



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Grado

# Estudio termofísico del líquido iónico 1-propilpiridinio triflato

Autor

Héctor Díez Soria  
Departamento de química física

Director

Carlos E. Lafuente Dios



Facultad de Ciencias  
**Universidad** Zaragoza

## Indice

1.Introducción .....	1
2.Procedimiento experimental.....	2
2.1. Líquido iónico: 1-propilpiridinio triflato .....	2
2.2 Instrumentación .....	3
2.2.1. Analizador de pVT.....	3
2.2.2. Analizador de densidad y velocidad de propagación del sonido. ....	4
2.2.3. Refractómetro .....	4
2.2.4. Tensiómetro .....	5
2.2.5. Calorímetro diferencial de barrido.....	5
2.2.6. Viscosímetro capilar .....	6
3.Tratamiento y correlación de los datos experimentales.....	7
3.1 Tratamiento de los datos experimentales.....	7
3.2 Correlación de los datos experimentales. ....	8
4.Resultados experimentales y discusión.....	9
4.1. Densidad .....	14
4.2. Compresibilidad isotérmica( $\kappa_T$ ) .....	14
4.3. Velocidad del sonido y compresibilidad isoentrópica .....	15
4.4. Índice de refracción y volumen molar libre.....	15
4.5. Tensión superficial.....	16
4.6. Capacidad calorífica molar isobárica .....	17
4.7. Viscosidad dinámica .....	17
5. Conclusiones.....	18

## **1.Introducción**

Los líquidos iónicos (LIs) están definidos como fluidos formados por iones cuya temperatura de fusión está por debajo de la temperatura de fusión del agua (373,15 K a presión atmosférica). Respecto a su composición química generalmente están compuestos por cationes de naturaleza orgánica y aniones poliatómicos muy asimétricos y voluminosos. La mayoría de los cationes utilizados tienen carácter aromático con átomos de nitrógeno en el anillo y heterociclos nitrogenados, destacando entre ellos el N-alkilpiridinio, tetraalkilamonio, N,N'-dialquilimidazolio y tetraalkilfosfonio. Por su parte los aniones suelen estar constituidos por elementos químicos diferentes, como son hexafluorofosfato, triflato, trifluoroacetato, tetrafluoroborato y triflimida.<sup>1</sup>

Debido a la existencia de innumerables líquidos iónicos, provenientes de todas las posibles combinaciones entre cationes y aniones, es posible modificar sus propiedades variando el catión y/o el anión por lo que estos compuestos son también conocidos como “disolventes de diseño”

Entre sus propiedades destacan:

- Baja o despreciable presión de vapor lo que conlleva que se traten de disolventes no volátiles razón por la que se consideran líquidos no inflamables y tienen bajos niveles de contaminación atmosférica
- Solubilidad de gran variedad de compuestos, polares, apolares, orgánicos e inorgánicos
- Estabilidad química y estabilidad térmica, siendo posible su uso a elevadas temperaturas
- Alto carácter higroscópico
- Amplia gama de aplicaciones, entre las más relevantes se encuentra su capacidad como disolventes y su uso como catalizadores y co-catalizadores.

Debido a estas propiedades, ha aumentado el afán de los grupos de investigación por medir e interpretar los datos termofísicos de estos líquidos iónicos.

En este trabajo de fin de grado se ha realizado un estudio termofísico del líquido iónico 1-propilpiridinio triflato o [pPi][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] midiéndose concretamente las siguientes propiedades.

- Medida pVT (Densidad a presión)
- Densidad
- Velocidad de propagación del sonido
- Índice de refracción
- Tensión superficial
- Capacidad calorífica molar isobárica
- Viscosidad

Los datos se han medido en un rango de temperatura de 283,15 K a 338,15 K y una presión de 0,1 MPa para todas las propiedades a excepción de la densidad a presión en la cual el rango de presión va desde 0,1 MPa a 6,5MPa.

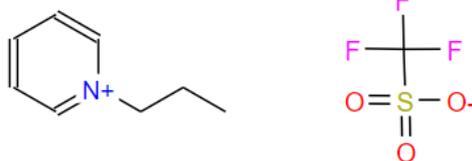
Sin embargo, la temperatura a la que se comenzó a medir la velocidad del sonido depende de la absorción de ultrasonidos <sup>2</sup>

Los datos obtenidos serán comparados con el líquido iónico propilpiridinio tetrafluoroborato [pPi][BF<sub>4</sub>]<sup>3</sup>. En el que simplemente se cambia el anión triflato por el anión tetrafluoroborato. Esta variación será la responsable de los cambios producidos en las propiedades termofísicas estudiadas.

## 2.Procedimiento experimental

### 2.1. Líquido iónico: 1-propilpiridinio triflato

El líquido iónico utilizado en este trabajo es el 1-propilpiridinio triflato [pPi][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] cuya estructura y características son las siguientes:



Líquido	Fórmula molecular	Pureza (%)	Agua (ppm)	Haluros (ppm)	Número CAS	Casa comercial
[pPi][triflato]	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> F <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> S	99.1	80	< 100	1242154-93-3	Iolitec

Tabla 1: Características del líquido iónico utilizado.

## 2.2 Instrumentación

### 2.2.1. Analizador de pVT



Figura 1. Analizador PVT Anton Paar DMA 5000

Para obtener el comportamiento pVT del líquido iónico se ha usado una célula Anton Paar DMA HP de alta presión y alta temperatura conectada a un analizador Anton Paar DMA 5000. El principio que se usa para obtener las densidades se basa en la determinación del periodo de oscilación de un tubo en forma de "U", dado que el periodo está relacionado con la masa y el volumen del tubo es conocido se puede hallar la densidad. La alta viscosidad del compuesto estudiado tiene un impacto en la determinación de la densidad<sup>4,5</sup> debido a que este analizador no corrige los efectos de la viscosidad por lo que es necesario realizar una corrección de la densidad obtenida. La incertidumbre en la medida de la densidad tras la corrección mencionada es de  $\pm 0,1 \text{ Kg. m}^{-3}$ .<sup>6</sup>

El control de la temperatura es llevado a cabo con un termostato Peltier cuya incertidumbre es de  $\pm 0,01 \text{ K}$  y el control de la presión se lleva a cabo por una bomba manual 750.1100 de Sitec para presurizar la muestra. La presión viene proporcionada por un transductor de presión US181 para medidas especiales cuya incertidumbre asociada es de  $\pm 25 \text{ kPa}$ .

La calibración del densímetro puede ser encontrada en un artículo previo<sup>7</sup>, no obstante, el buen funcionamiento del equipo fue comprobado antes de su uso midiendo las densidades de algunos disolventes estándar. Experimentalmente el proceso a seguir es el siguiente, se introduce el líquido a medir se procede a cambiar la temperatura esperando el tiempo necesario para la estabilización de la misma y posteriormente de manera manual vamos aumentando la presión hasta obtener el valor deseado.

### 2.2.2. Analizador de densidad y velocidad de propagación del sonido.



Figura 2. Analizador de densidad y velocidad de propagación del sonido Anton Paar DSA-5000.

El equipo usado para medir ambas propiedades se trata de un analizador Anton Paar DSA 5000. La termostatación del equipo se lleva a cabo por una celda Peltier que proporciona una imprecisión en la medida de  $\pm 0,001\text{K}$ .

La medición de la densidad este equipo sigue un funcionamiento análogo al mencionado en el apartado anterior que proporciona una incertidumbre de  $\pm 0,1 \text{ Kg. m}^{-3}$ . Adicionalmente este equipo corrige automáticamente los efectos de la viscosidad en la determinación de la densidad.

Respecto a las velocidades de propagación del sonido el mecanismo que se sigue para la determinación se basa en la determinación del periodo de oscilación de los pulsos ultrasónicos emitidos por el analizador y que se hacen pasar por el líquido que se encuentra en la cavidad de medida. En este caso la incertidumbre asociada es de  $\pm 0,1 \text{ m.s}^{-1}$

El funcionamiento de este equipo es el siguiente, inicialmente se introduce el líquido en los conductos del equipo mediante el uso de una jeringuilla poniendo especial cuidado en no introducir burbujas de aire ya que estas afectan al periodo de vibración llevándonos a medidas erróneas. Posteriormente una vez estabilizada la temperatura adecuada obtiene la medida.

Para la limpieza del equipo se hace circular alcohol isopropílico por los conductos para eliminar el líquido iónico. Finalmente se hace un lavado con acetona y se hace circular aire con una bomba por un tiempo determinado.

### 2.2.3. Refractómetro



Se usa un refractómetro Dr. Kernchen modelo Abbemat HP que proporciona una incertidumbre en la medida de  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$

Este está compuesto por una cavidad para depositar la muestra cuya base es un prisma de zafiro, haciendo pasar una luz a una longitud de onda concreta a través de la muestra se obtiene el índice de refracción. El componente encargado de termostatar es una placa Peltier interna cuya imprecisión es de  $\pm 0,002\text{K}$ .

El uso de este equipo es extremadamente sencillo, simplemente se debe colocar la muestra en la

Figura 3. Refractómetro Abbemat HP de Dr. Kernchen.

cavidad, cerrar la tapa del equipo ajustar la temperatura y esperar a su estabilización y finalmente ejecutar la medida mediante el software correspondiente.

Para su limpieza usamos alcohol isopropilico y una trompa de vacío.

#### 2.2.4. Tensiómetro



Figura 4. Tensiómetro Lauda TVT-2.

Se usa un tensiómetro de volumen de gota Lauda TVT-2, este tiene acoplado un termostato externo Lauda E-200 cuya imprecisión asociada es de  $\pm 0,01K$ .

El sistema está compuesto de una cámara de metacrilato en la que se introduce la muestra con un embolo en la parte superior y un capilar en la parte inferior. A su vez esta cámara de metacrilato tiene dos orificios que permite que pase el agua proveniente del termostato externo para poder adecuar la temperatura de la muestra. De manera adicional hay un extremo que empuja gradualmente el embolo para ir aumentando el volumen de la gota que sale por el capilar. El

principio de medida se basa en obtener el volumen de cada gota, mientras el peso de la gota sea inferior a la tensión superficial esta no caerá. De manera que conociendo el radio del capilar y el volumen de la gota se puede obtener la tensión superficial. La tensión superficial obtenida con este método tiene una incertidumbre de  $\pm 0,1mN.m^{-1}$

#### 2.2.5. Calorímetro diferencial de barrido.



El equipo utilizado en la medición de la capacidad calorífica isobárica se trata de un calorímetro diferencial de barrido de TA instruments Q2000. El funcionamiento de este equipo consiste en la comparación de los flujos de calor necesarios para mantener a la misma temperatura una muestra y la sustancia de referencia usada. Para la calibración de la temperatura y del flujo de energía del equipo

se utilizó indio y como compuesto de referencia una pieza de zafiro.

La incertidumbre obtenida para la capacidad calorífica a presión constante es del 1%

## 2.2.6. Viscosímetro capilar



Figura 6. Viscosímetro capilar Ubbelohde de Schott Geräte.

Se usa un viscosímetro capilar del tipo Ubbelohde de Schott Geräte conectado a una unidad A440-VS de Schott Geräte encargada de elevar el líquido mediante vacío, el viscosímetro fundamentalmente se trata de un tubo de vidrio en forma de “U” con dos bulbos en los extremos que a su vez están conectados a otros tres conductos de diferentes diámetros. El viscosímetro viene acompañado por un soporte el cual tiene dos fotocélulas que nos permiten medir el tiempo de caída del líquido analizado. Para termostatarlo se usa un dispositivo Julabo Mc cuya

imprecisión es de  $\pm 0,01K$ .

El principio de la medida consiste en observar el tiempo que tarda en descender el líquido entre dos puntos del capilar marcados por las fotocélulas anteriormente citadas.

La obtención de la viscosidad cinemática se obtiene a través de la ecuación

$$v = k \cdot (\bar{t} - \Delta_{HC}) = k \cdot \left( \bar{t} - \frac{E}{k \cdot \bar{t}^2} \right) \quad (1)$$

Donde:

- $v$ : viscosidad cinemática
- $k$ : constante del capilar la cual proporciona el propio fabricante y se comprueba posteriormente.
- $E$ : es una constante que depende del tipo de viscosímetro.
- $\Delta_{HC}$ : corrección de Hagenbach cuyo significado físico está relacionado con las pérdidas de energía cinética en el proceso de flujo del líquido.

Una vez obtenida la viscosidad cinemática ( $v$ ) y teniendo en cuenta la densidad ( $\rho$ ) obtenida anteriormente podemos calcular la viscosidad dinámica o absoluta ( $\eta$ ):

$$\eta = v \cdot \rho \quad (2)$$

La incertidumbre asociada a la viscosidad cinemática es de  $\pm 0,01 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$

### 3.Tratamiento y correlación de los datos experimentales.

#### 3.1 Tratamiento de los datos experimentales.

A partir de las propiedades termofísicas obtenidas experimentalmente calculamos las siguientes propiedades:

##### Densidad en función de la presión y la temperatura.

La ecuación de Tait<sup>8</sup> para la densidad de líquidos isotérmicamente comprimidos ha sido utilizada para la correlación de las densidades con la presión y la temperatura

$$\rho(T, p) = \frac{\rho_0(T, p_0)}{1 - C \cdot \ln\left(\frac{B(T) + p}{B(T) + p_0}\right)} \quad (3)$$

$$\rho_0(T, p_0) = \sum_{i=0}^n B_i \cdot T^i \quad (4)$$

$$B(T) = \sum_{i=0}^n B_i \cdot T^i \quad (5)$$

Donde el parámetro C es un parámetro independiente de la temperatura, p es la presión en MPa y p<sub>0</sub> es la presión atmosférica cuyo valor es p<sub>0</sub>=0,1 MPa.

##### Expansibilidad isobárica ( $\alpha_p$ )

Indica la variación del volumen con la temperatura a presión constante.

Viene dada por la expresión:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

##### Compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ )

Indica la variación de volumen con la presión a temperatura constante.

Viene dada por la expresión:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad (7)$$

### Compresibilidad isoentropica ( $\kappa_s$ )

Puede ser calculada a partir de los valores de densidad y velocidad de propagación del sonido obtenidos experimentalmente.

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho \cdot u^2} \quad (8)$$

### Refracción molar

Puede ser calculada a partir de los valores de densidad (Volumen molar,  $V_m$ ) e índice de refracción obtenidos experimentalmente. Para su cálculo se usa la ecuación de Lorentz-Lorenz.

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot V_m \quad (9)$$

El volumen molar libre ( $f_m$ ) puede ser obtenido restando la refracción molar del volumen molar.

## **3.2 Correlación de los datos experimentales.**

Las siguientes propiedades tienen una dependencia lineal con la temperatura: densidad, velocidad de propagación del sonido, índice de refracción, tensión superficial y capacidad calorífica isobárica. Por tanto, seguirán una ecuación del tipo:

$$Y = A \cdot T + B \quad (10)$$

Donde Y es cada una de las propiedades mencionadas en el párrafo anterior, T es la temperatura en grados Kelvin A es la pendiente de la recta y B es la ordenada en el origen.

Por otra parte, las propiedades relacionadas con el transporte como la viscosidad dinámica tienen un comportamiento diferente el cual se ajusta a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)<sup>9-11</sup>

$$Y = Y_0 \cdot e^{\frac{B}{(T-T_0)}} \quad (11)$$

Donde Y es la propiedad correspondiente y  $Y_0$ , B,  $T_0$  son parámetros ajustables.

Para evaluar la correlación se han utilizado las desviaciones relativa absolutas promedio, DRAP, definidas como:

$$DRAP \% = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|Y_{i,exp} - Y_{i,corr}|}{Y_{i,exp}} \quad (12)$$

Los parámetros de ajuste y sus desviaciones relativas absolutas promedio viene dados en las tablas:

$A_0 / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.61683
$A_1 / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	-0.0082
$C$	0.0658
$B_0 / (\text{MPa})$	199.01
$B_1 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1})$	0.4815
$B_2 / (\text{MPa}\cdot\text{K}^{-2})$	-0.00196
$DRAP / \%$	0.02

Tabla 2. Parámetros de la ecuación de Tait y desviación relativa absoluta promedio, AARD, para la densidad en función de la temperatura y de la presión.

Propiedad	$A$	$B$	$C$	AARD / %
$u / (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	-2.244	2092.54		0.03
$n_D$	-0.000288	1.540430		0.01
$\sigma / (\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	-0.0482	53.10		0.03
$C_{p,m} / (\text{J}\cdot\text{mol}\cdot\text{K}^{-1})$	0.590	230		0.05
$\eta / (\text{mPa}\cdot\text{s})$ (*)	0.145	830.85	173.54	0.38

(\*)  $A = \eta_0$ ;  $C = T_0$

Tabla 3. Parámetros de ajuste y desviaciones relativas absolutas promedio, DRAP, para las propiedades medidas.

## 4.Resultados experimentales y discusión.

A continuación se presentan los datos obtenidos en la medición de las propiedades termofísicas del líquido iónico [pPi][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] mencionadas anteriormente. Estas están presentadas en las figuras 7-13. De manera adicional se compararán los datos obtenidos experimentalmente del [pPi][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] con los datos bibliográficos del compuesto propil tetrafluoroborato [pPi][BF<sub>4</sub>].

Como puede observarse ambos líquidos iónicos comparten el mismo catión por lo que las diferencias entre las propiedades termodinámicas vendrán marcadas por la diferencia entre los aniones.

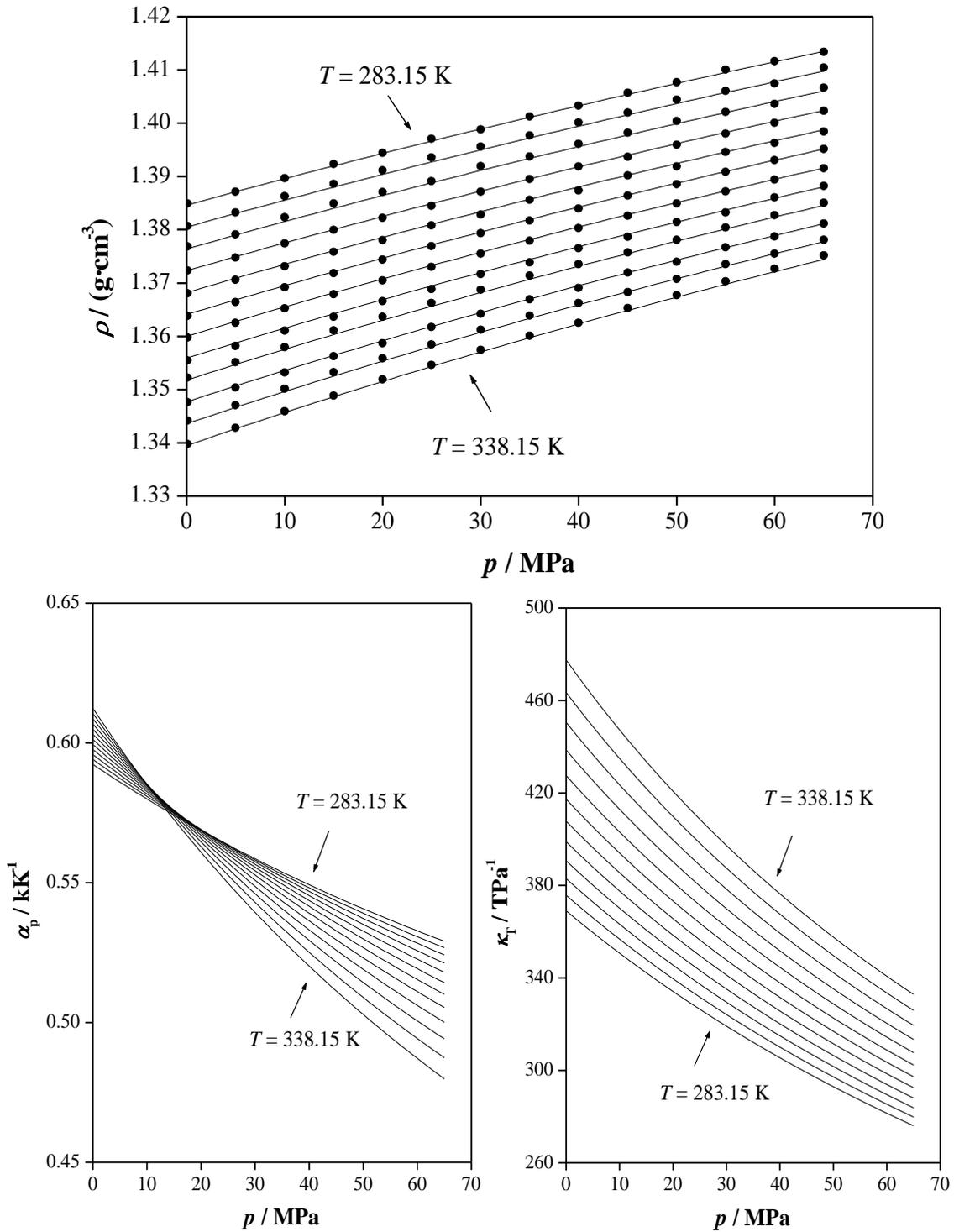


Figura 7. Densidad,  $\rho$ , expansibilidad isobarica,  $\alpha_p$ , compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$ , en función de la temperatura y de la presión: (■), densidad experimental; (—), valores calculados con la ecuación de Tait.

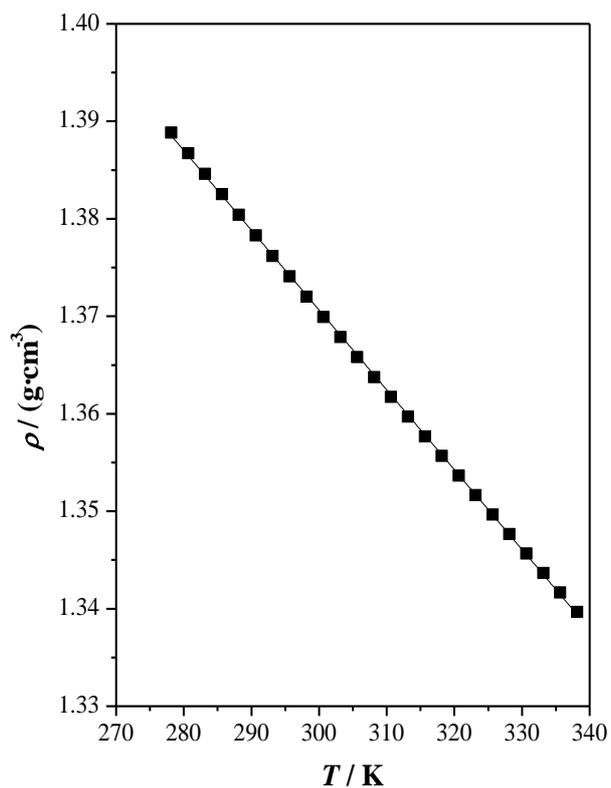


Figura 8. Densidad,  $\rho$ , en función de la temperatura,  $T$ , a  $p = 0.1 \text{ MPa}$ : (■), valores experimentales; (—) ecuación de ajuste.

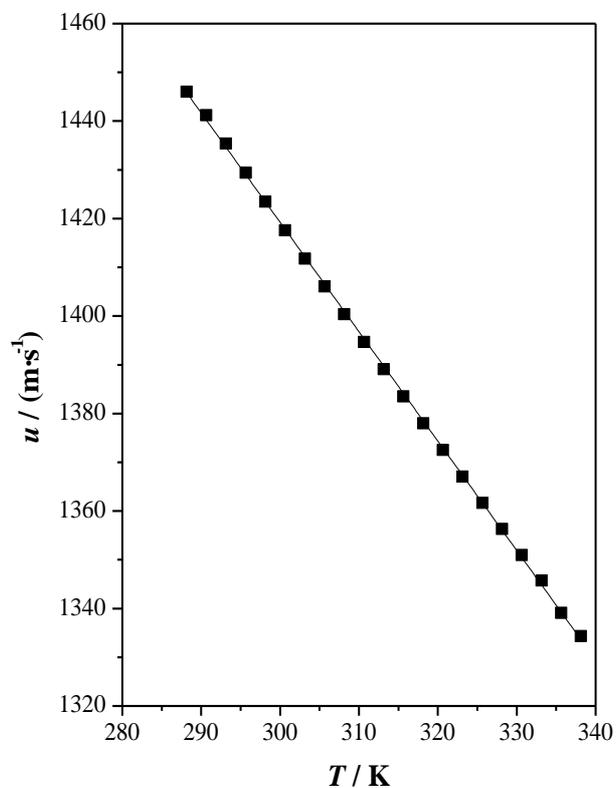


Figura 9. Velocidad del sonido,  $u$ , en función de la temperatura,  $T$ , a  $p = 0.1 \text{ MPa}$ : (■), valores experimentales; (—) ecuación de ajuste.

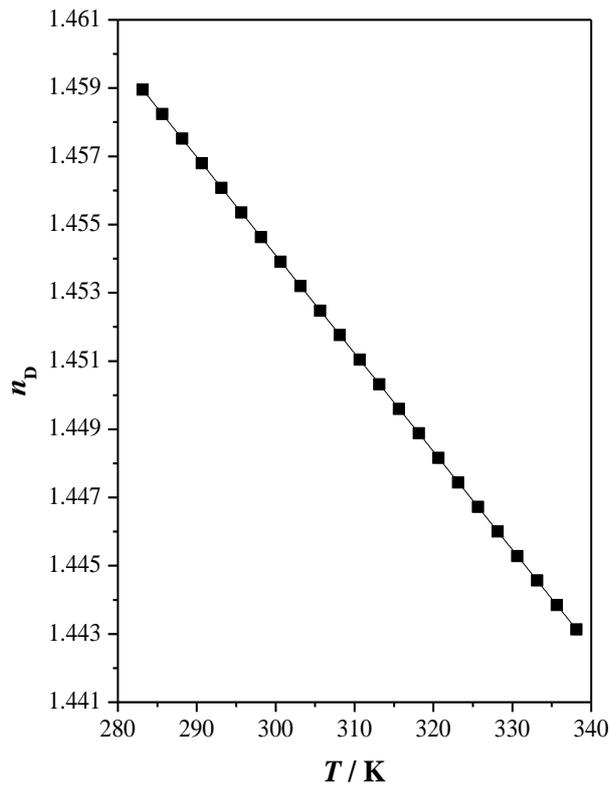


Figura 10. Índice de refracción,  $n_D$ , en función de la temperatura,  $T$ , a  $p = 0.1$  MPa: (■), valores experimentales; (—) ecuación de ajuste.

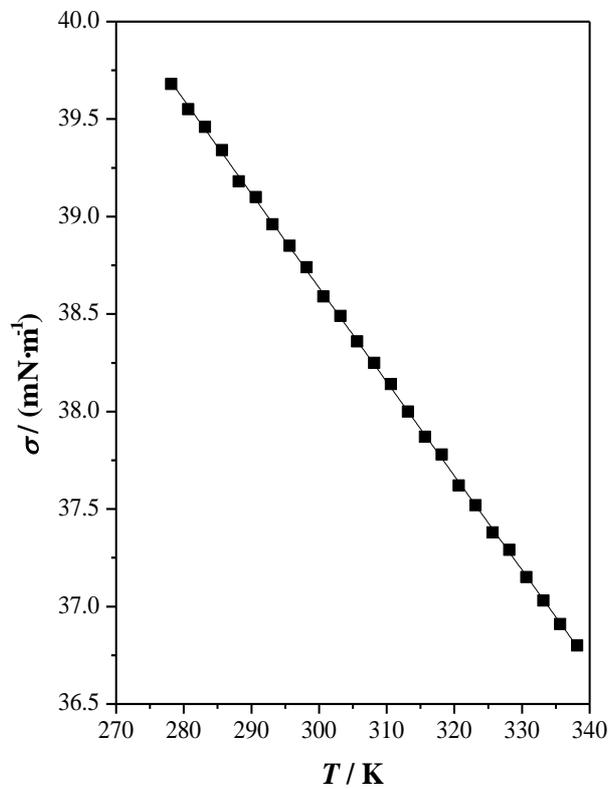


Figura 11. Tensión superficial,  $\sigma$ , en función de la temperatura,  $T$ , a  $p = 0.1$  MPa: (■), valores experimentales; (—) ecuación de ajuste.

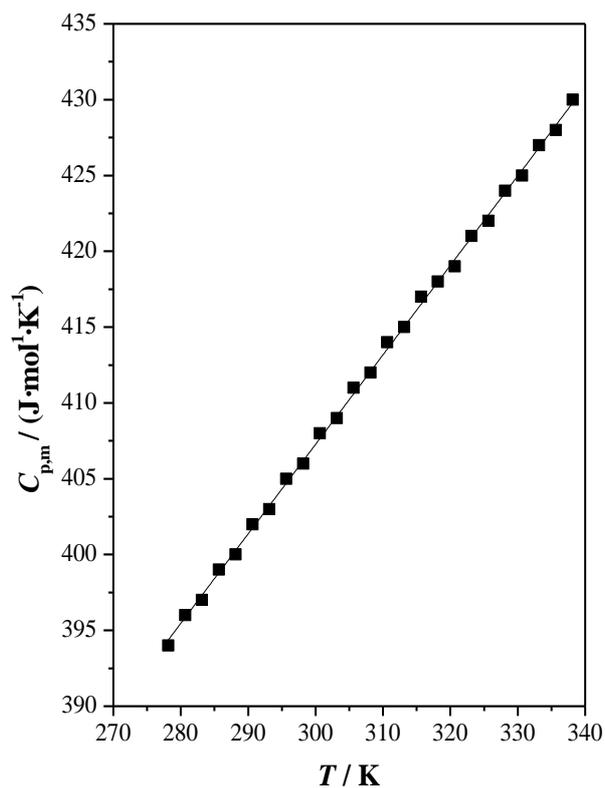


Figura 12. Capacidad calorífica molar a presión constante,  $C_{p,m}$ , en función de la temperatura,  $T$ , a  $p = 0.1$  MPa: (■), valores experimentales; (—) ecuación de ajuste.

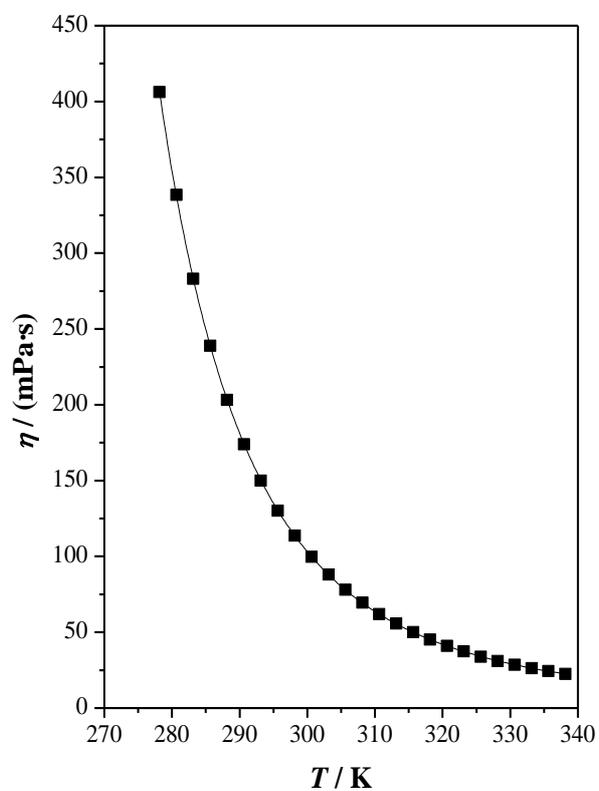


Figura 13. Viscosidad dinámica,  $\eta$ , en función de la temperatura,  $T$ , a  $p = 0.1$  MPa: (■), valores experimentales; (—) ecuación de ajuste.

## 4.1. Densidad

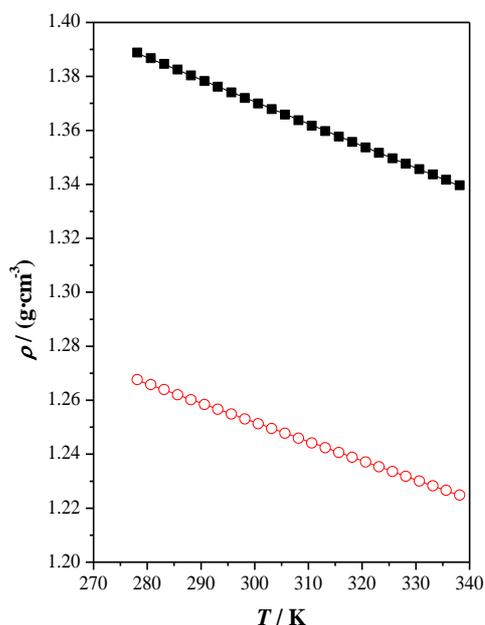


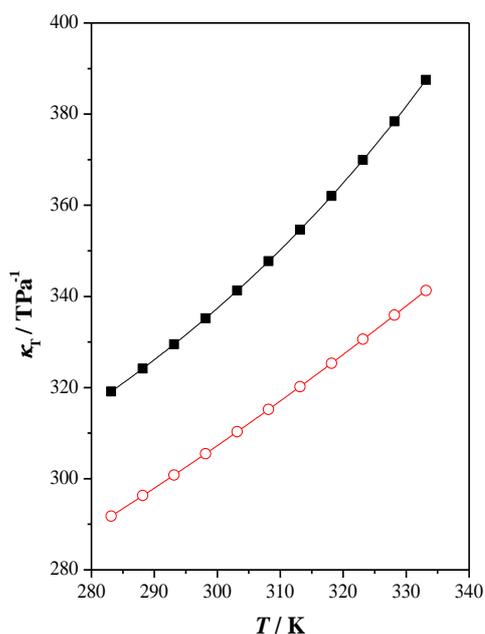
Figura 14. Densidad,  $\rho$ , en función de la temperatura,  $T$ , y a  $p = 0,1$  MPa: (—■—) ppi  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ; (—○—) ppi  $\text{BF}_4$ .

Generalmente la densidad de un líquido disminuye linealmente al aumentar la temperatura, como puede observarse en la figura 14 el líquido iónico estudiado también sigue este comportamiento. Esta propiedad varía con una pendiente similar para los dos líquidos iónicos, siendo los valores para el [pPi][ $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ] considerablemente mayores que los de [pPi][ $\text{BF}_4$ ].

Estos resultados son acordes con los estudios bibliográficos previos que también muestran una correlación directa entre la mayor densidad y el mayor peso molecular del anión.<sup>12</sup>

## 4.2. Compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ )

A partir de los datos obtenidos para la densidad podemos obtener esta propiedad derivada.



Como se observa en la figura 15 la compresibilidad isotérmica aumenta al aumentar la temperatura siendo los valores del [pPi][ $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ] considerablemente mayores que los de [pPi][ $\text{BF}_4$ ]. Esta tendencia parece estar de acuerdo con que cuanto mayor sea el tamaño del anión más compresible es el líquido iónico.<sup>13</sup>

Figura 15. Compresibilidad isotérmica  $\kappa_T$ , en función de la temperatura,  $T$ , y a  $p = 30$  MPa: (—■—) ppi  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ; (—○—) ppi  $\text{BF}_4$ .

### 4.3. Velocidad del sonido y compresibilidad isoentrópica

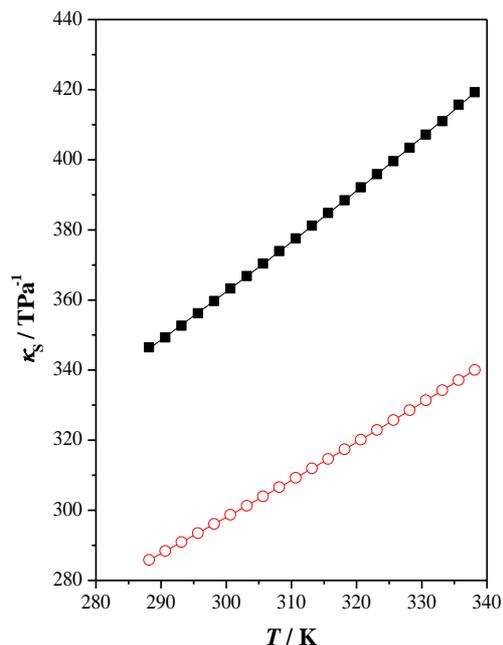


Figura 16. Compresibilidad isoentrópica,  $\kappa_s$ , en función de la temperatura,  $T$ , y a  $p = 0,1$  MPa: (—■—) pPi CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>; (—○—) pPi BF<sub>4</sub>.

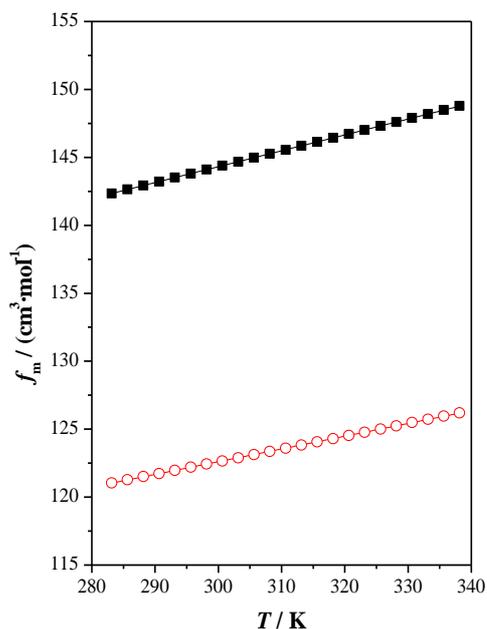
La velocidad de propagación del sonido tiene un comportamiento análogo a la densidad disminuyendo al aumentar la temperatura. En este caso los valores de velocidad de propagación del sonido son considerablemente más grandes para el [pPi][BF<sub>4</sub>] que para el [pPi][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>].

Por otro lado, con la velocidad del sonido obtenemos una magnitud derivada que es la compresibilidad isotrópica. Como se muestra en la gráfica 16 la compresibilidad isoentrópica aumenta al aumentar la temperatura siendo los valores para el compuesto con el anión triflato superiores a los del líquido con el anión tetrafluoroborato.

Teniendo en cuenta que la compresibilidad isoentrópica está relacionada con la organización interna de las moléculas, un valor más grande de esta propiedad indica un peor empaquetamiento.<sup>14</sup>

### 4.4. Índice de refracción y volumen molar libre

El índice de refracción disminuye linealmente al aumentar la temperatura de manera similar al comportamiento de la densidad, los datos obtenidos indican un mayor valor



de la propiedad para el anión triflato respecto del anión tetrafluoroborato.

A partir de la densidad y el índice de refracción podemos calcular la refracción molar con la relación de Lorentz-Lorenz mencionada anteriormente. La refracción molar considera el volumen que ocupa un mol del compuesto descontando el volumen libre o volumen no ocupado por los iones.

Figura 17. Volumen molar libre,  $f_m$ , en función de la temperatura,  $T$ , y a  $p = 0,1$  MPa: (—■—) pPi CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>; (—○—) pPi BF<sub>4</sub>.

Como se observa en la figura 17 el volumen molar libre aumenta al aumentar la temperatura, además los valores del  $[pPi][CF_3SO_3]$  son mayores que los del  $[pPi][BF_4]$  para esta propiedad. Esto indica que los aniones  $[BF_4]^-$  tienen una estructura más empaquetada que los aniones  $[CF_3SO_3]^-$ , es decir, el anión  $[BF_4]^-$  facilita una mejor organización en el fluido.<sup>15</sup>

Esto parece estar de acuerdo con el peor empaquetamiento para el  $[pPi][CF_3SO_3]$  deducido a partir de los datos de la compresibilidad isoentropica.

#### 4.5. Tensión superficial

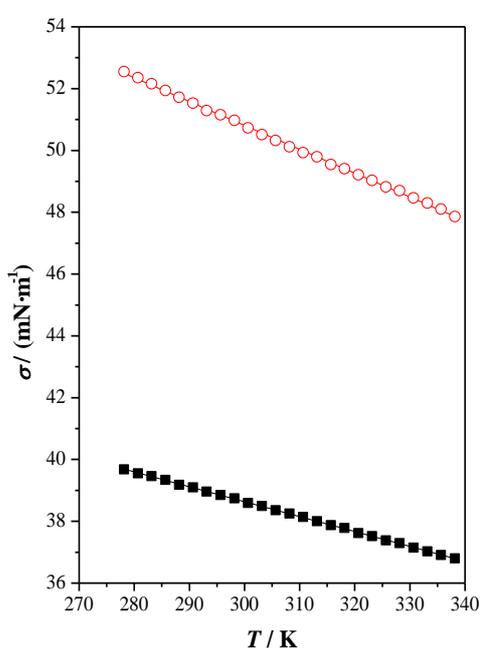


Figura 18. Tensión superficial,  $\sigma$ , en función de la temperatura,  $T$ , y a  $p = 0,1$  MPa: (—■—)  $pPi CF_3SO_3$ ; (—○—)  $pPi BF_4$ .

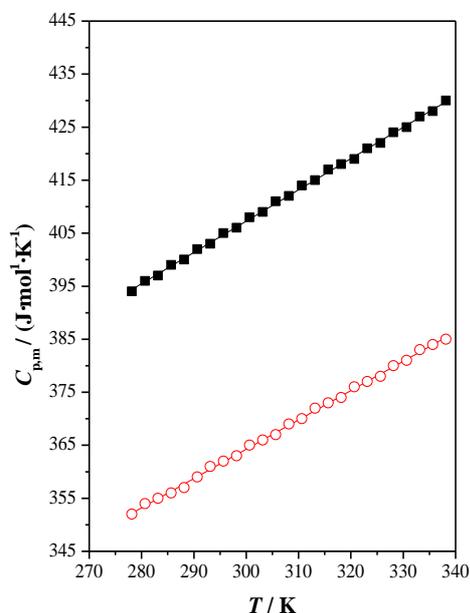
La tensión superficial disminuye linealmente con el aumento de la temperatura, los datos obtenidos muestran un mayor valor de la tensión superficial para el  $[pPi][BF_4]$  que para el  $[pPi][CF_3SO_3]$ .

La tensión superficial, está relacionada con la extensión de las interacciones intermoleculares entre las moléculas de una sustancia. La energía de las moléculas en el seno del líquido es inferior a la que tienen las moléculas de la superficie debido a la compensación de fuerzas intermoleculares, por lo que tienden a permanecer allí. Cuanto más fuertes son las interacciones intermoleculares, más energía necesitaremos para mover una molécula hacia la superficie; es decir, la tensión superficial será mayor.<sup>16</sup>

Esto podría ser un indicativo de que se dan interacciones más fuertes en el interior del fluido para el caso del tetrafluoroborato debido a la forma esférica de este anión que podría permitir un mayor empaquetamiento de los iones en la superficie que el conseguido con un anión más alargado como el triflato.<sup>12</sup>

## 4.6. Capacidad calorífica molar isobárica

La capacidad calorífica molar isobárica aumenta linealmente al aumentar la temperatura.



En la gráfica se observan los valores de la propiedad para el  $[\text{pPi}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  son superiores a los valores de  $[\text{pPi}][\text{BF}_4]$ . Esto es debido a que al aumentar el número de átomos del anión se está aumentando los modos normales de vibración y rotación lo que se traduce en una mayor capacidad de absorber la energía. Esto concuerda con que el anión triflato tiene un mayor número de enlaces que el anión tetrafluoroborato.<sup>12</sup>

Figura 19. Capacidad calorífica molar a presión constante,  $C_{p,m}$ , en función de la temperatura,  $T$ , y a  $p = 0,1$  MPa: (—■—)  $\text{pPi CF}_3\text{SO}_3$ ; (—○—)  $\text{pPi BF}_4$ .

## 4.7. Viscosidad dinámica

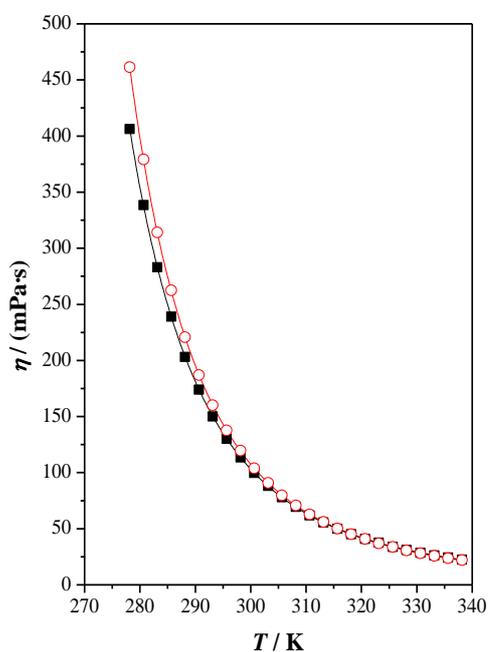


Figura 10. Viscosidad dinámica,  $\eta$ , en función de la temperatura,  $T$ , y a  $p = 0,1$  MPa: (—■—)  $\text{pPi CF}_3\text{SO}_3$ ; (—○—)  $\text{pPi BF}_4$ .

Como se muestra en la figura la viscosidad dinámica disminuye rápidamente a bajas temperatura y posteriormente sigue un descenso más moderado al aumentar la temperatura. Como se menciona en el apartado 3.2 el ajuste de los datos experimentales se ha realizado con la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann.

La grafica indica que los datos obtenidos para el  $[\text{pPi}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  son ligeramente inferiores que para el  $[\text{pPi}][\text{BF}_4]$ , la diferencia entre estos datos disminuye al aumentar la temperatura siendo máxima para 298,15K. Esta propiedad está influenciada por las interacciones entre los diferentes tipos de iones y su habilidad para moverse en el fluido. Como resultado de esto se observa que un tamaño más grande y un mayor peso

molecular del anión no corresponde con una mayor viscosidad.<sup>12</sup>

Esto está de acuerdo con los resultados de otros autores. Una posible explicación propuesta por Watanabe<sup>17</sup> indica que los pares iónicos y los agregados formados por iones neutros pueden reducir la concentración iónica en el líquido disminuyéndose por tanto las fuerzas electrostáticas entre los iones reduciéndose de esta manera la viscosidad. Esta explicación puede contribuir a entender el comportamiento del compuesto [pPi][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]. Además, las interacciones más fuertes entre los iones en el [pPi][BF<sub>4</sub>] han sido deducidas en el apartado de la tensión superficial lo que podría justificar los valores más grandes de viscosidad.<sup>12</sup>

## **5. Conclusiones**

Como se ha observado a lo largo del trabajo de fin de grado, en este se ha realizado una caracterización del líquido iónico [pPi][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] a partir de sus propiedades termofísicas siendo estas medidas en un amplio rango de temperaturas. Adicionalmente también se realizaron medidas de densidad variando presión y temperatura y se calcularon algunas propiedades derivadas.

Una vez obtenida y recopilada esta información fue comparada con otro líquido iónico el [pPi][BF<sub>4</sub>] cuya única diferencia está en la parte aniónica. De esta manera comparando los datos experimentales entre ambos líquidos podemos conocer cómo se comportan estos de acuerdo a la variación en el anión.

## Bibliografía

1. Jose Hernández-Fernández F, De Los Ríos, Antonia Perez, VÍllora G. Ionic liquids in the chemical industry (I): Properties and applications Catalysis for energy production View project LIP-MB Project: Applications of Antioxidant Enzymes in Nanobiotechnology View project.
2. Dzida M, Zorębski E, Zorębski M, Żarska M, Geppert-Rybczyńska M, Chorążewski M, et al. Speed of Sound and Ultrasound Absorption in Ionic Liquids. *Chem. Reviews* 2017, 117:3883-929.
3. Bandrés I, Carmen López M, Castro M, Barberá J, Lafuente C. Thermophysical properties of 1-propylpyridinium tetrafluoroborate. *J. Chem. Thermodyn.* 2012, 44:148-53.
4. Ashcroft SJ, Booker DR, Turner JCR. Density measurement by oscillating tube. Effects of viscosity, temperature, calibration and signal processing. *Faraday Trans.* 1990, 86:145-9.
5. Sanmamed YA, González-Salgado D, Troncoso J, Cerdeiriña CA, Romaní L. Viscosity-induced errors in the density determination of room temperature ionic liquids using vibrating tube densitometry. *Fluid Phase Equilib.* 2007, 252:96-102.
6. Lomba L, Lafuente C, García-Mardones M, Gascón I, Giner B. Thermophysical study of methyl levulinate. *J. Chem. Thermodyn.* 2013, 65:34-41.
7. Guerrero H, Lafuente C, Royo F, Lomba L, Giner B. PpT Behavior of Several Chemicals from Biomass. *Energy & Fuels.* 2011, 25:3009-13.
8. Dymond JH, Malhotra R. The Tait equation: 100 years on. *Int. J. Thermophys.* 1988, 9:941-51.
9. Vogel H. Das temperaturabhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten. *Z. Phys.* 1921, 22:645-6.
10. Fulcher G. Analysis of Recent Measurements of the Viscosity of Glasses. *Am. Ceram. Soc. J.* 1992, 75:1043-59.
11. Tammann G, Hesse W. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bie unterkühlten Flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1926, 156:245-57.

12. Bandrés I, Royo FM, Gascón I, Castro M, Lafuente C. Anion Influence on Thermophysical Properties of Ionic Liquids: 1-Butylpyridinium Tetrafluoroborate and 1-Butylpyridinium Triflate. *J. Phys. Chem. B* 2010, 114:3601-7.
13. García-Andreu M, Castro M, Gascón I, Lafuente C. Thermophysical characterization of 1-ethylpyridinium triflate and comparison with similar ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* 2016, 103: 395-402.
14. Lomba L, Giner B, Zuriaga E, Gascón I, Lafuente C. Thermophysical properties of lactates. *Thermochim. Acta.* 2014, 575:305-12.
15. Bandrés I, Giner B, Gascón I, Castro M, Lafuente C. Physicochemical Characterization of n-Butyl-3-methylpyridinium Dicyanamide Ionic Liquid. *J. Phys. Chem. B* 2008, 112:12461-7.
16. Lapeña D, Lomba L, Artal M, Lafuente C, Giner B. The NADES glyceline as a potential Green Solvent: A comprehensive study of its thermophysical properties and effect of water inclusion. *J. Chem. Thermodyn.* 2019, 128:164-72.
17. Noda A, Hayamizu K, Watanabe M. Pulsed-Gradient Spin-Echo <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105:4603-10.<sup>9</sup>

## Anexos

**Tabla A1.** Densidad,  $\rho$ , en función de la temperatura y de la presión

**Tabla A2.** Expansibilidad isobárica,  $\alpha_p$ , en función de la temperatura y de la presión.

**Tabla A3.** Compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$ , en función de la temperatura y de la presión.

**Tabla A4.** Propiedades termofísicas experimentales y derivadas del líquido iónico [bpy][Tf<sub>2</sub>N] a  $p = 0.1$  MPa en función de la temperatura,  $T$ : densidad,  $\rho$ , velocidad de propagación del sonido,  $u$ , compresibilidad isoentrópica,  $\kappa_S$ , tensión superficial,  $\sigma$ , índice de refracción,  $n_D$ , refracción molar,  $R_m$ , capacidad calorífica isobárica,  $C_{p,m}$ , viscosidad cinemática,  $\nu$ , y viscosidad dinámica,  $\eta$ .<sup>a</sup>

**Tabla A1.** Densidad,  $\rho$ , en función de la temperatura y de la presión.

$T$ (K)	$\rho$ / (g·cm <sup>-3</sup> ) a $p$ / MPa												
	0,1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	55	60	65
283,15	1,38492	1,38714	1,38967	1,39236	1,39441	1,39709	1,39885	1,40124	1,40329	1,40572	1,40769	1,41004	1,41166
288,15	1,38068	1,38322	1,38629	1,38862	1,39115	1,39360	1,39562	1,39770	1,40012	1,40201	1,40442	1,40607	1,40746
293,15	1,37685	1,37910	1,38236	1,38496	1,38710	1,38910	1,39194	1,39374	1,39609	1,39821	1,40038	1,40211	1,40360
298,15	1,37233	1,37480	1,37740	1,37999	1,38220	1,38449	1,38712	1,38949	1,39186	1,39371	1,39593	1,39805	1,40008
303,15	1,36808	1,37058	1,37314	1,37587	1,37804	1,38084	1,38284	1,38560	1,38738	1,39018	1,39188	1,39458	1,39628
308,15	1,36381	1,36642	1,36919	1,37185	1,37436	1,37690	1,37933	1,38174	1,38399	1,38638	1,38857	1,39084	1,39307
313,15	1,35977	1,36251	1,36523	1,36789	1,37048	1,37302	1,37551	1,37794	1,38032	1,38265	1,38494	1,38718	1,38938
318,15	1,35547	1,35816	1,36103	1,36363	1,36659	1,36886	1,37168	1,37386	1,37652	1,37866	1,38144	1,38326	1,38604
323,15	1,35226	1,35511	1,35795	1,36112	1,36363	1,36627	1,36875	1,37137	1,37354	1,37575	1,37812	1,38044	1,38271
328,15	1,34763	1,35037	1,35319	1,35628	1,35866	1,36174	1,36419	1,36695	1,36909	1,37194	1,37401	1,37671	1,37875
333,15	1,34415	1,34705	1,35014	1,35325	1,35588	1,35844	1,36124	1,36388	1,36625	1,36827	1,37074	1,37355	1,37551
338,15	1,33975	1,34280	1,34594	1,34888	1,35188	1,35463	1,35742	1,36009	1,36250	1,36531	1,36774	1,37030	1,37268

**Tabla A2.** Expansibilidad isobárica,  $\alpha_p$ , en función de la temperatura y de la presión.

$T$ (K)	$\alpha_p / \text{kk}^{-1}$ a $p / \text{MPa}$												
	0,1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	55	60	65
283,15	0,5922	0,5860	0,5800	0,5742	0,5688	0,5636	0,5586	0,5538	0,5493	0,5449	0,5407	0,5367	0,5328
288,15	0,5940	0,5873	0,5809	0,5748	0,5690	0,5634	0,5581	0,5530	0,5482	0,5435	0,5391	0,5348	0,5307
293,15	0,5957	0,5886	0,5818	0,5752	0,5690	0,5631	0,5575	0,5521	0,5469	0,5420	0,5372	0,5327	0,5284
298,15	0,5975	0,5899	0,5826	0,5756	0,5690	0,5626	0,5566	0,5509	0,5454	0,5402	0,5351	0,5303	0,5257
303,15	0,5993	0,5912	0,5833	0,5758	0,5687	0,5620	0,5556	0,5495	0,5436	0,5380	0,5327	0,5276	0,5227
308,15	0,6011	0,5924	0,5839	0,5759	0,5684	0,5612	0,5543	0,5478	0,5416	0,5356	0,5299	0,5245	0,5193
313,15	0,6029	0,5935	0,5845	0,5759	0,5678	0,5601	0,5528	0,5458	0,5391	0,5328	0,5268	0,5210	0,5154
318,15	0,6047	0,5946	0,5849	0,5757	0,5670	0,5587	0,5509	0,5434	0,5364	0,5296	0,5231	0,5170	0,5111
323,15	0,6066	0,5957	0,5852	0,5753	0,5659	0,5571	0,5487	0,5407	0,5331	0,5259	0,5190	0,5124	0,5061
328,15	0,6084	0,5966	0,5853	0,5747	0,5646	0,5551	0,5461	0,5375	0,5294	0,5217	0,5143	0,5073	0,5006
333,15	0,6103	0,5975	0,5853	0,5738	0,5629	0,5527	0,5430	0,5338	0,5251	0,5168	0,5090	0,5015	0,4943
338,15	0,6121	0,5983	0,5850	0,5726	0,5609	0,5498	0,5394	0,5295	0,5202	0,5113	0,5029	0,4948	0,4872

**Tabla A3.** Compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$ , en función de la temperatura y de la presión.

$T$ (K)	$\kappa_T / \text{TPa}^{-1}$ a $p / \text{MPa}$												
	0,1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	55	60	65
283,15	368,85	359,62	350,69	342,21	334,14	326,46	319,13	312,14	305,46	299,07	292,95	287,09	281,46
288,15	375,57	366,01	356,76	347,99	339,65	331,72	324,16	316,95	310,06	303,48	297,18	291,15	285,37
293,15	382,76	372,84	363,25	354,15	345,52	337,32	329,50	322,06	314,95	308,17	301,68	295,47	289,51
298,15	390,45	380,13	370,17	360,73	351,78	343,28	335,20	327,50	320,16	313,15	306,45	300,04	293,91
303,15	398,70	387,95	377,58	367,77	358,47	349,65	341,26	333,29	325,69	318,44	311,52	304,91	298,58
308,15	407,56	396,33	385,51	375,29	365,61	356,44	347,74	339,46	331,58	324,08	316,91	310,07	303,53
313,15	417,07	405,32	394,01	383,34	373,25	363,70	354,64	346,04	337,86	330,08	322,65	315,57	308,80
318,15	427,31	414,98	403,14	391,98	381,44	371,47	362,03	353,07	344,57	336,47	328,76	321,41	314,40
323,15	438,35	425,39	412,95	401,25	390,22	379,79	369,93	360,59	351,72	343,30	335,28	327,64	320,36
328,15	450,28	436,61	423,53	411,23	399,65	388,73	378,40	368,64	359,38	350,59	342,24	334,29	326,71
333,15	463,20	448,75	434,94	421,98	409,80	398,32	387,50	377,26	367,58	358,39	349,67	341,38	333,49
338,15	477,22	461,90	447,28	433,59	420,74	408,66	397,27	386,53	376,37	366,75	357,63	348,97	340,73

**Tabla A4.** Propiedades termofísicas experimentales y derivadas del líquido iónico [bpy][Tf<sub>2</sub>N] a  $p = 0,1$  MPa en función de la temperatura,  $T$ : densidad,  $\rho$ , velocidad de propagación del sonido,  $u$ , compresibilidad isoentrópica,  $\kappa_S$ , tensión superficial,  $\sigma$  índice de refracción,  $n_D$ , refracción molar,  $R_m$ , capacidad calorífica isobárica,  $C_{p,m}$ , viscosidad cinemática,  $\nu$ , y viscosidad dinámica,  $\eta$ .

$T / \text{K}$	$\rho / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$u / (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	$n_D$	$f_m / (\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$\sigma / (\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$C_{p,m} / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\nu / (\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	$\eta / (\text{mPa}\cdot\text{s})$
278,15	1,38883					39,68	394	292,53	406,28
280,65	1,38672					39,55	396	244,07	338,46
283,15	1,38462			1,458956	142,352	39,46	397	204,47	283,12
285,65	1,38251			1,458238	142,641	39,34	399	172,79	238,89
288,15	1,38040	1446,02	346,45	1,457517	142,932	39,18	400	147,17	203,15
290,65	1,37829	1441,18	349,32	1,456798	143,224	39,10	402	126,23	173,98
293,15	1,37619	1435,41	352,67	1,456077	143,515	38,96	403	109,00	150,01
295,65	1,37409	1429,39	356,19	1,455350	143,808	38,85	405	94,725	130,16
298,15	1,37201	1423,46	359,71	1,454630	144,100	38,74	406	82,806	113,61
300,65	1,36993	1417,59	363,25	1,453912	144,392	38,59	408	72,826	99,766
303,15	1,36786	1411,78	366,80	1,453192	144,684	38,49	409	64,362	88,038
305,65	1,36581	1406,04	370,35	1,452476	144,975	38,36	411	57,097	77,983
308,15	1,36376	1400,34	373,93	1,451757	145,267	38,25	412	50,907	69,425
310,65	1,36173	1394,67	377,54	1,451039	145,557	38,14	414	45,516	61,981
313,15	1,35970	1389,07	381,16	1,450318	145,849	38,00	415	40,958	55,69
315,65	1,35768	1383,52	384,80	1,449597	146,140	37,87	417	36,833	50,008
318,15	1,35567	1378,00	388,46	1,448878	146,431	37,78	418	33,265	45,097

**Tabla A4.** Continuación.

$T / \text{K}$	$\rho /$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$u /$ ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$\kappa_{\text{S}} / \text{TPa}^{-1}$	$n_{\text{D}}$	$f_{\text{m}} /$ ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ )	$\sigma /$ ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )	$C_{\text{p,m}} /$ ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$\nu /$ ( $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$\eta /$ ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )
320,65	1,35366	1372,52	392,15	1,448159	146,723	37,62	419	30,211	40,895
323,15	1,35166	1367,06	395,87	1,447440	147,015	37,52	421	27,726	37,476
325,65	1,34966	1361,66	399,61	1,446720	147,308	37,38	422	25,035	33,789
328,15	1,34766	1356,29	403,38	1,446001	147,601	37,29	424	22,977	30,965
330,65	1,34565	1350,98	407,16	1,445283	147,896	37,15	425	21,225	28,561
333,15	1,34365	1345,71	410,97	1,444566	148,192	37,03	427	19,582	26,312
335,65	1,34166	1339,08	415,67	1,443849	148,487	36,91	428	18,142	24,341
338,15	1,33967	1334,31	419,27	1,443134	148,783	36,80	430	16,809	22,519