinetic energy using a Schott-Geräte AVS-440 being the uncertainty in the kinematic viscosity 1%. These two last devices were thermostated at ± 0.01 K by means of an external CT52 Schott-Geräte thermostat.

Before each run of measurements the apparatus was checked by measuring the thermophysical properties of a reference fluid,¹⁵ benzene, and comparing our experimental values with literature ones ($\Delta p_v = 0.01 \text{ kPa}$, $\Delta \rho = 0.03 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\Delta u = 0.3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta n_D = 0.9 \times 10^{-5}$, $\Delta \eta = 0.28\%$, $\Delta \epsilon = 0.10\%$, $\Delta \sigma = 0.2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$).

Finally the measurement of density over a wide range of temperature and pressure was carried out using an Anton Paar DMA HP cell thermostated at ± 0.01 K. A hand pump 750.1100 from Sitec was used to achieve desired pressure; this pressure was measured with an uncertainty of 0.05 MPa by a pressure transducer US181 from Measuring Specialties. For the calibration of the high-pressure high-temperature densimeter four fluids of different densities (dry air, hexane, water and dichloromethane) were used. The uncertainty in the determination of density was $0.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. The calibration and operation of the densimeter was tested by comparing our toluene density measurements with literature values, the average absolute deviation between both data sets is $0.15 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.¹⁶

3. MODELING

3.1. PC-SAFT EoS. In this section, we have included only a summary of PC-SAFT EoS because an exhaustive description can be found in the literature.¹⁷ In this model, the dimensionless Helmholtz energy, \tilde{a} , is given as a sum of an ideal gas contribution, \tilde{a}^{id} , and a residual contribution, \tilde{a}^{res} , which is calculated by perturbation theory. The hard-chain fluid is taken as a reference system, that includes repulsive interactions, and the attractive ones are considered a disturbance to the model. Thus

$$\tilde{a}^{\text{res}} = \tilde{a}^{\text{hc}} + \tilde{a}^{\text{dis}} + \tilde{a}^{\text{assoc}} + \tilde{a}^{\text{polar}} \quad (1)$$

where \tilde{a}^{hc} represent the hard-chain contribution; \tilde{a}^{dis} is the dispersive attractive contribution; \tilde{a}^{assoc} is the association contribution; and \tilde{a}^{polar} include multipole contributions. In this work, multipole interactions were not considered and the studied compounds were taken as nonassociated fluids.

The contribution due to chain formation, \tilde{a}^{hc} , depends on the chain segments number, m , on the radial pair distribution function of the segments, g^{hs} , and on the Helmholtz energy of the hard sphere system, \tilde{a}^{hc} , that is obtained from Chapman's approach:¹⁸

$$\tilde{a}^{\text{hc}} = m\tilde{a}^{\text{hs}} - (m-1)\ln g^{\text{hs}} \quad (2)$$

The dispersive contribution, \tilde{a}^{dis} , was calculated using the Barker and Henderson's theory^{19,20} extended to chain molecules, that is given as the sum of a first-order and second-order terms:

$$\tilde{a}^{\text{dis}} = \tilde{a}_1^{\text{dis}} + \tilde{a}_2^{\text{dis}} \quad (3)$$

$$\tilde{a}_1^{\text{dis}} = -2\pi\rho m^2 \left(\frac{\epsilon}{kT} \right) \sigma^3 I_1 \quad (4)$$

$$\tilde{a}_2^{\text{dis}} = -\pi\rho mkT \left(\frac{\partial\rho}{\partial p} \right)_{\text{hc}} m^2 \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \sigma^3 I_2 \quad (5)$$

where ρ is the density, p is the pressure, T is the temperature, and σ and ε are the segment diameter and the segment energy, respectively. The perturbation integrals, I_1 and I_2 , which have a moderate dependence with temperature, can be replaced by a power series of sixth order in the segments number, m , and in packing fraction, η .

$$I_1(m, \eta) = \sum_{i=0}^6 a_i(m)\eta^i \quad (6)$$

$$I_2(m, \eta) = \sum_{i=0}^6 b_i(m)\eta^i \quad (7)$$

where

$$a_i(m) = a_{0i} + \frac{m-1}{m} a_{1i} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} a_{2i} \quad (8)$$

$$b_i(m) = b_{0i} + \frac{m-1}{m} b_{1i} + \frac{m-1}{m} \frac{m-2}{m} b_{2i} \quad (9)$$

The parameters a_{0i} , a_{1i} , a_{2i} , b_{0i} , b_{1i} , and b_{2i} were obtained from the optimization of the thermodynamic properties of n -alkanes of different lengths and they were called universal model constants because wide ranges of parameters m and η were covered.

Consequently, each nonassociating pure compound is described by three parameters that, usually, are obtained by fitting its thermodynamic properties: the chain segment number, m , the segment diameter, σ , and the segment energy, ε . In this work, vapor pressures and densities in a wide p and T ranges have been used in the fit.

3.2. Density Gradient Theory (DGT). Cahn and Hilliard²¹ proposed a theory in which the Helmholtz free energy density for a two-phase system could be written as a Taylor series:

$$f[\rho(z)] = f_0[\rho(z)] + k_{ii}(T)[\nabla\rho(z)]^2 \quad (10)$$

$$A[\rho(z)] = \int \{f_0[\rho(z)] + k_{ii}(T)[\nabla\rho(z)]^2\} dz \quad (11)$$

being $\rho(z)$ the density of molecules at position z ; $f_0[\rho(z)]$ is the free energy in the homogeneous part of the system; and $k_{ii}(T)$ is the influence parameter. Taking into account that $A[\rho(z)]$ is minimal when the equilibrium is reached, and locating the z -origin at a density value $\rho(z_0) = (\rho^v + \rho^l)/2$, the density profile, $\rho(z)$, in the direction perpendicular to the surface can be calculated by

$$\begin{aligned} z &= z_0 + \int_{\rho^v}^{\rho^l} \sqrt{\frac{k_{ii}(T)}{[f_0[\rho(z)] - \rho(z)\mu + p]}} dz \\ &= z_0 + \int_{\rho^v}^{\rho^l} \sqrt{\frac{k_{ii}(T)}{\Delta f[\rho(z)]}} dz \end{aligned} \quad (12)$$

where ρ^v and ρ^l are the equilibrium densities for vapor and liquid phase, respectively; μ is the chemical potential, and p is the pressure. Then, the surface tension is obtained:

$$\sigma = 2 \int_{\rho^v}^{\rho^l} \sqrt{\Delta f[\rho(z)] k_{ii}(T)} d\rho(z) \quad (13)$$

4. RESULTS AND DISCUSSION

In this section, we report the thermophysical characterization (experimental data, calculated and derived properties, correla-

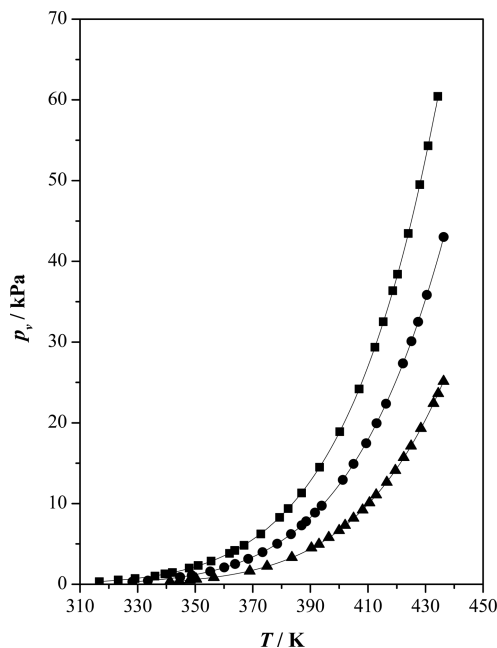


Figure 2. Vapor pressure, p_v , as a function of temperature for the studied compounds: (■) furfuryl acetate, (●) furfuryl propionate, and (▲) furfuryl butyrate.

Table 2. Parameters of the TRIDEN Equation and Mean Relative Deviations, MRD

	furfuryl acetate	furfuryl propionate	furfuryl butyrate
A_R ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	388.24	0447.83	445.90
B_R	0.5228	0.5666	0.5746
C_R (K)	545.486	521.1528	529.574
D_R	0.5799	0.67885	0.7374
C_T	0.07726	0.07787	0.07888
b_0 (MPa)	334.71	321.08	303.45
b_1 (MPa)	6.560	4.962	3.585
b_2 (MPa)	-40.024	-41.109	-36.356
b_3 (MPa)	5.596	6.020	5.206
E_T (K)	90.65	95.30	93.43
MRD (%)	0.00	0.00	0.00

tion equations, and modeling) of furfuryl acetate, furfuryl propionate, and furfuryl butyrate. The furan derivatives have been proposed as diesel additives as well as an alternative to bioethanol and gasoline.⁸ Thus, we have compared the properties of the compounds studied in this work with the ones of ethanol,^{22–25} isooctane,^{25–27} normafluid ISO 4113 (calibration fluid in diesel injectors),^{28–30} and 2,5-dimethylfuran.⁸

4.1. Vapor Pressure. The vapor–liquid equilibria of the three compounds studied has been determined using the ebullimeter described in section 2.2. The values, listed in Table S1 and shown in Figure 2, were correlated with the Antoine equation:

$$\log p_v = A - \frac{B}{C + t} \quad (14)$$

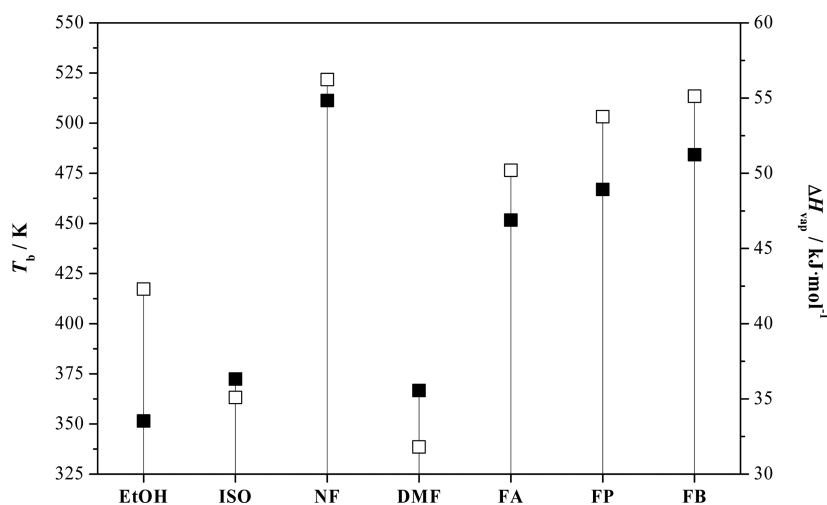


Figure 3. Normal boiling point, T_b (■), and enthalpy of vaporization, ΔH_v (□), for several compounds: Ethanol (EtOH), refs 22 and 25; isooctane (ISO), ref 25; normafluid ISO 4113 (NF), ref 28; 2,5-dimethylfuran (DMF), ref 8; furfuryl acetate (FA), furfuryl propionate (FP), and furfuryl butyrate (FB).

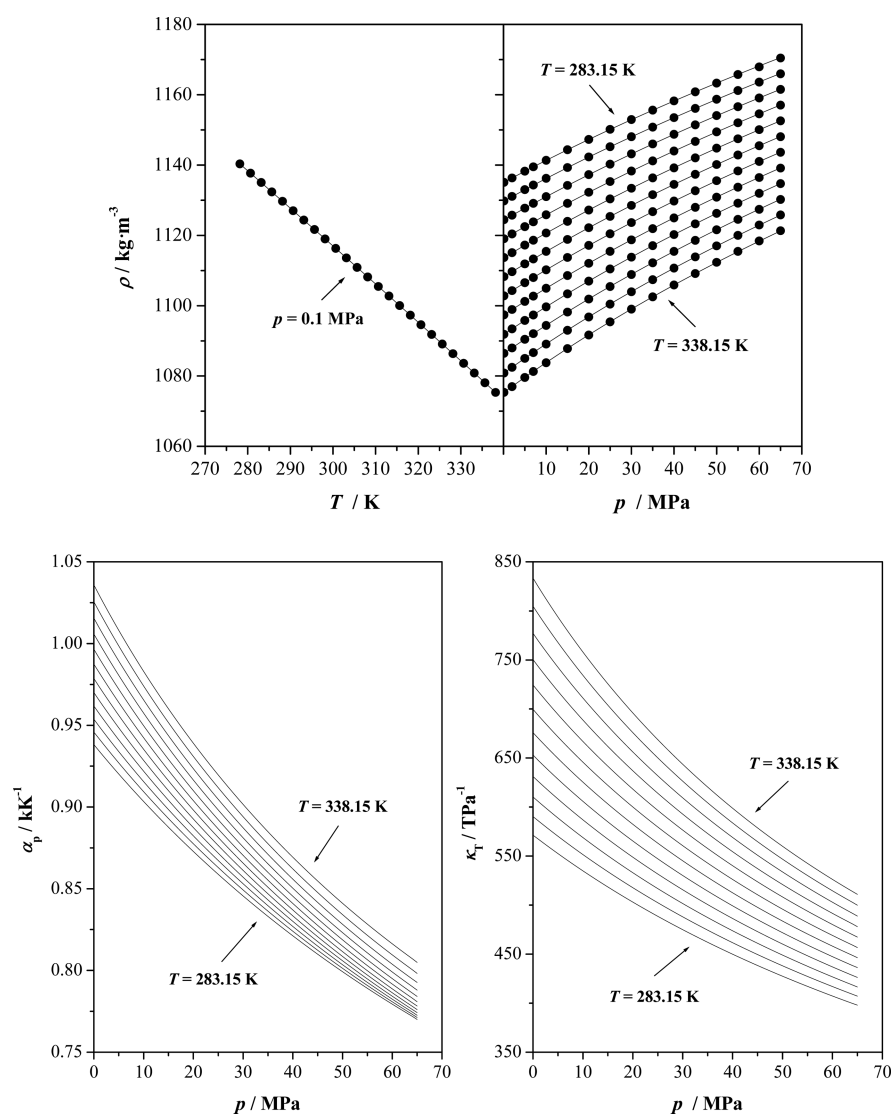


Figure 4. Density, ρ , isobaric thermal expansibility, α_p , and isothermal compressibility, κ_T , as a function of temperature and pressure for furfuryl acetate: (●) experimental densities and (—) values calculated with the TRIDEN equation.

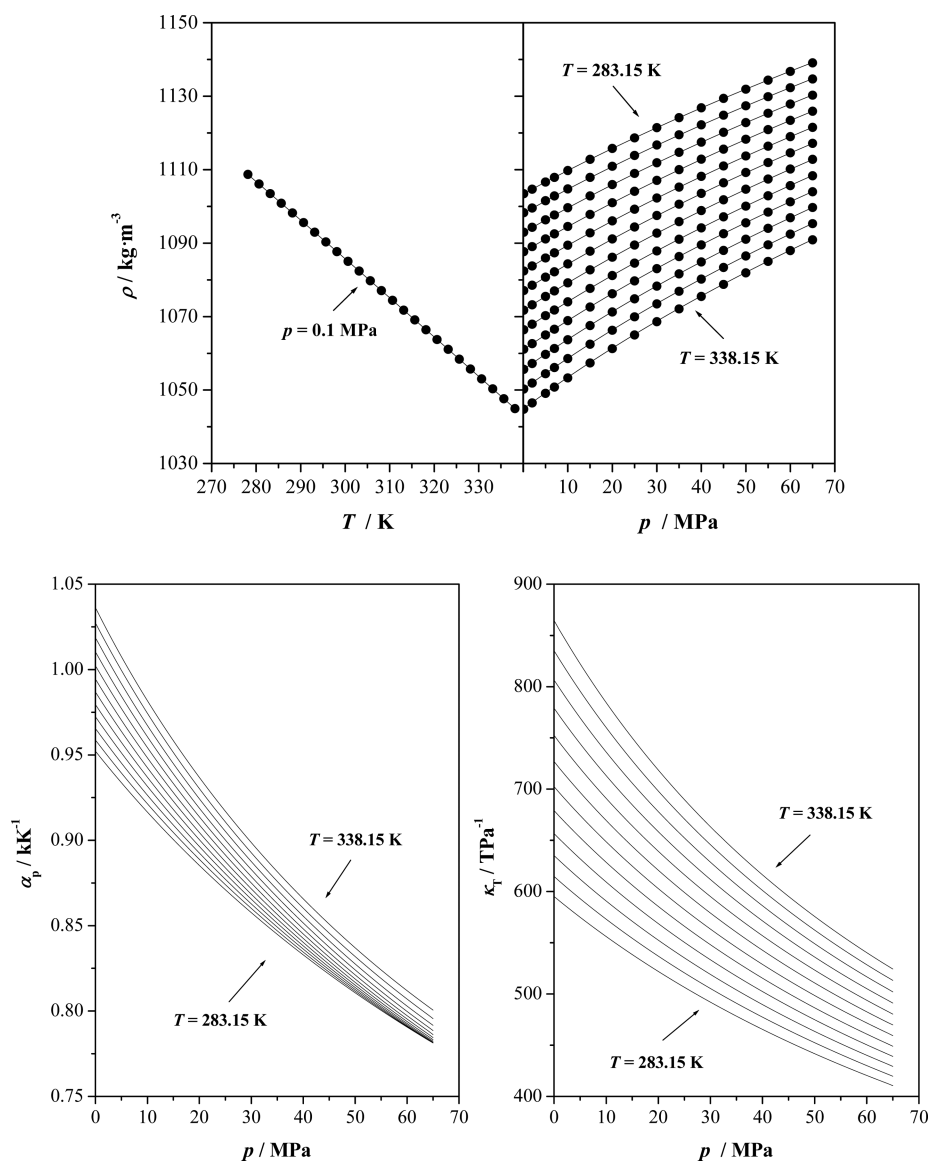


Figure 5. Density, ρ , isobaric thermal expansibility, α_p , and isothermal compressibility, κ_T , as a function of temperature and pressure for furfuryl propionate: (●) experimental densities and (—) values calculated with the TRIDEN equation.

where p_v (kPa) is the vapor pressure, t is the temperature in Celsius degrees, and A , B , and C are the fitting parameters. The parameters along with the mean relative deviation (MRD), are presented in Table 2:

$$\text{MRD}(Y)(\%) = \frac{100}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left| \frac{Y_i - Y_{i,\text{exp}}}{Y_{i,\text{exp}}} \right| \quad (15)$$

The standards boiling points (Table S1) were calculated using Antoine's equation and, as it could be expected, the values follow the sequence: furfuryl acetate < furfuryl propionate < furfuryl butyrate. The Clausius–Clapeyron equation was used to estimate the enthalpy of vaporization, ΔH_v , of the furfuryl esters in the temperature ranges studied, a comparison with literature values,^{10–12} showed a good agreement in the T_b and moderate in ΔH_v . Concerning the boiling points, the MRD obtained were: 0.73% for furfuryl acetate, 0.23% for furfuryl propionate, and 0.49% for furfuryl butyrate. On the other hand, ΔH_v value calculated for the

furfuryl acetate is 10% higher than that published by Mathews.¹²

Volatility and enthalpy of vaporization are two fundamental properties in fuels. High volatility increases cavitation risk in the feeding system due to bubbles formation.²⁸ A high value of the heat of vaporization improves the performance of the engine although it can hinder the starting at low temperatures due to the cooling effect on the preignition temperature.³¹ As it is showed in Figure 3, the compounds studied have values slightly lower than those of normafluid ISO 4113 and more advantageous than the rest of fluids.

4.2. Volumetric Properties at High Pressure. Densities were measured at 12 temperatures in the range of 283.15–338.15 K and at pressures from 0.1 to 65 MPa. The p – p – T experimental data are reported in Table S2 and graphically shown in Figures 4–6. The values were correlated using the TRIDEN equation:³²

$$\rho_o = \frac{A_R}{B_R [1 + (1 - T/C_R)^{D_R}]} \quad (16)$$

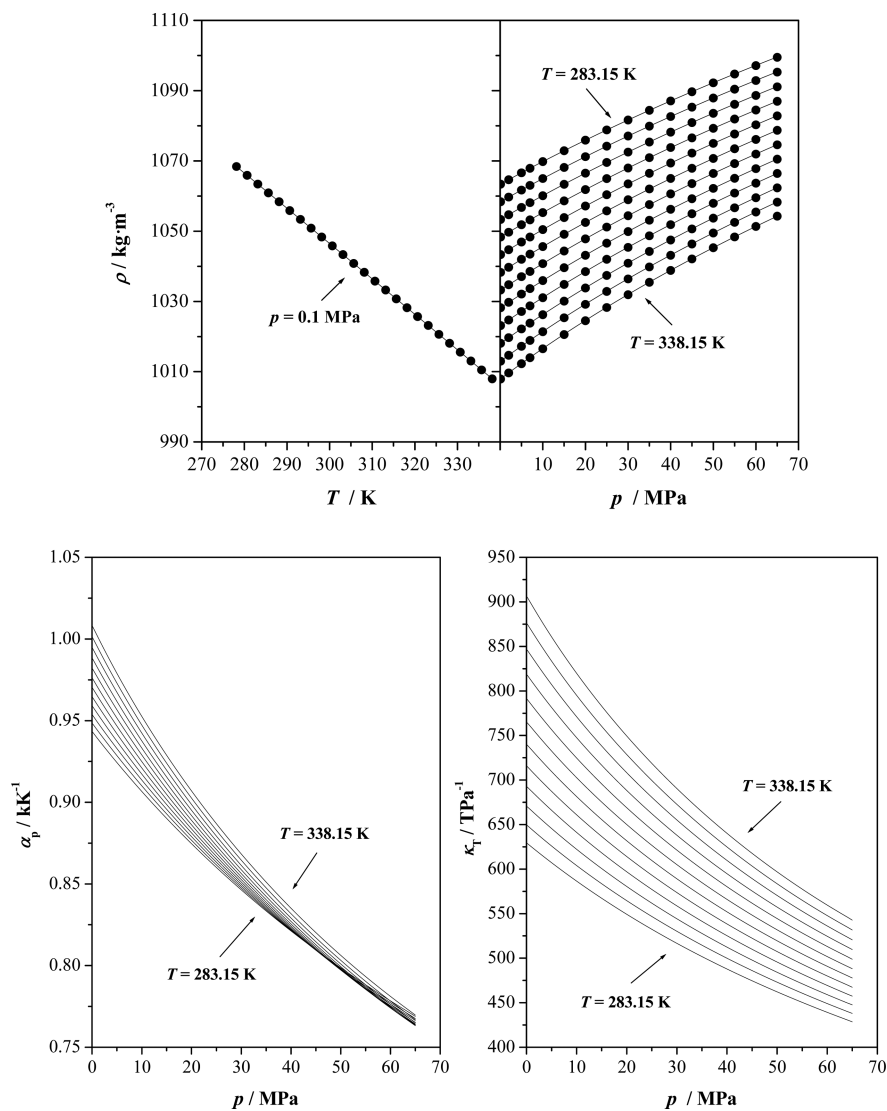


Figure 6. Density, ρ , isobaric thermal expansibility, α_p , and isothermal compressibility, κ_T , as a function of temperature and pressure for furfuryl butyrate: (●) experimental densities and (—) values calculated with the TRIDEN equation.

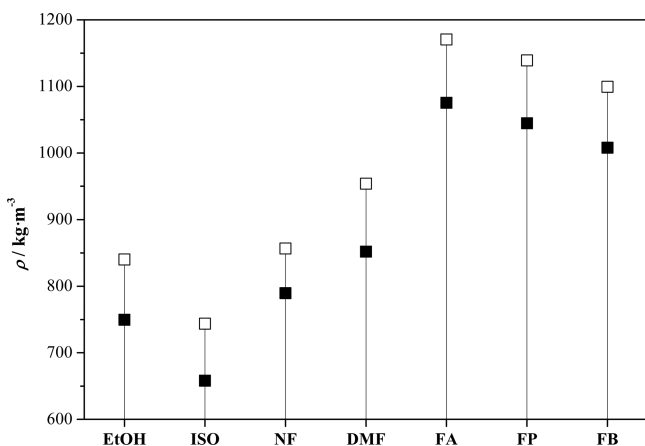


Figure 7. Density, ρ , at some temperatures and pressures for several compounds: (□), $T = 283.15$ K, $p = 65.0$ MPa; (■), $T = 338.15$ K, $p = 0.1$ MPa. Ethanol (EtOH), ref 22; isooctane (ISO), ref 26; normafluid ISO 4113 (NF), ref 28; 2,5-dimethylfuran (DMF), ref 8; furfuryl acetate (FA), furfuryl propionate (FP), and furfuryl butyrate (FB).

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 - C_T \ln\left(\frac{B_T + p}{B_T + p_0}\right)} \quad (17)$$

$$B_T = b_0 + b_1\left(\frac{T}{E_T}\right) + b_2\left(\frac{T}{E_T}\right)^2 + b_3\left(\frac{T}{E_T}\right)^3 \quad (18)$$

here ρ_0 is the density at $p = 0.1$ MPa, T is the temperature, and p is the pressure; in the original paper, ρ_0 was the saturation density. The fitting parameters, A_R , B_R , C_R , D_R , b_0 , b_1 , b_2 , b_3 , C_T , E_T , and the mean relative deviation, MRD, are given in Table 2. Although the mean relative deviations obtained are 0.00% the absolute deviations between experimental and correlated values range from 0.03 kg·m⁻³ for furfuryl acetate and butyrate to 0.05 kg·m⁻³ for furfuryl propionate.

The density values at 293.15 K and atmospheric pressure were compared with those published by Zanetti¹⁰ obtaining as good concordance. The mean relative deviations obtained in the comparison were 0.62, 1.42, and 0.03% for the furfuryl acetate, propionate, and butyrate, respectively.

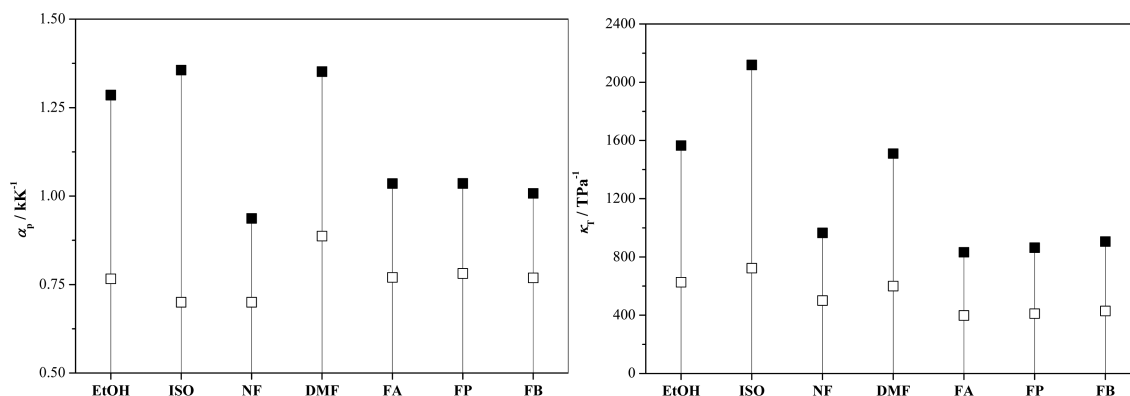


Figure 8. Isobaric thermal expansibility, α_p , and isothermal compressibility, κ_T , at some temperatures and pressures for several compounds: (\square), $T = 283.15$ K, $p = 65.0$ MPa; (\blacksquare), $T = 338.15$ K, $p = 0.1$ MPa. Ethanol (EtOH), ref 22; isooctane (ISO), ref 26; normafluid ISO 4113 (NF), refs 28 and 29; 2,5-dimethylfuran (DMF), ref 8; furfuryl acetate (FA), furfuryl propionate (FP), and furfuryl butyrate (FB).

Table 3. Fitting Parameters and Mean Relative Deviations, MRD, for the Studied Properties

property	equation	compound	A	B	C	MRD (%)
p_v (kPa)	14	furfuryl acetate	7.2358	2198.468	241.873	0.73
		furfuryl propionate	6.0108	1442.587	166.376	0.23
		furfuryl butyrate	6.5770	1875.606	199.222	0.49
u ($m \cdot s^{-1}$)	21	furfuryl acetate	-3.8732	2528.58		0.04
		furfuryl propionate	-3.8747	2512.80		0.05
		furfuryl butyrate	-3.7727	2464.77		0.05
ϵ	21	furfuryl acetate	-0.01864	12.165		0.11
		furfuryl propionate	-0.01622	10.837		0.10
		furfuryl butyrate	-0.01281	9.106		0.11
n_D	21	furfuryl acetate	$-4.6521 \cdot 10^{-4}$	1.602631		0.00
		furfuryl propionate	$-4.7120 \cdot 10^{-4}$	1.601388		0.00
		furfuryl butyrate	$-4.6101 \cdot 10^{-4}$	1.594631		0.00
σ ($mN \cdot m^{-1}$)	21	furfuryl acetate	-0.12328	72.58		0.09
		furfuryl propionate	-0.11572	68.41		0.07
		furfuryl butyrate	-0.10550	63.81		0.06
η (mPa·s)	22	furfuryl acetate	0.0713	527.092	150.229	0.09
		furfuryl propionate	0.0754	520.525	150.131	0.14
		furfuryl butyrate	0.0795	514.442	149.975	0.22

Density values decrease as the number of carbon atoms in the compound increases, being the sequence obtained the same that for vapor pressure values. Furfuryl acetate densities are about a 28% higher than those of propionate and these latter are a 35% higher than butyrate derivate values. In addition to other factors, a heavier fuel increases the performance of the engine because the amount of energy that can be obtained for a given volume of fuel is greater.³³ In Figure 7, density values of various fuels and those of the esters at $T = 338.15$ K ($p = 0.1$ MPa) and $T = 283.15$ K ($p = 65.0$ MPa) have been compared. As can be observed, esters are markedly denser. The greatest difference is obtained in the comparison with isooctane (up to 39%) and the lowest with 2,5-dimethylfuran (up to 18%).

The engines design requires a precise knowledge of the both temperature and pressure effect on the thermophysical properties of the fuel. Processes of injection and combustion are carried out in a moderate temperature range and at high pressures; common-rail technology reaches 180 MPa.³⁴ The effect of both p and T on density values can be evaluated through the isobaric expansibility, α_p ($\pm 1\%$) and the isothermal compressibility, κ_T ($\pm 1\%$):

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (19)$$

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (20)$$

In Figures 4–6 the isobaric thermal expansibility and isothermal compressibility are graphically presented as a function of pressure and temperature.

The calculated α_p values were similar for all the studied compounds (Table S3), within the range: (0.769–1.036) kK^{-1} . Figures 4–6 show the behavior of the isobaric thermal expansibility as a function of pressure and temperature. As expected, α_p decreases as pressure increases because fluid capacity to expand is lower at high pressures. Concerning the α_p dependence with temperature, this property decreases as the temperature diminishes in the complete pressure range studied. However, the characteristic intersection point for liquids described by Bridgman³⁵ characterized by $(\partial \alpha_p / \partial T)_p = 0$, was not observed up to 65 MPa. However, the curves shape, seem to indicate that above 65 MPa, the crossing point will appear at lower pressures as the ester chain length increases.

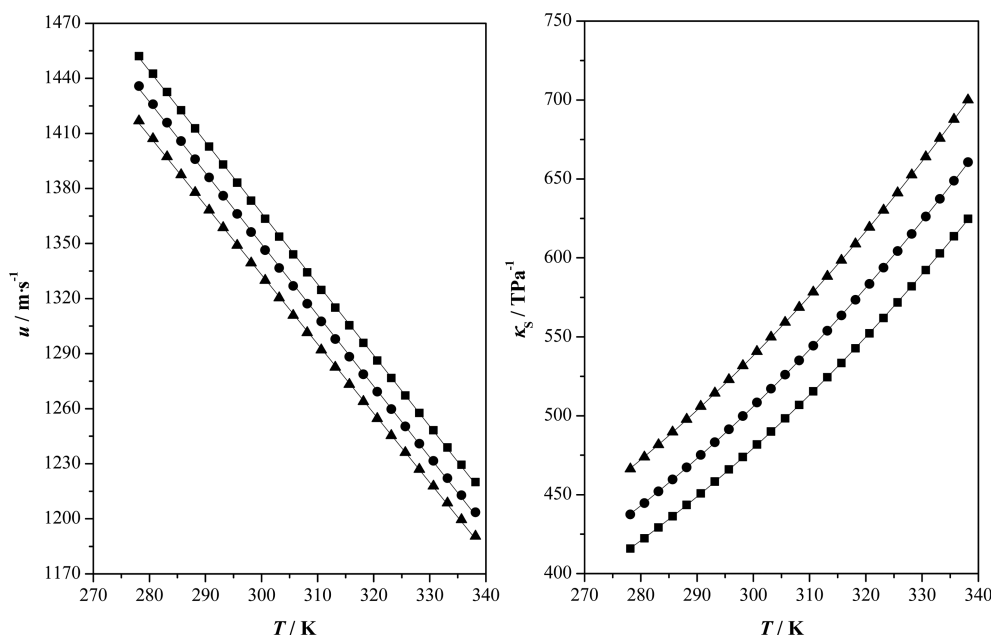


Figure 9. Speed of sound, u , and isentropic compressibility, κ_s , at $p = 0.1$ MPa as a function of temperature for the studied compounds: (■) furfuryl acetate, (●) furfuryl propionate, and (▲) furfuryl butyrate.

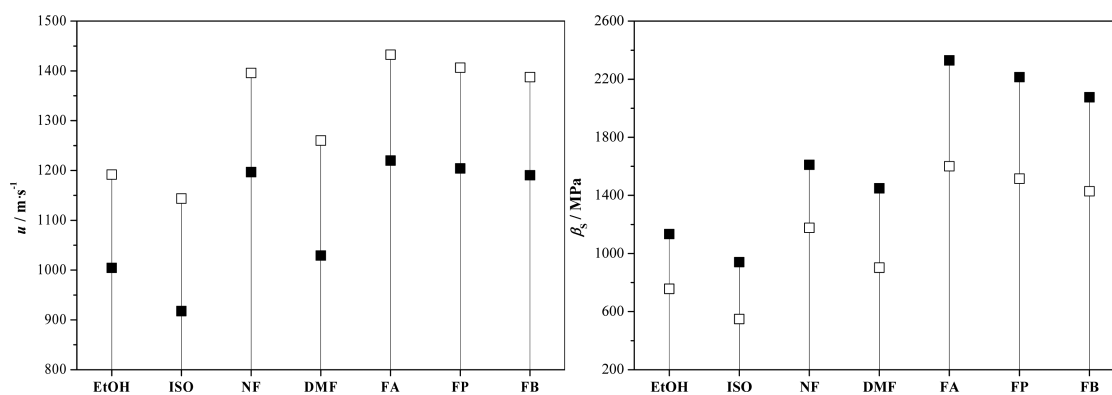


Figure 10. Speed of sound, u , and isentropic bulk modulus, β_s , at some temperatures and at $p = 0.1$ MPa for several compounds: (□) $T = 283.15$ K; (■) $T = 338.15$ K. Ethanol (EtOH), ref 23; isooctane (ISO), ref 25; normafluid ISO 4113 (NF), ref 30; 2,5-dimethylfuran (DMF), ref 8; furfuryl acetate (FA), furfuryl propionate (FP), and furfuryl butyrate (FB).

Isothermal compressibility values of the furfuryl esters studied (Table S4) were in the interval: (397.90–905.60) TPa^{-1} . The κ_T values increase slightly with the hydrocarbon chain and exhibited a dependence with p and T similar to that observed for a_p . κ_T becomes lower with pressure while κ_T values increase with temperature. The temperature effect is more remarkable at atmospheric pressure but not as marked as that found for a_p . This behavior could be expected since free volume is lower at high pressures and molecular motion is favored at high temperatures. Under these conditions, the fluid is less compressible.

It is well-known that the higher is the isobaric expansibility of a fuel, the higher is the power loss in the engine and, in addition, overpressure hazard increases.³⁶ The a_p and κ_T values for various fluids are displayed in Figure 8 at two different conditions ($T = 283.15$ K, $p = 65$ MPa) and ($T = 338.15$ K, $p = 0.1$ MPa). The minimum a_p values were similar for all the analyzed compounds except for 2,5-dimethylfuran which presents a higher value. However, the pressure and temperature effect was very different. Thus, the upper limits for the furfuryl

esters were similar to that of normafluid and significantly lower than that of the other fluids, especially isooctane. Concerning κ_T values of the investigated esters, they were always lower, particularly the maximum data, than the data found for the other fluids.

4.3. Thermophysical Properties at Atmospheric Pressure. Several properties of furfuryl acetate, propionate, and butyrate were measured at temperatures from 278.15 to 338.15 K in 2.5 K intervals and at $p = 0.1$ MPa: density, ρ , speed of sound, u , refractive index, n_D , static permittivity, ϵ , surface tension, σ , and kinematic viscosity, ν . The determined values are listed in Tables S5–S7 of the Supporting Information. These properties, except kinematic viscosity, were correlated using the following equation:

$$X = AT + B \quad (21)$$

where X is the corresponding property, T is the absolute temperature, and A and B are the fitting parameters. These values and the corresponding mean relative deviations, MRD, are listed in Table 3.

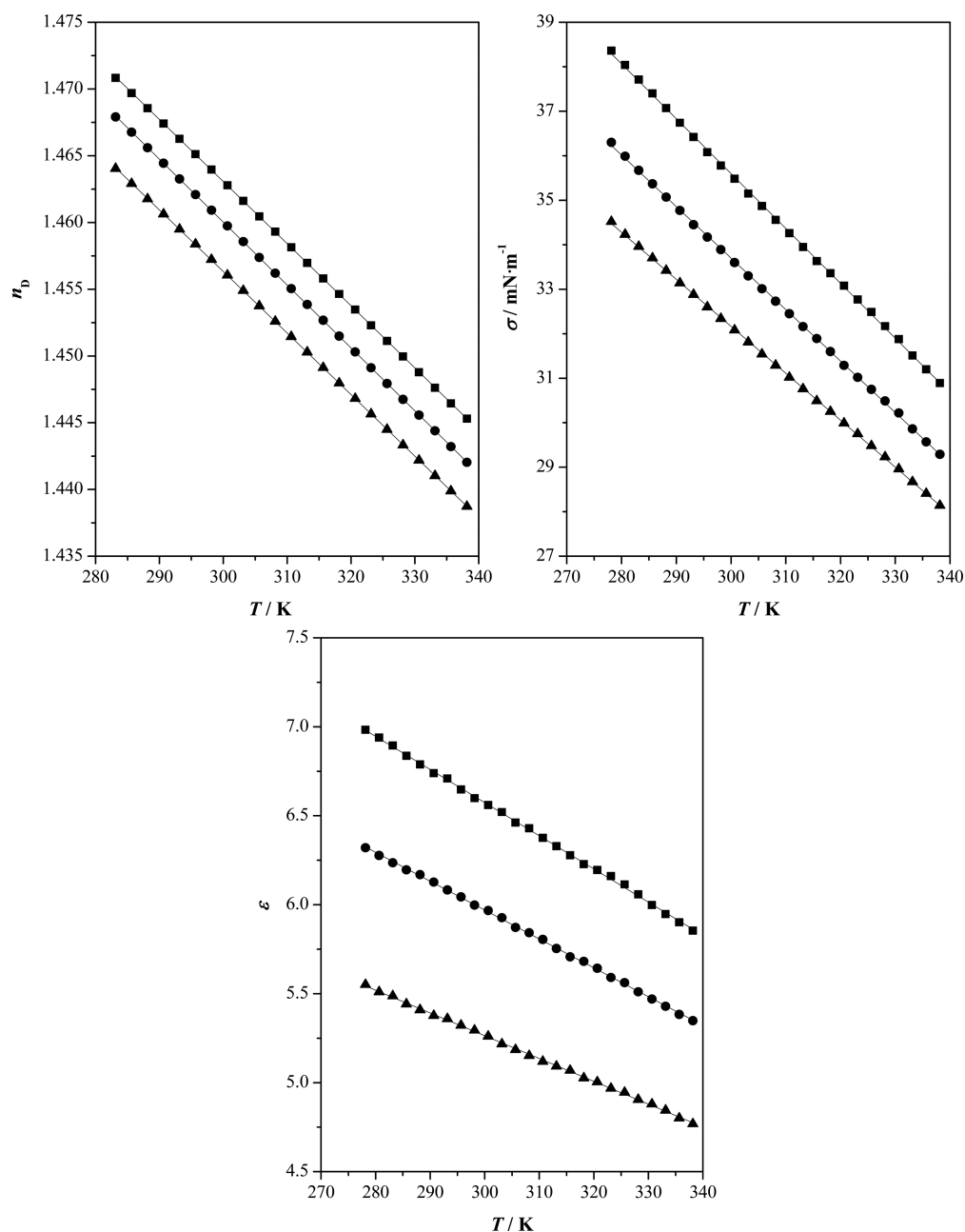


Figure 11. Refractive index, n_D , surface tension, σ , and static permittivity, ϵ , at $p = 0.1$ MPa as a function of temperature for the studied compounds: (■) furfuryl acetate, (●) furfuryl propionate, and (▲) furfuryl butyrate.

The speed of sound values for the different studied compounds followed the sequence: furfuryl acetate > furfuryl propionate > furfuryl butyrate and linearly decrease as the temperature increases (Figure 9).

Fuel injection in the engine is a process that can be considered adiabatic. So the fluid compressibility in these conditions is a relevant property. From experimental ρ and u data, the isentropic compressibility values (± 0.2 TPa $^{-1}$) were obtained supposing negligible the ultrasonic absorption, $\kappa_S = 1/\rho u^2$. The calculated values are included in Table S4 and plotted in Figure 9.

This property gives information about molecular packing in the fluid state (i.e., the lower is the value of κ_S , the more compact is the fluid). From the values obtained, it can be deduced that furfuryl esters become less compact when the length of the ester chain or temperature increase. Generally, in

the fuels field, the reciprocal of compressibility or isentropic bulk modulus, β_S , is used. In particular, u and β_S are the more important parameters in the injection process in some engines. The first parameter influences the velocity of expansion of the pressure wave through the line from fuel pump to the injector nozzle. The second one indicates how an abrupt volume change affects the system pressure. Together, u and β_S values determine the injection time which, in turn, is related to NOx emissions quantity: advanced injection timing provokes higher NOx emissions.^{34,37,38} Consequently, a good fuel in terms of injection should have a high speed of sound and a small isentropic bulk modulus. Figure 10 shows both parameters at $T = (283.15$ and $338.15)$ K and at $p = 0.1$ MPa for the esters studied and other fuels or additives. It can be observed that furfuryl esters present isentropic bulk modulus higher than those of the other fluids analyzed.

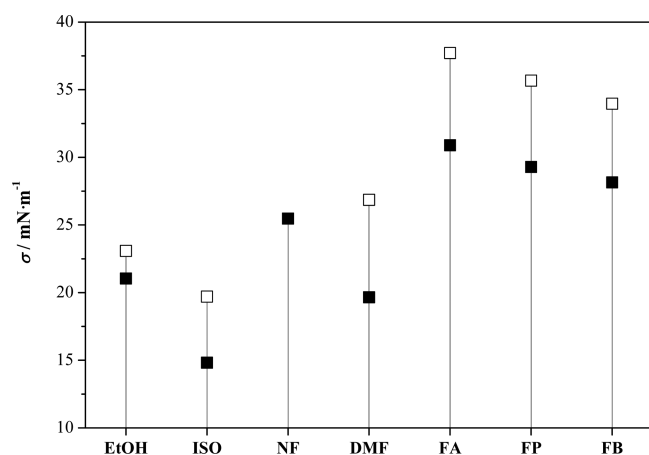


Figure 12. Surface tension, σ , at some temperatures and at $p = 0.1$ MPa for several compounds: (\square) $T = 283.15$ K; (\blacksquare) $T = 338.15$ K. Ethanol (EtOH), ref 23; isooctane (ISO), ref 25; normafluid ISO 4113 (NF), ref 30; 2,5-dimethylfuran (DMF), ref 8; furfuryl acetate (FA), furfuryl propionate (FP), and furfuryl butyrate (FB).

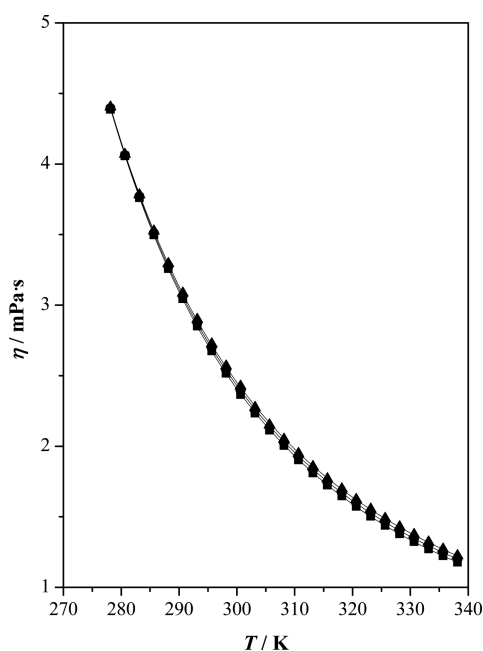


Figure 13. Dynamic viscosity, η , at $p = 0.1$ MPa as a function of temperature for the studied compounds: (\blacksquare) furfuryl acetate, (\bullet) furfuryl propionate, and (\blacktriangle) furfuryl butyrate.

Refractive index, n_D , and permittivity, ϵ , are two properties highly linked because in transparent and nonmagnetic compounds, n_D can be calculated from the relation between static permittivity and vacuum permittivity. Taking into account that a compact molecular packaging diminishes the light propagation velocity and, consequently, increases n_D and ϵ , the values obtained follow the expected sequence: furfuryl acetate > furfuryl propionate > furfuryl butyrate. Both properties decrease linearly when temperature increases as it showed in Figure 11 and the coefficients for the correlation can be found in Table 3. Refractive index values obtained at $T = 293.15$ K show a good agreement with those previously published;¹¹ the deviations were less than 0.4%.

The evaluation of the droplet size and fuel distribution in the engines is usually performed using optical techniques like

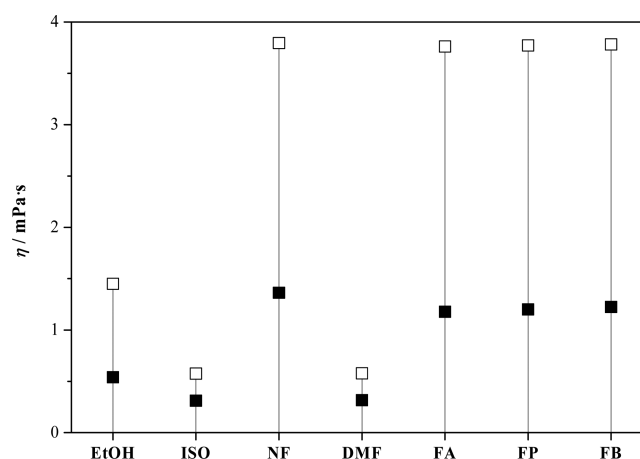


Figure 14. Dynamic viscosity, η , at some temperatures and at $p = 0.1$ MPa for several compounds: (\square) $T = 283.15$ K; (\blacksquare) $T = 338.15$ K. Ethanol (EtOH), ref 23; isooctane (ISO), ref 25; normafluid ISO 4113 (NF), ref 30; 2,5-dimethylfuran (DMF), ref 8; furfuryl acetate (FA), furfuryl propionate (FP), and furfuryl butyrate (FB).

Doppler anemometry that requires the knowledge of the refractive index of the fluid.³⁹ At $T = 298.15$ K, the values obtained for the esters are similar to n_D of the normafluid and higher (up to 7%) than other fuels.¹¹

Surface tension values are graphically presented in Figure 11. For all the compounds surface tension values decrease linearly when temperature rises due to thermal agitation. The higher σ values correspond to furfuryl acetate due to its higher cohesion. Surface tension is responsible of the liquid/gas interfaces tendency to adopt the minimum surface/volume ratio. That is, σ is related to droplet formation or atomization; the lower the σ values are, the easier the drop formation is. A good atomization allows a proper fuel aeration, which increases combustion efficiency reducing pollutant emissions.^{34,40}

Furfuryl esters have higher values of surface tension compared to those found for other fuels (Figure 12). Therefore, if these esters would be used as additives, the addition of surfactants to the mixture would be necessary.

Finally, dynamic viscosity of the liquids, η , were obtained from experimental density and kinematic viscosity, $\eta = \rho \cdot \nu$ (Table S7); the estimated uncertainty was 1%. Dynamic viscosity values increase as the length of the ester chain raises and decrease exponentially with temperature (Figure 13). The Vogel–Fulcher–Tammann equation^{41–43} was used to correlate η with temperature:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left[\frac{B}{T - T_0}\right] \quad (22)$$

where η_0 , B , and T_0 are the fitting parameters and are reported in Table 3 as A , B , and C , respectively.

The movement of particles at different velocities within a fluid induces a friction that gives rise to viscosity. Proper engines operation should include appropriate values of fuel viscosity. Too low viscosity values could result in wear problems due to poor lubrication while very viscous fluids would lead to poor atomization.⁴⁴ Again, the values obtained for furfuryl esters are similar to those of normafluid. It can be also highlighted the strong change in dynamic viscosity with temperature in contrast to other fluids such as isooctane and 2,5-dimethylfuran (Figure 14).

Table 4. PC-SAFT Parameters and Mean Relative Deviations, MRD, for the Modeled Properties

	furfuryl acetate	furfuryl propionate	furfuryl butyrate
M (kg·mol ⁻¹)	0.140137	0.154163	0.168190
m	4.9368	5.1174	5.2948
σ (Å)	3.2556	3.3569	3.4693
(ϵ/k) (K)	250.37	251.25	254.76
k_{ii} (10 ⁻¹⁹ J·m ⁵ ·mol ⁻²)	3.70 + 4.30 × 10 ⁻³ T	4.73 + 4.61 × 10 ⁻³ T	5.70 + 6.00 × 10 ⁻³ T
T_{range} (K)	283.15–434.30	283.15–436.32	283.15–436.27
p_{range} (MPa)	3.35 × 10 ⁻⁴ - 65	3.15 × 10 ⁻⁴ - 65	3.65 × 10 ⁻⁴ - 65
MRD (p_v) (%)	2.24	2.18	0.54
MRD (ρ) (%)	0.33	0.37	0.41
MRD (u) (%)	14.2	12.5	12.3
MRD (σ) (%)	0.10	0.11	0.10

4.4. Modeling. From experimental vapor pressures and densities, the parameters needed to model the fluids with PC-SAFT EoS¹⁷ have been obtained. Table 4 collects parameters values, the working T and p ranges, and the mean relative deviations obtained for each compound in the comparison. The agreement between the experimental and the calculated data for P_v was good, especially for the furfuryl butyrate. The average mean relative deviation obtained was $\overline{\text{MRD}}(P_v) = 1.67\%$ and the higher deviations correspond to the lower temperatures where the vapor pressures are low (Figure S1). The differences between experimental and calculated vapor pressure ranged from -0.94 to $+0.24$ kPa with a mean value of absolute deviation (0.10 kPa) close to the experimental uncertainty.

As it concerns to the volumetric behavior, PC-SAFT EoS reproduces satisfactorily the densities of the three compounds in all the range of temperatures. On the other hand, a change in the sign of deviations at intermediate pressures is observed (Figure S2). The relative deviations ranged from -0.87 to $+0.74\%$ with an average mean relative deviation, $\overline{\text{MRD}}(\rho) = 0.37\%$.

Also speed of sound values predicted by the PC-SAFT EoS have been compared with experimental data. As expected, relative deviations are much higher than for vapor pressure and density (Table 4) especially with increasing temperature (Figure S3). The mean relative deviation ranges from 7% at lower T to 21% at highest T and the overall value was: $\overline{\text{MRD}}(u) = 13\%$. It is well-known that this model does not give a good prediction of u - T curvature. Apparently, a clear improvement can be only achieved by modifying the universal constants of the dispersion term (eqs 8 and 9).^{45,46}

The density gradient theory combined with PC-SAFT EoS has been used to model the surface tension.⁴⁷ The model parameters of the pure compounds have been calculated fitting experimental data reported in this work. These parameters are dependent on the temperature⁴⁸ and are reported in Table 4 together with the deviations obtained in the comparison. The agreement is quite good with overall mean relative deviation, $\overline{\text{MRD}}(\sigma) = 0.10\%$, in all the range of temperatures (Figure S4).

5. CONCLUSIONS

In this work, the thermophysical behavior of three furan derivatives (furfuryl acetate, furfuryl propionate, and furfuryl butyrate) has been characterized in a wide temperature range: 283–436 K. Vapor pressures, volumetric properties up to $p = 65$ MPa, and several properties at $p = 0.1$ MPa (speed of sound, refractive index, static permittivity, surface tension, and viscosity) have been reported and evaluated. Moreover, some

properties have been modeled using PC-SAFT EoS and density gradient theory.

Since furan derivatives have been proposed as fuel additives/substitutes, the obtained data have been compared with those for other fuel components. From this study, it can be concluded that, in general, the furfuryl esters can be suitable additives for fuels. They present high values of normal boiling point, enthalpy of vaporization, density, and speed of sound as well as low isobaric thermal expansibility. In contrast, the bigger values of bulk modulus and surface tension are less attractive but may be partially mitigated by the addition of surfactants. The obtained viscosity is suitable for good lubrication.

In addition, PC-SAFT EoS and DGT have been used in order to predict the thermophysical behavior of these compounds under different conditions. The agreement between experimental and calculated values is satisfactory for vapor pressure, density, and surface tension values but not as good for speeds of sound. The overall average mean relative deviations values were: $\overline{\text{MRD}}(p_v) = 1.67\%$, $\overline{\text{MRD}}(\rho) = 0.37\%$, $\overline{\text{MRD}}(u) = 13\%$, and $\overline{\text{MRD}}(\sigma) = 0.10\%$.

■ ASSOCIATED CONTENT

📄 Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00304.

Additional materials as presented in the text. (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel: +34 976762295. E-mail: celadi@unizar.es.

ORCID

Carlos Lafuente: 0000-0003-3632-6822

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

Authors are indebted by financial support from Gobierno de Aragón and Fondo Social Europeo (E-54) “Construyendo Europa desde Aragón”.

■ REFERENCES

- (1) Biernat, K. *Storage stability of fuels*; InTech: 2015.
- (2) European biofuels technology platform. <http://www.biofuelstp.eu>.
- (3) Surisetty, V. R.; Dalai, A. K.; Kozinski, J. *Appl. Catal., A* **2011**, *404*, 1.

- (4) Hassan, M. H.; Kalam, Md. A. *Procedia Eng.* **2013**, *56*, 39.
- (5) Paine, J. B., III; Pithawalla, Y. B.; Naworal, J. D. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2008**, *83*, 37.
- (6) McCormick, R. L.; Ratcliff, M. A.; Christensen, E.; Fouts, L.; Luecke, J.; Chupka, G. M. *Energy Fuels* **2015**, *29*, 2453.
- (7) Xu, N.; Gong, J.; Huang, Z. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2016**, *54*, 1189.
- (8) Lomba, L.; Aznar, I.; Gascón, I.; Lafuente, C.; Giner, B. *Thermochim. Acta* **2015**, *617*, 54.
- (9) Jezak, S.; Dzida, M.; Zorebski, M. *Fuel* **2016**, *184*, 334.
- (10) Zanetti, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 535.
- (11) Burdock, G. A. *Fenaroli's handbook of flavor ingredients*, 5th ed. CRC Press: Boca Raton, FL, 2004.
- (12) Mathews, J. H.; Fehlandt, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 3212.
- (13) Li, X.; Jia, P.; Wang, T. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7621.
- (14) Shi, W.; Niu, Y.; Qiu, M.; Song, B. *Riyong Huaxue Gongye* **2009**, *39*, 46.
- (15) Antón, V.; Muñoz-Embid, J.; Artal, M.; Lafuente, C. *Fluid Phase Equilib.* **2017**, *433*, 126.
- (16) Guerrero, H.; Lafuente, C.; Royo, F. M.; Lomba, L.; Giner, B. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 3009.
- (17) Gross, J.; Sadowski, G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 1244.
- (18) Chapman, W. G.; Jackson, G.; Gubbins, K. E. *Mol. Phys.* **1988**, *65*, 1057.
- (19) Barker, J. A.; Henderson, D. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 2856.
- (20) Barker, J. A.; Henderson, D. *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4714.
- (21) Cahn, J. W.; Hilliard, J. E. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 258.
- (22) Dillon, H. E.; Penoncello, S. G. *Int. J. Thermophys.* **2004**, *25*, 321.
- (23) Vázquez, G.; Alvarez, E.; Navaza, J. M. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40*, 611.
- (24) Kiselev, S. B.; Ely, J. F.; Abdulagatov, I. M.; Huber, M. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 6916.
- (25) DIPPR 801. *Critically evaluated thermophysical property database useful for chemical process design and equilibrium calculations.*
- (26) Torin-Ollarves, G. A.; Segovia, J. J.; Martín, M. C.; Villamañan, M. A. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *44*, 75.
- (27) Plantier, F.; Daridon, J. L. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 2077.
- (28) Chorazewski, M.; Dergal, F.; Sawaya, T.; Mokbel, I.; Grolier, J.-P. E.; Jose, J. *Fuel* **2013**, *105*, 440.
- (29) Ndiaye, E. H. I.; Bazile, J.-P.; Nasri, D.; Boned, C.; Daridon, J. L. *Fuel* **2012**, *98*, 288.
- (30) Purwar, H.; Lounnaci, K.; Idlahcen, S.; Rozé, C.; Blaisot, J.-B.; Menard, T. *Quantitative comparison of fuel spray images obtained using ultrafast coherent and incoherent double-pulsed illumination.* ILASS. 26th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems. Bremen, Germany, 2014.
- (31) Zhou, G.; Roby, S.; Wei, T.; Yee, N. *Energy Fuels* **2014**, *28*, 3138.
- (32) Ihmels, E. C.; Gmehling, J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 4470.
- (33) Prieto, N. M. C. T.; Ferreira, A. G. M.; Portugal, A. T. G.; Moreira, R. J.; Santos, J. B. *Fuel* **2015**, *141*, 23.
- (34) Wei, H.; Yao, C.; Pan, W.; Han, G.; Dou, Z.; Wu, T.; Liu, M.; Wang, B.; Gao, J.; Chen, C.; Shi, J. *Fuel* **2017**, *188*, 427.
- (35) Bridgman, P. W. *The physics of high pressure*; G. Bell: London, 1958.
- (36) Pratas, M. J.; Oliveira, M. B.; Pastoriza-Gallego, M. J.; Queimada, A. J.; Piñeiro, M. M.; Coutinho, J. A. P. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 3806.
- (37) Tat, M. E.; Van Gerpen, J. H. *Measurement of biodiesel speed of sound and its impact on injection timing.* Final Report: NREL/SR-510-31462, 2003.
- (38) Boehman, A. L.; Morris, D.; Szybist, J. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 1877.
- (39) Fernandes, V. H. *Investigation of the refractive index of combustion engines fuels for applications in spray diagnostics.* Ph.D. Thesis; Chalmers University of Technology: Goteborg, Sweden, 2008.
- (40) Wang, X.; Huang, Z.; Kutti, O. A.; Zhang, W.; Nishida, K. *Int. J. Heat Fluid Flow* **2010**, *31*, 659.
- (41) Vogel, H. *Physikalische Zeit.* **1921**, *22*, 645.
- (42) Fulcher, G. S. *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*, 339.
- (43) Tammann, G.; Hesse, W. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *156*, 245.
- (44) Ejim, C. E.; Rahman, M. A.; Amirfazli, A.; Fleck, B. A. *Fuel* **2010**, *89*, 1872.
- (45) Liang, X.; Maribo-Mogensen, B.; Thomsen, K.; Yan, W.; Kontogeorgis, G. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 14903.
- (46) Liang, X.; Kontogeorgis, G. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 1373.
- (47) Fu, D.; Jiang, H.; Wang, B.; Fu, S. *Fluid Phase Equilib.* **2009**, *279*, 136.
- (48) Cornelisse, P. M. W. *squared gradient theory applied. Simultaneous modeling of interfacial tension and phase behavior.* Ph.D. Thesis; Delft University of Technology: Delft, The Netherlands, 1997.

This document is confidential and is proprietary to the American Chemical Society and its authors. Do not copy or disclose without written permission. If you have received this item in error, notify the sender and delete all copies.

Comparative study of 2-ethylthiophene and 2-ethylfuran

Journal:	<i>Journal of Chemical & Engineering Data</i>
Manuscript ID	je-2018-00153c
Manuscript Type:	Article
Date Submitted by the Author:	25-Feb-2018
Complete List of Authors:	Antón, Victor; Universidad de Zaragoza, Química Física Giner, Beatriz; Uz, Artigas, Hector; University de Zaragoza, Departamento Quimica Fisica Gascón, Ignacio; Universidad de Zaragoza, Química Física Lafuente, Carlos; Universidad de Zaragoza, Química Física

SCHOLARONE™
Manuscripts

Comparative study of 2-ethylthiophene and 2-ethylfuran

Victor Antón^a, Beatriz Giner^b, Héctor Artigas^a, Ignacio Gascón^a, Carlos Lafuente^{a,*}

^aDepartamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza,
50009, Zaragoza, Spain

^bFacultad de Ciencias de la Salud, Universidad San Jorge, Villanueva de Gállego,
50830, Zaragoza, Spain

*Carlos Lafuente. E-mail. celadi@unizar.es Phone: +34 976762295

ABSTRACT: In this contribution, we report different thermophysical properties for two derivatives of heterocyclic compounds (2-ethylthiophene and 2-ethylfuran): density, speed of sound, surface tension, kinematic viscosity, and static permittivity at atmospheric pressure ($p = 0.1$ MPa) from $T = 278.15$ K to 338.15 K. Furthermore, refractive index has been analysed in the temperature range from $T = 283.15$ K to 338.15 K. Additionally, density values have been obtained at pressures up to 65 MPa in the temperature range (283.15 - 338.15) K. Moreover, vapor pressures have been determined. Different derivative properties, such as isobaric expansibility, isentropic and isothermal compressibility, molar refraction, dynamic viscosity, enthalpy and entropy of surface formation per unit surface area, dipolar moment and enthalpy of vaporization have been calculated from experimental results. Finally, these properties have been analysed and compared with previous data published in the literature for the same and related compounds.

Keywords: 2-ethylfuran, 2-ethylthiophene, thermophysical properties

INTRODUCTION

Nowadays, air contamination due to the emission of pollutant gases into the atmosphere, especially SO_x produced by combustion for gasoline and other kinds of fossil fuels, is an increasing global concern. In this sense, governments for numerous countries in the world have approved air quality laws to limit or eliminate sulphur emissions¹. The main source of sulphur air pollution are compounds present in fossil fuels, such as thiophene and its derivatives being with an alkyl chain attached to the thiophene ring, for example 2-ethylthiophene². In order to limit sulphur emissions, different strategies have been proposed to reduce the amount of sulphur present in these fuels. Hydrodesulphurization is the most relevant process to remove sulphur from natural gas and petroleum³. Other used methods are: photodegradation⁴, solvent extraction⁵, supercritical reaction⁶, or oxidative processes⁵⁻⁷. Also biological methods that make use of microorganisms that need sulphur for living have been investigated⁸. A complete thermophysical characterization of sulphurated compounds in different conditions of pressure and temperature would be very useful for the development of these methodologies and to improve their efficiency.

A different alternative for pollution reduction is the use of less contaminant biofuels obtained from renewable sources such as furan and its derivatives, like 2-ethylfuran. The last one is present in different aliments: coffee, baked products, canned foods, sauces, beverages⁹, or guava juice¹⁰ and it is investigated as a component of the next generation of biofuels because its characteristics are similar to 2-methylfuran and 2,5-dimethylfuran¹¹.

Here we present a thermophysical comparative study of 2-ethylthiophene and 2-ethylfuran, this work involves several properties at different temperatures and in the case of densities also at different pressures. The results obtained for both compounds

1
2
3 have been compared with each other and also with other members of their respective
4
5 families.

6
7 A complete bibliographic survey about thermophysical properties of 2-
8 ethylfuran and 2-ethylthiophene published in the scientific literature revealed that
9 densities, refractive indices, dynamic viscosities, surface tensions and vapor pressures
10 have been already reported for 2-ethylthiophene. Levi and Nicholls¹² presented values
11 of density and refractive index at $T = 293.15$ K. Jeffery et al.¹³ reported data of density
12 and surface tension from $T = 293.15$ K to 333.15 K and refractive index at
13 $T = 293.15$ K. Yur'ev and Khmel'nitskii¹⁴ obtained values of density and refractive
14 index at $T = 293.15$ K. Xiaoqin et al.¹⁵ published one value of dynamic viscosity at $T =$
15 293.15 K. In the contribution of Conary et al.¹⁶, density at $T = 293.15$ K was reported.
16 Finally, vapor-liquid equilibrium has been studied in several publications: Levi and
17 Nicholls¹², Wender et al.¹⁷, and Wang and Li¹⁸ have reported data of boiling points;
18 while Eon et al.¹⁹ measured vapor pressures from $T = 333.15$ K to 373.15 K. Also, Giles
19 and Wilson²⁰ reported two values of vapor pressure.

20
21 In the case of 2-ethylfuran, previous studies are scarce. Shuikin et al.²¹ published
22 values of density and refractive index at $T = 293.15$ K, and the normal boiling point. On
23 the other hand, Paul²² gave experimental data at $T = 286.15$ K of density and refractive
24 index. Levi and Nicholls¹² reported the normal boiling point and values of refractive
25 index and density at $T = 293.15$ K. Finally, refractive index at $T = 294.15$ K and boiling
26 point was presented by Scharf and Wolters²³.

50 51 **MATERIALS AND METHODS**

52
53 The chemical structure of the two studied compounds has been represented in
54 Figure 1, while the commercial source, purity, and water content for 2-ethylthiophene
55
56
57
58
59
60

1
2
3 and 2-ethylfuran have been collected in Table 1. The water content of the samples can
4
5 affect significantly to the obtained results in the analysis of thermophysical properties,
6
7 consequently, it is very important to quantify it. To carry out this operation, we have
8
9 used an automatic titrator Crison KF 1S-2B.

10
11 All the properties reported in this contribution, except refractive indices and
12
13 vapor pressures, have been investigated in the range of temperature from $T = 278.15$ K
14
15 to 338.15 K with intervals of 2.5 K and at $p = 0.1$ MPa. Refractive index at atmospheric
16
17 pressure and densities at high pressures (up to 65 MPa), has been analysed from $T =$
18
19 283.15 K to 338.15 K while vapor pressures have been determined between $T = 285$ K
20
21 and 415 K (depending on the compound studied).
22
23

24
25 Density, ρ , and speed of sound, u , have been determined with an Anton Paar
26
27 DSA 5000 internally thermostated at ± 0.005 K. This instrument can measure both
28
29 properties simultaneously; the work frequency of sound analyser is 3 MHz. The
30
31 apparatus has been calibrated using ultra-pure water and dry air. After proper
32
33 calibration, the uncertainty of density and speed of sound are 0.05 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ and 0.5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
34
35 respectively.
36

37
38 An Anton Paar DMA HP cell connected to an Anton Paar DMA 5000 evaluation
39
40 unit has been employed to study the $p\rho T$ behavior of the liquids. The temperature is
41
42 maintained constant at ± 0.01 K. Furthermore, high pressure values are achieved thanks
43
44 to a hand pump 750.1100 from Sitec. A pressure transducer US181, from Measuring
45
46 Specialties is used to determine the pressure, whose uncertainty has been estimated in
47
48 0.005 MPa. The uncertainty of density measurements is 0.1 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Procedure and
49
50 calibration details can be found in a previous paper.²⁴
51

52
53 A refractometer Abbemat-HP from Dr. Kernchen has been utilised to measure
54
55 refractive index, n_D , at 589.3 nm, sodium D wavelength. The temperature is maintained
56
57
58
59
60

1
2
3 constant at ± 0.01 K with two Peltier thermostats. The uncertainty for values of
4
5 refractive index is estimated in $5 \cdot 10^{-5}$.

6
7 Surface tension, σ , has been analysed using a drop volume tensiometer Lauda
8
9 TVT-2. The temperature has been maintained within ± 0.01 K by a Lauda E-200
10
11 thermostat. The estimated uncertainty for values of surface tension is $0.2 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

12
13 Kinematic viscosities, ν , have been determined using an Ubbelohde capillary
14
15 viscometer and a measuring unit Schott-Geräte AVS-440. The temperature is controlled
16
17 between ± 0.01 K with a CT52 Schott-Geräte thermostat. The uncertainty, expressed as
18
19 percentage of the measured values, is 1 %. Ultra-pure water was used to calibrate the
20
21 device. Dynamic viscosities, $\eta = \rho \nu$, were obtained from experimental kinematic
22
23 viscosities and densities. The estimated uncertainty for the last property is 1 %.

24
25
26 Static permittivities, ε , were determined at the frequency of 2 MHz with an
27
28 Agilent 4263BA LCR meter bridged to a four terminal Agilent 16452A test fixture. The
29
30 temperature is maintained constant at ± 0.01 K, by a CT52 Schott-Geräte thermostat.
31
32 The uncertainty is estimated to be 1 %.

33
34
35 Vapor pressures, p_v , have been determined using a dynamic recirculating still
36
37 from Fischer-Labodest. An Automatic Systems Laboratories F25 thermometer has been
38
39 used to measure the equilibrium temperature. For the pressure control a Paroscientific
40
41 Digiquartz 735-215A-102 pressure transducer has been employed. The uncertainty in
42
43 temperature and pressure is 0.01 K and 0.05 kPa, respectively.

44
45
46 All these devices are previously checked by measuring standard reference
47
48 fluids.²⁴
49

RESULTS

Density values as a function of pressure and temperature are collected in Table 2, while experimental values of the thermophysical properties at atmospheric pressure as a function of temperature together with some derivate properties are reported in Table 3. Finally, the experimental vapour pressures as a function of temperature can be found in Table 4. On the other hand, isobaric expansibilities, α_p , and isothermal compressibilities, κ_T , as a function of pressure and temperature calculated from $p\rho T$ data have been included in Tables S1-S2 of the Supplementary Material.

The three-dimensional $p\rho T$ correlating model TRIDEN²⁵ has been used to correlate the experimental values of density with pressure and temperature. This model combines the Tait equation²⁶, used for temperature and pressure dependence, and modified Rackett equation^{27,28} for liquid saturation densities:

$$\rho_0 = \frac{A_R}{B_R [1+(1-T/C_R)^{D_R}]} \quad (1)$$

$$\rho = \frac{\rho_0}{1 - C_T \ln\left(\frac{B_T + p}{B_T + p_0}\right)} \quad (2)$$

$$B_T = b_0 + b_1\left(\frac{T}{E_T}\right) + b_2\left(\frac{T}{E_T}\right)^2 + b_3\left(\frac{T}{E_T}\right)^3 \quad (3)$$

where A_R , B_R , C_R , and D_R are fitting parameters and, T is absolute temperature, in Rackett equation (equation 1). These four parameters have been correlated with temperature at fixed pressure, in this case at $p_0 = 0.1$ MPa. Meanwhile, in Tait equation, equations 2-3, T and p , are temperature, in Kelvin, and pressure, in MPa. Furthermore, b_0 , b_1 , b_2 , b_3 and E_T are fitting parameters. In equation 2, the parameter C_T is

independent of temperature. The relative root mean-square deviations, $RMSDr$ (%), between experimental and correlated data of densities have been used as statistical values for TRIDEN fits:

$$RMSD_r / \% = 100 \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\rho_{i,exp} - \rho_{i,corr}}{\rho_{i,exp}} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (4)$$

where n is the number of experimental data. Parameters and deviations for the studied compounds have been grouped in Table 5.

The dependence of density with temperature and pressure can be analysed using isobaric expansibility, α_p ($\pm 0.012 \text{ kK}^{-1}$), and isothermal compressibility, κ_T ($\pm 33 \text{ TPa}^{-1}$), respectively. These properties are given by the following thermodynamic relations:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (6)$$

where temperature and pressure partial derivatives of density needed to calculate these properties have been calculated numerically.

Experimental values of densities at atmospheric pressure and at high pressures as a function of temperature along with calculated isobaric expansibilities, and isothermal compressibilities have been represented in Figures 2 and 3.

The following properties: speed of sound, refractive index, surface tension, and static permittivity had a linear dependence with temperature. The equation used to correlate the experimental data with temperature was:

$$Y = AT + B \quad (7)$$

where Y is the studied property and A and B are the fitting parameters. The best fitting parameters with the corresponding relative root-mean square deviations between experimental and correlated values have been shown in Table 6 and the correlation equations have been plotted together with experimental values in the figures indicated below.

Speeds of sound have been plotted in Figure 4. Isentropic compressibility, $\kappa_s = 1/(\rho u^2)$ can be calculated, if the ultrasonic absorption is negligible, from experimental density and speed of sound values using Newton-Laplace equation²⁹. The values for isentropic compressibility for the studied compounds have been plotted in Figure 5.

In Figures 6 and 7, we have presented experimental values of refractive index and molar refraction, respectively. The last property has been calculated using Lorentz-Lorenz relation, using the empirical data of density and refractive index.

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} V_m \quad (8)$$

Surface tension values have been plotted in Figure 8. Two derived properties from surface tension were also obtained in this study: entropy, $\Delta S_\sigma = -(\partial\sigma/\partial T)_p$, and enthalpy, $\Delta H_\sigma = \sigma - T(\partial\sigma/\partial T)_p$, of surface formation per unit surface area.

The Vogel-Fulcher-Tamman equation³⁰⁻³² has been employed to fit the experimental values of dynamic viscosity with temperature:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp[B/(T - T_0)] \quad (9)$$

where T_0 , B and η_0 are adjustable parameters. These parameters and the relative root-mean square deviations are collected in Table 6. We have represented in Figure 9 experimental data of dynamic viscosity and their correlation for 2-ethylthiophene and 2-ethylfuran.

Static permittivities have been plotted in Figure 10. The dipolar moment for both compounds was estimated with the Onsager equation³³, using the experimental data of density, refractive index, and static permittivity:

$$\mu^2 = \frac{9\kappa TM}{4\pi N_A \rho} \frac{(\epsilon - n_D^2)(2\epsilon + n_D^2)}{\epsilon(n_D^2 + 2)^2} \quad (10)$$

in the last expression, N_A is the Avogadro constant, M is the molecular mass and κ is the Boltzmann constant.

Finally, vapor pressures for 2-ethylfuran and 2-ethylthiophene have been correlated with temperature using Antoine equation.

$$\log p = A - \frac{B}{C + t} \quad (11)$$

being A , B , and C fitting parameters, p , vapor pressure in kPa, and t , temperature in Celsius degrees. These values have been collected in Table 6, along with the corresponding relative root mean square deviations. The graphical representation of experimental results versus temperature was shown in Figure 11. From variation of vapour pressure with temperature, the enthalpy of vaporization can be obtained.

DISCUSSION

In this section, the properties studied are discussed taking into consideration the structure and intermolecular interactions of the compounds analysed. Moreover, the properties reported have been compared with experimental information published previously in the literature^{12-23,34,35}.

Experimental and correlated values of density at atmospheric pressure and high pressure for 2-ethylthiophene and 2-ethylfuran are shown in Figures 2 and 3, respectively. It is possible to see that density decreases when temperature increases at atmospheric pressure for both compounds. Additionally, in all the range of temperatures analysed, density for 2-ethylthiophene is higher than density for 2-ethylfuran. This difference is mainly due to the higher mass of the sulphurated compound compared to the oxygenated compound, since the molar volume of both species is quite similar. When temperature and pressure are considered simultaneously it can be observed that density increases with pressure and decreases with temperature, as it could be expected. Density decreases with temperature because of the thermal expansion and weakening of intermolecular interactions. Comparing with other related compounds, it can be established that, at atmospheric pressure, the sequence for density values in the thiophene family³⁴ is: thiophene > 2-methylthiophene > 2-ethylthiophene > 2,5-dimethylthiophene. Thiophene does not have any alkyl chain attached to the heterocycle and presents the more compact. When the number of carbon atoms attached to the heterocycle increases, density decreases. Comparing 2-ethylthiophene and 2,5-dimethylthiophene (same number of carbon atoms) it can be deduced that 2,5-dimethylthiophene presents a bigger steric hindrance than 2-ethylthiophene, consequently, density of 2,5-dimethylthiophene is smaller than density of

1
2
3 2-ethylthiophene. In the case of furan family³⁵, the sequence is the same: furan > 2-
4
5 methylfuran > 2-ethylfuran > 2,5-dimethylfuran.
6

7 Density data at atmospheric pressure obtained in this contribution for 2-
8
9 ethylfuran are in good agreement with the value reported by Shuikin et al.²¹, the
10
11 absolute deviation between both dataset is 0.0029 g·cm⁻³. Nevertheless, the comparison
12
13 with the data obtained by Levi and Nicholls¹² presents a deviation of 0.0074 g·cm⁻³. For
14
15 2-ethylthiophene, experimental density at atmospheric pressure is in good agreement
16
17 with reported values in the literature. The absolute deviation is 0.0014 g·cm⁻³ with the
18
19 data by Levi and Nicholls¹² and Conary et al.¹⁶, 0.0013 g·cm⁻³ by Jeffery et al.¹³ at $T =$
20
21 293.15 K, and 0.0006 g·cm⁻³ by Yur'ev and Khmel'nitskii¹⁴.
22
23

24 It is known that the stronger are molecular interactions, the lower is the
25
26 expansibility of a liquid³⁶. The values of isobaric expansibility for 2-ethylfuran are
27
28 higher than α_p values for 2-ethylthiophene. This suggests that the interactions between
29
30 molecules of 2-ethylthiophene are stronger than interactions between 2-ethylfuran
31
32 molecules. Furthermore, the values for this property increase with temperature and
33
34 decrease with pressure in both liquids.
35
36

37 The isothermal compressibility follows the same trend than the isobaric
38
39 expansibility: κ_T values are higher for 2-ethylfuran than for 2-ethylthiophene. This
40
41 seems to indicate that molecules of 2-ethylthiophene present a more compact packing
42
43 than molecules of 2-ethylfuran. In this case, isothermal compressibility decreases when
44
45 pressure increases and temperature decreases.
46
47

48 As it could be expected, speed of sound for both liquids decreases with
49
50 temperature. In this case, the values for 2-ethylthiophene are higher than the values for
51
52 2-ethylfuran. The trend followed by the thiophene family³⁴ depends on the temperature,
53
54 except for 2-ethylthiophene. This compound shows always the highest values in all
55
56
57
58
59
60

1
2
3 range of temperatures. At low temperatures, for the rest of liquids, the trend is:
4 thiophene > 2-methylthiophene > 2,5-dimethylthiophene. Against, at high temperatures,
5 the sequence is: 2-methylthiophene \approx 2,5-dimethylthiophene > thiophene. In the case of
6 furan family³⁵, the sequence for speed of sound is: 2,5-dimethylfuran \geq 2-ethylfuran >
7 2-methylfuran > furan.
8
9
10
11
12

13 In the whole temperature range, isentropic compressibility values for 2-
14 ethylthiophene are smaller than for 2-ethylfuran. This is in good agreement with
15 previous observations that suggest a more compact packing for 2-ethylthiophene
16 molecules. Comparing with thiophene and its derivatives³⁴, the sequence for this
17 property is: 2,5-dimethylthiophene > 2-ethylthiophene > 2-methylthiophene >
18 thiophene, confirming the previous conclusion obtained in the density study.
19
20
21
22
23
24
25

26 Refraction index gives the relation between the speed of light in the vacuum and
27 the speed of light in the medium under study and is a reflect of the molecular packing.
28 The more compact is the molecular packing, the lower is the speed of light in the
29 medium. In consequence, 2-ethylthiophene shows higher values for this property than 2-
30 ethylfuran in all the range of analysed temperatures, probably due the larger
31 polarizability of sulphur atom³⁷. Considering the thiophene family³⁴, it can be observed
32 that thiophene presents the higher values of this property and 2-ethylthiophene and 2,5-
33 dimethylthiophene the lower values. However, in the case of the furan family³⁵, the
34 sequence is: 2,5-dimethylfuran > 2-ethylfuran > 2-methylfuran > furan. This behavior
35 suggests that the polarizability of the derivatives of furan increases when the number of
36 methyl groups attached to the heterocycle increases, and consequently the refractive
37 index values are also bigger for the 2,5-dimethyl and 2-ethyl derivatives.
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51

52 Furthermore, we have compared our experimental data with those provided in
53 the literature. In the case of 2-ethylfuran, experimental values are in good agreement
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 with the data reported by Levi and Nicholls¹² and Shuikin et al.²¹, absolute deviation are
4 0.0022 and 0.0006, respectively. For 2-ethylthiophene, our values are in excellent
5 agreement with the values reported by Levi and Nicholls¹², Jeffery et al.¹³ and Yur'ev
6 and Khmel'nitskii¹⁴, being the absolute deviations 0.0012, 0.0005 and 0.0010,
7 respectively.
8
9

10
11
12
13 Molar refraction for both compounds decreases linearly with temperature.
14
15 Moreover, molar refraction for 2-ethylfuran is smaller than for 2-ethylthiophene in the
16 whole temperature range. Molar refraction represents the hard core volume of a mole of
17 molecules³⁸. The free molar volume can be calculated easily through the previous
18 property. At $T = 298.15$ K, 2-ethylthiophene and 2-ethylfuran present the following
19 values for the free volume: $79.57 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, and $78.9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively.
20
21
22
23
24
25

26
27 Surface tension, dynamic viscosity and vapor pressure are directly related with
28 molecular interactions in the liquid phase. As expected, the values of surface tension
29 decrease when the temperature increases for both compounds. Moreover, surface
30 tension is higher for 2-ethylthiophene than for 2-ethylfuran in all the range of
31 temperatures, confirming that 2-ethylthiophene presents stronger interactions than 2-
32 ethylfuran. Due to the linear dependence of the surface tension with temperature for
33 both compounds the corresponding entropies of surface formation per unit surface area
34 were constant in the temperature range considered. On the other hand, the enthalpy of
35 surface formation is also higher for 2-ethylthiophene than for 2-ethylfuran, ΔH_σ values
36 at $T = 298.15$ K are $64.42 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ and $60.89 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ for 2-ethylthiophene and 2-
37 ethylfuran, respectively. Comparing the values obtained for 2-ethylthiophene with other
38 compounds of the same family³⁴, we found the expected sequence: thiophene > 2-
39 methylthiophene > 2-ethylthiophene > 2,5-dimethylthiophene. In the furan family³⁵, the
40 sequence is: 2,5-dimethylfuran > 2-ethylfuran > 2-methylfuran > furan. This indicates
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 that 2,5-dimethylfuran presents the highest cohesive interactions in this family. For 2-
4 ethylthiophene, the absolute deviation is not so good between experimental value and
5 the value reported by Jeffery et al.¹³ at $T = 293.15$ K, being the difference $0.61 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.
6
7

8
9 Similarly to surface tension, dynamic viscosity decreases with temperature
10 because intermolecular forces become weaker when temperature rises and viscosity
11 values are higher for 2-ethylthiophene than for 2-ethylfuran throughout the temperature
12 range. In the furan family³⁵, the sequence is the same observed for surface tension,
13 confirming that 2,5-dimethylfuran presents the strongest intermolecular interactions.
14 However, in the thiophene family³⁴, it changes: 2,5-dimethylthiophene > 2-
15 ethylthiophene > 2-methylthiophene > thiophene. For this property, we have found only
16 one value for 2-ethylthiophene at $T = 293.15$ K, reported by Xiaoquin¹⁵, and the
17 difference between both values is $0.062 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.
18
19

20
21 It can be observed that, in all the temperature range, static permittivities are
22 bigger for 2-ethylthiophene than for 2-ethylfuran. While dipole moments calculated are
23 very similar for both compounds, although is slightly higher for 2-ethylfuran; at
24 $T = 298.15$ K, the dipole moment obtained for 2-ethylthiophene is 0.72 D , and 0.76 D
25 for 2-ethylfuran.
26
27

28
29 As it could be expected, at a given temperature, the vapor pressure for 2-
30 ethylfuran is higher than vapor pressure for 2-ethylthiophene, as can be observed in
31 Figure 11. This behavior is in good agreement with previously discussed values of
32 surface tension and dynamic viscosities that reveal strong molecular interactions in 2-
33 ethylthiophene. The trend for thiophene family³⁴ is: thiophene > 2-methylthiophene > 2-
34 ethylthiophene \geq 2,5-dimethylthiophene. On the other hand, in the furan family³⁵, the
35 sequence is the same. The enthalpies of vaporization at $T = 298.15$ K are $40.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
36 and $35.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for 2-ethylthiophene and 2-ethylfuran, respectively; that is, ΔH_{vap} is
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 higher for 2-ethylthiophene as it could be expected. In the case of 2-ethylthiophene the
4
5 normal boiling points that can be found in the literature^{12,17,18} ranges from 406.15 K to
6
7 407.15 K, our experimental value (410.46 K) is clearly higher, on the other hand our
8
9 experimental vapour pressures are lower than those of Eon et al.¹⁹ Regarding to 2-
10
11 ethylfuran our experimental normal boiling point (364.61 K) is close to the values
12
13 reported by Levi and Nicholls¹² (365.25 K) and Shuikin et al.²¹ (364.12 K), but the
14
15 difference with the value given by Scharf and Wolters²³ (365.63 K) is around 1 K.
16
17
18
19

20 21 CONCLUSIONS

22
23 In this contribution, the thermophysical behavior of two derivatives of
24
25 heterocyclic compounds with an ethyl group linked to the central ring (2-ethylthiophene
26
27 and 2-ethylfuran) has been investigated. The following properties have been studied in a
28
29 wide range of temperatures: refractive index, density, speed of sound, surface tension,
30
31 kinematic viscosity, static permittivity, and vapor pressure. Furthermore, densities have
32
33 been obtained at pressures up to 65 MPa and the following derivative properties:
34
35 isobaric expansibility, isothermal compressibility, molar refraction, isentropic
36
37 compressibility, entropy and enthalpy of surface formation, and dipole moment, have
38
39 been obtained from experimental values.
40
41

42
43 The results obtained have been discussed taking into consideration previously
44
45 reported data for the same compounds and other structurally similar. A complete
46
47 revision of the experimental values allow concluding that properties mainly related with
48
49 molecular structure, like refractive index, density, or compressibility, show that 2-
50
51 ethylthiophene present a more compact packing than 2-ethylfuran. On the other hand,
52
53 properties such as dynamic viscosity, surface tension, or vapor pressures are more
54
55
56
57
58
59
60

1
2
3 related with intermolecular forces and reveal that 2-ethylthiophene also show the
4
5 strongest cohesive forces.
6
7

8 9 **Funding**

10
11 PLATON research group acknowledges financial support from Gobierno de
12
13 Aragón.
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

References

- (1) Marcilly, C. Evolution of Refining and Petrochemicals: What is the Place of Zeolites. *Oil Gas Sci. Technol.* **2001**, 56, 499-514.
- (2) Albro, T. G.; Dreifuss, P. A.; Wormsbecher, R. F. Quantitative-Determination of Sulfur-Compounds in FCC Gasolines by AED. A Study of the Effect of Catalyst Type and Catalytic Conditions on Sulfur Distribution. *HRC-J. High Resolut. Chromatogr.* **1993**, 16, 13-17.
- (3) Mohebbali, G.; Ball, A. S. Biodesulfurization of Diesel Fuels. Past, Present and Future Perspectives. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **2016**, 110, 163-180.
- (4) Aazam, E. S. Visible Light Photocatalytic Degradation of Thiophene using Ag-TiO₂/Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposite. *Ceram. Int.* **2014**, 40, 6705-6711.
- (5) Zannikos, F.; Lois, E.; Stournas, S. Desulfurization of Petroleum Fractions by Oxidation and Solvent Extraction. *Fuel Process. Technol.* **1995**, 42, 35-45.
- (6) Li, W.; Guo, S. C. The Variation of Sulfur Forms in Supercritical Desulfurization of Coal with Ethanol. *Fuel Sci. Technol. Int.* **1996**, 14, 651-667.
- (7) Bhutto, A. W.; Abro, R.; Gao, S. R.; Abbas, T.; Chen, X. C.; Yu, G. R. Oxidative Desulfurization of Fuel Oils Using Ionic Liquids: A review. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2016**, 62, 84-97.
- (8) Soleimani, M.; Bassi, A.; Margaritis, A. Biodesulfurization of Refractory Organic Sulfur Compounds in Fossil Fuels. *Biotechnol. Adv.* **2007**, 25, 570-596.
- (9) Maga, J. A. Furans in Food. *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1979**, 11, 355-400.
- (10) Yen, G. C.; Lin, H. T. Changes in Volatile Flavor Components of Guava Juice with High-Pressure Treatment and Heat Processing and During Storage. *J. Agric. Food. Chem.* **1999**, 47, 2082-2087.

- 1
2
3 (11) Smith, A. R.; Meloni, G. Absolute Photoionization Cross Sections of Furanic
4 Fuels: 2-Ethylfuran, 2-Acetylfuran and Furfural. *J. Mass. Spectrom.* **2015**, 50, 1206-
5 1213.
6
7
8
9 (12) Levi, L.; Nicholls, R.V.V. Formation of Styrenes. *Ind. Eng. Chem.* **1958**, 50,
10 1005-1008.
11
12
13 (13) Jeffery, G. H.; Parker, R.; Vogel, A. I. 113. Physical Properties and Chemical
14 Constitution. Part XXXII. Thiophen Compounds. *J. Chem Soc.* **1961**, 570-575.
15
16
17 (14) Khmel'nitskii, L. I.; Yur'ev, Y. K. Preparation of Thiophene and its Homologs
18 from Alcohols. *Zhur. Obshchei.* **1953**, 23, 1725-1730.
19
20
21 (15) Zou, X.; Goupil, J.-M.; Thomas, S. B.; Zhang, F.; Zhu, G.; Valtchev, V.;
22 Mintova, S. Detection of Harmful Gases by Copper-Containing Metal-Organic
23 Framework Films. *J. Phys. Chem. C.* **2012**, 116, 16593-16600.
24
25
26 (16) Conary, R. E.; Devaney, L. W.; Ruidisch, L. E.; McCleary, R. F.; Kreuz, K. L.
27 Thiophene from Hydrocarbons and Sulfur Dioxide. *Ind. Eng. Chem.* **1950**, 42, 467-471.
28
29
30 (17) Wender, I.; Greenfield, H.; Orchin, M. Chemistry of the Oxo and Related
31 Reactions. 4. Reductions in the Aromatic Series. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2656-
32 2658.
33
34
35 (18) Wang, X.; Li, Y. H. Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Binary System of 2-
36 Ethylthiophene plus n-Octane at 101.33 kPa. *Fluid Phase Equilib.* **2014**, 378, 113-117.
37
38
39 (19) Eon, C.; Pommier, C.; Guiochon, G. Vapor Pressures and Second Virial
40 Coefficients of some 5-Membered Heterocyclic Derivatives. *J. Chem. Eng. Data.* **1971**,
41 16, 408-410.
42
43
44 (20) Giles, N. F.; Wilson, G. M. Phase Equilibria on Four Binary Systems: 1,2-
45 Dichloroethane plus trans-1,2-Dichloroethylene, 1-Octene plus 2-Methyl thiophene, 2-
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

1
2 Ethyl thiophene plus 2,2,4-Trimethylpentane, and Cyclopropanecarbonitrile plus Water.

3
4
5 *J. Chem. Eng. Data.* **2006**, 51, 1973-1981.

6
7 (21) Shuikin, N. I.; Karakhanov, R. A.; Ibrakhimov, I. Conversion of
8
9 Tetrahydrofuran Homologs on Palladized Carbon. *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem.*
10
11 *Sci.* **1965**, 14, 147-148.

12
13 (22) Paul, R. Methods of Preparation of the alpha-Alkylfurans. *Bull. Soc. Chim. Fr.*
14
15 **1935**, 2, 2227-2234.

16
17 (23) Scharf, H. D.; Wolters, E. New Synthesis Principle for Furane Derivatives. 2.
18
19 Fragmentation and Recyclizing Condensation of 1,3-Dioxolane-4-ylumions. *Chem.*
20
21 *Ber. -Recl.* **1978**, 111, 639-660.

22
23 (24) Antón, V.; Giner, B.; Artigas, H.; Gascón, I.; Lafuente, C. Thermophysical
24
25 Study of 2-Acetylthiophene: Experimental and Modelled Results. *Fluid Phase Equilib.*
26
27 **2017**, 433, 126-134.

28
29 (25) Ihmels, E. C.; Gmehling, J. Densities of Toluene, Carbon Dioxide, Carbonyl
30
31 Sulfide, and Hydrogen Sulfide over a Wide Temperature and Pressure Range in the sub-
32
33 and supercritical State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 4470-4477.

34
35 (26) Dymond, J. H.; Malhotra, R. The Tait Equation-100 Years on. *Int. J.*
36
37 *Thermophys.* **1988**, 9, 941-951.

38
39 (27) Rackett, H. G. Equation of State for Saturated Liquids. *J. Chem. Eng. Data.* **1970**,
40
41
42
43 15, 514-517.

44
45 (28) Spencer, C. F.; Danner, R. P. Improved Equation for Prediction of Saturated
46
47
48 Liquid Density. *J. Chem. Eng. Data.* **1972**, 17, 236-241.

49
50 (29) Douheret, G.; Davis, M. I. Measurement, Analysis, and Utility of Excess Molar
51
52 $-(\partial V/\partial p)_s$. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 43-50.

- 1
2
3 (30) Vogel, H. Das temperaturabhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten. *Z.*
4
5 *Phys.* **1921**, 22,645-646.
6
7 (31) Fulcher, G.S. Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *J.*
8
9 *Am. Ceram. Soc.* **1925**, 8, 339-355.
10
11 (32) Tammann, G.; Hesse, W. Die abhängigkeit der viscosität von der temperatur bie
12
13 unterkühlten flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 156,254-257.
14
15 (33) Onsager, L. Electric Moments of Molecules in Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**,
16
17 58, 1486-1493.
18
19 (34) Antón, V.; Artigas, H.; Lomba, L.; Giner, B.; Lafuente, C. Thermophysical
20
21 Properties of the Thiophene Family. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**, 125, 509-518.
22
23 (35) Lomba, L.; Aznar, I.; Gascón, I.; Lafuente, C.; Giner, B. Thermophysical Study
24
25 of the Furan Family. *Thermochim. Acta.* **2015**, 617, 54-64.
26
27 (36) Davila, M. J.; Alcalde, R.; Atilhan, M.; Aparicio, S. PrhoT Measurements and
28
29 Derived Properties of Liquid 1-Alkanols. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, 47, 241-259.
30
31 (37) Holland, R. S.; Smyth, C. P. Microwave Adsorption and Molecular Structure in
32
33 Liquids. 10. The Relaxation Times of Nine Heterocyclic Molecules. *J. Phys. Chem.*
34
35 1955, 59, 1088-1092.
36
37 (38) Brocos, P.; Piñeiro, A.; Bravo, R.; Amigo, A. Refractive Indices, Molar
38
39 Volumes and Molar Refractions of Binary Liquid Mixtures: Concepts and Correlations.
40
41
42
43
44 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 550-557.
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60

Table 1. Sample Table

Chemical Name	Formula	CAS Number	Source	Mass Fraction Purity	Method	Water content / ppm	Method
2-Ethylthiophene	C ₄ H ₈ S	87255-9	Alfa Aesar	0.990	GC	451	KF
2-Ethylfuran	C ₄ H ₈ O	3208-16-0	Sigma-Aldrich	0.995	GC	405	KF

Table 2. Experimental Densities, ρ , as a Function of Temperature, T , and Pressure, p .^a

T / K	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ at p / MPa															
	0.1	2.0	5.0	7.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0	40.0	45.0	50.0	55.0	60.0	65.0
2-Ethylthiophene																
283.15	1003.44	1004.84	1007.00	1008.42	1010.51	1013.90	1017.18	1020.37	1023.45	1026.45	1029.36	1032.20	1034.96	1037.65	1040.28	1042.84
288.15	998.47	999.91	1002.13	1003.59	1005.73	1009.20	1012.57	1015.82	1018.97	1022.04	1025.03	1027.90	1030.72	1033.47	1036.14	1038.73
293.15	993.45	994.92	997.20	998.70	1000.90	1004.46	1007.92	1011.25	1014.49	1017.62	1020.67	1023.61	1026.49	1029.29	1032.01	1034.65
298.15	988.39	989.91	992.26	993.80	996.05	999.70	1003.24	1006.67	1009.97	1013.18	1016.30	1019.31	1022.24	1025.10	1027.87	1030.59
303.15	983.42	984.97	987.39	988.98	991.30	995.04	998.67	1002.17	1005.54	1008.81	1012.00	1015.07	1018.07	1020.99	1023.81	1026.56
308.15	978.38	979.99	982.48	984.11	986.49	990.33	994.05	997.63	1001.09	1004.45	1007.68	1010.84	1013.88	1016.86	1019.74	1022.56
313.15	973.34	975.00	977.54	979.22	981.68	985.61	989.42	993.09	996.63	1000.06	1003.38	1006.60	1009.71	1012.75	1015.69	1018.54
318.15	968.32	970.02	972.64	974.36	976.86	980.93	984.83	988.58	992.22	995.71	999.11	1002.39	1005.57	1008.66	1011.66	1014.56
323.15	963.21	964.97	967.69	969.44	972.03	976.20	980.22	984.06	987.78	991.35	994.81	998.17	1001.41	1004.56	1007.62	1010.59
328.15	958.12	959.94	962.71	964.53	967.18	971.45	975.56	979.50	983.31	986.98	990.51	993.94	997.24	1000.47	1003.58	1006.60
333.15	952.99	954.85	957.72	959.58	962.31	966.72	970.93	974.97	978.86	982.61	986.22	989.73	993.09	996.39	999.56	1002.62
338.15	947.86	949.78	952.72	954.65	957.46	961.97	966.32	970.44	974.41	978.26	981.96	985.53	988.98	992.31	995.56	998.71
2-Ethylfuran																
283.15	915.50	917.27	919.69	921.41	923.87	927.84	931.59	935.19	938.66	942.04	945.33	948.50	951.53	954.61	957.60	960.38
288.15	910.08	911.89	914.37	916.19	918.68	922.70	926.63	930.32	933.89	937.37	940.66	943.92	947.13	950.18	953.28	956.10
293.15	904.65	906.44	909.05	910.93	913.50	917.66	921.69	925.54	929.07	932.70	936.06	939.48	942.66	945.78	948.91	951.86
298.15	899.11	901.01	903.73	905.65	908.34	912.57	916.67	920.61	924.30	928.03	931.52	934.92	938.29	941.41	944.69	947.70
303.15	893.58	895.61	898.41	900.35	903.06	907.56	911.72	915.80	919.58	923.37	927.00	930.47	933.84	937.10	940.35	943.48
308.15	888.06	890.15	893.04	895.02	897.93	902.45	906.80	910.98	914.84	918.68	922.47	925.95	929.45	932.76	936.18	939.24
313.15	882.49	884.62	887.63	889.75	892.61	897.40	901.80	906.18	910.18	914.06	917.85	921.58	925.04	928.50	931.93	935.06
318.15	876.88	879.13	882.20	884.37	887.44	892.29	896.91	901.27	905.42	909.50	913.40	917.10	920.67	924.18	927.71	930.91
323.15	871.23	873.56	876.77	878.96	882.17	887.15	891.93	896.47	900.65	904.80	908.80	912.67	916.35	919.97	923.48	926.81
328.15	865.59	867.92	871.27	873.57	876.84	882.03	886.97	891.57	895.96	900.23	904.35	908.24	912.04	915.63	919.32	922.64
333.15	859.90	862.30	865.81	868.20	871.58	876.87	881.93	886.74	891.26	895.59	899.79	903.78	907.66	911.34	915.07	918.60
338.15	854.07	856.63	860.21	862.69	866.19	871.73	876.98	881.86	886.43	890.92	895.20	899.36	903.34	907.07	910.92	914.41

^aStandard uncertainties u are $u(T) = 0.01 \text{ K}$, $u(p) = 0.005 \text{ MPa}$, and the combined expanded uncertainties U_c are $U_c(\rho) = 0.1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ with 0.95 level of confidence ($k=2$).

Table 3. Experimental and Calculated Physicochemical Properties at $p = 0.1$ MPa as a Function of Temperature.^a

T / K	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_{\text{S}} / \text{TPa}^{-1}$	n_{D}	$R_{\text{m}} / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\nu / \text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	ε
2-Ethylthiophene									
278.15	1008.35	1373.23	525.90			32.36	0.9347	0.9425	2.968
280.65	1005.86	1363.39	534.84			32.11	0.9050	0.9103	2.959
283.15	1003.37	1354.15	543.51	1.518405	33.7154	31.80	0.8766	0.8796	2.946
285.65	1000.87	1344.69	552.56	1.516990	33.6388	31.55	0.8498	0.8505	2.936
288.15	998.38	1334.12	562.75	1.515570	33.5619	31.24	0.8244	0.8231	2.929
290.65	995.88	1324.95	572.00	1.514170	33.4859	30.98	0.8003	0.7970	2.916
293.15	993.38	1315.31	581.88	1.512720	33.4071	30.66	0.7772	0.7721	2.911
295.65	990.88	1305.79	591.88	1.511250	33.3272	30.44	0.7554	0.7485	2.900
298.15	988.37	1295.82	602.55	1.509810	33.2487	30.10	0.7345	0.7260	2.887
300.65	985.87	1285.41	613.90	1.508410	33.1724	29.86	0.7148	0.7047	2.878
303.15	983.36	1276.52	624.07	1.506980	33.0944	29.54	0.6960	0.6844	2.871
305.65	980.85	1266.68	635.43	1.505560	33.0168	29.30	0.6780	0.6650	2.858
308.15	978.33	1256.84	647.07	1.504130	32.9386	28.96	0.6606	0.6463	2.848
310.65	975.82	1246.47	659.58	1.502690	32.8598	28.73	0.6442	0.6286	2.838
313.15	973.30	1237.68	670.72	1.501250	32.7808	28.41	0.6282	0.6114	2.833
315.65	970.77	1227.74	683.39	1.499810	32.7018	28.16	0.6130	0.5951	2.820
318.15	968.24	1218.03	696.14	1.498360	32.6221	27.84	0.5981	0.5791	2.810
320.65	965.71	1208.32	709.23	1.496950	32.5446	27.54	0.5840	0.5640	2.799
323.15	963.18	1197.98	723.43	1.495500	32.4647	27.27	0.5702	0.5492	2.792
325.65	960.64	1188.26	737.25	1.494050	32.3848	26.93	0.5566	0.5347	2.782
328.15	958.10	1179.09	750.75	1.492610	32.3053	26.69	0.5437	0.5209	2.775
330.65	955.55	1168.66	766.25	1.491160	32.2252	26.36	0.5313	0.5077	2.766
333.15	953.00	1159.13	780.98	1.489730	32.1461	26.03	0.5190	0.4946	2.753
335.65	950.44	1149.87	795.75	1.488270	32.0653	25.74	0.5072	0.4821	2.745
338.15	947.89	1140.32	811.32	1.486840	31.9860	25.45	0.4965	0.4706	2.734

Table 3. Continuation.

T / K	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_{\text{S}} / \text{TPa}^{-1}$	n_{D}	$R_{\text{m}} / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\nu / \text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	ε
2-Ethylfuran									
278.15	920.97	1281.05	661.64			27.22	0.6870	0.6327	2.837
280.65	918.26	1270.84	674.30			26.91	0.6671	0.6126	2.823
283.15	915.55	1259.43	688.61	1.445331	25.3568	26.59	0.6481	0.5934	2.813
285.65	912.83	1248.72	702.56	1.443898	25.2868	26.31	0.6280	0.5733	2.798
288.15	910.10	1238.51	716.33	1.442451	25.2159	26.01	0.6109	0.5560	2.784
290.65	907.37	1227.58	731.33	1.441015	25.1455	25.62	0.5945	0.5394	2.766
293.15	904.64	1216.74	746.67	1.439560	25.0741	25.32	0.5764	0.5214	2.756
295.65	901.90	1205.19	763.37	1.438171	25.0059	25.09	0.5612	0.5061	2.739
298.15	899.15	1194.88	778.97	1.436723	24.9347	24.78	0.5468	0.4917	2.725
300.65	896.40	1184.06	795.71	1.435305	24.8649	24.43	0.5326	0.4774	2.709
303.15	893.64	1172.45	814.05	1.433874	24.7944	24.12	0.5189	0.4637	2.699
305.65	890.87	1161.84	831.56	1.432441	24.7237	23.81	0.5051	0.4500	2.682
308.15	888.10	1151.48	849.24	1.431001	24.6526	23.51	0.4923	0.4372	2.668
310.65	885.31	1140.56	868.30	1.429579	24.5823	23.22	0.4810	0.4258	2.657
313.15	882.52	1129.20	888.65	1.428144	24.5113	22.91	0.4701	0.4149	2.643
315.65	879.73	1118.12	909.23	1.426712	24.4404	22.66	0.4603	0.4049	2.626
318.15	876.92	1107.36	929.96	1.425280	24.3694	22.30	0.4518	0.3962	2.611
320.65	874.11	1096.53	951.47	1.423850	24.2984	22.07	0.4445	0.3885	2.601
323.15	871.29	1085.58	973.90	1.422415	24.2271	21.77	0.4354	0.3794	2.583
325.65	868.46	1074.76	996.85	1.420974	24.1554	21.40	0.4267	0.3706	2.573
328.15	865.62	1063.82	1020.79	1.419534	24.0837	21.08	0.4181	0.3619	2.559
330.65	862.76	1053.69	1043.96	1.418099	24.0121	20.87	0.4098	0.3536	2.544
333.15	859.90	1042.15	1070.76	1.416687	23.9417	20.50	0.4018	0.3455	2.527
335.65	857.02	1032.11	1095.36	1.415231	23.8689	20.28	0.3935	0.3372	2.516
338.15	854.13	1020.45	1124.33	1.413795	23.7971	19.95	0.3864	0.3300	2.503

^aStandard uncertainties u are $u(T) = 0.005$ K for densities and speeds of sound and $u(T) = 0.01$ K for the rest of properties, $u(p) = 0.003$ MPa, and the combined expanded uncertainties U_c are $U_c(\rho) = 0.05$ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $U_c(u) = 0.5$ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $U_c(n_{\text{D}}) = 5\cdot 10^{-5}$, $U_c(\sigma) = 0.2$ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, $U_c(\varepsilon) = 1$ %, $U_c(\nu) = 1\%$, $U_c(\eta) = 1\%$ with 0.95 level of confidence ($k=2$)

Table 4. Experimental Vapor Pressures as a Function of Temperature.^a

2-Ethylthiophene				2-Ethylfuran			
<i>T</i> / K	<i>p_v</i> / kPa	<i>T</i> / K	<i>p_v</i> / kPa	<i>T</i> / K	<i>p_v</i> / kPa	<i>T</i> / K	<i>p_v</i> / kPa
292.41	0.800	370.40	30.075	289.96	4.960	334.73	36.940
293.45	0.840	374.16	34.190	292.18	5.570	336.84	39.925
296.81	1.030	379.56	40.885	293.77	6.050	338.83	42.915
298.04	1.145	382.77	45.275	295.94	6.770	340.30	45.250
299.11	1.230	387.16	51.935	297.39	7.290	342.60	49.130
302.95	1.520	390.75	57.930	299.52	8.105	344.85	53.180
308.07	2.005	394.79	65.355	301.86	9.080	347.05	57.395
312.28	2.550	397.67	71.066	304.58	10.350	348.94	61.215
315.55	3.010	401.74	79.785	306.32	11.270	350.71	64.980
321.73	4.095	404.64	86.501	308.82	12.640	352.90	69.885
326.03	5.050	406.64	91.350	312.73	15.060	354.83	74.510
330.78	6.285	409.15	97.800	317.62	18.645	356.80	79.340
336.67	8.170	410.46	101.325	320.45	20.980	358.65	84.170
342.00	10.225			322.48	22.795	360.61	89.595
346.57	12.340			324.89	25.185	361.79	92.935
351.71	15.145			327.06	27.465	362.46	94.875
356.68	18.345			329.80	30.600	363.67	98.450
360.83	21.475			331.39	32.495	364.18	100.075
365.10	24.990			333.19	34.850	364.61	101.325

^a Standard uncertainties *u* are $u(T) = 0.01$ K, $u(p_v) = 0.05$ kPa

Table 5. Parameters of the TRIDEN Equation and Relative Root Mean Square Deviations, *RMSDr*.

	2-Ethylthiophene	2-Ethylfuran
$A_R / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	488.80	422.73
B_R	0.6170	0.5901
C_R / K	463.0365	431.1074
D_R	0.75602	0.71583
C_T	0.08390	0.08694
b_0 / MPa	314.14	311.67
b_1 / MPa	-38.806	-118.348
b_2 / MPa	-42.249	-97.991
b_3 / MPa	8.973	43.305
E_T / K	125.08	222.10
$RMSD_r / \%$	0.00	0.01

Table 6. Fitting Parameters and Relative Root Mean Square Deviations, *RMSDr*, for the Studied Properties

property	equation	compound	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>RMSDr</i> /%
$u / (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	7	2-Ethylthiophene	-3.8919	2456.02		0.02
		2-Ethylfuran	-4.3491	2491.25		0.03
n_D	7	2-Ethylthiophene	$-5.742 \cdot 10^{-4}$	1.681028		0.00
		2-Ethylfuran	$-5.730 \cdot 10^{-4}$	1.607559		0.00
$\sigma' / (\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	7	2-Ethylthiophene	-0.1151	64.42		0.11
		2-Ethylfuran	-0.1211	60.87		0.15
$\eta / (\text{mPa}\cdot\text{s})$	9	2-Ethylthiophene	0.01433	1269.927	-25.296	0.10
		2-Ethylfuran	0.03745	567.832	77.508	0.23
ε	7	2-Ethylthiophene	-0.00387	4.044		0.06
		2-Ethylfuran	-0.00562	4.400		0.07
p_v / kPa	11	2-Ethylthiophene	5.9346	1330.745	201.397	0.39
		2-Ethylfuran	6.0426	1230.203	213.289	0.09

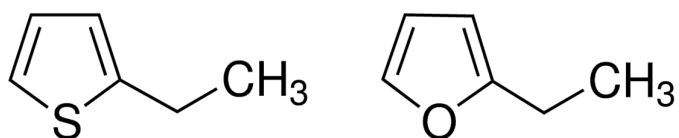


Figure 1. Chemical structure for 2-ethylthiophene (left) and 2-ethylfuran (right).

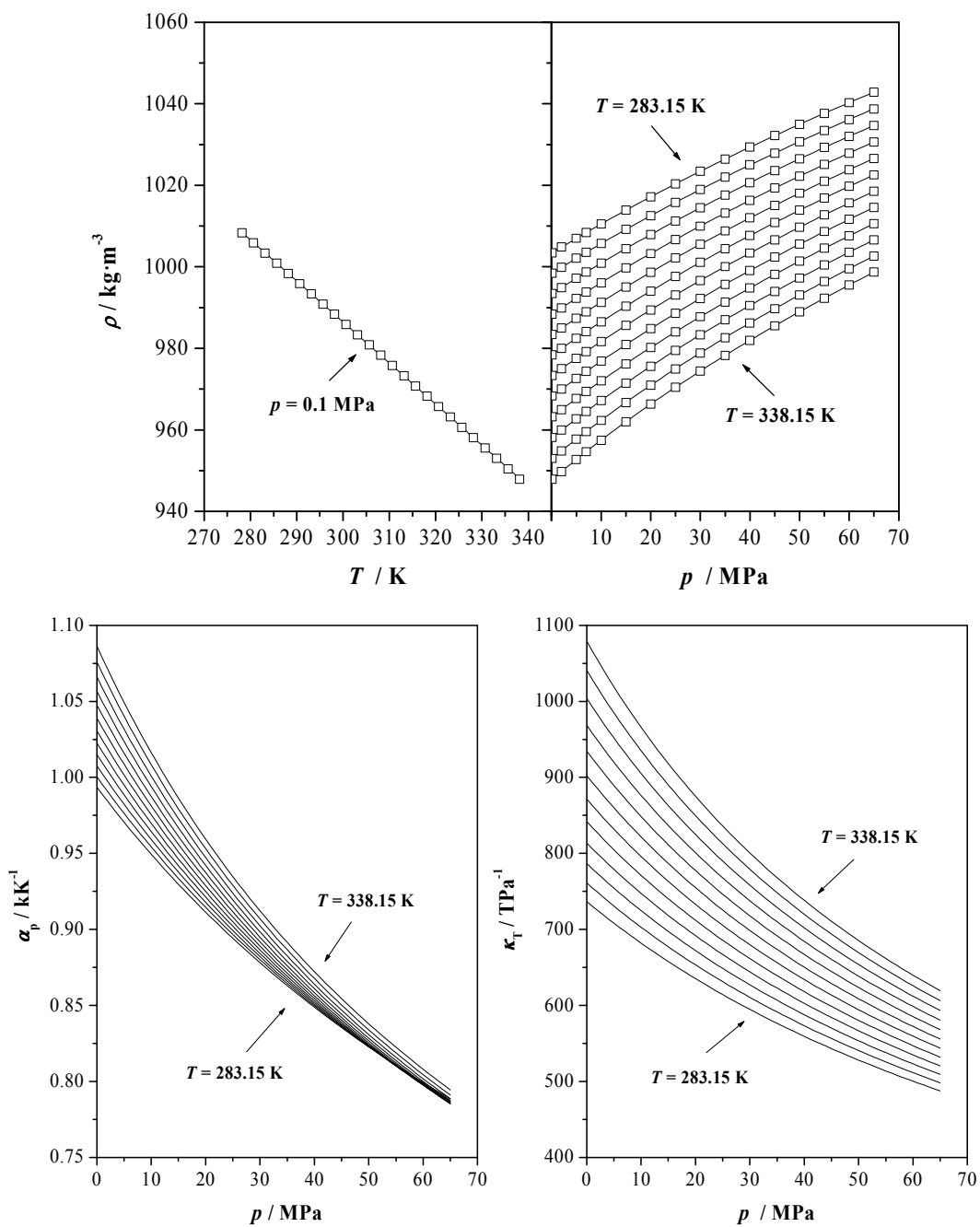


Figure 2. Density, ρ , isobaric expansibility, α_p , and isothermal compressibility, κ_T , as a function of temperature and pressure for 2-ethylthiophene: (\square), experimental densities; (—), values calculated with the TRIDEN equation.

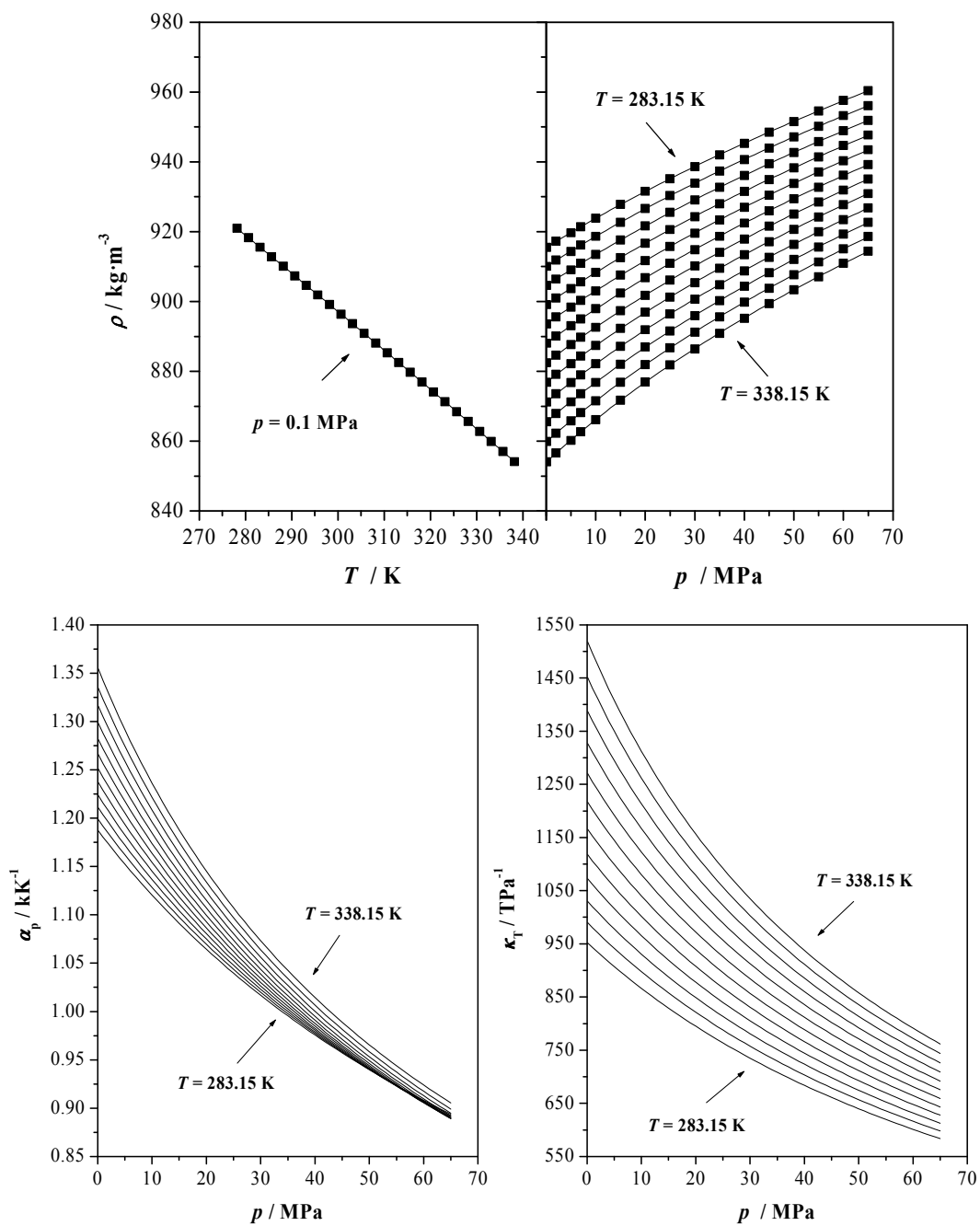


Figure 3. Density, ρ , isobaric expansibility, α_p , and isothermal compressibility, κ_T , as a function of temperature and pressure for 2-ethylfuran: (●), experimental densities; (—), values calculated with the TRIDEN equation.

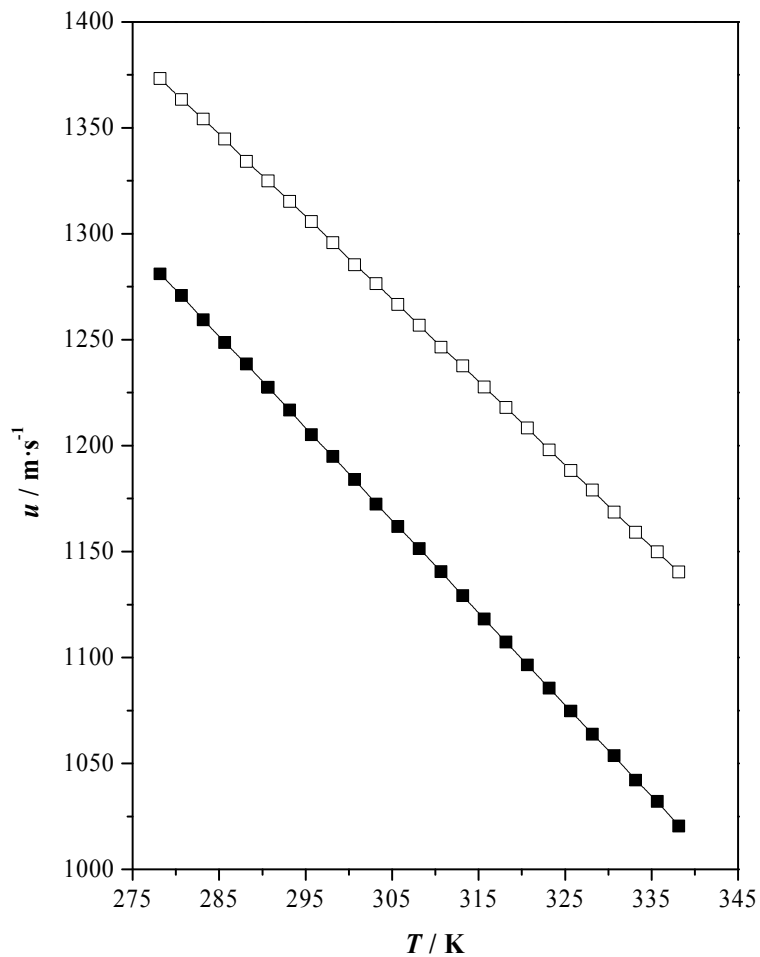


Figure 4. Speed of sound, u , as a function of temperature for the studied compounds:

(\square) 2-ethylthiophene, (\blacksquare) 2-ethylfuran.

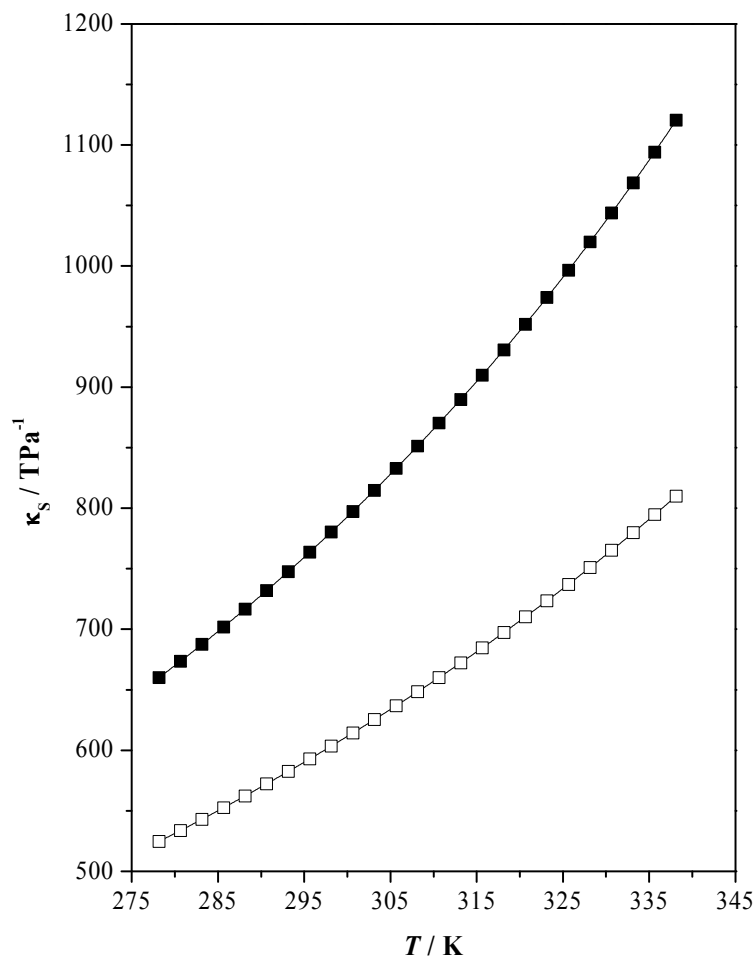


Figure 5. Isentropic compressibility, κ_s , as a function of temperature for the studied compounds: (\square) 2-ethylthiophene, (\blacksquare) 2-ethylfuran.

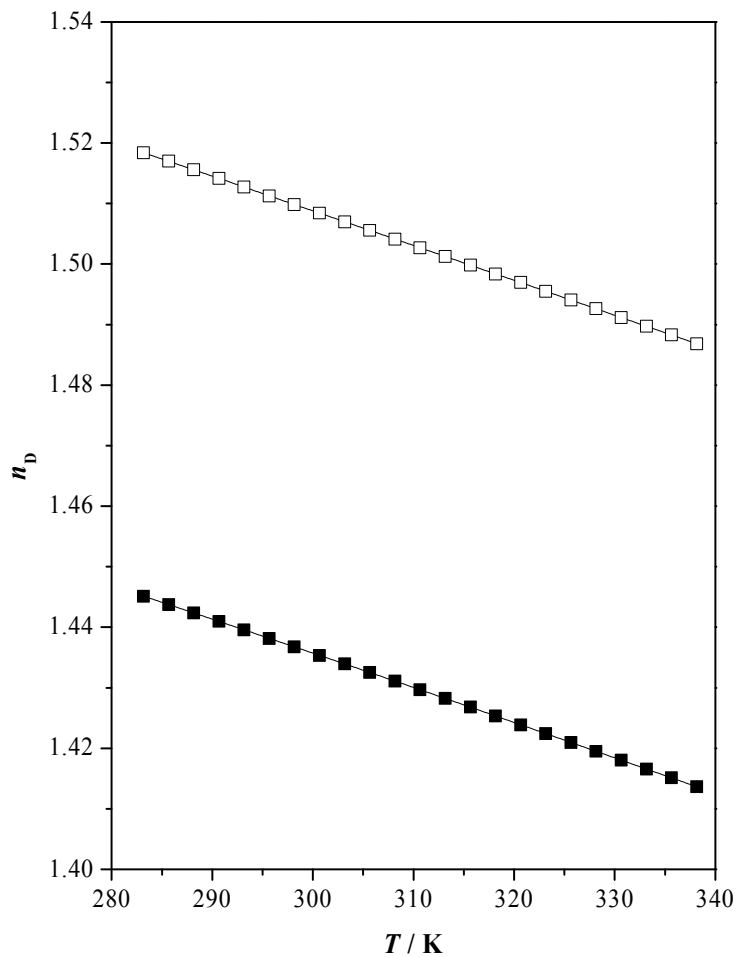


Figure 6. Refractive index, n_D , as a function of temperature for the studied compounds:

(\square) 2-ethylthiophene, (\blacksquare) 2-ethylfuran.

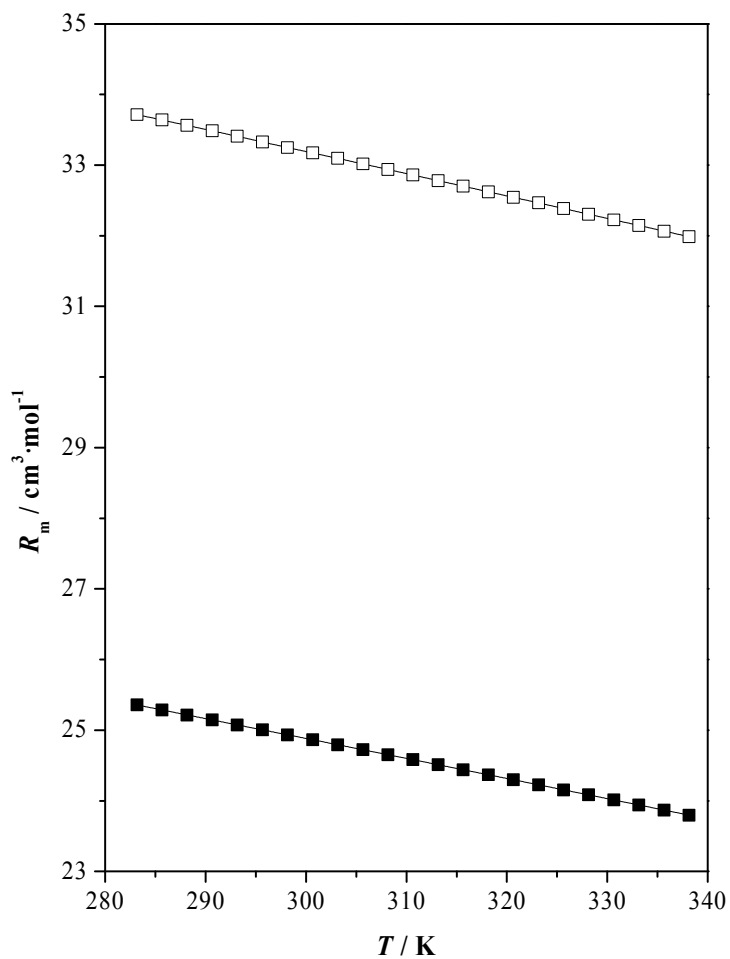


Figure 7. Molar refraction, R_m , as a function of temperature for the studied compounds:

(\square) 2-ethylthiophene, (\blacksquare) 2-ethylfuran.

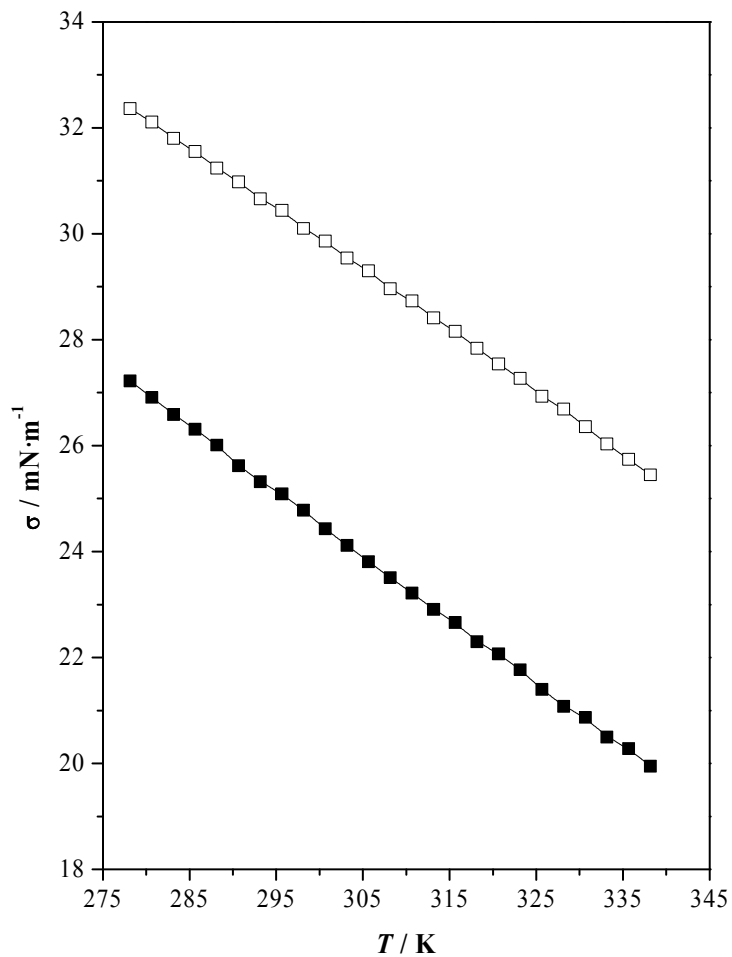


Figure 8. Surface tension, σ , as a function of temperature for the studied compounds:

(\square) 2-ethylthiophene, (\blacksquare) 2-ethylfuran.

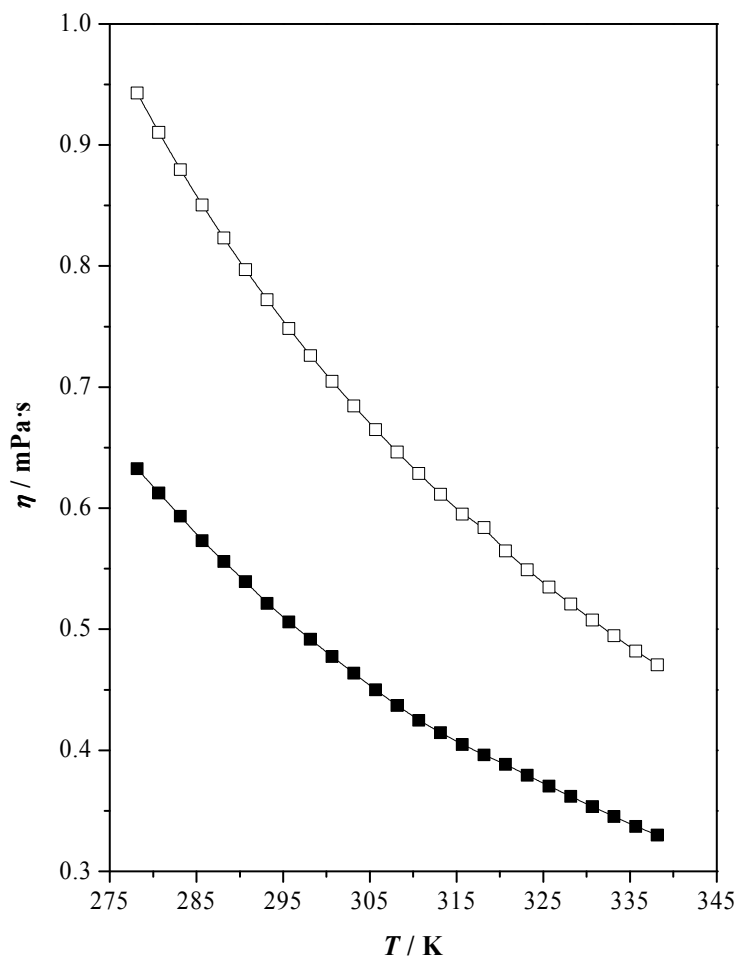


Figure 9. Dynamic viscosity, η , as a function of temperature for the studied compounds: (\square) 2-ethylthiophene, (\blacksquare) 2-ethylfuran.

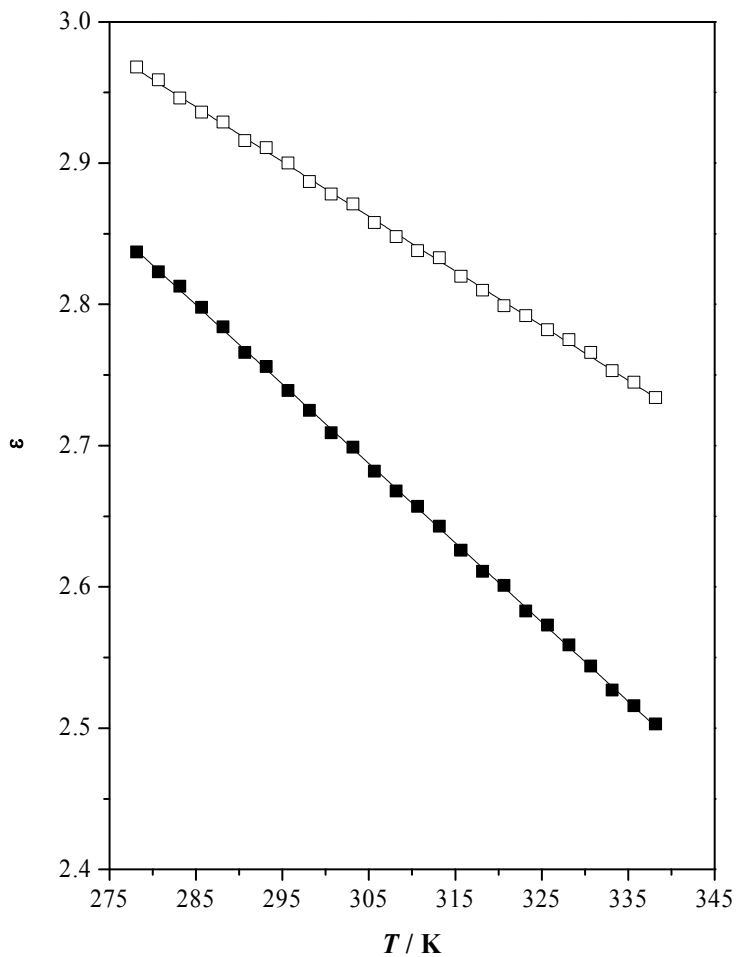


Figure 10. Static permittivity, ϵ , as a function of temperature for the studied compounds: (\square) 2-ethylthiophene, (\blacksquare) 2-ethylfuran.

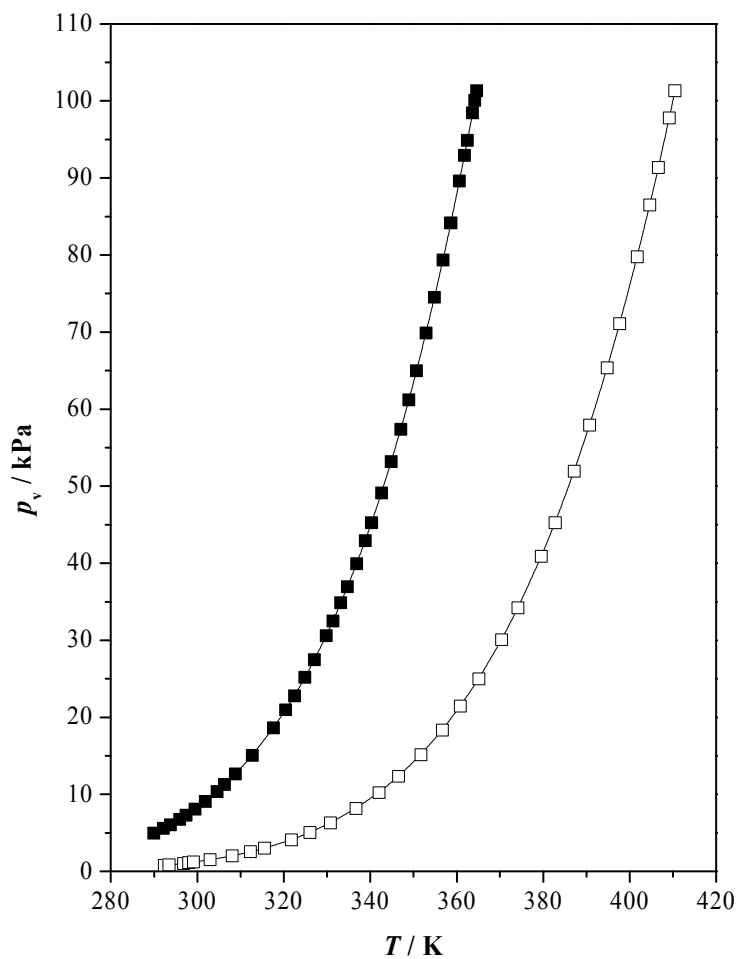


Figure 11. Vapor pressure, p_v , as a function of temperature for the studied compounds:

(\square) 2-ethylthiophene, (\blacksquare) 2-ethylfuran.

TOC FIGURE

