

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

**CORRELACIÓN DE LA VISCOSIDAD CON LA ENERGÍA
POTENCIAL ION-DIPOLO EN SOLUCIONES ACUOSAS Y
ACETÓNICAS DE HEXAFLUOROFOSFATO Y
TETRAFLUOROBORATO DE 1-n-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO**

Tesis para optar el Título de **Licenciada en Química**, que presenta la bachiller:

Cecilia Vanessa Mispireta Amésquita

RESUMEN

Los líquidos iónicos se presentan como una alternativa muy prometedora respecto de los solventes orgánicos comúnmente usados, debido a su bajo punto de ebullición, amplio rango al estado líquido, baja inflamabilidad y su baja volatilidad. Estas propiedades los hacen amigables al medio ambiente y se promocionan mucho en química verde. Por otro lado, se caracterizan por su estabilidad electroquímica y térmica, y sus buenas propiedades de disolución, tanto de especies orgánicas, como de inorgánicas. Existen muchas combinaciones posibles de iones y el principal atractivo de estos compuestos es el poder disponer de un medio conductor de cargas a temperatura ambiente.

Entre los aspectos negativos de los líquidos iónicos destaca su alta viscosidad, mayor a la de otros solventes comunes, lo que trae como consecuencia que se reduzca la transferencia de masa y se eleven los costos de bombeo. Además, una gran dificultad para fluir va de la mano con una baja conductividad. Para poder optimizar los aspectos positivos de los líquidos iónicos y minimizar los negativos, es necesario conocer a un nivel microscópico las interacciones en sistemas donde se encuentren puros o en mezclas con otros solventes, así como su respuesta ante perturbaciones como el aumento o la disminución de la temperatura o variaciones en la concentración de un co-solvente.

Por este motivo, en la presente investigación se estudió, experimentalmente, la variación de densidad y viscosidad en soluciones acuosas y acetónicas de los líquidos iónicos hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazolio y tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolio, variando la concentración del líquido iónico y la temperatura de trabajo.

Luego, se calculó el coeficiente de actividad expresado como la proporción entre la viscosidad ideal y real y se correlacionó este valor con la energía potencial de la interacción ion-dipolo para cada uno de los sistemas estudiados, para determinar el predominio de fuerzas atractivas o repulsivas en las mezclas.

La correlación, de tipo exponencial, resultó muy apropiada para las soluciones acetónicas; no obstante, presentó una fuerte desviación en las soluciones acuosas. Esto, para los sistemas estudiados a 25°C.

Los sistemas estudiados a diferentes temperaturas presentaron una buena correlación con la ecuación de Arrhenius sobre la dependencia de la viscosidad con la temperatura. Luego, se obtuvo una correlación entre la fracción molar y la energía de activación de movimiento y, nuevamente, los sistemas acetónicos presentaron una buena correlación, y no así los acuosos.

FACULTAD DE
CIENCIAS E
INGENIERÍA



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

TEMA DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

TÍTULO: Correlación de la viscosidad con la energía potencial ion-dipolo en soluciones acuosas y acetónicas de hexafluorofosfato y tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolio

ÁREA: Fisicoquímica

ASESOR: Dr. Maynard J. Kong Moreno

ALUMNO: Cecilia Vanessa Mispireta Amésquita.

CÓDIGO: 20054429.8

FECHA: 13 de diciembre de 2012

NÚMERO: 191



DESCRIPCIÓN Y OBJETIVOS:

Los líquidos iónicos y sus mezclas se presentan como una alternativa muy prometedora respecto de los solventes orgánicos comúnmente usados, debido a su bajo punto de fusión, amplio rango de estabilidad en estado líquido, baja inflamabilidad y volatilidad; sin embargo, sus valores excesivamente altos de viscosidad, además de la dificultad de retirarlos de diversos solventes, son algunos factores que limitan su aplicación. Estas dificultades pueden ser minimizadas a partir de una mejor comprensión de las interacciones que participan en estas mezclas.

Por este motivo, en la presente investigación se estudiará la variación de densidad y viscosidad en soluciones acuosas y acetónicas de los líquidos iónicos hexafluorofosfato y tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolio, variando la concentración del líquido iónico y la temperatura de trabajo. Si bien estos sistemas presentan una diversidad de fuerzas intermoleculares, la interacción ion-dipolo es una de las más determinantes en las propiedades de estas mezclas.

El objetivo de esta investigación es establecer y cuantificar el tipo de correlación existente entre los valores experimentales de viscosidad y la energía potencial ion-dipolo en estas mezclas. La energía potencial será calculada a partir de mediciones de densidad en las soluciones y cálculos mecánico-moleculares de sus componentes. Mediante estos resultados será posible estimar si predominan fuerzas de atracción o de repulsión en las soluciones.

Máximo: 100 páginas

FIRMA DEL ASESOR:

FIRMA DEL COORDINADOR:

AGRADECIMIENTOS

- A Dios, que me fortalece y me impulsa a seguir adelante.
- A mi asesor, el Dr. Maynard Kong, por todo su apoyo, orientación y, sobre todo, por su paciencia durante la realización de este trabajo. Muchas gracias, por la confianza y el optimismo.
- A mi familia por su presencia y su apoyo incondicional, especialmente a mis padres, Cecilia y Rolando, por ayudarme a perseverar hasta llegar al final.
- A los coordinadores de la sección Química de la PUCP, por prestarnos los equipos necesarios para la realización de los experimentos.
- A la Dirección de Gestión de Investigación (DGI, PUCP) cuyo financiamiento permitió la adquisición de los líquidos iónicos
- A todas aquellas personas que con su apoyo, compañía, confianza, ánimo y consejos hicieron posible la culminación de esta investigación.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

RESUMEN.....	I
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS.....	X
ÍNDICE DE FÓRMULAS.....	XIV
ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS UTILIZADOS.....	XV
1.INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Motivación.....	1
1.2 Marco teórico.....	2
1.2.1 <i>La viscosidad y su utilidad.....</i>	<i>2</i>
1.2.2 <i>Las magnitudes molares parciales.....</i>	<i>5</i>
1.2.3 <i>Interacciones entre componentes de soluciones electrolíticas.....</i>	<i>7</i>
1.2.3.1 <i>Energía potencial para la interacción ion-dipolo.....</i>	<i>7</i>
1.2.4 <i>Los líquidos iónicos.....</i>	<i>8</i>
1.2.4.1 <i>¿Qué son los líquidos iónicos?</i>	<i>8</i>
1.2.4.2 <i>Hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazolio [BMIM][PF₆].....</i>	<i>12</i>
1.2.4.3 <i>Tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄].....</i>	<i>13</i>
1.2.5 <i>Cálculos con mecánica molecular.....</i>	<i>14</i>
1.2.6 <i>Métodos experimentales para la medición de valores de viscosidad y densidad.....</i>	<i>15</i>
1.2.6.1 <i>Medición de viscosidad utilizando viscosímetro de Ostwald.....</i>	<i>15</i>
1.2.6.2 <i>Medición de densidad utilizando picnómetros.....</i>	<i>16</i>
1.3 Antecedentes.....	17
1.3.1 <i>Propiedades de transporte, características e interacciones en líquidos iónicos de catión 1-n-butil-3-metilimidazolio.....</i>	<i>18</i>

1.3.2 Mediciones experimentales de la densidad y la viscosidad de tetrafluoroborato y hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazolio y sus mezclas.....	26
2. OBJETIVOS DEL TRABAJO.....	30
2.1 Objetivo general.....	30
2.2 Objetivos específicos.....	30
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	31
3.1 Metodología.....	31
3.1.1 Medición experimental de los valores de densidad y viscosidad.....	31
3.1.2 La viscosidad como magnitud molar parcial.....	34
3.1.3 Cálculo de la energía potencial de la interacción ion-dipolo.....	35
3.1.4 Correlación entre la viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para las soluciones acuosas y acetónicas de [BMIM][PF ₆] y [BMIM][BF ₄] a 25°C.....	37
3.1.5 Cálculo de la energía potencial de la interacción ion-dipolo y su correlación con la viscosidad en sistemas a diferentes temperaturas.....	38
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	39
4.1 Resultados Experimentales.....	39
4.1.1 Mediciones de la densidad y la viscosidad a 25°C.....	39
4.1.2 Mediciones de la densidad y la viscosidad a diferentes temperaturas.....	45
4.2 Resultados Computacionales.....	57
4.2.1 Optimización de geometría y momentos dipolares del catión 1-n-butil-3-metilimidazolio en el vacío, en agua y en acetona.....	57
4.2.2 Momentos dipolares del agua y la acetona.....	64
4.3 Discusión de Resultados.....	65
4.3.1 Mediciones de densidad y viscosidad en los sistemas estudiados.....	65
4.3.2 Correlación entre la viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo.....	73
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	85

5.1 Conclusiones.....	85
5.2 Recomendaciones.....	87
6. BIBLIOGRAFÍA.....	88
7. ANEXOS.....	1
7.1 Experimentos de solubilidad y calorimetría.....	1
7.2 Espectros IR.....	2
7.3 Espectros RMN.....	6
7.4 Cálculos del coeficiente de actividad por viscosidad, γ_{η} , a partir de la viscosidad como magnitud molar parcial.....	11
7.5 Cálculos de la energía potencial de la interacción ion-dipolo.....	14
7.6 Desviación estándar en las mediciones de densidad y viscosidad.....	17
7.7 Densidad y viscosidad del agua y la acetona a diferentes temperaturas.....	29

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades de [BMIM][PF ₆] (datos tomados del MSDS de la sustancia).....	12
Tabla 2: Propiedades de [BMIM][BF ₄] (datos tomados del MSDS de la sustancia).....	13
Tabla 3: Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (grados) y energías de interacción (E, kJ/mol) [BMIM][PF ₆]. C* representa al átomo de carbono de la cadena alquílica conectado al F2 del anión por puente de hidrógeno (tomado del estudio de Dong et al., 2006).....	19
Tabla 4: Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (grados) y energías de interacción (E, kJ/mol) [BMIM][BF ₄]. C* representa al átomo de carbono de la cadena alquílica conectado al F2 del anión por puente de hidrógeno (tomado del estudio de Dong et al., 2006).....	19
Tabla 5: Interacción π-π entre anillos imidazolio (tomado del estudio de Micaelo et al., 2006).....	23
Tabla 6: Valores de conductividad y viscosidad para la mezcla ternaria de [BMIM][PF ₆], agua y etanol (tomado del estudio de Zhang et al., 2003).....	27
Tabla 7: Valores de conductividad y viscosidad para la mezcla ternaria de [BMIM][PF ₆] agua y acetona (tomado del estudio de Zhang et al., 2003).....	27
Tabla 8: Densidad de [BMIM][PF ₆] en el rango de 0 a 90°C (a presión atmosférica) (tomado del estudio de Harris y Woolf, 2005).....	28
Tabla 9: Viscosidad de [BMIM][PF ₆] a distintas temperaturas y presiones, (tomado del estudio de Harris y Woolf, 2005).....	28
Tabla 10: Densidad y viscosidad de [BMIM][BF ₄] a diferentes temperaturas (tomado del estudio de Harris et al., 2007).....	29
Tabla 11: Densidad y viscosidad de soluciones acuosas de [BMIM][PF ₆] a 25°C.....	39
Tabla 12: Densidad y viscosidad de soluciones acetónicas de [BMIM][PF ₆] a 25°C.....	40
Tabla 13: Densidad y viscosidad de soluciones de agua en [BMIM][PF ₆] a 25°C	41
Tabla 14: Densidad y viscosidad de soluciones acuosas de [BMIM][BF ₄] a 25°C.....	42
Tabla 15: Densidad y viscosidad de soluciones acetónicas de [BMIM][BF ₄] a 25°C.....	43
Tabla 16: Densidad y viscosidad de soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio a 25°C.....	44
Tabla 17: Densidad y viscosidad de la solución acuosa de [BMIM][PF ₆] de fracción molar 0,0005 a diferentes temperaturas.....	45
Tabla 18: Densidad y viscosidad de la solución acuosa de [BMIM][PF ₆] de fracción molar 0,0009 a diferentes temperaturas.....	46

Tabla 19: Densidad y viscosidad de la solución acetónica de [BMIM][PF ₆] de fracción molar 0,0010 a diferentes temperaturas.....	47
Tabla 20: Densidad y viscosidad de la solución acetónica de [BMIM][PF ₆] de fracción molar 0,0070 a diferentes temperaturas.....	48
Tabla 21: Densidad y viscosidad de la solución acuosa de [BMIM][BF ₄] de fracción molar 0,0002 a diferentes temperaturas.....	49
Tabla 22: Densidad y viscosidad de la solución acuosa de [BMIM][BF ₄] de fracción molar 0,0018 a diferentes temperaturas.....	50
Tabla 23: Densidad y viscosidad de la solución acuosa de [BMIM][BF ₄] de fracción molar 0,027 a diferentes temperaturas.....	51
Tabla 24: Densidad y viscosidad de la solución acetónica de [BMIM][BF ₄] de fracción molar 0,0003 a diferentes temperaturas.....	52
Tabla 25: Densidad y viscosidad de la solución acetónica de [BMIM][BF ₄] de fracción molar 0,0072 a diferentes temperaturas.....	53
Tabla 26: Densidad y viscosidad de la solución de agua en [BMIM][PF ₆] de fracción molar de [BMIM][PF ₆] 0,73 a diferentes temperaturas.....	54
Tabla 27: Densidad y viscosidad de [BMIM][PF ₆] puro a diferentes temperaturas.....	55
Tabla 28: Densidad y viscosidad de [BMIM][BF ₄] puro a diferentes temperaturas.....	56
Tabla 29: Coordenadas atómicas (Å) del catión [BMIM] ⁺ en el vacío obtenidas con el programa Gaussian 2009.....	58
Tabla 30: Cargas atómicas parciales de Mulliken para los átomos del catión [BMIM] ⁺ en el vacío obtenidas con el programa Gaussian 2009.....	58
Tabla 31: Matriz de distancias interatómicas (Å) para el catión [BMIM] ⁺ en el vacío obtenidas con el programa Gaussian 2009.....	59
Tabla 32: Coordenadas atómicas (Å) del catión [BMIM] ⁺ en agua obtenidas con el programa Gaussian 2009.....	60
Tabla 33: Cargas atómicas parciales de Mulliken para los átomos del catión [BMIM] ⁺ en agua obtenidas con el programa Gaussian 2009.....	60
Tabla 34: Matriz de distancias interatómicas (Å) para el catión [BMIM] ⁺ en agua obtenidas con el programa Gaussian 2009.....	61
Tabla 35: Coordenadas atómicas (Å) del catión [BMIM] ⁺ en acetona obtenidas con el programa Gaussian 2009.....	62
Tabla 36: Cargas atómicas parciales de Mulliken para los átomos del catión [BMIM] ⁺ en acetona obtenidas con el programa Gaussian 2009.....	62
Tabla 37: Matriz de distancias interatómicas (Å) para el catión [BMIM] ⁺ en acetona obtenidas con el programa Gaussian 2009.....	63

Tabla 38: Coordenadas atómicas (Å) de agua en el vacío obtenidas con el programa Gaussian 2009.....	64
Tabla 39: Cargas atómicas parciales de Mulliken para los átomos de agua obtenidas con el programa Gaussian 2009.....	64
Tabla 40: Coordenadas atómicas (Å) de acetona en el vacío obtenidas con el programa Gaussian 2009.....	64
Tabla 41: Cargas atómicas parciales de Mulliken para los átomos de acetona obtenidas con el programa Gaussian 2009.....	64
Tabla 42: Coeficiente de actividad por viscosidad y energía potencial de la interacción ion-dipolo en soluciones acuosas de [BMIM][PF ₆] a 25°C.....	73
Tabla 43: Coeficiente de actividad por viscosidad y energía potencial de la interacción ion-dipolo en soluciones acetónicas de [BMIM][PF ₆] a 25°C.....	74
Tabla 44: Coeficiente de actividad por viscosidad y energía potencial de la interacción ion-dipolo en soluciones de agua en [BMIM][PF ₆] a 25°C.....	75
Tabla 45: Coeficiente de actividad por viscosidad y energía potencial de la interacción ion-dipolo en soluciones acuosas de [BMIM][BF ₄] a 25°C.....	76
Tabla 46: Coeficiente de actividad por viscosidad y energía potencial de la interacción ion-dipolo en soluciones acetónicas de [BMIM][BF ₄] a 25°C.....	77
Tabla 47: Coeficiente de actividad por viscosidad y energía potencial de la interacción ion-dipolo en soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio a 25°C.....	78
Tabla 48: Valores obtenidos para la aproximación exponencial de la correlación entre la viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo.....	81
Tabla 49: Valores obtenidos para soluciones de [BMIM][PF ₆] según la correlación exponencial entre la viscosidad y la temperatura.....	82
Tabla 50: Valores obtenidos para soluciones de [BMIM][BF ₄] según la correlación exponencial entre la viscosidad y la temperatura.....	83
Tabla 51: Correlación lineal entre la fracción molar de la solución y los parámetros η_0 y E_a	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Geometrías más estables de tres pares iónicos de [emim]Cl, (tomado del estudio de Dong et al., 2006).....	10
Figura 2: Geometría más estable de [BMIM][PF ₆] (tomado del estudio de Morrow y Maginn, 2002).....	11
Figura 3: Viscosímetro de Ostwald (tomado de Levine, 2004, Volumen 2).....	15
Figura 4: Picnómetro.....	16
Figura 5: Puentes de hidrógeno en [BMIM][PF ₆] (tomado del estudio de Dong et al., 2006).....	18
Figura 6: Puentes de hidrógeno en [BMIM][BF ₄] (tomado del estudio de Dong et al., 2006).....	19
Figura 7: Interacción π-π entre anillos imidazolio (tomado del estudio de Micaelo et al., 2006).....	23
Figura 8: Viscosidades de las mezclas ternarias de [BMIM][PF ₆] con agua, etanol y acetona (tomado del estudio de Zhang et al., 2003).....	26
Figura 9: Densidad (g/mL) vs fracción molar (x) de soluciones acuosas de [BMIM][PF ₆] a 25°C.....	39
Figura 10: Viscosidad (cP) vs fracción molar (x) de soluciones acuosas de [BMIM][PF ₆] a 25°C.....	39
Figura 11: Densidad (g/mL) vs fracción molar (x) de soluciones acetónicas de [BMIM][PF ₆] a 25°C.....	40
Figura 12: Viscosidad (cP) vs fracción molar (x) de soluciones acetónicas de [BMIM][PF ₆] a 25°C.....	40
Figura 13: Densidad (g/mL) vs fracción molar (x) de soluciones de agua en [BMIM][PF ₆] a 25°C.....	41
Figura 14: Viscosidad (cP) vs fracción molar (x) de soluciones de agua en [BMIM][PF ₆] a 25°C.....	41
Figura 15: Densidad (g/mL) vs fracción molar (x) de soluciones acuosas de [BMIM][BF ₄] a 25°C.....	42
Figura 16: Viscosidad (cP) vs fracción molar (x) de soluciones acuosas de [BMIM][BF ₄] a 25°C.....	42
Figura 17: Densidad (g/mL) vs fracción molar (x) de soluciones acetónicas de [BMIM][BF ₄] a 25°C.....	43
Figura 18: Viscosidad (cP) vs fracción molar (x) de soluciones acetónicas de [BMIM][BF ₄] a 25°C.....	43

Figura 19: Densidad (g/mL) vs fracción molar (x) de soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio a 25°C.....	44
Figura 20: Viscosidad (cP) vs fracción molar (x) de soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio a 25°C.....	44
Figura 21: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][PF ₆] de fracción molar 0,0005 a diferentes temperaturas.....	45
Figura 22: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][PF ₆] de fracción molar 0,0005 a diferentes temperaturas.....	45
Figura 23: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][PF ₆] de fracción molar 0,0009 a diferentes temperaturas.....	46
Figura 24: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][PF ₆] de fracción molar 0,0009 a diferentes temperaturas.....	46
Figura 25: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución acetónica de [BMIM][PF ₆] de fracción molar 0,0010 a diferentes temperaturas.....	47
Figura 26: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución acetónica de [BMIM][PF ₆] de fracción molar 0,0010 a diferentes temperaturas.....	47
Figura 27: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución acetónica de [BMIM][PF ₆] de fracción molar 0,0070 a diferentes temperaturas.....	48
Figura 28: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución acetónica de [BMIM][PF ₆] de fracción molar 0,0070 a diferentes temperaturas.....	48
Figura 29: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][BF ₄] de fracción molar 0,0002 a diferentes temperaturas.....	49
Figura 30: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][BF ₄] de fracción molar 0,0002 a diferentes temperaturas.....	49
Figura 31: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][BF ₄] de fracción molar 0,0018 a diferentes temperaturas.....	50
Figura 32: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][BF ₄] de fracción molar 0,0018 a diferentes temperaturas.....	50
Figura 33: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][BF ₄] de fracción molar 0,027 a diferentes temperaturas.....	51
Figura 34: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][BF ₄] de fracción molar 0,027 a diferentes temperaturas.....	51
Figura 35: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución acetónica de [BMIM][BF ₄] de fracción molar 0,0003 a diferentes temperaturas.....	52
Figura 36: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución acetónica de [BMIM][BF ₄] de fracción molar 0,0003 a diferentes temperaturas.....	52

Figura 37: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución acetónica de [BMIM][BF ₄] de fracción molar 0,0072 a diferentes temperaturas.....	53
Figura 38: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución acetónica de [BMIM][BF ₄] de fracción molar 0,0072 a diferentes temperaturas.....	53
Figura 39: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución de agua en [BMIM][PF ₆] de fracción molar de [BMIM][PF ₆] 0,73 a diferentes temperaturas.....	54
Figura 40: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución de agua en [BMIM][PF ₆] de fracción molar de [BMIM][PF ₆] 0,73 a diferentes temperaturas.....	54
Figura 41: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de [BMIM][PF ₆] puro a diferentes temperaturas.....	55
Figura 42: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de [BMIM][PF ₆] puro a diferentes temperaturas.....	55
Figura 43: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de [BMIM][BF ₄] puro a diferentes temperaturas.....	56
Figura 44: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de [BMIM][BF ₄] puro a diferentes temperaturas.....	56
Figura 45: Geometría optimizada para el catión [BMIM] ⁺ obtenido con el programa Gaussian 2009.....	57
Figura 46: Esquema de la asignación de números a los átomos del catión [BMIM] ⁺	57
Figura 47: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para una molécula de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acuosas de [BMIM][PF ₆] a 25 °C.....	73
Figura 48: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para todas las moléculas de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acuosas de [BMIM][PF ₆] a 25°C.....	73
Figura 49: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para una molécula de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acetónicas de [BMIM][PF ₆] a 25 °C.....	74
Figura 50: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para todas las moléculas de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acetónicas de [BMIM][PF ₆] a 25°C.....	74
Figura 51: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para una molécula de solvente y un ion. Sistema: Soluciones de agua en [BMIM][PF ₆] a 25 °C.....	75
Figura 52: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para todas las moléculas de solvente y un ion. Sistema: Soluciones de agua en [BMIM][PF ₆] a 25°C.....	75

Figura 53: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para una molécula de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acuosas de [BMIM][BF ₄] a 25 °C.....	76
Figura 54: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para todas las moléculas de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acuosas de [BMIM][BF ₄] a 25°C.....	76
Figura 55: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para una molécula de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acetónicas de [BMIM][BF ₄] a 25 °C.....	77
Figura 56: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para todas las moléculas de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acetónicas de [BMIM][BF ₄] a 25°C.....	77
Figura 57: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para una molécula de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio a 25 °C.....	78
Figura 58: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para todas las moléculas de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio a 25°C.....	78
Figura 59: Correlación entre la concentración de [BMIM][BF ₄] en soluciones acuosas y η_0	83
Figura 60: Correlación entre la concentración de [BMIM][BF ₄] en soluciones acuosas y E_a	83

ÍNDICE DE FÓRMULAS

Fórmula 1: Ley de Newton de la viscosidad.....	2
Fórmula 2: Relación del tipo de Arrhenius de la viscosidad con la energía de activación del movimiento.....	3
Fórmula 3: Fórmula general para una magnitud molar parcial.....	5
Fórmula 4: Propiedad molar parcial como derivada de la propiedad respecto del número de moles.....	5
Fórmula 5: Fórmula de coeficiente de actividad.....	6
Fórmula 6: Energía potencial de la interacción ion-dipolo.....	7, 35
Fórmula 7: Cálculo de la viscosidad basado en la ley de Poiseuille.....	15
Fórmula 8: Definición de la densidad.....	16
Fórmula 9: Viscosidad ideal.....	34
Fórmula 10: Coeficiente de actividad por viscosidad.....	34
Fórmula 11: Longitud del dipolo.....	35
Fórmula 12: Radio de empaquetamiento molecular del solvente por ion.....	36
Fórmula 13: Número de moléculas de solvente por ion.....	36
Fórmula 14: Correlación exponencial entre la energía potencial ion-dipolo y el coeficiente de actividad por viscosidad.....	37,81
Fórmula 15: Correlación lineal entre la energía potencial ion-dipolo y el coeficiente de actividad por viscosidad.....	37,81
Fórmula 16: Correlación exponencial entre la viscosidad y la temperatura del tipo de Arrhenius.....	38,82
Fórmula 17: Correlación lineal entre la viscosidad y la temperatura a partir de la correlación exponencial del tipo de Arrhenius.....	38,82
Fórmula 18: Ecuación de la recta aplicada a la correlación entre la fracción molar de un sistema y su viscosidad a 0K o la energía de activación del movimiento.....	84

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS UTILIZADOS

RTIL	<i>(Room Temperature Ionic Liquid)</i> Líquido iónico a temperatura ambiente
[BMIM][PF₆]	Hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazolio
[BMIM][BF₄]	Tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolio
[BMIM]⁺	Catión 1-n-butil-3-metilimidazolio
[PF₆]⁻	Anión hexafluorofosfato
[BF₄]⁻	Anión tetrafluoroborato
KHP	<i>(Potassium hydrogen phthalate)</i> Ftalato ácido de potasio
[EMIM][Cl]	Cloruro de 1-metil-3-etilimidazolio
CO₂	Dióxido de carbono
[BMMIM][PF₆]	Hexafluorofosfato de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazolio
MSDS	<i>(Material safety data sheet)</i> Hoja de seguridad
NASA	<i>(National Aeronautics and Space Administration)</i> Administración Nacional de Aeronáutica y del Espacio de los Estados Unidos
η	Coeficiente de viscosidad
T	Temperatura
x	Fracción molar
x_{ion}	Fracción molar de un ion
E_a	Energía de activación del movimiento
η_0	Viscosidad del sistema a temperatura = 0 K
V₀	Energía potencial cuando γ_η tiende a infinito
a	Constante de proporcionalidad (correlación de la viscosidad con la energía potencial ion-dipolo)
a_i	Actividad del iésimo componente
γ	Coeficiente de actividad

γ_{η}	Coeficiente de actividad por viscosidad
V	Energía potencial (en este documento solo se hace referencia a la energía potencial de la interacción ion-dipolo)
MD	<i>(Molecular Dynamics)</i> Dinámica molecular
C2	Carbono 2 en el catión 1-n-butil-3-metilimidazolio (figura 2)
E	Energía del enlace de hidrógeno
F2	Flúor 2 del anión hexafluorofosfato o tetrafluoroborato (figuras 5 y 6)
%m/m	Porcentaje en masa
RMN	Resonancia magnética nuclear
COSY	<i>(Correlational Spectroscopy)</i> Espectroscopía de correlación
HSQC	<i>(Heteronuclear Single Quantum Coherence)</i> Coherencia cuántica heteronuclear individual
IR	Infrarrojo
NEMD	<i>(Non equilibrium molecular dynamics)</i> Dinámica molecular no Equilibrada
n.d.	No determinado experimentalmente
fcc	<i>(Face centered cubic)</i> Empaquetamiento cúbico centrado en la cara

1. INTRODUCCIÓN

1.1 MOTIVACIÓN

Los líquidos están muy presentes en el mundo que nos rodea. Estos participan en gran cantidad de procesos de nuestro día a día. Pueden ser transparentes, pueden dispersarse sobre las superficies, pueden congelarse o evaporarse. La vida se da en gran manera gracias al estado líquido, pues parte de las reacciones químicas suceden en dicho estado (Allen y Tildesley, 1993). En la industria y en el laboratorio, en muchas ocasiones, son utilizados solventes en estado líquido como medio para que ocurran las reacciones químicas. La finalidad de estudiar el comportamiento al estado líquido de los líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTIL por sus siglas en inglés) es, precisamente, conocer y optimizar sus propiedades, para facilitar su uso en reacciones químicas, entre otros.

Los líquidos iónicos se presentan como una alternativa muy prometedora respecto de los solventes orgánicos comúnmente usados, debido a su bajo punto de ebullición, amplio rango al estado líquido, baja inflamabilidad y su baja volatilidad. Estas propiedades los hacen amigables al medio ambiente y se promocionan mucho en química verde. Por otro lado, se caracterizan por su estabilidad electroquímica y térmica, y sus buenas propiedades de disolución, tanto de especies orgánicas, como de aquellas inorgánicas. Existen muchas combinaciones posibles de iones y el principal atractivo de estos compuestos es el poder disponer de un medio conductor de cargas a temperatura ambiente.

Si se quieren aprovechar estas propiedades se hace necesario conocer su comportamiento ante diversas perturbaciones como son la mezcla con otros solventes (agua, acetona, etc.) o cambios en las condiciones ambientales (temperatura especialmente). Para poder comprender el comportamiento a nivel macroscópico, debemos entender lo que sucede a nivel microscópico. Por eso, para este estudio se realizaron mediciones experimentales de la viscosidad y cálculos de energía potencial de las interacciones ion-dipolo en las soluciones acetónicas y acuosas de los líquidos iónicos hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazolio ([BMIM][PF₆]) y tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolio ([BMIM][BF₄]). Mediante la correlación entre ambas magnitudes es posible obtener una idea sobre el predominio de fuerzas de atracción o repulsión en el sistema así como de la estabilidad de las distintas soluciones.

En base a los resultados obtenidos se podría modelar el comportamiento de estas sustancias, para llegar a predecir valores de viscosidad, utilizando métodos numéricos más avanzados.

1.2 MARCO TEÓRICO

1.2.1 LA VISCOSIDAD Y SU UTILIDAD:

La viscosidad dinámica describe la resistencia que ejerce un sistema, sobre sí mismo, a fluir libremente, a causa de su estructura laminar, la cual conlleva una fricción interlaminar (Levine, 2004, Volumen 2). Al ser una propiedad de transporte, es materia de estudio de la cinética física: se trata de una propiedad de las sustancias relativa a su movimiento. El sistema de estudio se encuentra fuera del equilibrio (actúan fuerzas que no se encuentran equilibradas), pues existe un transporte de materia y energía; por lo tanto, se trata de una acción irreversible. La viscosidad surge por una transferencia de impulsos, desde unos puntos en donde la velocidad es grande a otros puntos donde la velocidad es menor (Landau y Lifshitz, 1991). Tienen gran influencia en esta fricción entre láminas las fuerzas intermoleculares e interacciones que actúan en el sistema, como son las fuerzas de tipo van der Waals, puentes de hidrógeno (Borodin et al., 2009), interacción ion-dipolo y las interacciones netamente electrostáticas (Fröba et al., 2007). Los valores de viscosidad son muy importantes en un sistema, pues determinan el movimiento de las especies involucradas.

Dentro del fluido, se presenta un rozamiento interno cuando las partículas del fluido se mueven con velocidades diferentes (lo que genera un perfil de velocidades), de modo tal que exista un movimiento relativo entre las distintas partes del fluido. Si los gradientes de velocidad son pequeños, podemos suponer que la transferencia de impulso debida a la viscosidad depende solo de las primeras derivadas de la velocidad (Landau y Lifshitz, 1991).

Tomando el modelo según el cual un fluido se compone de capas moleculares, el área de cada capa es A y dx es la distancia entre dos de ellas, la velocidad con que avanza cada capa es v_c , donde cada capa tiene una velocidad mayor que la capa anterior y el incremento de velocidad es dv . Si el flujo es laminar (se conserva el paralelismo de las capas) la fuerza F_y define a la fricción que ejerce la capa de velocidad menor sobre la capa de velocidad mayor y esta será:

$$F_y = -\eta A \frac{dv}{dx} \quad (1)$$

F_y : fricción entre láminas

η : constante de proporcionalidad: coeficiente de viscosidad

A : área de la lámina

dv : diferencia de velocidades

dx : distancia interlaminar

Esta ecuación se llama ley de Newton de la viscosidad y es válida para la mayoría de fluidos. La

velocidad de corte G se definirá como $\frac{dv}{dx}$ y la fuerza de corte F como $\frac{F_y}{A}$. Los fluidos turbulentos, es decir, aquellos donde no hay un paralelismo de las capas, no cumplen con esta ley (Maron y

Prutton, 2006). En los fluidos newtonianos, η , es independiente de $\frac{dv}{dx}$, mientras que en los

fluidos no newtonianos, η varía con $\frac{dv}{dx}$ (Bird et al., 1982).

Existen siempre fuerzas de atracción molecular entre un fluido viscoso y la superficie de un cuerpo sólido, por ejemplo, un líquido en un recipiente de vidrio. Estas fuerzas dan lugar a que la capa de fluido en contacto con la superficie del sólido quede totalmente en reposo y se adhiera a éste. Por tal motivo, en un fluido viscoso, las condiciones límites de las ecuaciones del movimiento exigen que la velocidad del mismo se anule en las superficies sólidas fijas. En un fluido poco viscoso únicamente se anula la fuerza normal (Landau y Lifshitz, 1991).

Para que una molécula o ion se pueda mover dentro del líquido es necesario que alcance una energía mínima E_a que equivale a la energía de activación del movimiento. El valor de E_a varía según el sistema y se relaciona directamente con el promedio de la energía potencial de las interacciones dentro de la solución.

Como la viscosidad de un sistema depende de su temperatura y el coeficiente de viscosidad η es inversamente proporcional al movimiento de los componentes del sistema, se puede plantear la siguiente ecuación del tipo de Arrhenius, (Atkins y de Paula, 2008)

$$\eta \propto e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

η : coeficiente de viscosidad

E_a : energía de activación del movimiento

R : constante de los gases

T : temperatura del sistema (en Kelvin)

A nivel industrial es muy frecuente el trabajo con fluidos del tipo no newtoniano. Es muy importante tener en cuenta los valores de viscosidad en los sistemas complejos con los que se trabaja, pues jugando con estos valores se puede obtener beneficios. Por ejemplo, al minimizar los valores de viscosidad, se puede abaratar los costos de bombeo e incrementar la transferencia de masa (Kelkar y Maginn, 2007). Esta última es una consecuencia directa de la

difusión; no obstante, la viscosidad también está ligada al incremento de la transferencia de masa; una sustancia menos viscosa abarcará más rápida y fácilmente un área mayor y a mayor área se tiene una mayor transferencia de masa (Souchon et al., 2006). Ciertos productos requieren valores específicos de viscosidad para una mejor aceptación del público consumidor, como lo son los lubricantes, las cremas, etc (Kelkar y Maginn, 2007). En la industria alimenticia se ha comprobado que existe una relación entre la viscosidad del alimento y la percepción de aroma y sabor, de modo que al decrecer la viscosidad se aumenta la percepción (Souchon et al., 2006). En celdas de combustible también es importante poder jugar con los valores de viscosidad pues se puede optimizar el flujo de corriente variando estos valores, ya que la viscosidad determina el movimiento de los iones en el medio (Mayrand-Provencher y Rochefort, 2009).



1.2.2 LAS MAGNITUDES MOLARES PARCIALES:

Las magnitudes molares parciales son aquellas donde se describe la contribución que tiene cada componente de una mezcla, en alguna propiedad, al valor total de dicha propiedad para toda la mezcla (Atkins y de Paula, 2008).

Las propiedades molares son aquellas propiedades extensivas calculadas para un mol de sustancia. Al formarse las soluciones, los componentes de estas interaccionan entre sí. Estas interacciones traen como consecuencia que el valor de ciertas propiedades a nivel de toda la mezcla, cuando se tiene 1 mol de cada componente, no coincidan con la suma de las propiedades molares. Las magnitudes molares parciales son los valores de propiedades extensivas de una mezcla, calculados mediante la sumatoria de fracciones molares multiplicadas por el valor de la propiedad molar para cada uno de los componentes.

$$\text{Prop.} = \sum_i x_i \cdot (\text{Prop. MP})_i \quad (3)$$

Prop: propiedad de la solución

x: fracción molar

i: componente *i*ésimo de la mezcla

Prop.MP: propiedad molar parcial

El valor real y el valor molar parcial no coinciden, principalmente debido a las fuerzas intermoleculares y a las diferencias en el empaquetamiento de las partículas como sustancias puras y dentro de la mezcla (Levine, 2004, Volumen 1).

Entre las magnitudes molares parciales más utilizadas destacan el volumen (V), la energía interna (U), la entalpía (H), la entropía (S), la energía libre de Gibbs (G), entre otras. Si derivamos a la propiedad respecto de la presión, la temperatura y el número de moles, obtendremos que, en una mezcla homogénea, la propiedad molar parcial es el cociente entre cambios infinitesimales de dos propiedades extensivas, lo que la hace una propiedad intensiva (Levine, 2004, Volumen 1).

$$\text{Prop. MP} = \left(\frac{\partial \text{Prop}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (4)$$

Prop.MP: propiedad molar parcial

Prop: propiedad de la mezcla

n: número de moles

i: componente *i* de la mezcla

T: temperatura

P: presión

j: todos los componentes de la mezcla

Para una sustancia pura la propiedad molar parcial será igual a la propiedad molar.

Si la disolución es ideal, se cumple la ecuación (3), por ello a la propiedad calculada de esa manera se le llama propiedad ideal, por ejemplo, el volumen calculado con la fórmula (3) se llamará “volumen ideal”.

En las disoluciones reales, los valores de las propiedades de la mezcla no coinciden con los valores de la propiedad ideal. De ahí surgen los coeficientes de actividad. La actividad como tal a_i será el valor que reemplace a la fracción molar en la expresión del potencial químico en una disolución real y es función del potencial químico. En un estado normal a_i será igual a 1.

Para medir la discrepancia entre a_i y la fracción molar se utiliza el coeficiente de actividad γ

$$\gamma = \frac{a_i}{x_i} \quad (5)$$

γ : *coeficiente de actividad*

a_i : *actividad del componente i*

x_i : *fracción molar del componente i*

Los valores de a_i y de γ son relativos a las fuerzas intermoleculares. En el caso de que γ sea 1, la disolución es ideal. El coeficiente de actividad según una convención (Levine, 2004, Volumen 1) tiende a 1 conforme la disolución se asemeja más al compuesto puro. Según esta convención no hay distinción entre solvente y solutos. En caso sí se tome como solvente a un componente de la mezcla, al estudiar γ respecto de los solutos, el valor tenderá a 1 conforme se asemeje más a la dilución infinita.

Por otro lado, de tener un valor de γ menor de 1, esto querría decir que el potencial químico real será menor que el ideal. Como el potencial químico equivale a la “energía libre de Gibbs molar” entonces la energía libre sería menor en la disolución real, lo que quiere decir que esta será más estable que la ideal. Cuando los valores sean mayores a 1 será menos estable la solución real y existirá la tendencia a la separación de fases (Levine, 2004, Volumen 1).

1.2.3 INTERACCIONES ENTRE COMPONENTES DE SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS:

En general, al tener una solución, los componentes de esta interactúan. Esta interacción tiene una magnitud menor a la interacción entre dos moléculas que sufren una reacción química, pero aun así, es significativa (Levine, 2004, Volumen 1). El valor del Hamiltoniano para un sistema se expresa con la energía potencial de la interacción entre las moléculas. Como la interacción no es sólo entre un par de moléculas, el Hamiltoniano dependerá de la distancia entre todas las moléculas que interactúan (Levine, 2004, Volumen 1).

Los valores calculados corresponden a la interacción entre moléculas separadas a grandes distancias, considerando que las que se encuentran cerca sentirán una repulsión. Deben existir tanto fuerzas de atracción como de repulsión para que las especies no colapsen. Las interacciones de repulsión surgen de las repulsiones de Coulomb y de manera indirecta del principio de Pauli, al igual que del principio de la exclusión de electrones de regiones del espacio para evitar que los orbitales de dos especies vecinas se superpongan (Atkins y de Paula, 2008).

1.2.3.1 ENERGÍA POTENCIAL PARA LA INTERACCIÓN ION-DIPOLO:

Para calcular la energía potencial de la interacción de una carga puntual con un dipolo debemos considerar que, en dicho dipolo, la separación de los polos es menor que la distancia entre la carga puntual y el dipolo. Si la energía potencial es cero, significa que la separación entre las partículas es infinita. Los valores de energía potencial se elevan por encima de cero más rápidamente que en el caso de dos cargas puntuales (iones), pues en el primer caso varía respecto de $1/r^2$ y en el otro respecto de $1/r$. Esto se explica ya que los polos del dipolo pueden unirse y anularse al aumentar la distancia entre la carga puntual y el dipolo (Atkins y de Paula, 2008).

La energía potencial V se define:

$$V = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_s)} \left(-\frac{q_1q_2}{r - \frac{1}{2}l} + \frac{q_1q_2}{r + \frac{1}{2}l} \right) \quad (6)$$

V : energía potencial de la interacción ion-dipolo

ϵ_0 : constante de permitividad en el vacío

ϵ_s : constante dieléctrica del solvente

r : radio de empaquetamiento molecular del solvente por ion

q_1 : carga del dipolo

q_2 : carga del ion (carga puntual)

l : longitud del dipolo



1.2.4 LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

1.2.4.1 ¿QUÉ SON LOS LÍQUIDOS IÓNICOS?

Un líquido iónico a temperatura ambiente (RTIL) es un compuesto iónico que tiene punto de fusión menor a 100°C (Roger y Voth, 2007), cuyos cationes son orgánicos y sus aniones inorgánicos (Dong et al., 2006). Estos compuestos se caracterizan por ser amigables al medio ambiente; es decir, no lo dañan, contaminan o destruyen (Fröba et al., 2007). Sus propiedades son distintas a las de otros compuestos iónicos, por ejemplo, su conductividad, viscosidad, densidad, etc., por tanto, sus usos también difieren. Entre sus propiedades físicas más importantes destacan su baja o nula volatilidad, amplio rango en estado líquido y su baja flamabilidad (Rogers y Voth, 2007), así como su estabilidad electroquímica y térmica, y sus buenas propiedades de disolución tanto de especies orgánicas como de aquellas inorgánicas (Borodin et al., 2009). La presencia de interacciones electrostáticas tiene como consecuencia una baja volatilidad (Cadena, 2009), lo que les otorga ciertas ventajas sobre otros solventes, aunque este no es su único uso. También pueden emplearse como catalizadores y su estabilidad térmica (Cadena, 2009) permite que se usen como lubricantes a altas temperaturas.

Al inicio, estos compuestos fueron utilizados únicamente como solventes. Sin embargo, actualmente se les puede encontrar como parte de sensores, celdas solares, fotoceldas de estado sólido y baterías, así como en fluidos térmicos, lubricantes, fluidos hidráulicos, ionogel, etc (Rogers y Voth, 2007). Su uso en catálisis química se ha visto incrementado ya no sólo como solvente de la reacción sino como activador del catalizador, obteniéndose mejores rendimientos que en las reacciones con otro tipo de solventes. Estos compuestos se utilizan en diferentes reacciones, como por ejemplo, acoplamiento de Suzuki, Stille, Negishi, Heck y en reacciones de acoplamiento de alilación. Para activar al catalizador de metal de transición, los líquidos iónicos cumplen la función de ligandos, formando complejos intermediarios que lo activan (McLachlan et al., 2003). En otros casos, se utiliza la solución acuosa de líquidos iónicos, pues el agua ayuda a solvatar especies intermediarias formadas en la reacción (Yan et al., 2009).

Una aplicación de los líquidos iónicos a escala industrial es el proceso BASIL, de la empresa BASF, cuyo uso ha llevado a un incremento en la productividad de alcoxifenilfosfano 80000 veces mayor al proceso convencional (Zhao et al., 2008).

Otro uso importante de los líquidos iónicos es como materiales energéticos. Su alto contenido de nitrógeno permite un gran almacenamiento de energía, gran calor de formación y altas densidades, dando buenos resultados como materiales energéticos. Por ejemplo, se está empezando a emplear líquidos iónicos como propulsores, tanto en la Fuerza Aérea de los

Estados Unidos como en la NASA. Por otro lado, como tienen poco carbono e hidrógeno ayudan al balance de oxígeno. Por último, generan nitrógeno gaseoso al descomponerse, lo cual casi siempre resulta inocuo (Cadena, 2009).

Existen muchas combinaciones posibles de iones. Gracias a la naturaleza orgánica del catión, existe una gran variedad de estructuras que permiten jugar con las propiedades y aplicaciones, principalmente variando los sustituyentes o el tipo de anillo, por ello, es necesario el estudio y la comparación de diferentes propiedades en distintos tipos de cationes. Los aniones, a su vez, también pueden ser intercambiables, por ejemplo, se puede usar halogenuros u opciones más hidrofóbicas como el $[\text{BF}_4]^-$ o el $[\text{PF}_6]^-$ (Cadena, 2009). Uno de los principales atractivos de estos compuestos es el poder disponer de un medio conductor de cargas a temperatura ambiente, aunque para lograr una buena conducción es necesario revisar sus propiedades de transporte, como la viscosidad.

Entre los aspectos negativos de los líquidos iónicos, destaca su alta viscosidad, mayor a la de otros solventes comunes, lo que trae como consecuencia que se reduzca la transferencia de masa y se eleven los costos de bombeo. Igualmente, una gran dificultad para fluir va de la mano con una baja conductividad. Por otro lado, algunos son higroscópicos y tóxicos para los ecosistemas marinos. La mayoría de los estudios actuales apuntan a mejorar y optimizar las propiedades positivas minimizando las negativas (Cadena, 2009).

La razón por la que los RTIL son líquidos a temperatura ambiente aún no está totalmente entendida, por ello continúan los estudios sobre estos compuestos y sus mezclas. De los estudios realizados con rayos X, recientemente, se sabe que existe una tendencia a cristalizar en sólidos desordenados, dependiendo de la tasa de enfriamiento. Es posible observar un polimorfismo cristalino y sobre esta base se ha especulado que la ganancia en energía en la formación de cristales no es tan alta como en sales inorgánicas comunes y no es suficiente para compensar la pérdida de entropía al formarse cristales de RTIL a temperatura ambiente (Hu y Margulis, 2009). Algunos experimentos señalan que varios RTIL tienden a un comportamiento tipo vidrioso y dependiendo del largo de la cadena alquílica en el catión, las propiedades varían desde líquidos normales hacia comportamientos vidriosos (como líquidos subenfriados) o incluso cristales líquidos.

Su estructura, según el modelo de Dupont, es una estructura polimérica supramolecular de enlaces de hidrógeno semejante a la del estado sólido (Borodin et al., 2009). Existen puentes de hidrógeno del tipo C-H---Cl, C-H---F, N-H---F, etc., donde los carbonos son vecinos al nitrógeno dentro del anillo imidazolio. Para poder estudiar estas estructuras se utiliza la dinámica molecular

y las técnicas Raman e IR (Dong et al., 2006). Por supuesto, tienen también una gran participación las interacciones electrostáticas al tratarse de especies cargadas.

Para entender por qué fluyen lentamente los RTIL, se debe tomar en cuenta la heterogeneidad dinámica (difusión traslacional y rotacional no gaussiana). Esta puede estar presente en sistemas estructurales homo y heterogéneos. Por ejemplo, el agua sobreenfriada es homogénea en estructura pero heterogénea en dinámica. Los geles coloidales son heterogéneos tanto estructural como dinámicamente. En un estudio realizado por Margulis en el 2004 se señaló que mientras más grande sea la cadena alquílica sustituyente en el anillo imidazolio, mayor será la tendencia a detectar micelas, lo que corresponde a una estructura heterogénea al existir ambientes polares y apolares. Esta diferencia de ambientes dentro del fluido dificulta su fluidez e incrementa su viscosidad. Para comprobar la diferencia de ambientes, el equipo de investigación de Hu y Margulis (2009) llevó a cabo experimentos de espectroscopía donde quedó clara la formación de distintos ambientes dentro del fluido.

Entre los líquidos RTIL más importantes se encuentran aquellos compuestos que presentan estructura tipo imidazolio en el catión, como son el caso del cloruro de 1-metil-3-etilimidazolio, [EMIM][Cl] (figura 1), y el hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, [BMIM][PF₆] (figura 2).

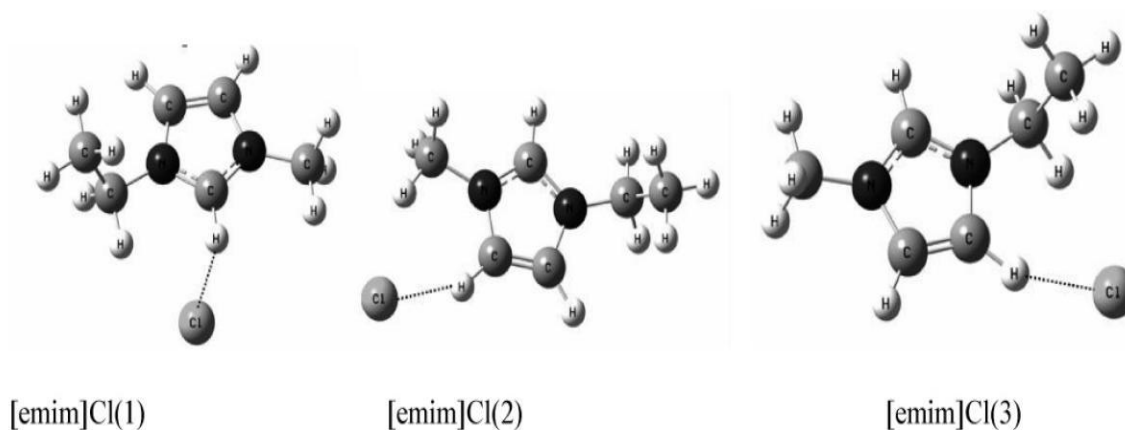


Figura 1: Geometrías más estables de tres pares iónicos de [EMIM][Cl] (tomado del estudio de Dong et al., 2006)

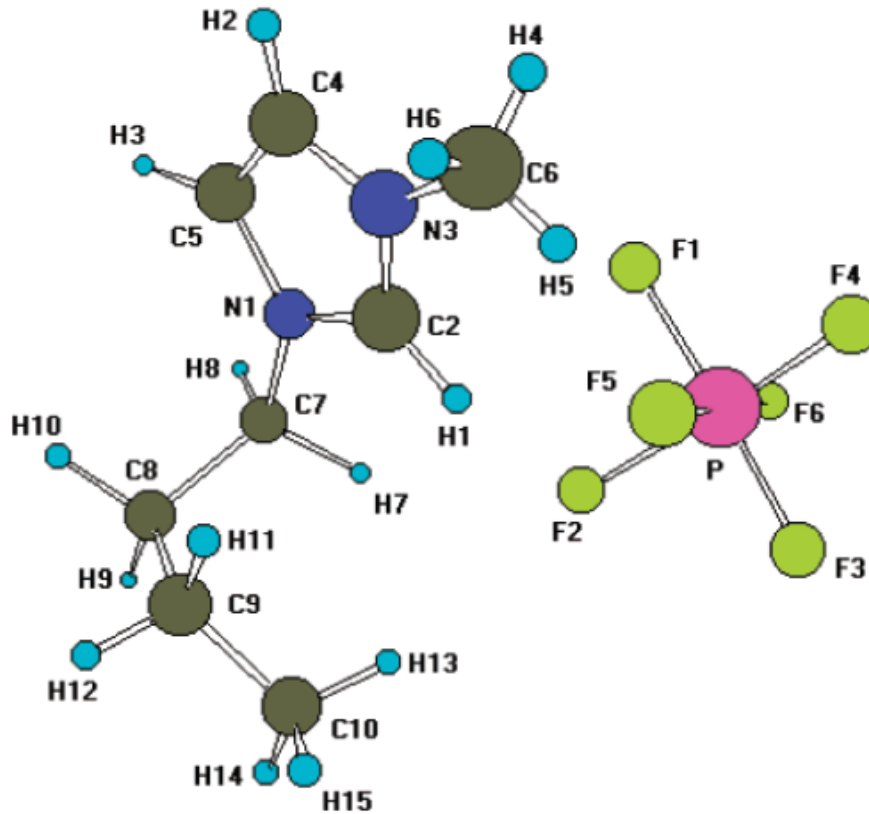


Figura 2: Geometría más estable de [BMIM][PF₆] (tomado del estudio de Morrow y Maginn, 2002)

Para poder procesar este tipo de sustancias, es necesario contar con información acerca de sus propiedades de transporte, entre ellas la viscosidad. Como se mencionó anteriormente, este tipo de compuestos suele ser más viscoso que los solventes orgánicos convencionales y la variación de los valores de viscosidad en un corto rango de temperaturas es muy marcada (Kelkar y Maginn, 2007). Por otro lado, al encontrarse en solución con co-solventes, los valores de viscosidad se pueden ver muy influenciados por efecto de las interacciones intermoleculares de tipo electrostáticas y coulombicas (Fröba et al., 2009; Kelkar y Maginn, 2007). Para la determinación de la viscosidad en este tipo de sistemas se suele recurrir a modelos físicos de equilibrio basados en fuerzas intermoleculares y en la mecánica molecular (mecánica cuántica), y también a modelos dinámicos moleculares para sistemas que no se encuentran en equilibrio (NEMD) y donde predominan los procesos de transporte por difusión.

1.2.4.2 HEXAFLUOROFOSFATO DE 1-n-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM][PF₆]

Uno de los líquidos RTIL estudiados en esta investigación es el hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazolio ([BMIM][PF₆]).

Información conocida:

Tabla 1: Propiedades de [BMIM][PF₆] (datos tomados de la hoja de seguridad (MSDS) de la sustancia)

Denominación	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio
Nombre abreviado	[BMIM][PF ₆]
Fórmula global	C ₈ H ₁₅ N ₂ PF ₆ (C ₈ H ₁₅ F ₆ N ₂ P)
Usos	Producto para investigación y desarrollo.
Propiedades Físicas y Químicas	
Masa molar	284,18 g/mol
Densidad	1,38 g/cm ³ (a 20°C)
Punto de fusión	12°C
pH	5 (a 20°C)
Estado físico	Líquido aceitoso
Color	Amarillo claro
Olor	Agradable
Reactividad	Posibles reacciones violentas con agentes oxidantes fuertes
Estabilidad química	Estable bajo condiciones normales
Precauciones	
Condiciones a evitarse	Calentamiento fuerte
Productos de descomposición peligrosos	Óxidos de fósforo, de nitrógeno, fluoruro de hidrógeno
Medio ambiente	No desechar los residuos por el desagüe
Manipulación	Utilizar guantes de caucho-nitrilo, gafas de seguridad, protección para la ropa. No inhalar, ni ingerir y evitar el contacto con la piel y mucosas
Toxicidad	No hay información sobre la toxicidad, aunque se sabe que es sumamente irritante de la piel y las mucosas
Almacenamiento	Ambiente seco a 15°C a 25°C

1.2.4.3 TETRAFLUOROBORATO DE 1-n-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM][BF₄]

El otro líquido RTIL estudiado en esta investigación es el tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolio ([BMIM][BF₄]).

Información conocida:

Tabla 2: Propiedades de [BMIM][BF₄] (datos tomados de la hoja de seguridad (MSDS) de la sustancia)

Denominación	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio
Nombre abreviado	[BMIM][BF ₄]
Fórmula global	C ₈ H ₁₅ N ₂ BF ₄ (C ₈ H ₁₅ BF ₄ N ₂)
Usos	Producto para investigación y desarrollo.
<i>Propiedades Físicas y Químicas</i>	
Masa molar	226,02 g/mol
Densidad	1,2 g/cm ³ (a 20°C)
Punto de Fusión	-71°C
pH	5 (a 20°C)
Estado físico	Líquido aceitoso
Color	Amarillo – marrón
Olor	
Reactividad	Posibles reacciones violentas con agentes oxidantes fuertes
Estabilidad química	Estable bajo condiciones normales
<i>Precauciones</i>	
Condiciones a evitarse	Calentamiento fuerte
Productos de descomposición peligrosos	Es combustible y forma fluoruro de hidrógeno y óxidos de nitrógeno
Medio ambiente	No desechar los residuos por el desagüe
Manipulación	Utilizar guantes de caucho-nitrilo, gafas de seguridad, protección para la ropa. No inhalar, ni ingerir y evitar el contacto con la piel y mucosas
Toxicidad	No hay información sobre la toxicidad, aunque se sabe que es sumamente irritante de la piel y las mucosas
Almacenamiento	Ambiente seco a 15°C a 25°C

1.2.5 CÁLCULOS CON MECÁNICA MOLECULAR:

Vista de un modo general, la Química Computacional se encarga de simular estructuras, reacciones y procesos químicos de un modo numérico, es decir, mediante procesos matemáticos que correspondan a leyes físicas, permitiendo así el estudio de fenómenos químicos mediante cálculos en un laboratorio virtual: la computadora. No sólo pueden estudiarse estructuras estables, observables en un laboratorio, sino también estados de transición, estructuras inestables, etc (Foresman y Frisch, 1996).

Los cálculos en base a la estructura atómica parten de la mecánica cuántica. Por ello, consideran el valor de la energía en el sistema (o parte del sistema) de estudio y las propiedades relativas a esta. Para una molécula, estos valores se pueden obtener resolviendo la ecuación de Schrödinger. No obstante, a menos que el sistema sea extremadamente pequeño, no es posible calcular una solución exacta de la ecuación de Schrödinger. Por tanto, lo que caracteriza a los métodos basados en estructura atómica son las aproximaciones matemáticas utilizadas para resolver la ecuación de Schrödinger. Existen dos grupos de métodos de cálculos basados en estructura atómica: los cálculos semi-empíricos y los *ab initio*.

Los cálculos semi-empíricos utilizan parámetros basados en resultados experimentales para simplificar el cálculo computacional. Los parámetros adecuados para el sistema permiten resolver una aproximación de la ecuación de Schrödinger. Cada método semi-empírico consta de un grupo de parámetros específico.

Por otro lado, los métodos *ab initio* no toman en cuenta lo experimental; por el contrario, todo el cálculo computacional se basa en las leyes de la mecánica cuántica y en los valores de ciertas constantes clave: velocidad de la luz, masa y carga de los electrones y el núcleo y la constante de Planck. Utiliza aproximaciones matemáticas para resolver la ecuación de Schrödinger. (Foresman y Frisch, 1996)

El método *ab initio* es mucho más costoso energéticamente hablando, pues se debe resolver múltiples aproximaciones de la ecuación de Schrödinger de modo que el resultado final es aplicable a diferentes sistemas, sin importar el sistema que sea. Los métodos semi-empíricos son menos costosos pero sólo son atinados y apropiados para un sistema específico, para el que debe existir un conjunto de parámetros adecuado. Antes era muy difícil utilizar métodos *ab initio* pues las computadoras comunes no contaban con la capacidad adecuada para procesar cálculos tan extensos. Sin embargo, gracias a los avances tecnológicos, ahora es posible trabajar cálculos *ab initio* para grandes sistemas sin mayor problema (Foresman y Frisch, 1996).

1.2.6 MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA LA MEDICIÓN DE VALORES DE VISCOSIDAD Y DENSIDAD:

1.2.6.1 MEDICIÓN DE VISCOSIDAD UTILIZANDO VISCOSÍMETRO DE OSTWALD:

Este método de medición de la viscosidad es uno de los más conocidos y prácticos. El equipo consta de dos tubos: el primero, con un bulbo en la parte superior al que le sigue un tubo capilar delgado, desemboca en un segundo tubo, que es más ancho, tiene forma de U y que se conecta al segundo brazo que consta de un bulbo en la parte inferior y un tubo capilar ancho (figura 3).

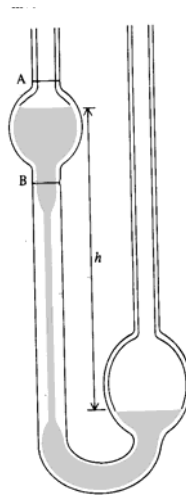


Figura 3: Viscosímetro de Ostwald (tomado de Levine, 2004, Volumen 2)

La variable que se mide es el tiempo que requiere el nivel de un fluido problema en descender dentro de un capilar desde una marca A superior hasta una marca B inferior. Es necesario conocer (o medir previamente) la densidad del fluido problema. Se debe medir también el tiempo de un fluido referencial cuyo valor de viscosidad y densidad sean conocidos. Se debe utilizar el mismo volumen de muestra (Fröba et al., 2007). La presión ejercida sobre el fluido es pgh , donde p es la densidad del líquido, g la aceleración gravitatoria y h es la distancia de la diferencia de niveles de líquidos entre los dos brazos (Levine, 2004, Volumen 2). Con ayuda de

la ley de Poiseuille se puede llegar a la siguiente relación:

$$\frac{\eta_b}{\eta_a} = \frac{\rho_b t_b}{\rho_a t_a}$$

(7)

η : coeficiente de viscosidad
 ρ : densidad del fluido

t : tiempo que demora cada fluido en descender entre las marcas A y B.

Los subíndices a y b se refieren al fluido de referencia y al fluido problema. Reemplazando los valores se puede determinar la viscosidad del fluido problema (Levine, 2004, Volumen 2).



1.2.6.2 MEDICIÓN DE DENSIDAD UTILIZANDO PICNÓMETROS:

Un picnómetro es un recipiente de vidrio de volumen conocido (o calculable) cuya tapa esmerilada tiene un capilar (figura 4).



Figura 4: Picnómetro

Se determina el volumen del picnómetro utilizando una sustancia de densidad conocida a la temperatura de trabajo, con la que se enrasa el picnómetro y el capilar. Con la diferencia de masa entre el recipiente vacío y lleno con la sustancia y su densidad se calcula el volumen del picnómetro.

$$Vol = \frac{m}{d} \quad (8)$$

Vol: volumen del picnómetro

m: masa de la sustancia de densidad conocida

d: densidad de la sustancia a la temperatura de trabajo.

Con el picnómetro totalmente vacío, limpio y seco, se repite el procedimiento anterior con la sustancia problema. Conociendo la masa del compuesto y el volumen del picnómetro puede determinarse la densidad. Utilizando la fórmula (8):

$$d = \frac{m}{Vol}$$

d: densidad de la sustancia problema

m: masa de la sustancia problema

Vol: volumen del picnómetro

Para evitar errores, es mejor enrasar el picnómetro dentro de un baño maría a la temperatura deseada (asegurándose que el líquido se encuentre a esa misma temperatura).

1.3 ANTECEDENTES

Los primeros estudios sobre líquidos iónicos se realizaron con el catión tipo imidazolio mediante modelos moleculares en el año 2001 por Hanke et al., citado por Cadena (2009). Más recientemente, otros grupos, como el de Cadena et al. (2006), realizan estudios de líquidos iónicos con catión tipo piridinio. Al inicio, el anión utilizado era de tetracloroaluminato pero fue reemplazado con el hexafluorofosfato y tetrafluoroborato para incrementar su solubilidad en agua. El estudio de propiedades como la densidad o la viscosidad en muchas ocasiones se ha llevado a cabo para conocer su comportamiento ante posibles contaminantes como agua. En este tipo de estudios se encontró que la elección del anión determina la solubilidad del agua o en agua y tiene un efecto dramático en las propiedades de transporte del líquido iónico. La fracción molar del solvente añadido tiene un efecto dominante en la viscosidad de las mezclas.

Impurezas como agua disminuyen la viscosidad y la densidad del sistema, mientras que impurezas como cloruros los incrementa (Cadena, 2009). La solubilidad de algunos gases y de agua en líquidos iónicos ha sido determinada por algunos grupos de investigación. Cadena (2009) señala que gases como el dióxido de carbono, etileno, etano, metano, argón, oxígeno, monóxido de carbono, hidrógeno y nitrógeno son solubles, siendo CO_2 el más soluble y el que presenta mayores interacciones con el líquido iónico. Concluye que la transferencia de masa de los gases (el hecho de que migren de donde hay mayor concentración a donde hay menor concentración hasta llegar al equilibrio) puede ser de gran importancia en el proceso de solución del gas.

En los trabajos de investigación teórica, con simulaciones computacionales a la par con la experimentación, por ejemplo el estudio realizado por el grupo de Cadena (2009), se han estudiado propiedades como la densidad, capacidad calorífica, presión de vapor, difusividad, etc. que permiten un mejor entendimiento de la estructura y las interacciones dentro y entre los compuestos estudiados. Si existe una buena correlación entre el trabajo teórico, a nivel de simulaciones computacionales y las mediciones experimentales, es más probable que se puedan realizar predicciones con bajos errores.

1.3.1 PROPIEDADES DE TRANSPORTE, CARACTERÍSTICAS E INTERACCIONES EN LÍQUIDOS IÓNICOS DE CATION 1-n-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO

Sobre el líquido iónico puro, [BMIM][PF₆], en el estudio realizado por el grupo de Dong et al. (2006), destacan que el hidrógeno del carbono 2 del anillo imidazolio (figura 2) es ácido y participa en un enlace de hidrógeno con el anión. El anión, por tanto, debe ubicarse cerca de ese punto. Esto se confirma en los estudios de Cadena (2009) con hexafluorofosfato de 1-n-butil-2,3-dimetilimidazolio, [BMMIM][PF₆], donde el hidrógeno ácido es reemplazado por un metilo. Se encontró que en [BMMIM][PF₆], el anión no se orienta únicamente hacia este lugar, sino a ambos lados del anillo. Estos resultados han sido tratados en simulaciones *ab initio* y de dinámica molecular (MD por sus siglas en inglés) por diferentes grupos de investigación, entre ellos el grupo de Cadena (2009). Los cálculos de MD se realizaron con funciones de distribución radiales de sitio-sitio. Los resultados mostraron la asociación del anión con el carbono 2 (C2) como mayoritaria respecto de otros lugares del catión, lo que no se observa tan marcadamente cuando hay un grupo metilo enlazado al C2.

Por otro lado, el grupo de investigación de Dong et al. (2006), presentó en su trabajo que en los compuestos [BMIM][PF₆] y [BMIM][BF₄] pueden existir hasta dos puentes de hidrógeno (teniendo como base al que surge entre el hidrógeno del carbono 2 y los fluoruros del anión) (figuras 5 y 6 y tablas 3 y 4).

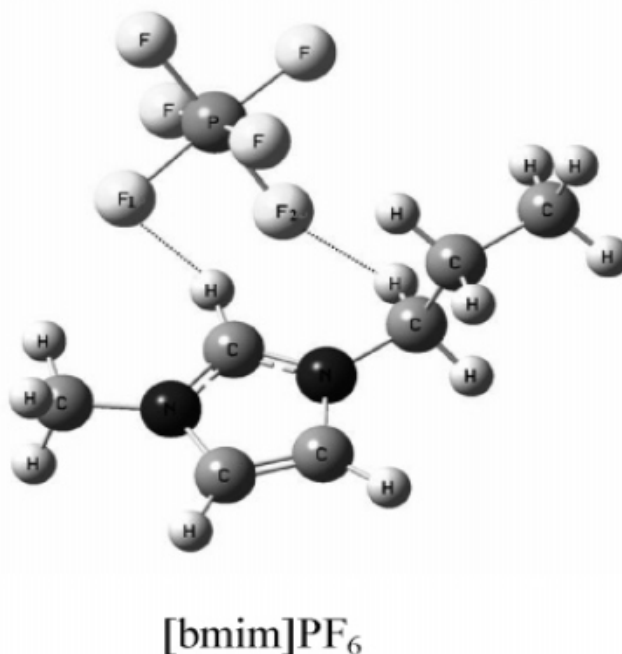


Figura 5: Puentes de hidrógeno en [BMIM][PF₆] (tomado del estudio de Dong et al., 2006)

Tabla 3: Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (grados) y energías de interacción (E, kJ/mol) [BMIM][PF₆]. C* representa al átomo de carbono de la cadena alquílica conectado al F2 del anión por puente de hidrógeno (tomado del estudio de Dong et al., 2006)

Enlace	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Energía de interacción (kJ/mol)
F1...H*	2,289	-	-
H...C2	1,080	-	-
<C2-H...F1	-	131,02	-
F2...H*	2,527	-	-
H-C*(alquilo)	1,092	-	-
<C*(alquilo)-H...F1	-	123,4	-
E	-	-	-319,61

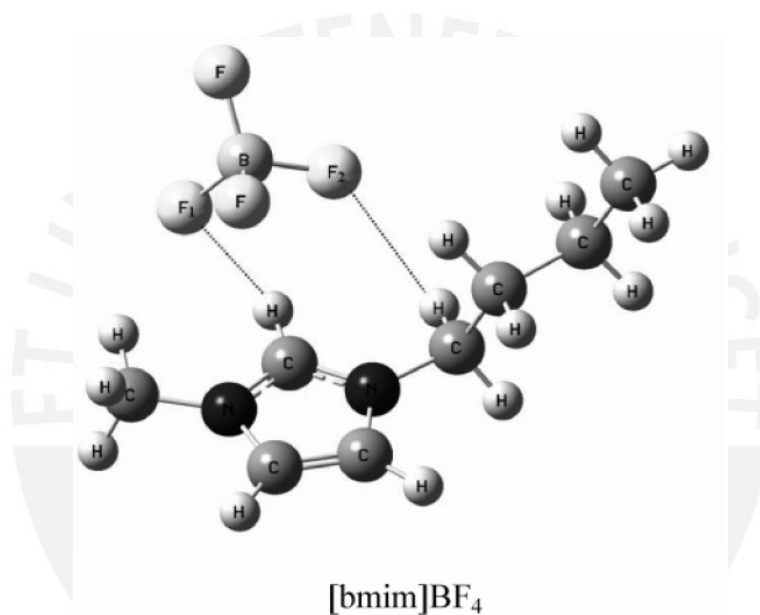


Figura 6: Puentes de hidrógeno en [BMIM][BF₄] (tomado del estudio de Dong et al., 2006)

Tabla 4: Distancias de enlace (Å), ángulos de enlace (grados) y energías de interacción (E, kJ/mol) [BMIM][BF₄]. C* representa al átomo de carbono de la cadena alquílica conectado al F2 del anión por puente de hidrógeno (tomado del estudio de Dong et al., 2006)

Enlace	Distancia (Å)	Ángulo (°)	Energía de interacción (kJ/mol)
F1...H*	2,045	-	-
H...C2	1,081	-	-
<C2-H...F1	-	136,6	-
F2...H*	2,655	-	-
H-C*(alquilo)	1,092	-	-
<C*(alquilo)-H...F1	-	113,21	-
E	-	-	-342,89

En el estudio que realizó Triolo et al. (2006) acerca de la termodinámica, estructura y dinámica del [BMIM][PF₆] se encontró que el compuesto se caracteriza por un polimorfismo cristalino muy complejo que se reflejó en la posibilidad de formación de dos fases cristalinas estables. Esto confirmó la visión de que el RTIL muestra un grado de orden aun en su estado amorfo que proviene del orden cristalino. Se trabajó sobre la base de un conjunto de datos experimentales sobre dichas propiedades de la sustancia. Los estudios se realizaron por medio de calorimetría casi adiabática y continua, difracción de rayos X, difracción de neutrones y dispersión de neutrones casi elástica. La información termodinámica y estructural a nivel microscópico provino de los estados vídrioso y cristalino. En el estudio resaltan la conexión entre la estructura y las propiedades dinámicas.

En la investigación que realizó el grupo de Zhao et al., en el 2009, señalan que se conoce que la organización de los iones es en una red tridimensional con canales iónicos y dominios no polares que, se ha sugerido, afectan la viscosidad, difusión y conductividad. La naturaleza asimétrica de los iones causa una distribución de interacciones ion-ion asimétrica. El corto rango de interacciones puede ser muy direccional y las interacciones electrostáticas pueden debilitarse por la pantalla de carga de los iones vecinos.

En este estudio dieron prioridad a las interacciones electrostáticas más que a las de puentes de hidrógeno, basándose en que en estudios anteriores se ha encontrado la formación de pares iónicos aun en soluciones diluidas. La conductividad iónica de los RTIL se desvía por la aproximación de Nernst-Einstein, lo que explica la reducción del número efectivo de iones disponibles para la conductividad, por la formación de pares iónicos [BMIM][PF₆] que tienen carga neta cero.

Para su campo de fuerza se basaron en el modelo no polarizable de Balasubramanian y Bhargava, donde las cargas totales del catión y del anión son de 0,8 y -0,8, respectivamente. Luego de correr las simulaciones encontraron puentes de hidrógeno entre cationes y aniones (hidrógeno del C2 con los fluoruros del anión). Sin embargo, los puentes de hidrógeno resultaron ser débiles, por sus tiempos de vida cortos. De ahí se concluyó que los puentes de hidrógeno no influyen demasiado en la dinámica de iones vecinos. Los puentes de hidrógeno duran menos de 1 picosegundo, mientras que la interacción electrostática es del rango de nanosegundos. Lo que sucede es que la simetría del [PF₆]⁻ le permite rotar en su propio sitio formando y rompiendo los puentes de hidrógeno a gran velocidad. Concluyeron que la interacción dominante no puede ser el puente de hidrógeno en este RTIL en particular, sino, más bien, las interacciones coulombicas, aunque aun no está comprobado que también sea así en otros RTIL.

La investigación de Balasubramanian y Raju realizada en el 2009 se basó en simulaciones MD de soluciones diluidas de [BMIM][PF₆] para investigar el efecto de los iones en el agua y viceversa. Resultó que el anión se difunde más rápidamente que el catión, en contraste con las observaciones del RTIL puro. Las distribuciones de los pares de energía se utilizaron para identificar la asociación de los iones y resultó que alrededor de 13% de los iones se presentan en pares.

La energía potencial de las moléculas de agua presentes en la celda de coordinación de un anión es menor a las que coordinan con el catión. En el primer caso, incluso observaron dos orientaciones preferentes distintas respecto del anión. El alto coeficiente de difusión del anión se relaciona con la dinámica más rápida de las moléculas de agua en estado de hidratación como se vio evidenciado en la relajación de la función de correlación de tiempo de residencia.

La interacción ion-agua y su influencia en la estructura del agua que hidrata fueron estudiadas en modelos, demostrando la relación entre la densidad de carga del ion, la interacción ion-dipolo y los puentes de hidrógeno. Particularmente, los iones pequeños rompen los puentes de hidrógeno entre moléculas de agua, mientras que los iones más grandes no desestabilizan la red de puentes de hidrógeno en el agua hasta ese punto. Por ello, surgió la curiosidad de comparar el comportamiento de soluciones acuosas de sales inorgánicas con la de los RTIL.

En los estudios realizados a las soluciones acuosas de RTIL por Cammarata et al. (2001) y Koddermann et al. (2006), citados por Balasubramanian y Raju (2009), han comprobado que la interacción más importante entre el agua y el anión son los puentes de hidrógeno, siendo [PF₆]⁻ el de menor intensidad seguido por el [BF₄]⁻. También existen indicios de una ligera interacción de puente de hidrógeno entre el hidrógeno del C2 con el oxígeno del agua. Aun en soluciones muy diluidas, con total disociación del RTIL, su hidratación es mucho menor a la del NaCl. El largo de la cadena sustituyente en el anillo imidazolio tiene gran efecto en su solubilidad en agua.

En la investigación de Kanakubo et al. (2005), citado por Balasubramanian y Raju (2009) donde la cantidad de agua era mínima respecto del RTIL se sugiere que las propiedades de transporte, como la difusión y la viscosidad se optimizan al agregar una porción de agua. A pesar de que el agua no afecta la disociación iónica, aumenta la difusión propia del anión. Al aumentar la cantidad de agua, se reduce la cohesión entre iones. Si se sigue aumentando agua, la red

tridimensional del RTIL se destruye dando lugar a clústeres iónicos y luego a pares iónicos rodeados de agua.

En el rango de fracción molar de agua de 0,02 a 0,9 el RTIL está muy asociado. A bajas concentraciones de agua, esta existe como pequeños clústeres y a altas concentraciones como una red continua. Dentro de la solución acuosa, la red catión-anión se ve afectada al surgir una nueva red anión-agua, lo que cambia su estructura (Freire et al., 2009, citado por Balasubramanian y Raju, 2009).

Según Balasubramanian y Raju (2009), el hecho de que la difusión del anión fuera más rápida en comparación al catión, puede deberse a la menor energía de activación del anión en solución. La disminución de la energía de activación es asociada con una disminución de la energía potencial del anión en la solución acuosa, en comparación con el compuesto puro. Lo contrario sucede con el catión. La distribución de energías muestra la presencia de pares iónicos en la solución. En la concentración de 2% en masa se estima un 87% de iones disociados. En comparación con un estudio sobre [BMIM][BF₄] realizado por Katayanagi et al. (2004) citado por Balasubramanian y Raju (2009), el porcentaje de pares iónicos en [BMIM][PF₆] es mayor, lo cual es razonable considerando la mayor hidrofobicidad del [PF₆]⁻ en comparación al [BF₄]⁻.

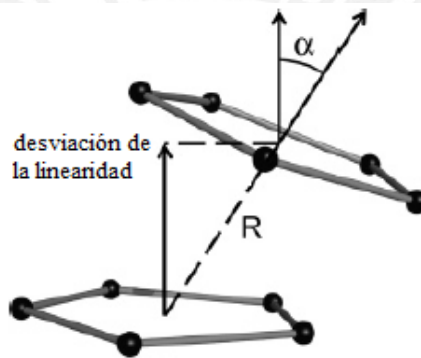
Un par iónico disociado, con sus iones solvatados, es más estable que un par iónico hidratado en 16kJ/mol a la concentración de 2% m/m (Balasubramanian and Raju, 2009). Las moléculas de agua interaccionan más con el anión que con el catión, lo que también se observó mediante un estudio de RMN. La estructura de la capa de hidratación alrededor de los iones es muy rica. Alrededor del anión las moléculas de agua se forman en dos orientaciones preferenciales. Cerca del anión, la orientación puede ser para formar interacciones ion-dipolo o puente de hidrógeno, mientras que a distancias más alejadas pero aun en la celda de coordinación con el anión, la orientación está más determinada por las interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas de agua. El catión, desprovisto de sitios capaces de formar puentes de hidrógeno con agua, no muestra complejidad en su capa de hidratación.

Las moléculas de agua alrededor del anión son menos estables que las que están alrededor del catión. Esto se debe a la pérdida de energía potencial atribuida a la disminución de la energía de interacción dipolo-dipolo entre moléculas de agua. Las moléculas de agua desestabilizadas energéticamente alrededor del anión muestran una dinámica más rápida que las del catión.

El estudio de Micaelo et al. del líquido iónico [BMIM][PF₆], realizado en 2006, se basó en un modelo que parte de la mecánica molecular. Las propiedades estudiadas fueron densidad y viscosidad, entre otras en el rango de 298 a 363K. También estudiaron las interacciones π - π . Se aplicó como herramienta la “optimización de geometría molecular” en el modelo de átomos unidos.

Respecto de la probabilidad de distribución espacial de los aniones, se encontró que preferentemente se ubican en la proximidad de los hidrógenos aromáticos del anillo. La más alta población se encuentra alrededor del H del C2.

Las interacciones π - π se calcularon y se encontró que en el [BMIM][PF₆] la interacción es más dispersa y depende mucho del anión (figura 7, tabla 5).



Representación esquemática de la interacción π - π entre anillos imidazolio. R representa la distancia entre los dos centros de los anillos, α representa el ángulo entre los dos planos de los anillos

Figura 7: Interacción π - π entre anillos imidazolio (tomado del estudio de Micaelo et al., 2006)

Tabla 5: Interacción π - π entre anillos imidazolio (tomado del estudio de Micaelo et al., 2006)

Líquido iónico	R (Å)	Desviación de la linealidad (Å)	Ángulo (°)
[BMIM][PF ₆]	4,55 (0,003)	3,58 (0,007)	35,2 (0,12)
[BMIM][NO ₃]	4,34 (0,002)	3,40 (0,005)	33,9 (0,09)

Normalmente estos modelos suelen dar resultados acordes con los valores de densidad; sin embargo, los valores de difusividad y viscosidad no son tan exactos, por este motivo se buscó un conjunto de parámetros constantes optimizando la relación con los valores de difusividad y viscosidad. Dentro de la publicación citan a varios autores que describen la fase líquida del RTIL

como parecida a la fase sólida. Según el modelo de Dupont, citado por Micaelo et al. (2006) el RTIL se podría describir como una estructura polimérica supramolecular de puentes de hidrógeno con una aproximación al ordenamiento que tendrá en el estado sólido.

El grupo de investigación de Ishida (2010) realizó un estudio de las interacciones inter-iónicas en [BMIM][PF₆] y cómo estas influyen en su desplazamiento. El trabajo se llevó a cabo utilizando MD, simulando la correlación del momento entre las especies iónicas. Los resultados de la simulación sugieren que en el período de corto tiempo (hasta 1 picosegundo) la correlación con la velocidad está gobernada por una contribución longitudinal. Se encontró que, comparada con la correlación longitudinal de un modelo no polarizable, el movimiento longitudinal está mucho más influenciado en el modelo polarizable. El comportamiento del movimiento en un área definida del catión, en un largo período, no es influenciado por los efectos de la polarización, no así el desplazamiento del anión. Para reducir el efecto de la jaula de Faraday en los RTIL, se utilizó los efectos de la polarización de varios cuerpos al realizar el cálculo con MD. En este estudio utilizaron un modelo polarizable basado en el tratamiento del dipolo. En paralelo, se llevó a cabo el estudio de un modelo no polarizable. Los resultados de la correlación de velocidad se analizaron y se encontró que los efectos de polarización de varios cuerpos mejoran las correlaciones entre catión y anión.

Se considera que las fuerzas atractivas de ion-dipolo y dipolo-dipolo causadas por la polarización tienen un efecto importante, al igual que las interacciones ion-ion. El efecto de la jaula de Faraday en un modelo polarizable muestra que en el rango inicial de tiempo, es muy probable la colisión entre especies iónicas iguales.

La correlación entre aniones y cationes es la predominante. La transferencia de momento desde un anión central es diferente a aquella desde un catión central. El efecto de polarización en los aniones es más duradero que en los cationes incluso en las interacciones coulómbicas (aunque difiere del modelo no polarizable o sin cargas).

A largo plazo el efecto de utilizar un modelo no polarizado o polarizado no afecta al catión, pero sí al anión. De ahí concluyen que el movimiento difuso del anión [PF₆]⁻ no es moderado debido a la existencia de interacciones ion-dipolo y dipolo-dipolo por efectos de la polarización.

El estudio realizado por el grupo de Méndez-Morales et al. en el 2011 se basó en simulaciones de soluciones acuosas de distintos RTIL (entre ellos [BMIM][PF₆]). Se vio la formación de clústeres de agua en la mezcla influenciados por la hidrofobicidad del anión y el largo de la cadena del catión, dando como resultado una mayor influencia de la hidrofobicidad del anión y

casi nula influencia del largo de la cadena del catión, lo cual también influye mucho en la solubilidad del RTIL.

El grupo encontró que el agua tiende a formar clústeres en las cavidades del RTIL y mientras más hidrofóbico el anión (el más hidrofóbico es el $[\text{PF}_6]^-$) mayor formación de clústeres. Los RTIL con $[\text{PF}_6]^-$ mostraron tener más puentes de hidrógeno que los que tenían un anión halogenuro.

El análisis de la función de la autocorrelación de la velocidad de las moléculas de agua reveló que la correlación se cancela más rápidamente para mezclas de agua y RTIL con aniones hidrofóbicos. Por otro lado, un movimiento muy rápido en las moléculas de agua se registró en las cavidades de los aniones halogenuro, sobre todo en los aniones menos hidratados.

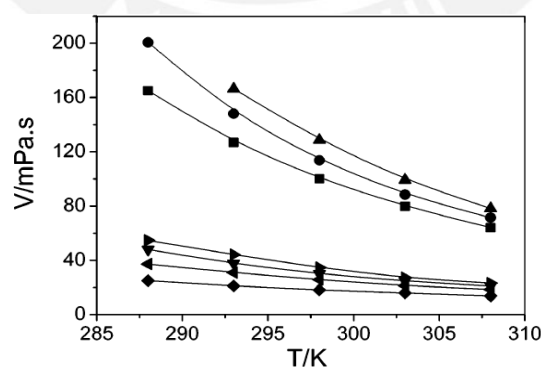
Finalmente, estos investigadores obtuvieron dos regímenes diferentes para los coeficientes de difusión de las moléculas de agua en las mezclas, un ligero incremento asociado con el estado vídrioso a bajas concentraciones de agua y un incremento rápido a bajas concentraciones de RTIL para la formación de la red de agua. La difusión fue más rápida para el anión $[\text{PF}_6]^-$ que para los halogenuros debido a su carácter hidrofóbico.

1.3.2 MEDICIONES EXPERIMENTALES DE LA DENSIDAD Y LA VISCOSIDAD DE TETRAFLUOROBORATO Y HEXAFLUOROFOSFATO DE 1-n-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO Y SUS MEZCLAS:

Muchos grupos de investigación se han dedicado al estudio de los RTIL a nivel experimental para poder describir el comportamiento de sus propiedades. A continuación algunos estudios representativos de los RTIL hexafluorofosfato y tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolio.

[BMIM][PF₆]:

El grupo de investigación de Zhang et al. estudió, en el 2003, distintas mezclas ternarias: [BMIM][PF₆] con agua y etanol y [BMIM][PF₆] con agua y acetona, y obtuvo que, a menor viscosidad, existe una mayor conductividad. Este comportamiento se da casi independientemente de cuál sea el solvente añadido (sólo importa la proporción total respecto al RTIL). Al disminuir la viscosidad, los iones se pueden mover con mayor libertad, lo que se refleja en un aumento de la conductividad. Las viscosidades del [BMIM][PF₆] con agua y etanol y [BMIM][PF₆] con agua y acetona tienen el mismo comportamiento que la sustancia pura: la viscosidad decrece al aumentar la temperatura. La viscosidad de la mezcla disminuye al aumentar la concentración de los otros solventes. Para las mezclas binarias con fracción molar 0,2 la viscosidad va en el orden: agua + RTIL > etanol + RTIL > acetona + RTIL. Y comparando también con las mezclas ternarias: agua + etanol + RTIL > etanol + RTIL > agua + acetona + RTIL > acetona + RTIL (Figura 8). Todas las mediciones se llevaron a cabo con un viscosímetro Ubbelohde calibrado con aceites estandarizados por la oficina nacional de estándares de China. Los errores en las mediciones fueron de 1%, respecto a estudios anteriores, cuyo error era aproximadamente del 3%.



Viscosidades (V) de las mezclas I) de [bmim][PF₆] (1) + agua (2) + etanol (3) y II) de [bmim][PF₆] (1) + agua (2) + acetona (3) a las concentraciones para la mezcla I) ●, x = 0,00 y x = 0,20; ▲, x = 0,20 y x = 0,00; ▼, x = 0,00 y x = 0,48; ►, x = 0,24 y x = 0,24; para la mezcla II) ■, x = 0,00 y x = 0,20; ◆, x = 0,00 y x = 0,48; ◀, x = 0,24 y x = 0,24

Figura 8: Viscosidades de las mezclas ternarias de [BMIM][PF₆] con agua, etanol y acetona (tomado del estudio de Zhang et al., 2003)

Tabla 6: Valores de conductividad y viscosidad para la mezcla ternaria de [BMIM][PF₆], agua y etanol (tomado del estudio de Zhang et al., 2003)

Conductividad (σ) y Viscosidad (V) de mezclas de BMIMPF₆ (1) + Agua (2) + Etanol (3)

T					T					
			$10^4\sigma$	V				$10^4\sigma$	V	
K	x_2	x_3	S·cm ⁻¹	mPa·s	K	x_2	x_3	S·cm ⁻¹	mPa·s	
288.15	0.20	0.00			298.15	0.31	0.31	122.0		
	0.00	0.20	30.2	200.6		0.35	0.35	142.2		
	0.14	0.06	29.8			0.00	0.48	79.8	30.1	
	0.06	0.14	30.3			0.24	0.24	87.1	34.8	
	0.10	0.10	29.5			0.34	0.14	85.5		
	0.20	0.20	60.6			0.14	0.34	86.4		
	0.31	0.31	101.8			303.15	0.20	0.00	42.9	99.2
	0.35	0.35					0.00	0.20	43.0	88.4
	0.00	0.48	68.0	48.0			0.14	0.06	42.3	
	0.24	0.24	73.3	54.7			0.06	0.14	43.4	
0.34	0.14			0.10	0.10		42.1			
293.15	0.14	0.34	72.6		0.20	0.20	80.3			
	0.20	0.00	33.0	166.4	0.31	0.31	132.8			
	0.00	0.20	33.6	148.1	0.35	0.35	153.8			
	0.14	0.06	33.4		0.00	0.48	86.3	24.8		
	0.06	0.14	34.6		0.24	0.24	95.5	27.2		
	0.10	0.10	33.0		0.34	0.14	96.3			
	0.20	0.20	67.7		0.14	0.34	93.8			
	0.31	0.31	111.7		308.15	0.20	0.00	47.8	78.2	
	0.35	0.35	130.9			0.00	0.20	47.5	71.5	
	0.00	0.48	73.3	37.7		0.14	0.06	46.8		
0.24	0.24	80.9	44.2	0.06		0.14	48.5			
0.34	0.14			0.10		0.10	47.1			
298.15	0.14	0.34	79.5		0.20	0.20	88.0			
	0.20	0.00	37.2	128.7	0.31	0.31	140.5			
	0.00	0.20	38.0	113.7	0.35	0.35	162.5			
	0.14	0.06	36.8		0.00	0.48	93.3	21.0		
	0.06	0.14	38.7		0.24	0.24	103.1	23.3		
	0.10	0.10	37.6		0.34	0.14	106.1			
	0.20	0.20	73.5		0.14	0.34	99.8			

Tabla 7: Valores de conductividad y viscosidad para la mezcla ternaria de [BMIM][PF₆] agua y acetona (tomado del estudio de Zhang et al., 2003)

Conductividad (σ) y Viscosidad (V) de mezclas de BMIMPF₆ (1) + Agua (2) + Etanol (3)

T					T					
			$10^4\sigma$	V				$10^4\sigma$	V	
K	x_2	x_3	S·cm ⁻¹	mPa·s	K	x_2	x_3	S·cm ⁻¹	mPa·s	
288.15	0.20	0.00			298.15	0.00	0.48	101.7	18.2	
	0.00	0.20	29.8	165.0		0.14	0.34	108.0		
	0.10	0.10	31.5			0.24	0.24	169.1	25.8	
	0.14	0.06	28.7			0.34	0.14	94.0		
	0.06	0.14	32.2			0.17	0.41	166.6		
	0.00	0.48	92.5	25.1		303.15	0.20	0.00	42.9	99.2
	0.24	0.24	157.7	37.3			0.00	0.20	42.9	79.8
	0.34	0.14	74.8				0.10	0.10	44.2	
	0.14	0.34	96.0				0.14	0.06	41.5	
	0.17	0.41	160.4				0.06	0.14	44.3	
293.15	0.20	0.00	33.0	166.4	0.00	0.48	106.1	16.0		
	0.00	0.20	34.2	127.0	0.14	0.34	114.0			
	0.10	0.10	35.5		0.24	0.24	174.1	21.4		
	0.14	0.06	33.6		0.34	0.14	106.9			
	0.06	0.14	35.9		0.17	0.41	170.3			
	0.00	0.48	96.5	21.2	308.15	0.20	0.00	47.8	78.2	
	0.14	0.37	100.8			0.00	0.20	46.7	64.1	
	0.24	0.24	165.0	31.0		0.10	0.10	49.5		
	0.34	0.14	86.0			0.14	0.06	47.0		
	0.17	0.41	162.9			0.06	0.14	48.7		
298.15	0.20	0.00	37.2	128.7	0.00	0.48	110.3	13.8		
	0.00	0.20	37.5	100.2	0.24	0.24	178.9	18.6		
	0.10	0.10	37.5		0.34	0.14	114.8			
	0.14	0.06	37.3		0.14	0.34	118.2			
	0.06	0.14	39.4		0.17	0.41	173.7			

El trabajo realizado por el grupo de investigación de Harris y Woolf en el 2005 presenta un estudio de la viscosidad y la densidad del RTIL [BMIM][PF₆] en el rango de temperaturas de 0 a 80°C y de presiones de 0,1 a 250 Pa. La medición de los valores de densidad se llevó a cabo a presión atmosférica con un densímetro de tubo vibrante:

Tabla 8: Densidad de [BMIM][PF₆] en el rango de 0 a 90°C (a presión atmosférica) (tomado del estudio de Harris y Woolf, 2005)

Densidad ρ de [BMIM]PF₆ de $\theta = (0 \text{ to } 90) \text{ } ^\circ\text{C}$

$\theta/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\theta/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
0	1.388 85	40	1.354 95
5	1.384 55	40	1.354 96
10	1.380 27	50	1.346 75
15	1.375 99	60	1.338 58
20	1.371 72	70	1.330 45
25	1.367 45	80	1.322 38
30	1.363 19	90	1.314 36

La medición de viscosidad se midió a distintas temperaturas y presiones por lo que se necesitó de un equipo especializado para trabajar a altas presiones, siguiendo el método de caída de esferas. El compuesto fue secado antes de realizar las mediciones para evitar cualquier posible traza de agua. Para calcular los valores de viscosidad utilizaron datos de densidad a altas presiones, obtenidos de otros autores utilizando ecuaciones de estado encontrados en la literatura para trabajar con datos de presión, volumen y temperatura.

Tabla 9: Viscosidad de [BMIM][PF₆] a distintas temperaturas y presiones (tomado del estudio de Harris y Woolf, 2005)

Viscosidad η de [BMIM]PF₆ de $\theta = (0 \text{ to } 80) \text{ } ^\circ\text{C}$ y $p = (0.1 \text{ to } 250) \text{ MPa}$

$\theta/^\circ\text{C}$	t/s	p/MPa	$V/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	Re^a	$\theta/^\circ\text{C}$	t/s	p/MPa	$V/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	Re^a
5.9 mm Sinker													
0.00	3128	0.1	204.61	1.3889	1717	0.002	50.00	133.5	0.1	211.01	1.3468	73.6	0.79
5.00	2037	0.1	205.25	1.3846	1119	0.004	50.00	134.3	0.1	211.01	1.3468	74.1	0.79
10.00	1374	0.1	205.89	1.3803	755	0.008	50.00	135.7	1.3	210.89	1.3475	74.9	0.77
15.00	947.8	0.1	206.53	1.3760	521	0.016	50.00	139.5	3.1	210.71	1.3487	76.9	0.73
20.00	671.7	0.1	207.17	1.3717	369	0.032	50.00	141.8	5.6	210.46	1.3503	78.2	0.71
25.00	495.3	0.1	207.82	1.3674	273	0.059	50.00	150.0	10.7	209.96	1.3535	82.7	0.63
25.00	492.0	0.1	207.82	1.3674	271	0.060	50.00	179.8	25.8	208.60	1.3623	98.9	0.44
25.00	598.1	12.1	206.77	1.3744	329	0.041	50.00	232.8	50.8	206.58	1.3757	127.8	0.27
25.00	712.2	24.7	205.75	1.3812	391	0.029	50.00	316.7	75.8	204.83	1.3874	173.5	0.15
25.00	710.3	25.7	205.67	1.3817	390	0.029	50.00	409.6	100.7	203.31	1.3978	224	0.088
25.00	996.7	50.6	203.86	1.3940	546	0.015	50.00	514.5	125.5	201.96	1.4071	281	0.057
25.00	1391	75.8	202.26	1.4050	761	0.008	50.00	679.3	150.4	200.77	1.4155	371	0.033
25.00	1918	100.3	200.89	1.4146	1047	0.004	50.00	883.1	175.2	199.70	1.4231	481	0.019
25.00	2627	125.1	199.66	1.4233	1432	0.002	50.00	1131	200.0	198.73	1.4299	616	0.012
25.00	2679	125.6	199.64	1.4235	1461	0.002	50.00	1442	224.6	197.87	1.4362	784	0.007
25.00	3663	150.3	198.54	1.4313	1995	0.001	50.00	1832	249.3	197.08	1.4420	995	0.005
25.00	4953	174.1	197.59	1.4382	2694	0.001	60.00	88.7	0.1	212.30	1.3386	49.0	1.8
30.00	366.7	0.1	208.47	1.3632	202	0.11	60.00	89.1	0.1	212.30	1.3386	49.2	1.8
40.00	217.0	0.1	209.73	1.3550	120	0.30							
6.0 mm Sinker													
35.00	478.0	0.1	209.09	1.3591	158.4	0.13	70.00	118.0	10.6	212.47	1.3375	39.2	2.0
35.00	482.0	0.9	209.02	1.3596	159.7	0.13	70.00	137.5	25.7	210.98	1.3470	45.6	1.5
35.00	540.8	9.6	208.21	1.3649	179.1	0.10	70.00	175.2	50.6	208.80	1.3610	58.0	0.93
35.00	668.5	25.8	206.83	1.3740	221	0.067	70.00	223.4	75.6	206.92	1.3734	73.7	0.58
35.00	914.3	50.3	204.97	1.3864	302	0.036	70.00	281.8	100.6	205.28	1.3844	92.9	0.37
35.00	1252	75.6	203.30	1.3978	412	0.020	70.00	353.1	125.4	203.85	1.3941	116.2	0.24
35.00	1695	100.3	201.86	1.4078	557	0.011	70.00	403.3	140.2	203.07	1.3994	132.6	0.18
35.00	2285	125.2	200.58	1.4168	750	0.006	70.00	439.5	149.9	202.59	1.4027	144.4	0.15
35.00	2737	140.6	199.86	1.4219	898	0.004	70.00	536.7	172.9	201.53	1.4101	176.1	0.10
35.00	3098	151.0	199.40	1.4252	1016	0.003	80.00	76.7	0.1	214.90	1.3224	25.5	4.7
70.00	105.5	0.1	213.60	1.3304	35.1	2.5	80.00	76.7	0.1	214.90	1.3224	25.5	4.7
70.00	111.9	5.5	213.00	1.3341	37.2	2.2							
6.3 mm Sinker													
40.00	4234	0.1	209.73	1.3550	120.0	0.05	60.00	3031	51.1	207.65	1.3685	85.6	0.10
50.00	2641	0.1	211.01	1.3468	74.9	0.12	60.00	3897	75.7	205.87	1.3804	109.8	0.06
60.00	1755	0.1	212.29	1.3386	49.9	0.28	60.00	4548	91.1	204.87	1.3871	128.0	0.04
60.00	1742	0.1	212.29	1.3386	49.5	0.28	60.00	4955	100.1	204.32	1.3909	139.4	0.04
60.00	1742	0.1	212.29	1.3386	49.5	0.28	70.00	1219	0.1	213.59	1.3305	34.7	0.57
60.00	1967	10.7	211.21	1.3455	55.8	0.22	70.00	1217	0.1	213.59	1.3305	34.6	0.57
60.00	2332	26.2	209.74	1.3549	66.0	0.16							

[BMIM][BF₄]:

El grupo de investigación de Harris et al. (2007) estudió al RTIL [BMIM][BF₄] a 0,1 MPa en un rango de temperaturas de 0 a 75°C. En la tabla 10 se muestran los valores que obtuvieron para la densidad y la viscosidad a las diferentes temperaturas:

Tabla 10: Densidad y viscosidad de [BMIM][BF₄] a diferentes temperaturas (tomado del estudio de Harris et al., 2007)

Viscosidad y densidad de [BMIM]BF₄ $\theta = (0 \text{ a } 75)^\circ\text{C}$ $P = 0.1 \text{ MPa}$

θ °C	t s	V cm ³ ·mol ⁻¹	ρ g·cm ⁻³	η mPa·s
0.00	1516.4	185.34	1.2195	510.8
0.00	1516.8	185.34	1.2195	511.0
5.00	1047.5	185.91	1.2158	353.0
5.00	1047.3	185.91	1.2158	352.9
10.00	743.5	186.48	1.2121	250.7
10.00	743.4	186.48	1.2121	250.6
15.00	540.7	187.05	1.2084	182.4
15.00	540.7	187.05	1.2084	182.4
20.00	401.7	187.60	1.2048	135.6
20.00	402.1	187.60	1.2048	135.7
25.00	307.7	188.19	1.2010	103.9
25.00	307.2	188.19	1.2010	103.7
25.00	306.5	188.19	1.2010	103.5
25.00	306.3	188.19	1.2010	103.4
30.00	238.7	188.77	1.1974	80.6
30.00	238.9	188.77	1.1974	80.7
40.00	151.7	189.91	1.1902	51.3
40.00	151.7	189.91	1.1902	51.3
50.00	102.3	190.95	1.1837	34.6
50.00	102.3	190.95	1.1837	34.6
60.00	72.4	192.08	1.1767	24.5
60.00	72.4	192.08	1.1767	24.5
70.00	53.3	193.22	1.1698	18.1
70.00	53.4	193.22	1.1698	18.1
80.00	40.9	194.36	1.1629	13.9
80.00	40.6	194.36	1.1629	13.8

2. OBJETIVOS DEL TRABAJO:

2.1 OBJETIVO GENERAL:

Analizar la correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad (γ_η), expresado como la proporción entre viscosidad ideal y real, y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para evaluar el predominio entre fuerzas atractivas y repulsivas en soluciones acuosas y acetónicas de hexafluorofosfato de 1-n-butil-3-metilimidazolio y tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Preparar y medir la densidad y la viscosidad de soluciones de [BMIM][PF₆] y [BMIM][BF₄] en agua y acetona para diferentes concentraciones y temperaturas
- Evaluar la energía potencial de la interacción ion-dipolo para las mezclas anteriores y analizar el predominio entre fuerzas de atracción y repulsión
- Evaluar la viscosidad ideal para las mezclas anteriores en función de las fracciones molares de los componentes y las viscosidades de estos compuestos puros
- Determinar los valores del coeficiente de actividad por viscosidad (γ_η), evaluado como la proporción entre la viscosidad ideal y real para cada una de las soluciones preparadas
- Analizar la correlación entre la energía potencial de la interacción ion-dipolo y el coeficiente de actividad por viscosidad (γ_η) en las mezclas estudiadas
- Verificar la correlación lineal entre $\ln(\eta)$ y $1/T$ según una ecuación del tipo de Arrhenius para las mezclas estudiadas a diferentes temperaturas

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 METODOLOGÍA:

3.1.1 MEDICIÓN EXPERIMENTAL DE LOS VALORES DE DENSIDAD Y VISCOSIDAD:

Para poder estudiar la viscosidad, es necesario contar con los valores de densidad. Por ello, se estudió experimentalmente el comportamiento de la densidad a 25°C de soluciones acuosas de [BMIM][PF₆], de concentración desde 4,6 mM hasta 51,5 mM (esto corresponde al rango de $8 \cdot 10^{-5}$ a $9 \cdot 10^{-4}$ en fracciones molares, tabla 11, página 39), soluciones acetónicas, de concentración de 0,6 mM a 1,71 M (esto corresponde al rango de $4 \cdot 10^{-5}$ a 0,16 en fracciones molares, tabla 12, página 40) y soluciones de agua en [BMIM][PF₆] de concentración de [BMIM][PF₆] de 4,63 M a 4,8 M (esto corresponde al rango de 0,7 a 0,99 en fracción molar de [BMIM][PF₆], tabla 13, página 41). Igualmente, se midió la densidad de soluciones acuosas de [BMIM][BF₄] en el rango de concentración de 1 mM a 1,19 M (esto corresponde al rango de $2 \cdot 10^{-5}$ a 0,027 en fracciones molares, tabla 14, página 42) y de soluciones acetónicas en el rango 11 mM a 1,51 M (esto corresponde al rango de $2,6 \cdot 10^{-4}$ a 0,044 en fracciones molares, tabla 15, página 43) a 25°C. También se estudió a esta temperatura la densidad de soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio (KHP por su siglas en inglés: *potassium hydrogen phthalate*) en un rango de concentraciones de 3,9 mM a 0,39 M (esto corresponde al rango de $7 \cdot 10^{-6}$ a $9,8 \cdot 10^{-3}$ en fracciones molares tabla 16, página 44).

En las soluciones de líquidos iónicos estudiadas se tiene al catión 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM]⁺, de estructura asimétrica y parcialmente laminar, en tanto que los aniones [PF₆]⁻ y [BF₄]⁻ poseen una estructura mucho más simétrica. Es de esperar que esa diferencia en el carácter simétrico en los contra-iones que se solvatan influya en la orientación relativa de los dipolos que interaccionan en la solución formada y, por lo tanto, afecte al valor de su viscosidad. Por ello, se buscó una sal con masa molar de magnitud comparable a la de los líquidos iónicos estudiados (284,18 g/mol para [BMIM][PF₆], 226,02 g/mol para [BMIM][PF₄] y 204,22 g/mol para KHP), pero donde el anión presente una distribución mucho más asimétrica de su densidad electrónica respecto de su catión. También se consideró que este anión tenga una estructura algo laminar. Por ello, se procedió a estudiar también las soluciones acuosas de KHP donde, al invertir la simetría entre los contra-iones, el sistema muestra una reorientación de los dipolos del solvente, y puede revertir la fuerza ion-dipolo predominante en la mezcla.

Este rango de concentración para [BMIM][PF₆] está restringido por su solubilidad máxima en agua de 51 mM. En cambio, este compuesto resultó ser totalmente soluble en acetona. Para el compuesto [BMIM][BF₄] se obtuvieron mezclas totalmente solubles en agua, acetona y etanol

(solo cualitativamente) (anexo 7.1, página 1). Al preparar estas soluciones se observó un enfriamiento en las mezclas acuosas y calentamiento en las respectivas mezclas con acetona. Estos cambios de temperatura se observaron en forma referencial y cualitativa (anexo 7.1, página 1).

Todas las mediciones de densidad se llevaron a cabo utilizando un picnómetro de 27 mL, aproximadamente, de volumen. La medición de la temperatura se realizó con un mismo termómetro digital para todas las soluciones. La medición de la masa se realizó en una balanza digital O-HAUS de 4 decimales. Para asegurarse de que la temperatura fuera constante, el enrasado de los picnómetros se realizó utilizando un baño maría termostatzado de marca MEMMERT; dado que el rango estudiado se encuentra entre 1 y 70°C, un baño de agua resultó suficiente.

Luego de obtenidos los valores de densidad, se estudió la viscosidad de los sistemas mencionados a 25°C, utilizando un viscosímetro de Ostwald. Se eligió este método ya que la cantidad de solución necesaria para la medición es de 7 a 10 mL lo cual está de acuerdo con las cantidades con que se cuenta de soluciones de [BMIM][PF₆] y [BMIM][BF₄]. Se trabajó con los compuestos puros (muy viscosos, sobre todo [BMIM][PF₆]) y soluciones de estos en agua y acetona y soluciones de agua en [BMIM][PF₆], de modo que el rango de valores de viscosidad es muy amplio. A pesar de ello, se utilizó siempre como patrón el agua, para contar en todas las mediciones con una misma referencia. Únicamente para las soluciones acetónicas se utilizó, como patrón, acetona. El viscosímetro de Ostwald estuvo sumergido todo el tiempo en un baño maría de marca COLE-PALMER, modelo POLYSTAT, termostatzado a la temperatura de trabajo. Nuevamente, la temperatura se midió con el mismo termómetro digital que se utilizó en las mediciones de densidad. La medición de tiempo se llevó a cabo con un cronómetro digital de dos decimales.

Se estudió el comportamiento de la densidad y la viscosidad para una misma solución dentro de un rango de temperaturas: las soluciones acuosas de [BMIM][PF₆] con fracción molar de [BMIM][PF₆] $4,7 \cdot 10^{-4}$ y $9,2 \cdot 10^{-4}$ en el rango de temperatura de 7 a 70°C (tablas 17 y 18, páginas 45 y 46); las soluciones acetónicas de [BMIM][PF₆] con fracción molar de $9,9 \cdot 10^{-4}$ y $7,0 \cdot 10^{-3}$ en el rango de temperatura de 1 a 47°C (tablas 19 y 20, páginas 47 y 48).

Paralelamente, se estudió el comportamiento de la densidad y la viscosidad para una misma solución de [BMIM][BF₄] dentro de un rango de temperaturas: las soluciones acuosas de [BMIM][BF₄] con fracción molar de [BMIM][BF₄] de $2 \cdot 10^{-4}$, $1,8 \cdot 10^{-3}$ y $2,71 \cdot 10^{-2}$ en el rango de

temperatura de 5 a 50°C (tablas 21, 22 y 23, páginas 49, 50 y 51); las soluciones acetónicas del compuesto con fracción molar de [BMIM][BF₄] de $2,6 \cdot 10^{-4}$ y $7,17 \cdot 10^{-3}$ en el rango de temperatura de 3 a 40°C (tablas 24 y 25, páginas 52 y 53).

Igualmente, se estudió el comportamiento de la densidad y la viscosidad respecto a los cambios de temperatura en una solución de agua en [BMIM][PF₆] con fracción molar de [BMIM][PF₆] 0,73 en el rango de temperatura de 11 a 64°C (tabla 26, página 54), el compuesto [BMIM][PF₆] puro en el rango de temperatura de 6 a 79°C (tabla 27, página 55) y del compuesto [BMIM][BF₄] puro en el rango de 5 a 65°C (tabla 28, página 56).

Todas las mediciones a diferentes temperaturas tanto de densidad como de viscosidad se trabajaron de manera similar a las mediciones a 25°C. Únicamente varió la temperatura del baño maría termostatzado.

Para calcular el volumen exacto del picnómetro se pesó el picnómetro seco y luego con agua a 25°C y con la diferencia de ambos se obtuvo la masa del agua. Con la densidad del agua a 25°C utilizando la fórmula (8) (página 16) se obtuvo el volumen exacto del picnómetro.

Para el cálculo de la densidad de las soluciones, se pesó el picnómetro enrasado con la solución y con la masa de la solución dentro del picnómetro y el volumen del picnómetro se calculó la densidad con la fórmula (8) (página 16).

Para la medición de la viscosidad se utilizó la fórmula (7) (página 15). Conociendo la viscosidad del patrón (agua o acetona), su densidad y el tiempo que demoró en recorrer la distancia pre establecida a la temperatura de trabajo, luego de medir el tiempo requerido por la solución y con el valor de su densidad, a la misma temperatura, fue posible despejar su viscosidad.

Al terminar las mediciones de densidad y viscosidad se intentó recuperar al líquido iónico de las soluciones preparadas, mediante destilación simple. Los líquidos iónicos presentes en las soluciones acuosas se recuperaron satisfactoriamente, al igual que el ftalato ácido de potasio. Al calentar la mezcla con acetona se observó la formación gradual de un sólido que cambió de color, esto se detalla en la Discusión de resultados (página 71)

3.1.2 LA VISCOSIDAD COMO MAGNITUD MOLAR PARCIAL:

Para poder correlacionar las mediciones de viscosidad con la energía potencial de interacción ion-dipolo, se propone tomar a la viscosidad como una magnitud molar parcial. Como la energía potencial de la interacción ion-dipolo es relativa a las fuerzas de atracción y repulsión dentro del sistema, así como a la estabilidad, el tratamiento de la viscosidad como una propiedad molar parcial es precisamente para calcular el predominio de las fuerzas de atracción o repulsión en cada uno de los sistemas estudiados.

La viscosidad “ideal” se calcula de la siguiente manera:

$$\eta_{ideal} = \sum \eta_i x_i \quad (9)$$

η_{ideal} : viscosidad ideal

η_i : viscosidad del componente i puro

x_i : fracción molar del componente i en la solución

Luego de calcular la viscosidad ideal, se calcula el coeficiente de actividad para relacionar la viscosidad ideal con la viscosidad medida experimentalmente:

$$\gamma_\eta = \frac{\eta_{ideal}}{\eta_{real}} \quad (10)$$

γ_η : coeficiente de actividad por viscosidad

η_{ideal} : viscosidad ideal

η_{real} : viscosidad medida experimentalmente

De obtenerse valores para γ_η mayores a 1 quiere decir que las fuerzas de repulsión son más significativas, pues la viscosidad real será menor a la ideal por lo cual habrá menos fuerzas de atracción en el sistema, haciendo que la solución fluya con mayor facilidad. Si los valores son menores de 1, entonces serán más significativas las fuerzas de atracción pues la viscosidad real será mayor a la viscosidad ideal y, por tanto, las fuerzas de atracción serán mayores haciendo que la solución fluya con mayor dificultad.

3.1.3 CÁLCULO DE LA ENERGÍA POTENCIAL DE LA INTERACCIÓN ION-DIPOLO:

Como se vio en la sección 1.2.3.1 para calcular la energía potencial de la interacción ion-dipolo debemos utilizar la fórmula (6)

$$V = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_s)} \left(-\frac{q_1q_2}{r - \frac{1}{2}l} + \frac{q_1q_2}{r + \frac{1}{2}l} \right)$$

V : energía potencial de la interacción ion-dipolo

ϵ_0 : constante de permitividad en el vacío

ϵ_s : constante dieléctrica del solvente

r : radio de empaquetamiento molecular del solvente por ion

q_1 : carga del dipolo

q_2 : carga del ion (carga puntual)

l : longitud del dipolo

La carga del ion es 1 en todos los casos. La carga del solvente se calcula mediante una optimización de geometría utilizando el programa Gaussian 2009. A partir del momento dipolar y la carga calculados con el programa Gaussian2009 se calcula la longitud del dipolo:

$$l_d (\text{Å}) = \frac{\mu_d (\text{Debye}) * 0,2082 \left(\frac{e\text{Å}}{\text{Debye}} \right)}{q_d (e)} \quad (11)$$

l_d : longitud del dipolo

μ_d : momento dipolar del dipolo

q_d : carga del dipolo

Å: Angstrom

e: Unidad de carga

Para los cálculos del radio de la esfera y de las moléculas de solvente que interaccionan con el ion, asumimos una distribución simétrica del solvente entre los cationes y aniones siguiendo el modelo de esferas rígidas. En este modelo, asumiendo un empaquetamiento cúbico centrado en la cara (fcc) del solvente alrededor de los cationes y aniones del líquido iónico, utilizamos un cubo de arista a con cationes en los vértices y en el centro de cada cara. Los aniones se colocan alternadamente. Así, en las caras verticales anterior y posterior habrán $4/8 + 1/2$ cationes y $4/4$ aniones y en la cara vertical central $4/2$ cationes y $4/4 + 1$ aniones. De este modo, en un cubo fcc hay 4 cationes y 4 aniones y la arista a del cubo equivale a 4 veces el radio de la esfera de empaquetamiento del solvente alrededor de un ion. Si restamos el volumen total de las 8 esferas del el volumen del cubo, veremos que las esferas ocupan el 52,36% del volumen total del cubo. De este modo el 26,18% del volumen le corresponde al paquete donde cada ion interacciona con los dipolos del solvente.

El radio de empaquetamiento molecular del solvente por ion se calcula con la concentración de la solución en unidad/m^3 . Por el empaquetamiento propio de los sistemas estudiados, solo el 52,36% de las moléculas de solvente se encontrarán interaccionando con los iones, por ello para conocer el volumen de la esfera de empaquetamiento de cada ion se considera el volumen total ocupado por todo el líquido iónico y el 52,36% de las moléculas de agua y se recalcula una nueva concentración del líquido iónico (en unidad/m^3). Con la concentración nueva se calcula el volumen que corresponde a cada par iónico y a partir de ahí el radio de una esfera de ese volumen. El radio que se utiliza para los cálculos es la mitad del radio de la esfera de empaquetamiento del solvente por par iónico asumiendo que la mitad del volumen corresponderá a la esfera del anión y la otra mitad a la esfera del catión, pues para los fines del caso tienen tamaños comparables.

$$r = \frac{\sqrt[3]{3 \cdot V_{\text{empaquetamiento del solvente por par iónico}}}}{4 \cdot \pi} \quad (12)$$

r : radio de empaquetamiento molecular del solvente por ion

$V_{\text{empaquetamiento del solvente por par iónico}}$: volumen que le corresponde a un par iónico y las moléculas de solvente con las que interacciona

Para calcular la cantidad de moléculas se utilizó la fracción molar de un ion del líquido iónico (distinta de la fracción molar del líquido iónico) asumiendo que el 26,18% de las moléculas

totales de solvente se repartirán entre todos los cationes y otro 26,18% de moléculas de solvente entre los aniones. Así:

$$\text{número de moléculas de solvente} = \left(\frac{1 - (2 * x_{ion})}{x_{ion}} \right) * 0,2618 \quad (13)$$

X_{ion} : fracción molar de un ion (catión o anión). [$X_{catión} + X_{anión} + X_{solvente} = 1$]

3.1.4 CORRELACIÓN ENTRE LA VISCOSIDAD Y LA ENERGÍA POTENCIAL DE LA INTERACCIÓN ION-DIPOLO PARA LAS SOLUCIONES ACUOSAS Y ACETÓNICAS DE [BMIM][PF₆] Y [BMIM][BF₄] A 25°C

Para correlacionar la viscosidad con la energía potencial de la interacción ion-dipolo se graficó el coeficiente de actividad por viscosidad, γ_{η} , vs. la energía potencial de la interacción ion-dipolo, V .

Se realizó la correlación entre una carga y una molécula de solvente y entre una carga y todas las moléculas de solvente que la rodean, dentro de la esfera de radio r .

Para la correlación entre γ_{η} y V para un ion y una molécula de solvente, una pendiente positiva para valores de γ_{η} menores de 1 significará que mientras más cerca del ion se encuentre la molécula, mayor será la atracción entre el ion y dicha molécula. Una pendiente negativa, para valores de γ_{η} menores de 1, significará que mientras más cerca del ion se encuentra la molécula, habrá una mayor repulsión entre ambos. Esto corresponde al comportamiento normal.

En el caso de la correlación entre γ_{η} y V para un ion y todas las moléculas de solvente que lo rodean en la esfera de radio r , si la pendiente es positiva, donde γ_{η} es mayor a 1, las fuerzas de repulsión serán más predominantes y existirá una menor estabilidad en la solución al aumentar la repulsión. Si la pendiente es negativa en el rango donde γ_{η} es menor a 1, las fuerzas de atracción serán más predominantes y existirá mayor estabilidad en la solución al aumentar la atracción. Esto corresponde al comportamiento normal.

Al observar el comportamiento de las gráficas se obtuvo una aproximación general entre la energía potencial de la interacción ion-dipolo (V) y el coeficiente de actividad (γ_{η}) según:

$$V = V_0 * e^{\frac{a\gamma_{\eta}}{RT}} \quad (14)$$

Estudiada como:

$$\ln(-V) = \ln(-V_0) + \frac{a}{RT} * \gamma_{\eta} \quad (15)$$

V : energía potencial de la interacción ion-dipolo para el sistema estudiado (calculado con la ecuación 6)

V_0 : energía potencial cuando γ_η tiende a infinito, es decir, la máxima atracción dipolo-dipolo (valores reportados en la página 81)

Esta ecuación servirá para predecir, a partir de los valores de viscosidad y coeficiente de actividad, la energía potencial de la interacción ion-dipolo del sistema y el predominio de fuerzas de atracción o repulsión.

a : constante de proporcionalidad (valores reportados en la página 81)

R : constante de los gases ideales

T : temperatura en K

γ_η : coeficiente de actividad por viscosidad (calculado con la ecuación 10)

3.1.5 CÁLCULO DE LA ENERGÍA POTENCIAL DE LA INTERACCIÓN ION-DIPOLO Y SU CORRELACIÓN CON LA VISCOSIDAD EN SISTEMAS A DIFERENTES TEMPERATURAS

En el caso de las soluciones estudiadas a diferentes temperaturas, se trabajó con la fórmula de la ecuación del tipo de Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 * e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (16)$$

Estudiada como:

$$\ln(\eta) = \ln(\eta_0) + \frac{E_a}{RT} \quad (17)$$

η : viscosidad del sistema a una cierta temperatura

η_0 : viscosidad del sistema a 0 K (valores reportados en la página 82)

E_a : energía de activación del movimiento (valores reportados en la página 82)

R : constante de los gases ideales

T : temperatura en Kelvin

Para cada sistema se estudió el valor obtenido para η_0 y E_a respecto de la concentración de la solución. E_a está muy relacionada al promedio de las energías potenciales de las interacciones dentro de un sistema, de modo que con estos valores se puede correlacionar también a la viscosidad con la energía potencial de la interacción ion-dipolo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 RESULTADOS EXPERIMENTALES:

4.1.1 MEDICIONES DE LA DENSIDAD Y LA VISCOSIDAD A 25°C:

Tabla 11: Medición de la densidad y viscosidad de soluciones acuosas de [BMIM][PF₆] a 25°C:

Soluciones acuosas de [BMIM][PF ₆] a 25°C				
Concentración (M)	% masa ([BMIM][PF ₆])	x (fracción molar) [BMIM][PF ₆]	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)
0,0046	0,1314	0,0001	0,9976	0,892
0,0098	0,2787	0,0002	0,9980	0,894
0,0179	0,5100	0,0003	0,9987	0,897
0,0237	0,6754	0,0004	0,9991	0,899
0,0305	0,8671	0,0006	0,9996	0,901
0,0366	1,0386	0,0007	1,0001	0,903
0,0458	1,2992	0,0008	1,0008	0,907
0,0515	1,4604	0,0009	1,0012	0,911

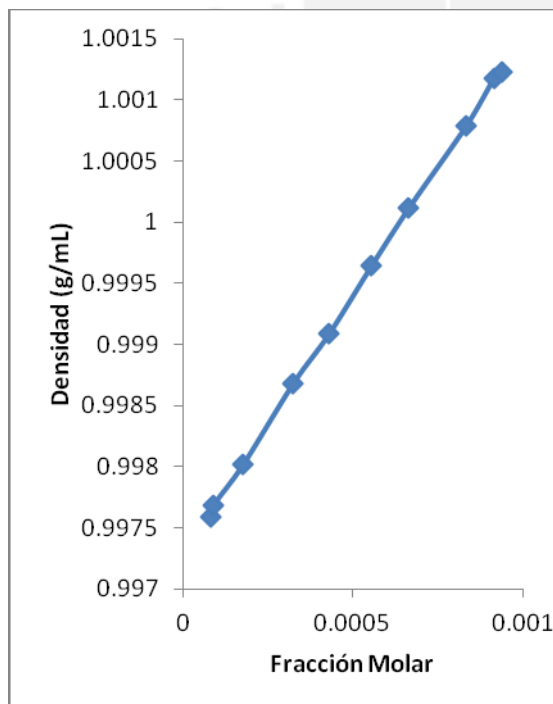


Figura 9: Densidad (g/mL) vs fracción molar (x) de soluciones acuosas de [BMIM][PF₆] a 25°C

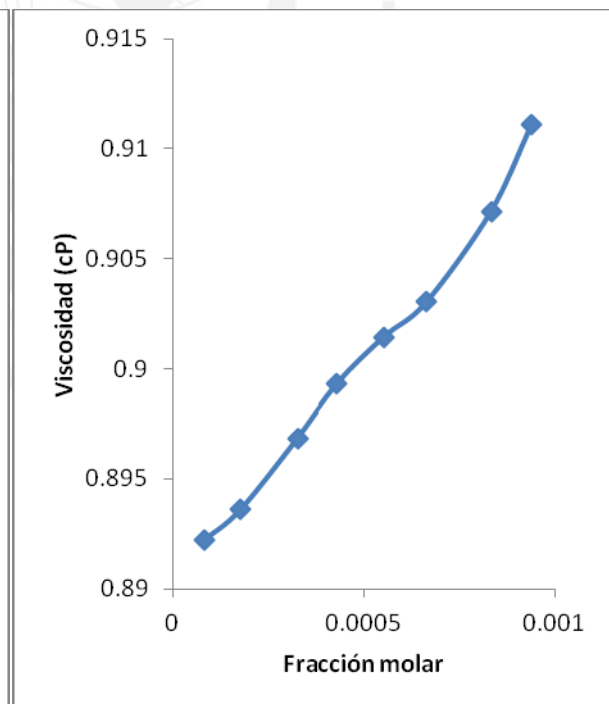


Figura 10: Viscosidad (cP) vs fracción molar (x) de soluciones acuosas de [BMIM][PF₆] a 25°C.



Tabla 12 Medición de la densidad y viscosidad de soluciones acetónicas de [BMIM][PF₆] a 25°C:

Soluciones acetónicas de [BMIM][PF ₆]				
Concentración (M)	% masa ([BMIM][PF ₆])	x (fracción molar) [BMIM][PF ₆]	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)
0,0006	0,0210	4 * 10 ⁻⁵	0,7881	n.d.
0,0024	0,0897	0,0002	0,7884	n.d.
0,0040	0,1424	0,0003	0,7890	n.d.
0,0137	0,4944	0,0010	0,7899	0,307
0,0254	0,9107	0,0019	0,7915	n.d.
0,0381	1,3631	0,0028	0,7936	n.d.
0,0399	1,4294	0,0030	0,7940	n.d.
0,0652	2,3243	0,0048	0,7971	0,318
0,0863	3,0630	0,0064	0,8008	0,319
0,1568	5,5015	0,0117	0,8098	0,335
0,2512	8,6639	0,0190	0,8240	0,354
0,4156	13,9534	0,0320	0,8465	0,390
0,9137	28,2699	0,0744	0,9185	0,551
1,0022	30,6672	0,0828	0,9287	0,594
1,7132	47,4737	0,1557	1,0255	1,059

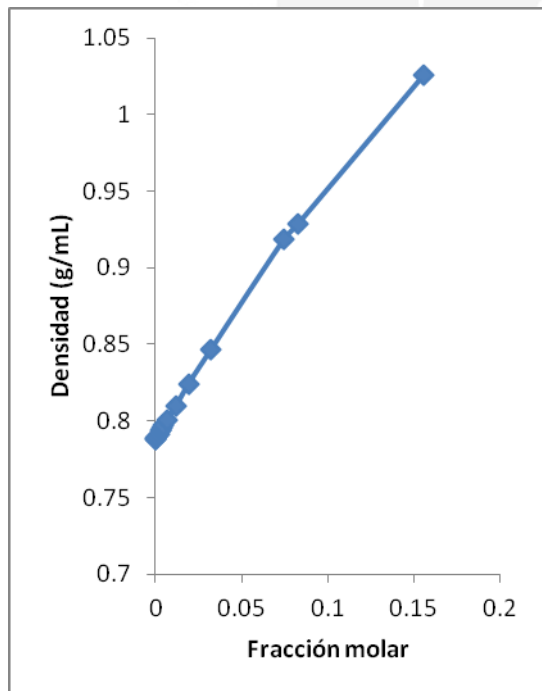


Figura 11: Densidad (g/mL) vs fracción molar (x) de soluciones acetónicas de [BMIM][PF₆] a 25°C

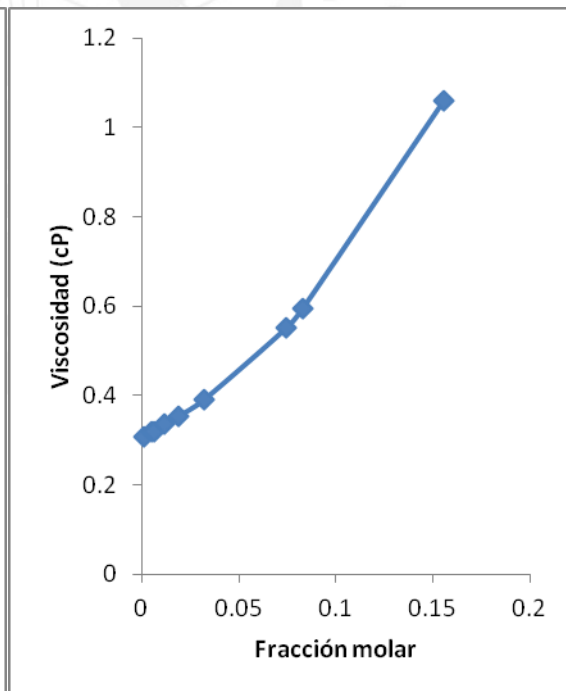


Figura 12: Viscosidad (cP) vs fracción molar (x) de soluciones acetónicas de [BMIM][PF₆] a 25°C

Tabla 13: Medición de la densidad y viscosidad de soluciones de agua en [BMIM][PF₆]

a 25°C:

Soluciones de agua en [BMIM][PF ₆] a 25°C				
Concentración (M) [BMIM][PF ₆]	% masa ([BMIM][PF ₆])	x (fracción molar) [BMIM][PF ₆]	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)
4,6342	97,3762	0,7016	1,3525	64,838
4,7053	98,4707	0,8031	1,3580	93,680
4,7345	98,9078	0,8506	1,3604	116,600
4,7640	99,3904	0,9117	1,3624	134,139
4,7803	99,6191	0,9431	1,3637	147,880
4,8015	99,8856	0,9822	1,3661	187,068
4,8082	99,9491	0,9920	1,3671	211,172

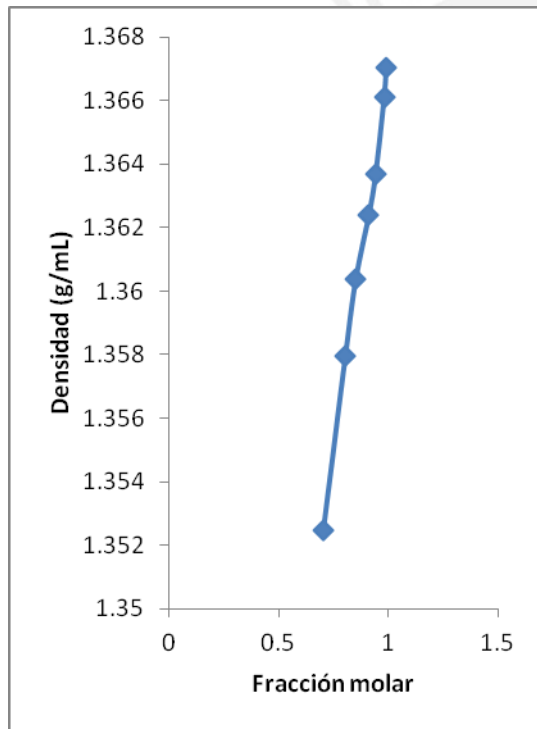


Figura 13: Densidad (g/mL) vs fracción molar (x) de soluciones de agua en [BMIM][PF₆] a 25°C

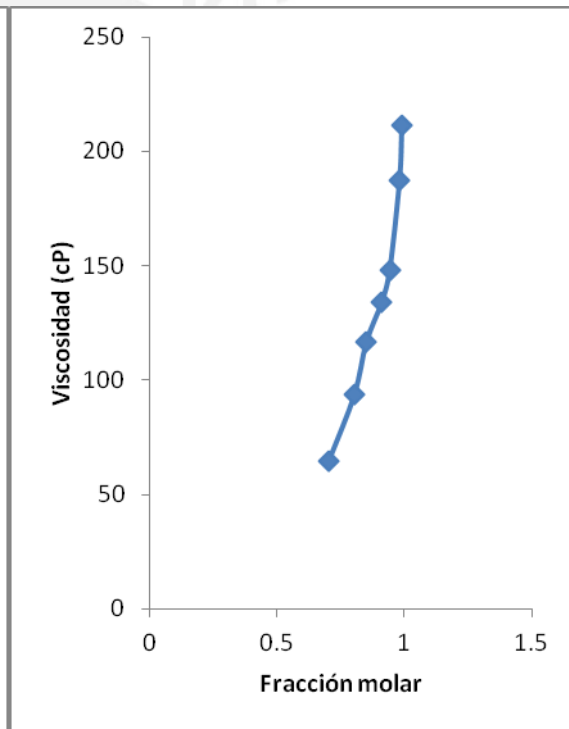


Figura 14: Viscosidad (cP) vs fracción molar (x) de soluciones de agua en [BMIM][PF₆] a 25°C

Tabla 14: Medición de la densidad y viscosidad de soluciones acuosas de [BMIM][BF₄]

a 25°C:

Soluciones acuosas de [BMIM][BF ₄]				
Concentración (M)	% masa ([BMIM][BF ₄])	x (fracción molar) [BMIM][BF ₄]	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)
0,0010	0,0313	2 * 10 ⁻⁵	0,9971	0,891
0,0050	0,1335	0,0001	0,9973	0,911
0,0100	0,2445	0,0002	0,9974	0,892
0,1000	2,2671	0,0018	1,0007	0,921
0,3800	8,4675	0,0073	1,0143	0,999
0,7000	15,3942	0,0143	1,0278	1,115
1,1900	25,9472	0,0271	1,0408	1,263

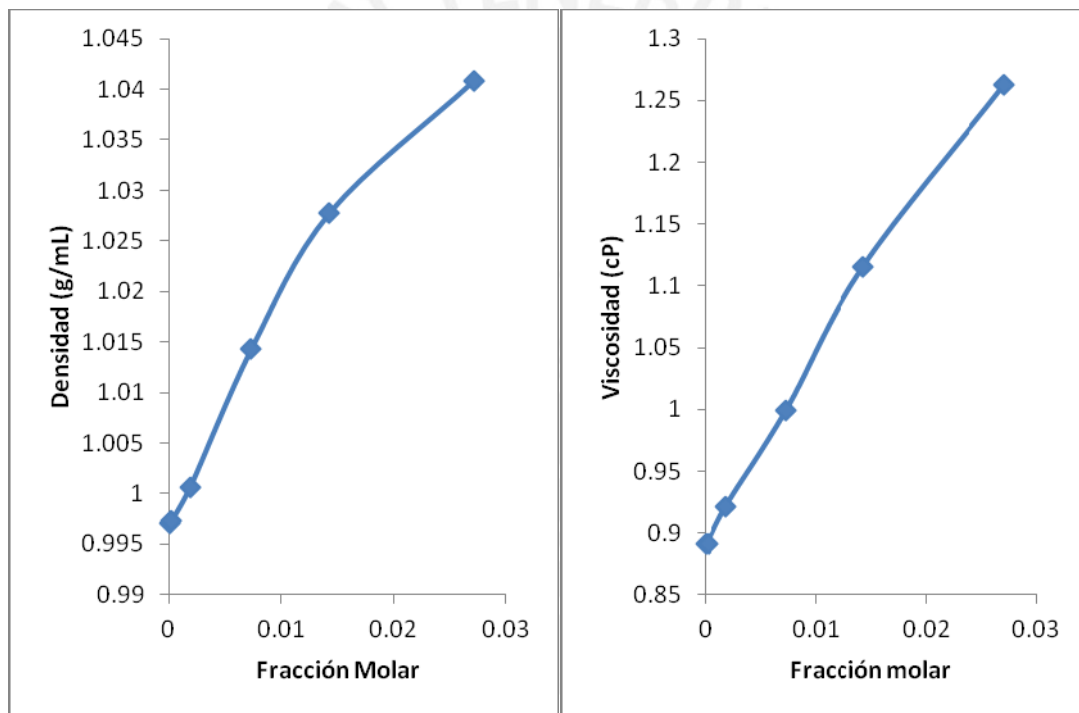


Figura 15: Densidad (g/mL) vs fracción molar (x) de soluciones acuosas de [BMIM][BF₄] a 25°C

Figura 16: Viscosidad (cP) vs fracción molar (x) de soluciones acuosas de [BMIM][BF₄] a 25°C

Tabla 15: Medición de la densidad y viscosidad de soluciones acetónicas de [BMIM][BF₄] a 25°C:

Soluciones acetónicas de [BMIM][BF ₄]				
Concentración (M)	% masa ([BMIM][BF ₄])	x (fracción molar) [BMIM][BF ₄]	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)
0,0110	0,3250	0,0003	0,7858	0,310
0,1200	3,4723	0,0029	0,7975	0,325
0,3000	8,3174	0,0072	0,8148	0,356
0,5100	13,8336	0,0126	0,8336	0,397
0,7200	19,0157	0,0184	0,8527	0,429
1,0150	26,0737	0,0273	0,8801	0,525
1,5100	37,1196	0,0449	0,9230	0,680

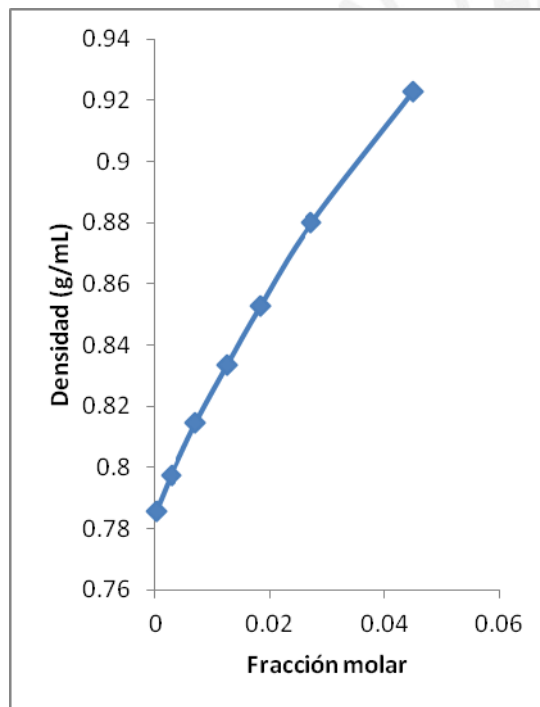


Figura 17: Densidad (g/mL) vs fracción molar (x) de soluciones acetónicas de [BMIM][BF₄] a 25°C

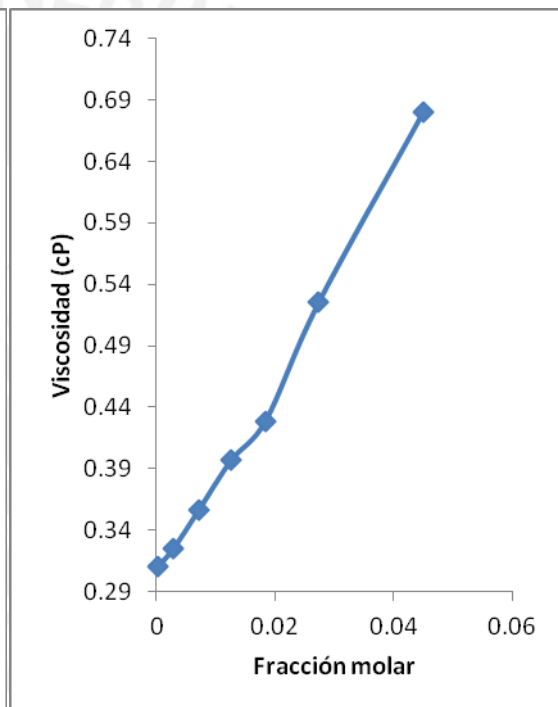


Figura 18: Viscosidad (cP) vs fracción molar (x) de soluciones acetónicas de [BMIM][BF₄] a 25°C

Tabla 16: Medición de la densidad y viscosidad de soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio a 25°C:

Soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio				
Concentración (M)	% masa (KHP)	x (fracción molar) KHP	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)
0,0039	0,0802	$7 \cdot 10^{-5}$	0,9975	0,900
0,0078	0,1604	0,0001	0,9978	0,902
0,0490	0,9983	0,0009	1,0017	0,909
0,0979	1,9879	0,0018	1,0061	0,927
0,1959	3,9406	0,0036	1,0151	0,962
0,2938	5,8606	0,0055	1,0238	1,001
0,3917	7,7486	0,0073	1,0325	1,045

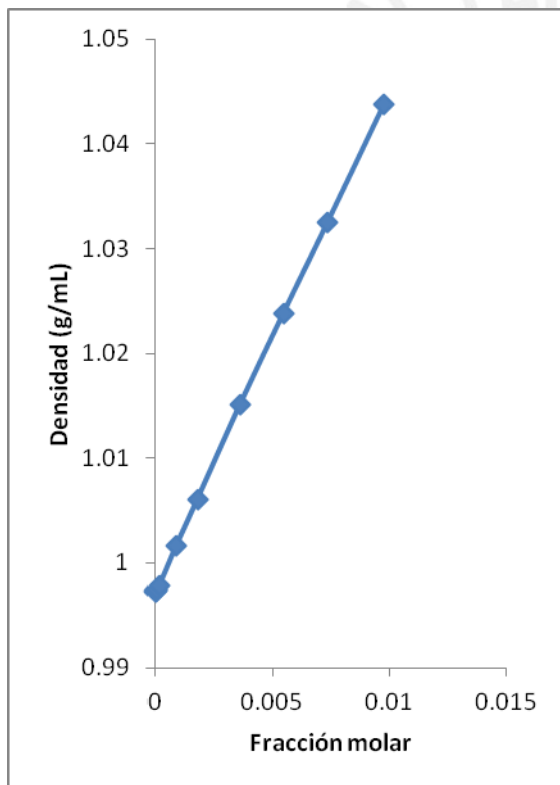


Figura 19: Densidad (g/mL) vs fracción molar (x) de soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio a 25°C

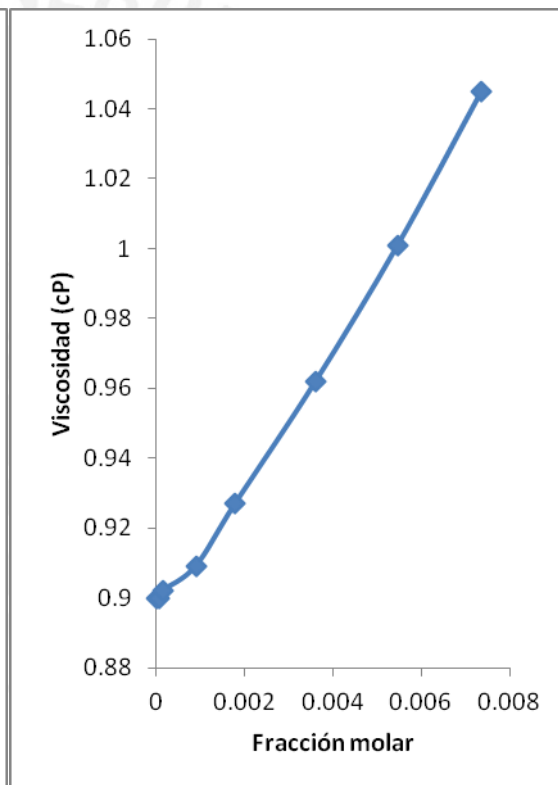


Figura 20: Viscosidad (cP) vs fracción molar (x) de soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio a 25°C

4.1.2 MEDICIONES DE LA DENSIDAD Y LA VISCOSIDAD A DIFERENTES TEMPERATURAS:

Tabla 17: Medición de la densidad y viscosidad de la solución acuosa de [BMIM][PF₆] de fracción molar 0,0005 a diferentes temperaturas:

Solución acuosa de [BMIM][PF ₆] a diferentes temperaturas				
% masa ([BMIM][PF ₆])	x (fracción molar) [BMIM][PF ₆]	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)	Temperatura (°C)
0,7439	0,0005	1,0024	1,485	7
0,7439	0,0005	1,0016	1,268	13
0,7439	0,0005	1,0003	1,062	20
0,7439	0,0005	0,9963	0,696	35
0,7439	0,0005	0,9913	0,453	48
0,7439	0,0005	0,9865	0,333	58
0,7439	0,0005	0,9798	0,268	70

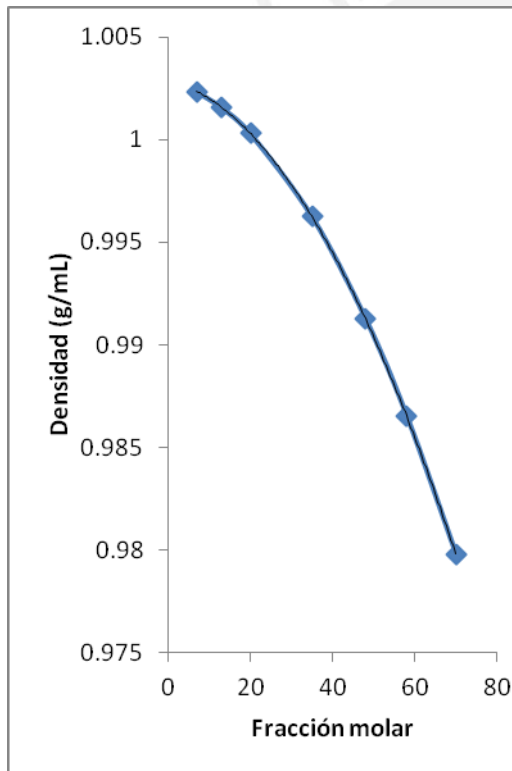


Figura 21: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][PF₆] de fracción molar 0,0005 a diferentes temperaturas

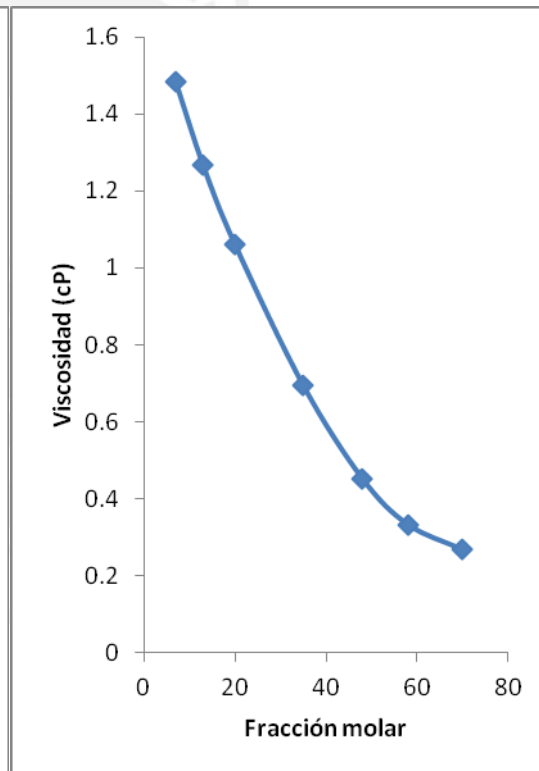


Figura 22: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][PF₆] de fracción molar 0,0005 a diferentes temperaturas

Tabla 18: Medición de la densidad y viscosidad de la solución acuosa de [BMIM][PF₆] de fracción molar 0,0009 a diferentes temperaturas:

Solución acuosa de [BMIM][PF ₆] a diferentes temperaturas				
x (fracción molar) [BMIM][PF ₆]	% masa [BMIM][PF ₆]	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)	Temperatura (°C)
0,0009	1,4402	1,0047	1,691	4
0,0009	1,4402	1,0039	1,416	10,5
0,0009	1,4402	1,0022	1,154	19
0,0009	1,4402	1,0002	0,916	26,5
0,0009	1,4402	0,9975	0,728	34
0,0009	1,4402	0,9911	0,461	48
0,0009	1,4402	0,9859	0,346	57
0,0009	1,4402	0,9799	0,287	66
0,0009	1,4402	0,9770	0,270	70

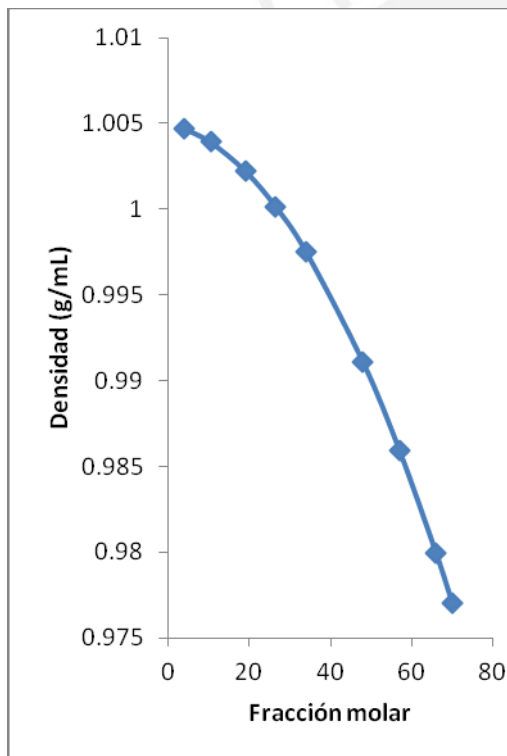


Figura 23: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][PF₆] de fracción molar 0,0009 a diferentes temperaturas

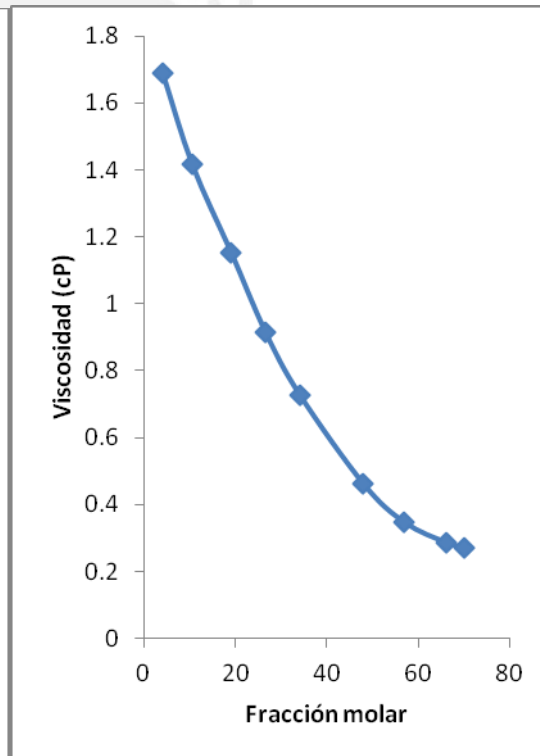


Figura 24: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][PF₆] de fracción molar 0,0009 a diferentes temperaturas

Tabla 19: Medición de la densidad y viscosidad de la solución acetónica de [BMIM][PF₆] de fracción molar 0,0010 a diferentes temperaturas:

Solución acetónica de [BMIM][PF ₆] a diferentes temperaturas				
x (fracción molar) [BMIM][PF ₆]	% masa [BMIM][PF ₆]	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)	Temperatura (°C)
0,0010	1,5404	0,8170	0,407	1
0,0010	1,5404	0,8125	0,393	5,5
0,0010	1,5404	0,8060	0,363	12
0,0010	1,5404	0,8025	0,350	15,5
0,0010	1,5404	0,7980	0,333	20
0,0010	1,5404	0,7950	0,323	23
0,0010	1,5404	0,7890	0,305	29
0,0010	1,5404	0,7810	0,281	37
0,0010	1,5404	0,7750	0,263	43

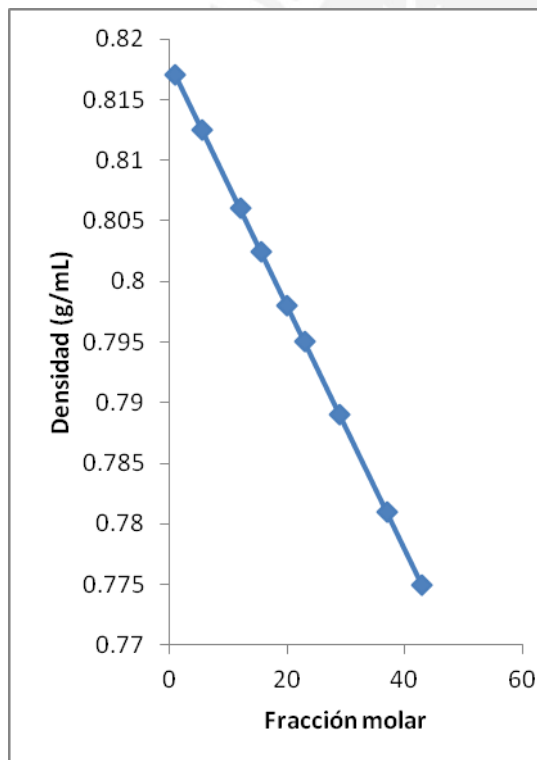


Figura 25: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución acetónica de [BMIM][PF₆] de fracción molar 0,0010 a diferentes temperaturas

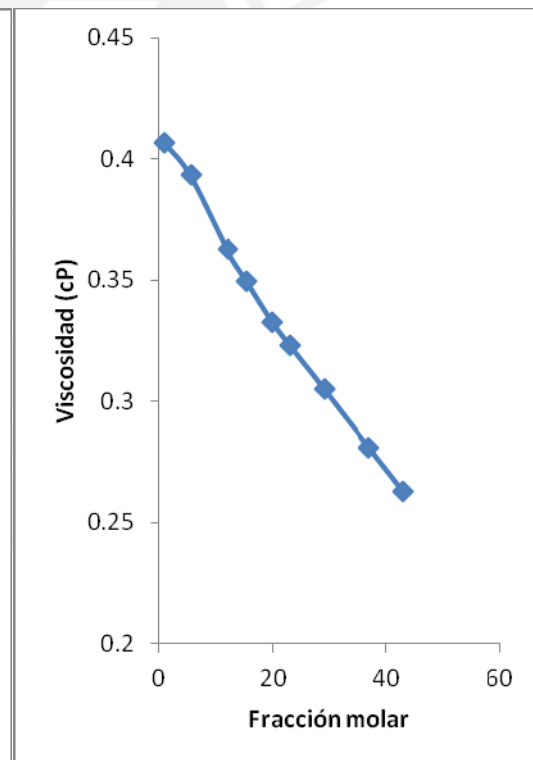


Figura 26: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución acetónica de [BMIM][PF₆] de fracción molar 0,0010 a diferentes temperaturas

Tabla 20: Medición de la densidad y viscosidad de la solución acetónica de [BMIM][PF₆] de fracción molar 0,0070 a diferentes temperaturas:

Solución acetónica de [BMIM][PF ₆] a diferentes temperaturas				
x (fracción molar) [BMIM][PF ₆]	% masa [BMIM][PF ₆]	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)	Temperatura (°C)
0,0070	9,4451	0,8324	0,469	1
0,0070	9,4451	0,8292	0,454	5
0,0070	9,4451	0,8228	0,412	13
0,0070	9,4451	0,8188	0,385	18
0,0070	9,4451	0,8148	0,366	23
0,0070	9,4451	0,8052	0,319	35
0,0070	9,4451	0,8012	0,302	40
0,0070	9,4451	0,7948	0,280	48

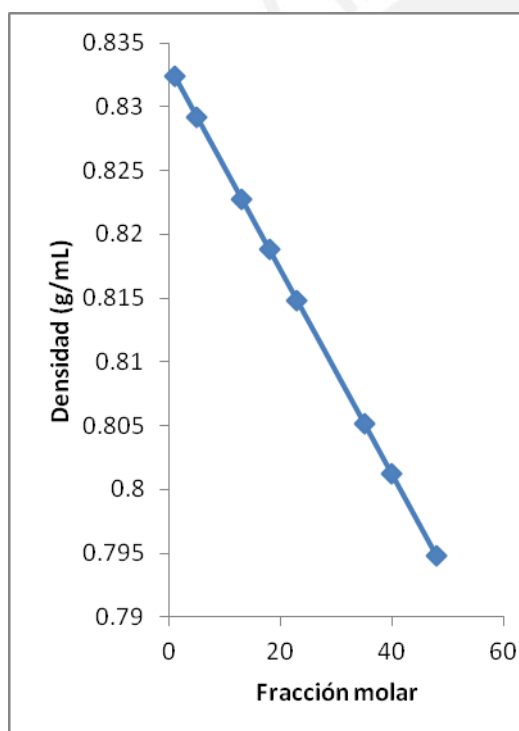


Figura 27: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución acetónica de [BMIM][PF₆] de fracción molar 0,0070 a diferentes temperaturas

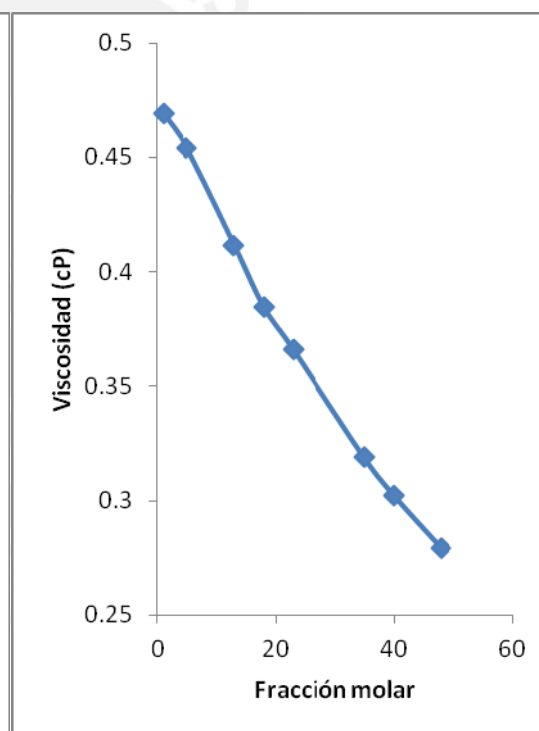


Figura 28: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución acetónica de [BMIM][PF₆] de fracción molar 0,0070 a diferentes temperaturas

Tabla 21: Medición de la densidad y viscosidad de la solución acuosa de [BMIM][BF₄] de fracción molar 0,0002 a diferentes temperaturas:

Solución acuosa de [BMIM][BF ₄] a diferentes temperaturas				
x (fracción molar) [BMIM][BF ₄]	% masa [BMIM][BF ₄]	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)	Temperatura (°C)
0,0002	1,1687	1,0006	1,567	5
0,0002	1,1687	0,9999	1,297	12
0,0002	1,1687	0,9974	0,892	25
0,0002	1,1687	0,9944	0,696	35
0,0002	1,1687	0,9888	0,550	50
0,0002	1,1687	0,9840	n.d.	65

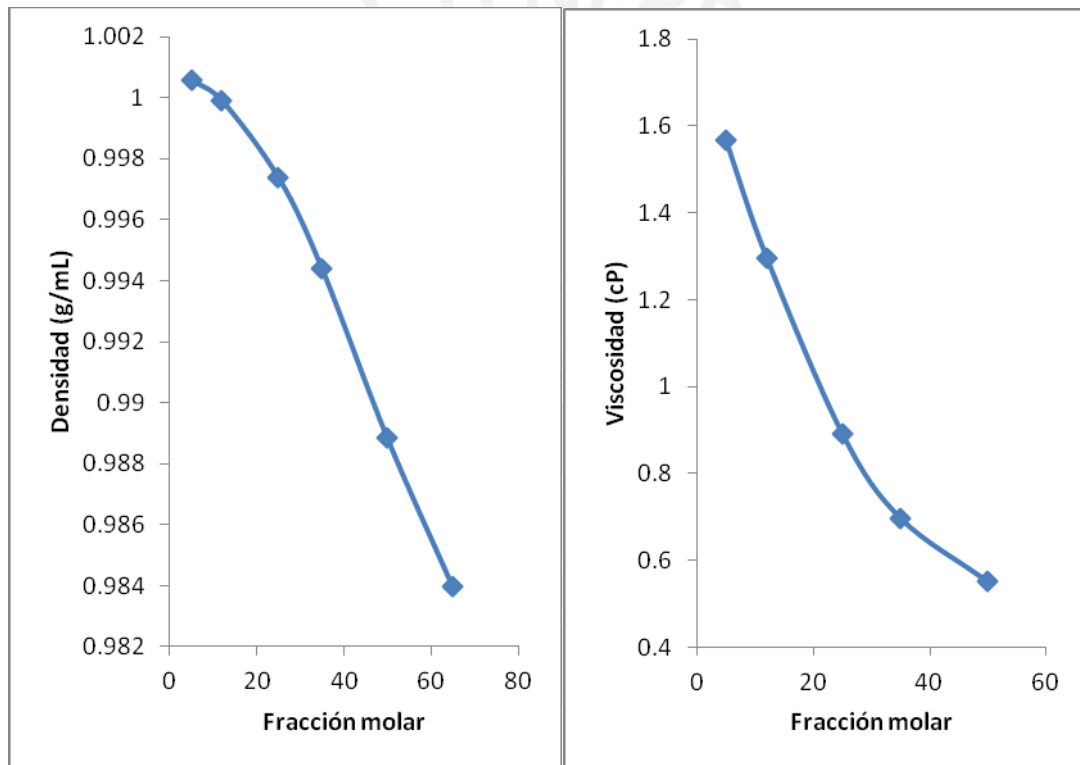


Figura 29: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][BF₄] de fracción molar 0,0002 a diferentes temperaturas

Figura 30: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][BF₄] de fracción molar 0,0002 a diferentes temperaturas

Tabla 22: Medición de la densidad y viscosidad de la solución acuosa de [BMIM][BF₄] de fracción molar 0,0018 a diferentes temperaturas:

Solución acuosa de [BMIM][BF ₄] a diferentes temperaturas				
x (fracción molar) [BMIM][BF ₄]	% masa [BMIM][BF ₄]	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)	Temperatura (°C)
0,0018	2,2671	1,0042	1,621	5
0,0018	2,2671	1,0035	1,332	12
0,0018	2,2671	1,0007	0,921	25
0,0018	2,2671	0,9975	0,711	35
0,0018	2,2671	0,9914	0,557	50
0,0018	2,2671	0,9865	n.d.	65

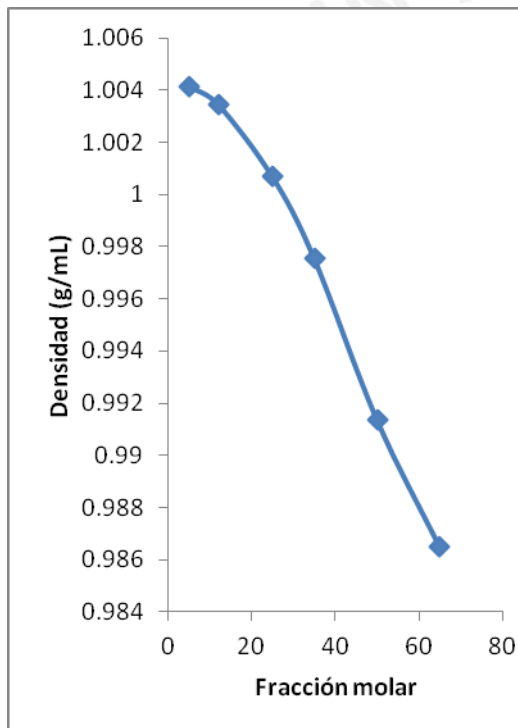


Figura 31: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][BF₄] de fracción molar 0,0018 a diferentes temperaturas

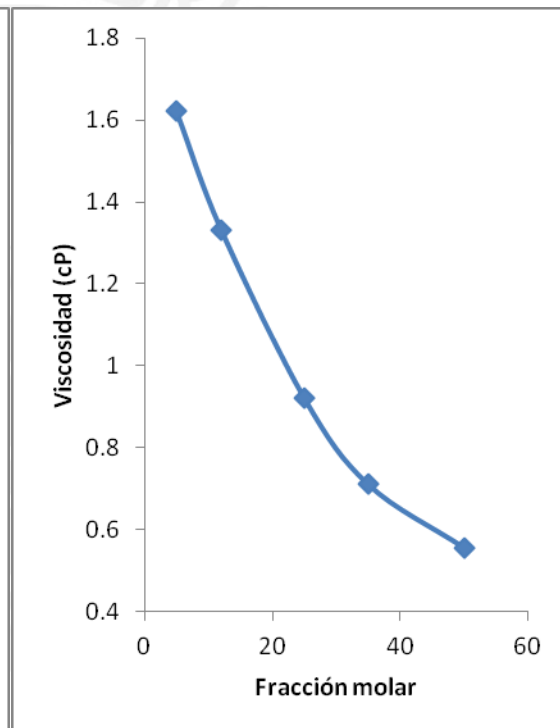


Figura 32: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][BF₄] de fracción molar 0,0018 a diferentes temperaturas

Tabla 23: Medición de la densidad y viscosidad de la solución acuosa de [BMIM][BF₄] de fracción molar 0,027 a diferentes temperaturas:

Solución acuosa de [BMIM][BF ₄] a diferentes temperaturas				
x (fracción molar) [BMIM][BF ₄]	% masa [BMIM][BF ₄]	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)	Temperatura (°C)
0,027	25,9472	1,0485	2,436	5
0,027	25,9472	1,0459	1,886	12
0,027	25,9472	1,0408	1,263	25
0,027	25,9472	1,0355	0,947	35
0,027	25,9472	1,0268	0,714	50
0,027	25,9472	1,0153	0,551	65

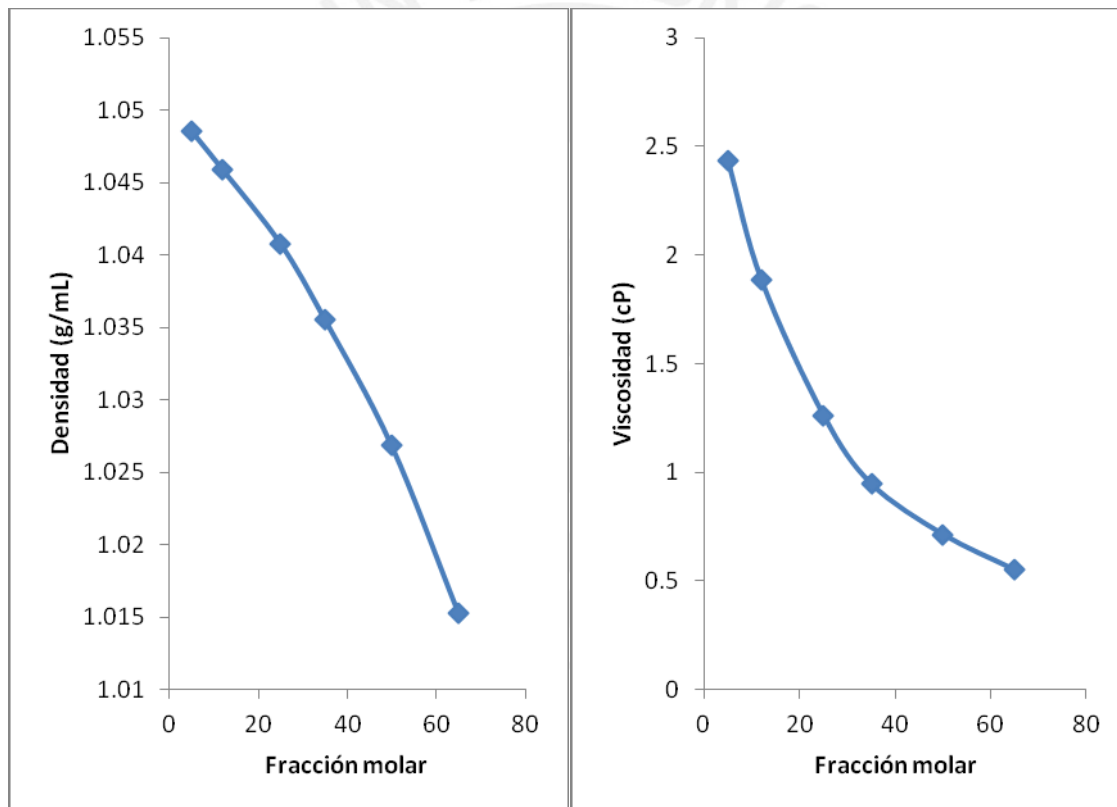


Figura 33: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][BF₄] de fracción molar 0,027 a diferentes temperaturas

Figura 34: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución acuosa de [BMIM][BF₄] de fracción molar 0,027 a diferentes temperaturas

Tabla 24: Medición de la densidad y viscosidad de la solución acetónica de [BMIM][BF₄] de fracción molar 0,0003 a diferentes temperaturas:

Solución acetónica de [BMIM][BF ₄] a diferentes temperaturas				
x (fracción molar) [BMIM][BF ₄]	% masa [BMIM][BF ₄]	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)	Temperatura (°C)
0,0003	0,3250	0,8098	0,391	3
0,0003	0,3250	0,7999	0,351	12
0,0003	0,3250	0,7858	0,310	25
0,0003	0,3250	0,7686	0,262	40

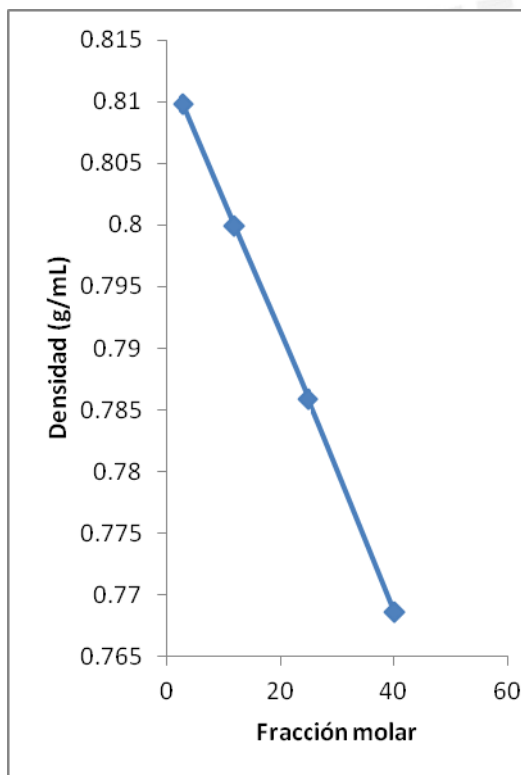


Figura 35: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución acetónica de [BMIM][BF₄] de fracción molar 0,0003 a diferentes temperaturas

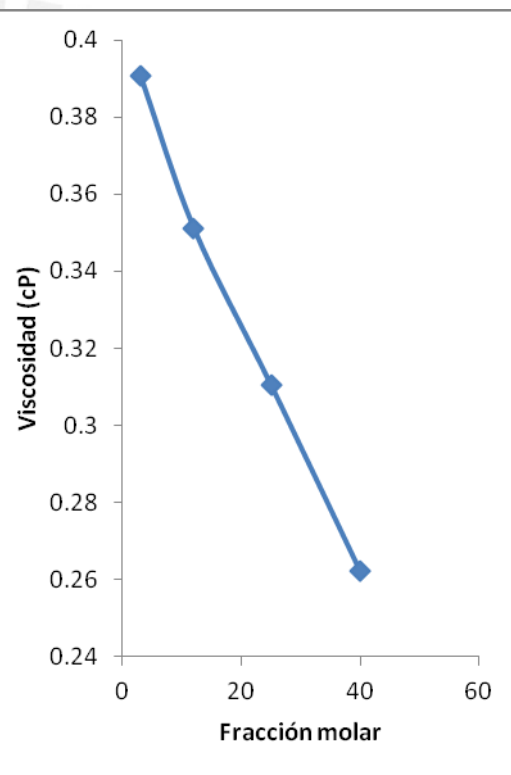


Figura 36: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución acetónica de [BMIM][BF₄] de fracción molar 0,0003 a diferentes temperaturas

Tabla 25: Medición de la densidad y viscosidad de la solución acetónica de [BMIM][BF₄] de fracción molar 0,0072 a diferentes temperaturas:

Solución acetónica de [BMIM][BF ₄] a diferentes temperaturas				
x (fracción molar) [BMIM][BF ₄]	% masa [BMIM][BF ₄]	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)	Temperatura (°C)
0,0072	8,3174	0,8388	0,463	3
0,0072	8,3174	0,8284	0,408	12
0,0072	8,3174	0,8148	0,356	25
0,0072	8,3174	0,7985	0,298	40

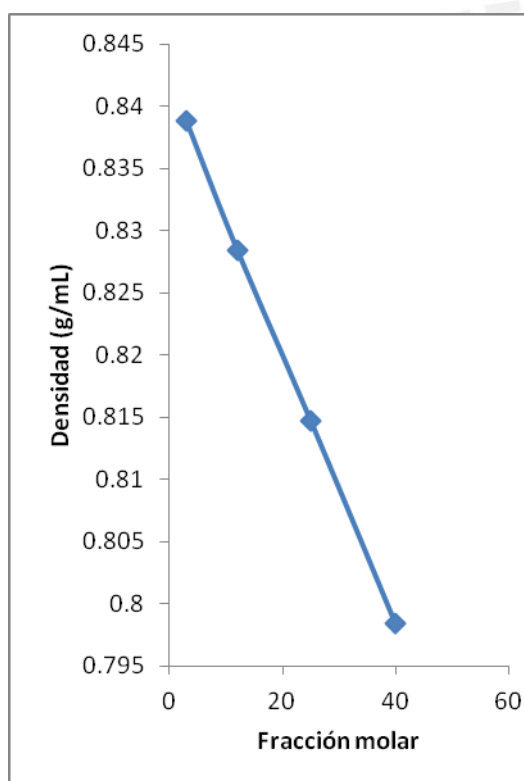


Figura 37: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución acetónica de [BMIM][BF₄] de fracción molar 0,0072 a diferentes temperaturas

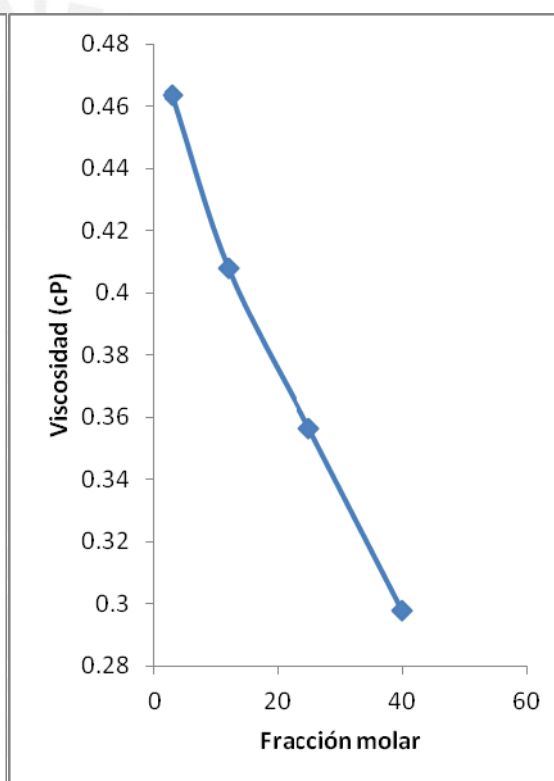


Figura 38: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución acetónica de [BMIM][BF₄] de fracción molar 0,0072 a diferentes temperaturas

Tabla 26: Medición de la densidad y viscosidad de la solución de agua en [BMIM][PF₆] de fracción molar de [BMIM][PF₆] 0,73 a diferentes temperaturas:

Solución de agua en [BMIM][PF ₆] a diferentes temperaturas				
x (fracción molar) [BMIM][PF ₆]	% masa [BMIM][PF ₆]	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)	Temperatura (°C)
0,73	97,7035	1,3714	146,515	11,5
0,73	97,7035	1,3603	80,926	21
0,73	97,7035	1,3499	46,373	31
0,73	97,7035	1,3410	27,330	41
0,73	97,7035	1,3355	18,269	48
0,73	97,7035	1,3257	9,078	64

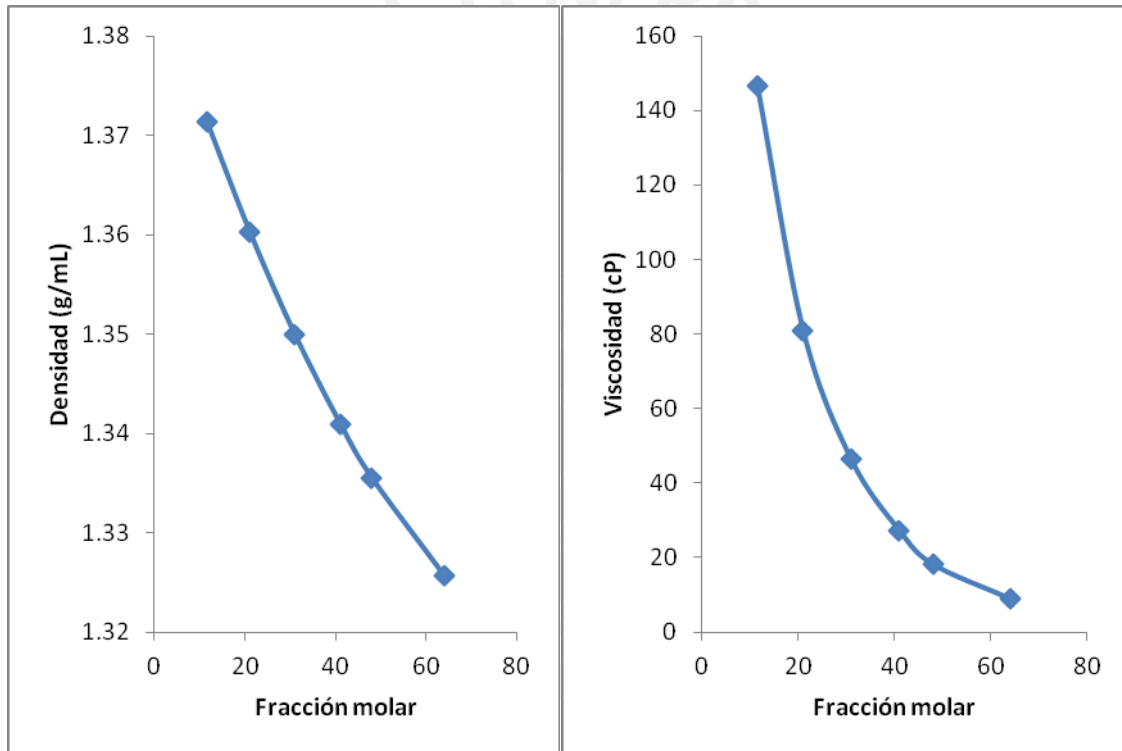


Figura 39: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de la solución de agua en [BMIM][PF₆] de fracción molar de [BMIM][PF₆] 0,73 a diferentes temperaturas

Figura 40: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de la solución de agua en [BMIM][PF₆] de fracción molar de [BMIM][PF₆] 0,73 a diferentes temperaturas

Tabla 27: Medición de la densidad y viscosidad [BMIM][PF₆] puro a diferentes temperaturas:

Densidad y Viscosidad de [BMIM][PF ₆] puro a diferentes temperaturas		
Temperatura (°C)	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)
8	1,3813	652,6415
25,3	1,3634	232,4706
38,3	1,3520	70,3167
47,4	1,3450	44,8261
55,3	1,3395	29,9639
66,4	1,3330	17,9493
79	1,3270	14,0128

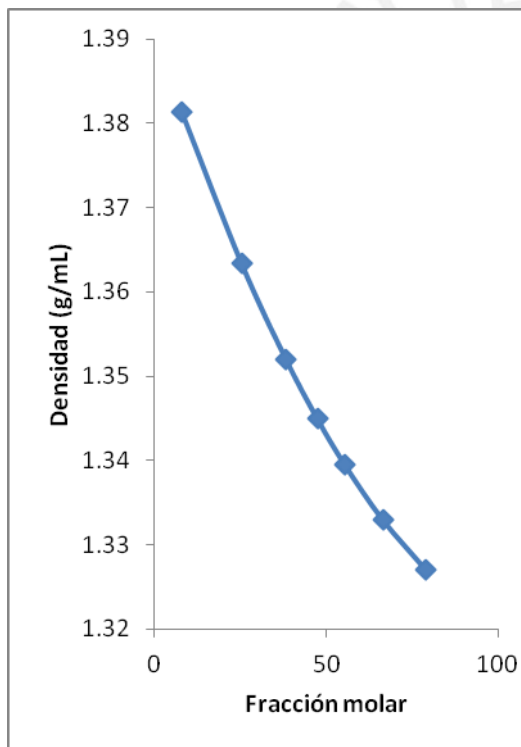


Figura 41: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de [BMIM][PF₆] puro a diferentes temperaturas

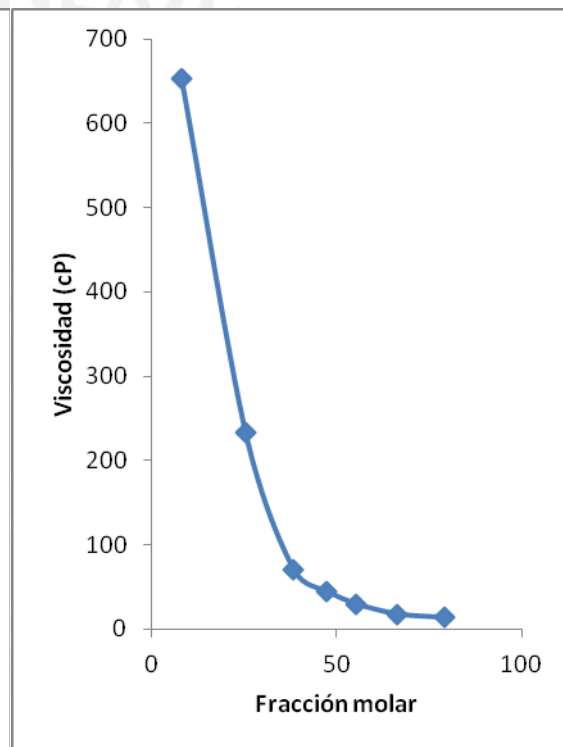


Figura 42: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de [BMIM][PF₆] puro a diferentes temperaturas

Tabla 28: Medición de la densidad y viscosidad [BMIM][BF₄] puro a diferentes temperaturas:

Densidad y Viscosidad de [BMIM][BF ₄] puro a diferentes temperaturas		
Temperatura (°C)	Densidad (g/mL)	Viscosidad (cP)
5	1,2108	213,6033
12	1,2030	102,3222
25	1,1901	57,8858
35	1,1820	35,4831
50	1,1725	19,5298

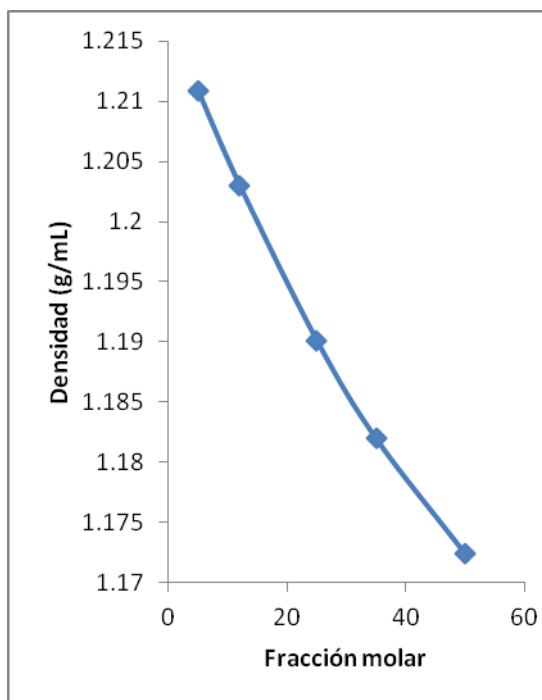


Figura 43: Densidad (g/mL) vs temperatura (°C) de [BMIM][BF₄] puro a diferentes temperaturas

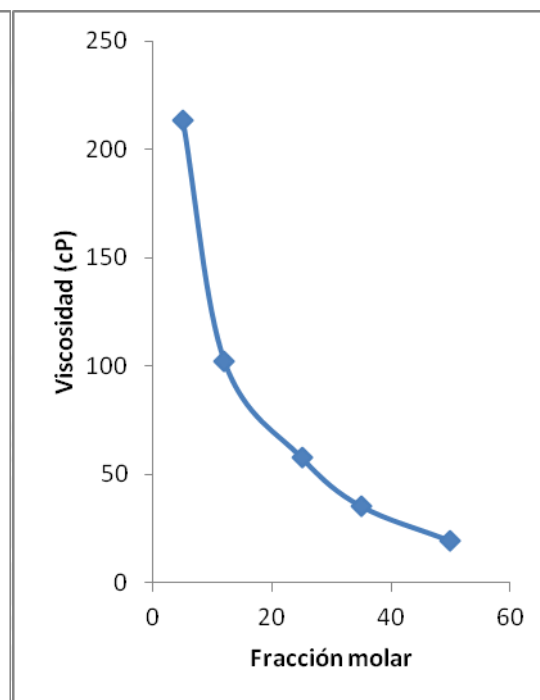


Figura 44: Viscosidad (cP) vs temperatura (°C) de [BMIM][BF₄] puro a diferentes temperaturas

4.2 RESULTADOS COMPUTACIONALES

4.2.1 OPTIMIZACIÓN DE GEOMETRÍA Y MOMENTOS DIPOLARES DEL CATIÓN 1-N-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO EN EL VACÍO, EN AGUA Y EN ACETONA.:

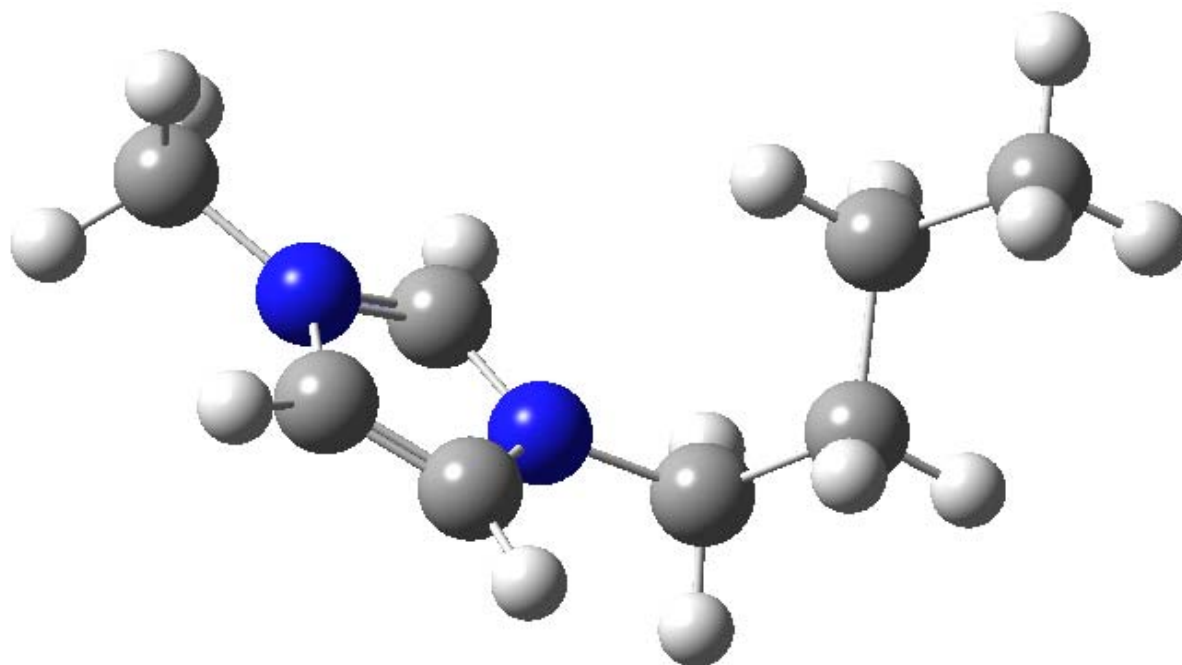


Figura 45: Geometría optimizada para el catión [BMIM]⁺ obtenido con Gaussian 2009

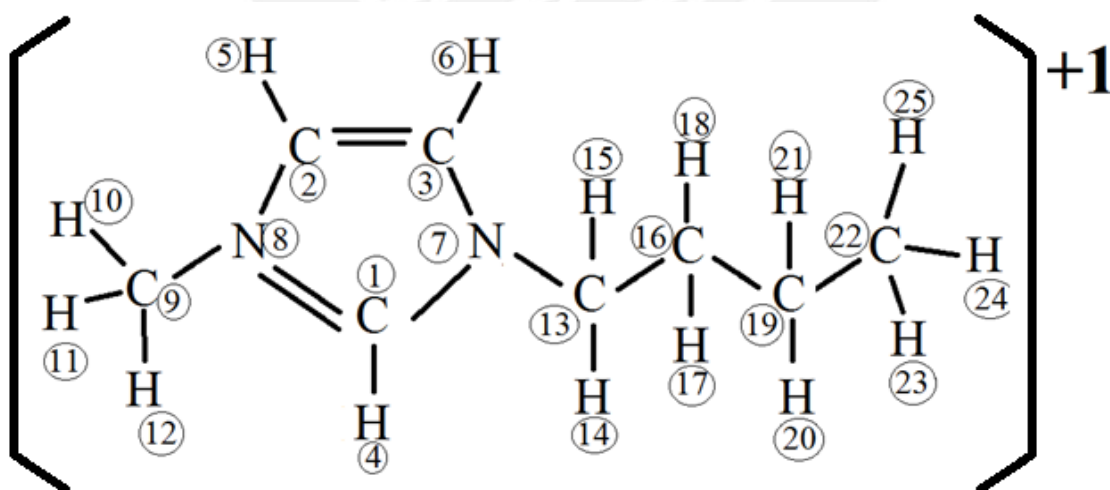


Figura 46: Esquema de la asignación de números a los átomos del catión [BMIM]⁺

Tabla 29: Coordenadas atómicas representadas en un sistema de coordenadas cartesianas (Å) del catión [BMIM]⁺ en el vacío obtenidas con el programa Gaussian

2009

Átomo	X (abscisa)	Y (ordenada)	Z (profundidad)	
1C	-1,1366	0,1787	-0,8188	
2C	-2,0295	-0,5023	1,0774	
3C	-0,8921	-1,1909	0,8881	
4H	-0,9732	0,6978	-1,7330	
5H	-2,7446	-0,5399	1,8626	
6H	-0,4299	-1,9436	1,4786	
7N	-0,3428	-0,7493	-0,3121	
8N	-2,1683	0,3577	-0,0087	
9C	-3,2899	1,3043	-0,2103	
10H	-3,3148	2,0025	0,6119	
11H	-3,1357	1,8381	-1,1352	
12H	-4,2145	0,7504	-0,2610	
13C	0,9363	-1,2366	-0,9051	
14H	0,9704	-0,8766	-1,9235	
15H	0,8850	-2,3153	-0,9206	
16C	2,1537	-0,7408	-0,1113	
17H	2,0909	-1,0901	0,9134	
18H	3,0292	-1,2035	-0,5539	
19C	2,3157	0,7895	-0,1368	
20H	1,4528	1,2595	0,3234	
21H	2,3687	1,1285	-1,1674	
22C	3,5888	1,2323	0,6106	
23H	4,4711	0,8002	0,1532	
24H	3,6902	2,3101	0,5868	
25H	3,5538	0,9189	1,6479	
Constantes rotacionales	2,5141	0,6805	0,6269	
Momento dipolar (Debye)	-4,8099	-0,2104	-1,0600	Momento dipolar total 4,9298 D

Tabla 30: Cargas atómicas parciales de Mulliken para los átomos del catión [BMIM]⁺ en el vacío obtenidas con el programa Gaussian 2009

Átomo	Carga parcial	Carga parcial + carga de H	Átomo	Carga parcial	Carga parcial + carga de H
1C	0,6436	1,0053	14H	0,2634	-
2C	0,0759	0,4151	15H	0,2855	-
3C	0,0785	0,4168	16C	-0,4239	0,0662
4H	0,3617	-	17H	0,2333	-
5H	0,3392	-	18H	0,2569	-
6H	0,3382	-	19C	-0,4421	-0,0233
7N	-0,8878	-0,8878	20H	0,2035	-
8N	-0,8994	-0,8994	21H	0,2154	-
9C	-0,3661	0,4672	22C	-0,5823	0,0804
10H	0,2843	-	23H	0,2206	-
11H	0,2642	-	24H	0,2283	-
12H	0,2849	-	25H	0,2138	-
13C	-0,1893	0,3596			

Tabla 32: Coordenadas atómicas representadas en un sistema de coordenadas cartesianas (Å) del catión [BMIM]⁺ en agua, obtenidas con el programa Gaussian 2009

Átomo	X (abscisa)	Y (ordenada)	Z (profundidad)	
1C	-1,1378	0,1758	-0,8220	
2C	-2,0223	-0,4971	1,0824	
3C	-0,8841	-1,1831	0,8960	
4H	-0,9801	0,6882	-1,7402	
5H	-2,7366	-0,5292	1,8676	
6H	-0,4185	-1,9310	1,4888	
7N	-0,3386	-0,7456	-0,3091	
8N	-2,1655	0,3548	-0,0100	
9C	-3,2869	1,2965	-0,2135	
10H	-3,3027	2,0050	0,5992	
11H	-3,1408	1,8140	-1,1477	
12H	-4,2106	0,7411	-0,2434	
13C	0,9313	-1,2342	-0,9054	
14H	0,9629	-0,8775	-1,9239	
15H	0,8839	-2,3124	-0,9152	
16C	2,1520	-0,7416	-0,1166	
17H	2,0917	-1,0948	0,9068	
18H	3,0259	-1,2000	-0,5672	
19C	2,3085	0,7885	-0,1357	
20H	1,4448	1,2507	0,3286	
21H	2,3515	1,1315	-1,1646	
22C	3,5826	1,2325	0,6086	
23H	4,4643	0,8022	0,1461	
24H	3,6816	2,3119	0,5903	
25H	3,5503	0,9120	1,6444	
Constantes rotacionales	2,5205	0,6824	0,6295	
Momento dipolar (Debye)	-5,5098	-0,3022	-1,4944	Momento dipolar total 5,7168 D

Tabla 33: Cargas atómicas parciales de Mulliken para los átomos del catión [BMIM]⁺ en agua obtenidas con el programa Gaussian 2009

Átomo	Carga parcial	Carga parcial + carga de H	Átomo	Carga parcial	Carga parcial + carga de H
1C	0,6553	1,0410	14H	0,2749	-
2C	0,0710	0,4125	15H	0,2847	-
3C	0,0687	0,4101	16C	-0,4227	0,0525
4H	0,3857	-	17H	0,2342	-
5H	0,3414	-	18H	0,2410	-
6H	0,3414	-	19C	-0,4356	0,0011
7N	-0,8964	-0,8964	20H	0,2185	-
8N	-0,9016	-0,9016	21H	0,2182	-
9C	-0,3555	0,4660	22C	-0,5877	0,0328
10H	0,2759	-	23H	0,2057	-
11H	0,2699	-	24H	0,2090	-
12H	0,2758	-	25H	0,2058	-
13C	-0,1777	0,3819			

Tabla 35: Coordenadas atómicas representadas en un sistema de coordenadas cartesianas (Å) del catión [BMIM]⁺ en acetona obtenidas con el programa Gaussian 2009

Átomo	X (abscisa)	Y (ordenada)	Z (profundidad)	
1C	-1,1342	0,1746	-0,8214	
2C	-2,0225	-0,4970	1,0815	
3C	-0,8856	-1,1857	0,8960	
4H	-0,9743	0,6873	-1,7392	
5H	-2,7375	-0,5277	1,8662	
6H	-0,4220	-1,9345	1,4891	
7N	-0,3381	-0,7493	-0,3085	
8N	-2,1625	0,3556	-0,0105	
9C	-3,2813	1,3004	-0,2154	
10H	-3,2972	2,0082	0,5980	
11H	-3,1318	1,8186	-1,1487	
12H	-4,2064	0,7474	-0,2481	
13C	0,9323	-1,2387	-0,9034	
14H	0,9634	-0,8848	-1,9230	
15H	0,8858	-2,3170	-0,9105	
16C	2,1521	-0,7419	-0,1158	
17H	2,0941	-1,0955	0,9075	
18H	3,0273	-1,1971	-0,5672	
19C	2,3031	0,7888	-0,1349	
20H	1,4385	1,2479	0,3310	
21H	2,3434	1,1324	-1,1638	
22C	3,5766	1,2372	0,6077	
23H	4,4593	0,8107	0,1438	
24H	3,6715	2,3169	0,5898	
25H	3,5470	0,9161	1,6434	
Constantes rotacionales	2,5134	0,6841	0,6304	
Momento dipolar (Debye)	-5,4618	-0,3035	-1,4628	Momento dipolar total 5,6624 D

Tabla 36: Cargas atómicas parciales de Mulliken para los átomos del catión [BMIM]⁺ en acetona obtenidas con el programa Gaussian 2009

Átomo	Carga parcial	Carga parcial + carga de H	Átomo	Carga parcial	Carga parcial + carga de H
1C	0,6545	1,0387	14H	0,2741	-
2C	0,0715	0,4129	15H	0,2848	-
3C	0,0695	0,4107	16C	-0,4225	0,0536
4H	0,3842	-	17H	0,2342	-
5H	0,3413	-	18H	0,2419	-
6H	0,3413	-	19C	-0,4361	-0,0007
7N	-0,8959	-0,8959	20H	0,2177	-
8N	-0,9014	-0,9014	21H	0,2177	-
9C	-0,3560	0,4661	22C	-0,5871	0,0355
10H	0,2764	-	23H	0,2065	-
11H	0,2694	-	24H	0,2098	-
12H	0,2764	-	25H	0,2062	-
13C	-0,1784	0,3805			

4.2.2 MOMENTOS DIPOLARES DEL AGUA Y LA ACETONA

Tabla 38: Coordenadas atómicas representadas en un sistema de coordenadas cartesianas (Å) de agua en el vacío obtenidas con el programa Gaussian 2009

Átomo	X (abscisa)	Y (ordenada)	Z (profundidad)	
1O	0	0	0,1140	
2H	0	0,7808	-0,4562	
3H	0	-0,7808	-0,4562	
Momento dipolar (Debye)	0	0	-2,3867	Momento dipolar total 2,3867 D

Tabla 39: Cargas atómicas parciales de Mulliken para los átomos de agua obtenidas con el programa Gaussian 2009

Átomo	Carga parcial + carga de H
1O	-0,7329
2H	0,3664
3H	0,3664

Tabla 40: Coordenadas atómicas representadas en un sistema de coordenadas cartesianas (Å) de acetona en el vacío obtenidas con el programa Gaussian 2009

Átomo	X (abscisa)	Y (ordenada)	Z (profundidad)	
1C	-0,0004	0,1528	0	
2O	0,0080	1,4111	0	
3C	1,3297	-0,6234	0	
4H	1,4564	-1,1139	-0,9425	
5H	2,1398	0,0571	0,1597	
6H	1,3170	-1,3528	0,7828	
7C	-1,3361	-0,6137	0	
8H	-1,2852	-1,419	-0,7025	
9H	-1,5228	-1,0049	0,9782	
10H	-2,1284	0,0505	-0,2757	
Momento dipolar (Debye)	-0,0339	-3,2783	0,0160	Momento dipolar total 3,2785 D

Tabla 41: Cargas atómicas parciales de Mulliken para los átomos de acetona obtenidas con el programa Gaussian 2009

Átomo	Carga parcial + carga de H
1C	0,4847
2O	-0,5458
3C	0,3009
7C	0,0310

4.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS:

4.3.1 MEDICIONES DE DENSIDAD Y VISCOSIDAD EN LOS SISTEMAS ESTUDIADOS

El líquido iónico [BMIM][PF₆] resulta muy poco soluble en agua y su disolución es endotérmica. Al cambiar el anión [PF₆]⁻ por el anión [BF₄]⁻ el líquido iónico se vuelve totalmente soluble en agua, aunque esta es también una disolución endotérmica. La diferencia de solubilidades en el agua parece estar muy influenciada por el anión [PF₆]⁻, muy hidrofóbico, debido a que es esférico y el átomo de fósforo se encuentra apantallado por los seis átomos de flúor, como lo mencionó Méndez-Morales et al. (2011) en su estudio sobre los clústeres que forma el agua en las disoluciones de [BMIM][PF₆]. Es muy probable que la interacción del agua con el anión sea mayor que con el catión, por ello al cambiar de anión, se vuelve más soluble o insoluble el líquido iónico, lo que coincide con lo encontrado por Balasubramanian y Raju (2009). Por otro lado, como mencionan estos últimos, la presencia de aniones grandes no logra vencer las interacciones dipolo-dipolo y puente de hidrógeno propias del agua, lo que puede ocasionar una menor solubilidad para estas especies. La disolución en acetona es similar para los compuestos [BMIM][PF₆] y [BMIM][BF₄], siendo ambos líquidos iónicos totalmente solubles y resultando una disolución exotérmica. El hecho de que la disolución acuosa sea endotérmica sugiere que el aumento de entropía al mezclarse con el agua es muy significativo, esto se puede relacionar también con la posibilidad de que la mayor parte de los pares iónicos se separen al disolverse y sean solvatados como iones separados y no como pares, tal como señalan Balasubramanian y Raju (2009). De ahí la importancia del estudio de la interacción ion-dipolo.

Como se observa en la optimización de geometría del catión, éste no presenta mayores variaciones al encontrarse solo, disuelto en agua o en acetona a nivel de coordenadas y cargas; sin embargo, se observa un incremento de 0,8 Debye en el momento dipolar total cuando está disuelto (en agua o acetona) respecto de cuando está en el vacío. El valor del momento dipolar para el agua es de 2,4 Debye, para acetona, 3,3 Debye y para el catión [BMIM]⁺ es de 5,7 Debye. Estos valores sugieren que para un sistema con este catión, la interacción dipolo-dipolo debe ser significativa. Al ser el dipolo de acetona mayor al del agua, la interacción ion-dipolo debe ser más intensa en los sistemas acetónicos.

Respecto de la densidad de las soluciones acuosas de [BMIM][PF₆], en el rango desde 0,005M hasta 0,05M se observa que la variación de densidad es de 0,0035g/mL,

equivalente al 0,35% del valor de la densidad. En el mismo rango de concentración pero en soluciones acetónicas, la variación es de 0,0063 g/mL que equivale a un 0,80% del valor de la densidad. La variación en ambos no es muy significativa aunque el incremento es mayor en las soluciones acetónicas. Si comparamos los resultados obtenidos para [BMIM][BF₄] encontramos que en ese mismo rango de concentraciones, la variación de la densidad para soluciones acuosas es de 0,0016 g/mL equivalente al 0,16% del valor de densidad y para soluciones acetónicas, 0,0048 g/mL, equivalente al 0,61% del valor de la densidad. Nuevamente, existe una diferencia entre ambos solventes, aunque no muy elevada, presentando una mayor variación la solución acetónica. Si comparamos los valores de densidad para ambos líquidos iónicos, observamos que los valores para [BMIM][BF₄] resultan, en ambos casos, menores a los de [BMIM][PF₆]. Las soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio en el rango desde 0,005M hasta 0,05M presentan una variación de 0,0041 g/mL equivalente al 0,4% del valor de la densidad. Este valor, aunque no muy alto, resulta mayor que los valores encontrados para los líquidos iónicos [BMIM][PF₆] y [BMIM][BF₄].

La densidad está muy relacionada con la manera que tienen los componentes de una solución para ordenarse entre sí. Un incremento quiere decir que dentro de un volumen específico, al aumentar la cantidad de soluto, los componentes de la solución tienden a juntarse, de modo que habrá una mayor masa. El mayor incremento en las soluciones acetónicas sugiere que los componentes de la solución acetónica tienen mayor tendencia a juntarse al aumentar la concentración del RTIL, que en el caso de las soluciones acuosas. Sin embargo, los valores mayores de densidad para las soluciones acuosas (alrededor de 0,998 g/mL) respecto de los de las soluciones acetónicas (alrededor de 0,789 g/mL) indican que en las soluciones acuosas permanecen más juntos los componentes de la mezcla, sugiriendo una mayor interacción de atracción entre sus componentes, respecto de la acetona. Comparando los dos líquidos iónicos, los valores de densidad para soluciones de [BMIM][PF₆] son mayores que para soluciones acuosas de [BMIM][BF₄], sobre todo en las soluciones acetónicas. Esto puede coincidir con lo que mencionan Balasubramanian y Raju (2009) sobre la mayor tendencia a disociarse que tiene el [BMIM][BF₄], lo que podría ocasionar que las especies en la solución permanezcan más alejadas.

Los valores de densidad para la solución de agua en [BMIM][PF₆] dentro del rango 0,005M (expresado en moles de agua por litro de solución) hasta 0,05 M disminuyen en 0,0009 g/mL equivalente al 0,06% del valor de densidad. Se observa que en este caso la tendencia es contraria al resto de soluciones. A pesar de la baja concentración

del agua, ella tiene una gran influencia en el valor de viscosidad, lo que se asocia con la mayor difusividad del anión de $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ al entrar en contacto con agua, como lo mencionan Balasubramanian y Raju (2009).

Si enfocamos los valores desde una concentración en porcentaje en masa en el rango de 0,142 %m/m a 1,42 %m/m para las soluciones acuosas de $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$, la variación de densidad es de 0,0035g/mL, equivalente al 0,35% del valor de la densidad. En este mismo rango, la variación de densidad para las soluciones acetónicas es de 0,0050 g/mL equivalente al 0,63% del valor de densidad. Nuevamente, es más alta la variación en las soluciones acetónicas. Los valores de densidad para las soluciones acuosas de $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ en el rango de 0,142 %m/m a 1,42 %m/m presentan una variación de 0,0020 g/mL equivalente al 0,2% del valor de densidad. Dentro de este mismo rango pero en soluciones acetónicas de $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ la variación es de 0,0047 g/mL equivalente al 0,6% del valor de densidad. Desde este enfoque, existe una menor variación de densidad en las soluciones acuosas de $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ respecto de las soluciones acuosas de $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$. Sin embargo, en las soluciones acetónicas de ambos RTIL se observa una variación muy cercana. Dentro del rango de 0,142 %m/m a 1,42 %m/m en soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio, encontramos una variación de la densidad de 0,0056 g/mL equivalente al 0,57 % del valor de densidad. Nuevamente, se encuentra que la variación de densidad para estas soluciones es mayor que la variación en el mismo rango para soluciones acuosas de $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$. Dentro de este rango, los valores de densidad para soluciones acetónicas siguen siendo menores a los de las soluciones acuosas, aunque su variación sea mayor. Los valores para las soluciones de $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ resultan mayores que para las soluciones de $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$.

Para el caso de soluciones de agua en $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ en el rango de 0,142 %m/m a 1,42% m/m la variación de los valores de densidad es de -0,0191g/mL, equivalente al 1,39 % del valor de densidad. Desde este punto de vista, la disminución en los valores de densidad para las soluciones de agua en $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ resulta mucho mayor en cantidad que el incremento en soluciones acuosas de $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$. Esta mayor influencia del agua en $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ que de $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ en agua puede estar ligada a la mayor solubilidad del agua en $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ (equivalente a una fracción molar de agua de 0,27 o 2,3% en masa) que la de $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ en agua (equivalente a una fracción molar de $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ de $9,4 \cdot 10^{-4}$ o 1,46% en masa).

Dentro de este rango que equivale a soluciones diluidas, el comportamiento de la densidad resulta lineal. En las soluciones acetónicas de $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ observamos que dentro de todo el rango de concentraciones (soluciones diluidas y concentradas) el

comportamiento de la densidad es lineal. Sin embargo, en las soluciones acuosas y acetónicas de [BMIM][BF₄] el comportamiento lineal sufre una desviación alrededor de la concentración 0,7M, especialmente en las soluciones acuosas. Esta curvatura sugiere que disminuye la tendencia a la compresión y, así a que las especies se junten. Esta menor tendencia a juntarse se puede relacionar con la mayor densidad que presentan las soluciones de [BMIM][PF₆].

La variación de densidad de una misma solución respecto de la temperatura, en el caso de las soluciones acuosas de [BMIM][PF₆], tiene un comportamiento no lineal muy similar al comportamiento de la densidad del agua a diferentes temperaturas (anexo 7.7, página 29).

El comportamiento no lineal del agua y de las soluciones acuosas indica que al aumentar la temperatura hasta aproximadamente 20°C las partículas del sistema continúan muy cerca entre sí y la expansión del empaquetamiento no es muy notoria. Al aumentar más la temperatura, empiezan a separarse rápidamente, es decir, aumentan las fuerzas de repulsión. El comportamiento para las soluciones acuosas de [BMIM][BF₄] es, también, similar al del agua incluso en la concentración de 1,19M aunque con ligeras variaciones. El ordenamiento espacial de las moléculas de agua al acercarse a su temperatura de fusión tiende a expandirse por lo que la densidad del hielo es menor a la del agua líquida. Esta expansión puede facilitar el acomodamiento de los aniones grandes [PF₆⁻] en las cavidades formadas.

En las soluciones acetónicas, el comportamiento siempre es lineal, similar al de la acetona pura que también es lineal en ese rango de temperaturas (anexo 7.7, página 29).

La variación de densidad del [BMIM][PF₆] respecto de la temperatura tiene comportamiento casi lineal hasta los 50°C. Según lo estudiado por otros grupos de investigación (tabla 8, página 28) el comportamiento es completamente lineal. En los casos en que el comportamiento es lineal la expansión se da de manera similar en todo el rango de temperatura. En el caso del [BMIM][BF₄] el comportamiento es muy similar al del [BMIM][PF₆], se observa un comportamiento casi lineal en las mediciones y en las referencias (tabla 10, página 29). Si comparamos los valores de densidad obtenidos para [BMIM][PF₆] puro y [BMIM][BF₄] puro con los presentados por otros grupos de investigación (tabla 9 y 10, páginas 28 y 29, respectivamente), y calculamos un “porcentaje de error” estos valores serán menores al 0,5%, lo que indica una buena correspondencia entre ambos grupos de datos para cada líquido iónico.

En el caso de la solución de agua en $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ el comportamiento no es lineal, y muy parecido al comportamiento de la densidad del $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ puro según las mediciones realizadas en esta investigación. En las temperaturas intermedias 40-60°C los valores de densidad son un tanto más altos que lo que correspondería a un comportamiento lineal en el caso de la solución de agua en $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$. Esto quiere decir que, en ese rango, las partículas permanecen más cercanas entre sí, lo que sugiere interacciones más fuertes de las esperadas.

Si analizamos los valores de la desviación estándar (anexo 7.6, página 17) en las mediciones de densidad realizadas en este estudio veremos que los valores son muy bajos y en porcentaje respecto del valor promedio equivalen a menos del 0,05%, de modo que el método elegido resultó ser muy exacto y preciso.

La desviación estándar para las mediciones de la viscosidad es mucho más alta que la de los valores de densidad. Aun así, si se calcula el porcentaje al que corresponden esos valores respecto de los valores promedio vemos que se trata de máximo un 1% para todas las soluciones y de un máximo de 3% en el caso de los compuestos puros. Son valores bajos; sin embargo, los valores medidos en diferentes soluciones, presentan muy poca variación entre sí. Esto se debe a que con la cantidad de decimales que trabajaba el cronómetro y el ancho del capilar del viscosímetro no es posible obtener una mayor precisión en los valores de viscosidad.

Con respecto de los valores de viscosidad podemos observar que en las soluciones acuosas de $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ la viscosidad aumenta de una manera casi lineal, pero con ciertas desviaciones. Como se mencionó, los valores son muy cercanos entre sí, sobre todo debido al rango tan diluido en el que se trabajó y a la insuficiente precisión de los instrumentos utilizados (respecto del rango de valores de viscosidad hallados) y dada la desviación estándar en las mediciones (anexo 7.6, página 17) es difícil predecir un valor exacto para cada punto medido, únicamente se puede observar la tendencia. En las soluciones acuosas de $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ también se observa una tendencia casi lineal pero al igual que en el otro líquido iónico, en el rango diluido, los valores son muy cercanos entre sí para las diferentes soluciones, de modo que hay más posibilidades de obtener valores inexactos. En este líquido iónico sí fue posible trabajar en un rango más concentrado debido a su mayor solubilidad en el agua; sin embargo, aun en este rango el comportamiento resultó lineal. La solución de ftalato ácido de potasio también tiene un comportamiento lineal con valores muy parecidos, de modo que presenta la misma dificultad; este compuesto iónico también presenta una baja solubilidad en agua, de modo que también se trabajó en un rango diluido.

Las soluciones acetónicas de [BMIM][PF₆] no presentan comportamiento lineal, pues se desvía en la concentración 1M, de modo que a partir de la concentración 1M hay un mayor incremento de viscosidad en comparación con las soluciones acuosas. Las soluciones acetónicas de [BMIM][BF₄] sí presentan un comportamiento más lineal aun hasta la concentración de 1,5 M.

El hecho de que la viscosidad se incremente al aumentar la concentración del líquido iónico (lo que sucede con [BMIM][PF₆]) está ligado a las interacciones entre los componentes de la solución, de modo que se puede observar que al aumentar la concentración de las soluciones de acetona, la interacción se hace más fuerte lo que impide al líquido fluir libremente; puede ser que los iones tiendan a juntarse más entre sí en comparación con el caso del [BMIM][BF₄]. En estos sistemas existen interacciones de tipo ion-dipolo, ion-ion, dipolo-dipolo, puentes de Hidrógeno, π-π, etc. (Balasubramanian y Raju, 2009; Dong et al., 2006; Micaelo et al., 2006), y el predominio de una de ellas depende de la concentración del líquido iónico en la solución. Para soluciones diluidas, se está tomando a la interacción ion-dipolo como la más significativa.

En los sistemas estudiados a diferentes temperaturas, las soluciones acuosas presentan tendencias parecidas a la del agua pura a esas temperaturas: la viscosidad decrece al aumentar la temperatura y sobre todo en temperaturas bajas el decrecimiento en los valores de viscosidad es muy significativo. Hasta 40°C la viscosidad decrece casi de manera lineal, luego decrece cada vez menos. Esto quiere decir que las interacciones disminuyen rápidamente al aumentar la temperatura a temperaturas menores de 40°C pero a partir de ese valor la variación en la intensidad de las interacciones es menor. Al aumentar la temperatura, los componentes de la solución tienden a separarse lo que reduce su interacción y así tienen mayor facilidad para fluir. Esto se cumple para ambos líquidos iónicos. Las soluciones acetónicas presentan un comportamiento más cercano al lineal, al igual que la acetona pura, de modo que la variación en la rapidez con que disminuye la viscosidad al aumentar la temperatura es casi constante.

En la solución de agua en [BMIM][PF₆] el comportamiento es muy similar al del líquido iónico puro. Al igual que con el agua se ve que la viscosidad decrece fuertemente hasta aproximadamente unos 40°C y luego sigue decreciendo pero cada vez menos. En ambos líquidos iónicos y en la solución de agua en [BMIM][PF₆] es esta tendencia mucho más marcada que en el agua pura. Los valores encontrados para la viscosidad de [BMIM][PF₆] son muy altos en comparación con los del [BMIM][BF₄], lo que sugiere

una mayor interacción del catión con el anión $[PF_6]^-$ que con el anión $[BF_4]^-$, lo que está de acuerdo con la mayor tendencia a permanecer como pares que tiene el $[BMIM][PF_6]$ en comparación con el $[BMIM][BF_4]$. Los valores para la solución de agua en $[BMIM][PF_6]$ son significativamente menores a los del líquido iónico puro, de modo que nuevamente se observa la fuerte influencia que tiene el agua en el ordenamiento y así en las interacciones entre los iones.

La tendencia corresponde a la observada en los resultados de otros grupos de investigación (tablas 9 y 10, páginas 28 y 29), sin embargo, el porcentaje de error respecto del valor hallado en esta investigación en comparación con el de estos estudios es altísimo. En general los valores medidos en esta investigación corresponden casi al 50% del presentado por otros grupos. Esto puede deberse a que el patrón utilizado por esos grupos presenta valores de viscosidad cercanos a los del líquido iónico lo que no sucede con el agua, que fue el patrón usado en esta investigación.

Por otro lado, la presencia de posibles contaminantes (como la humedad o el N_2 y O_2 del aire) pueden reducir sustancialmente la viscosidad de las muestras estudiadas. Esta dificultad se puede minimizar purificando previamente al líquido iónico, por ejemplo, mediante el uso de CO_2 supercrítico. Este último se obtiene sometiendo al CO_2 a una temperatura mayor de $31\text{ }^\circ C$ y una presión mayor de $7,386 \cdot 10^6$ Pa. El CO_2 supercrítico posee un alto coeficiente de difusión y su tensión superficial es nula, lo que facilita la extracción de los contaminantes, por lo general apolares. Según el tipo de contaminante que se requiera retirar se puede variar la temperatura y la presión, pues esto afecta la solubilidad. Otra ventaja es que este tipo de extracción no deja residuos químicos (Velasco et al., 2007). En el estudio de Cadena (2009), este menciona que ya se está utilizando este método para purificar líquidos iónicos. El CO_2 supercrítico es casi insoluble en $[BMIM][PF_6]$, a diferencia del CO_2 gaseoso que es el gas más soluble en este líquido iónico. Esto sucede debido a que cuando el CO_2 gaseoso entra en contacto con el líquido iónico, no modifica el empaquetamiento ni la distribución de los cationes y aniones sino que se introduce en los intersticios interaccionando principalmente con el anión y formando puentes de hidrógeno con el hidrógeno ácido del anillo imidazolio. En estado supercrítico, el CO_2 no interacciona con el líquido iónico, de modo que se pueden separar fácilmente (Cadena, 2009).

Luego de realizadas las mediciones experimentales, se procedió a destilar las soluciones para recuperar a los líquidos iónicos. Aquellos provenientes de soluciones acuosas fueron recuperados satisfactoriamente. Sin embargo, al intentar separar a los componentes de la solución de $[BMIM][PF_6]$ en acetona por destilación, se observó la

formación sucesiva de diferentes componentes coloreados (amarillo, anaranjado, rojo, marrón), que presentaban un olor fuerte muy desagradable, tanto al fondo del balón como en sus paredes. No obstante, al disolver estos componentes en acetona se volvió a formar la solución homogénea ligeramente amarilla. A partir de esta nueva solución se obtuvo el espectro IR que presentó coincidencias con el espectro de las soluciones acetónicas de [BMIM][PF₆] (Anexo 7.2, página 2). Igualmente se obtuvo un espectro RMN donde no se detectó ningún otro compuesto aparte de [BMIM][PF₆] y acetona (Anexo 7.3, página 6). Por ello, los componentes coloreados que aparecieron durante la destilación pueden ser atribuidos a películas delgadas o a la formación de diversas fases del mismo [BMIM][PF₆] que, por interferencia de la luz, producen la coloración observada.



4.3.2 CORRELACIÓN ENTRE LA VISCOSIDAD Y LA ENERGÍA POTENCIAL DE LA INTERACCIÓN ION-DIPOLO

Tabla 42: Coeficiente de actividad por viscosidad y energía potencial de la interacción ion-dipolo de las soluciones acuosas de [BMIM][PF₆] a 25°C:

Soluciones acuosas de [BMIM][PF ₆] a 25°C					
x (fracción molar) [BMIM][PF ₆]	x (fracción molar) del ion	Viscosidad real (cP)	γ_η Coeficiente de actividad por viscosidad	Energía potencial de la interacción ion-dipolo para una molécula de solvente y un ion (J)	Energía potencial de la interacción ion-dipolo para todas las moléculas de solvente y un ion (J)
0,0001	$8 \cdot 10^{-5}$	0,892	1,019	$-4,621 \cdot 10^{-23}$	$-1,451 \cdot 10^{-19}$
0,0002	0,0002	0,894	1,042	$-7,635 \cdot 10^{-23}$	$-1,128 \cdot 10^{-19}$
0,0003	0,0003	0,897	1,076	$-1,140 \cdot 10^{-22}$	$-9,192 \cdot 10^{-20}$
0,0004	0,0004	0,899	1,100	$-1,374 \cdot 10^{-22}$	$-8,352 \cdot 10^{-20}$
0,0006	0,0006	0,901	1,129	$-1,622 \cdot 10^{-22}$	$-7,665 \cdot 10^{-20}$
0,0007	0,0007	0,903	1,156	$-1,828 \cdot 10^{-22}$	$-7,201 \cdot 10^{-20}$
0,0008	0,0008	0,907	1,193	$-2,121 \cdot 10^{-22}$	$-6,660 \cdot 10^{-20}$
0,0009	0,0009	0,911	1,215	$-2,292 \cdot 10^{-22}$	$-6,391 \cdot 10^{-20}$

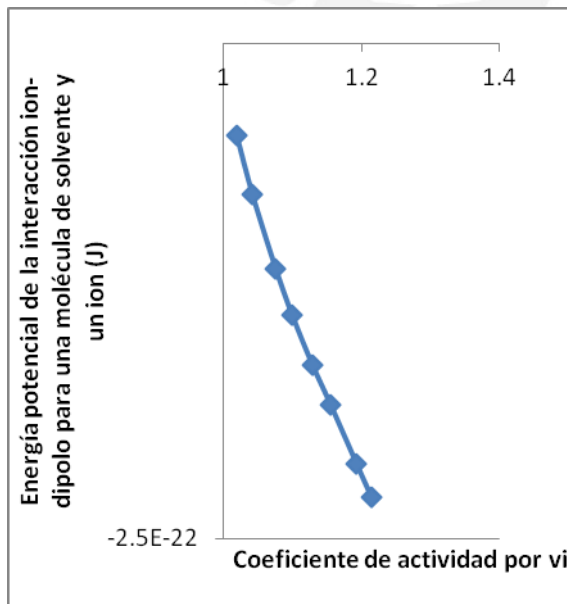


Figura 47: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para una molécula de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acuosas de [BMIM][PF₆] a 25 °C

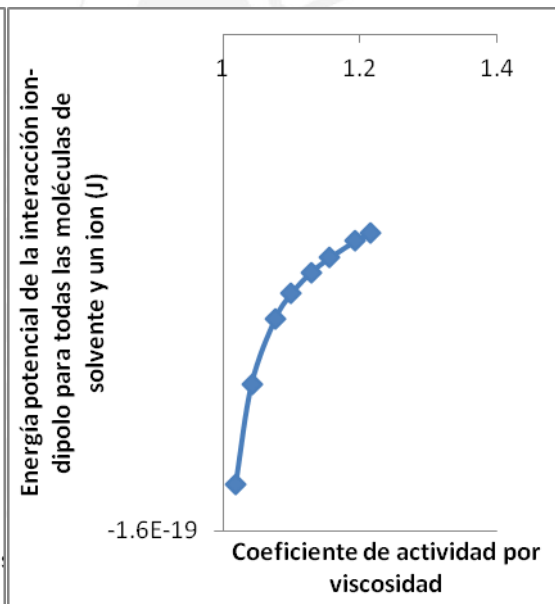


Figura 48: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para todas las moléculas de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acuosas de [BMIM][PF₆] a 25°C

La tendencia que se observa en las soluciones diluidas de líquido iónico (en agua y acetona) corresponde al comportamiento normal. La interpretación de este es que al existir una carga deslocalizada con zonas apolares, las moléculas de solvente más cercanas al catión perciben una fuerte repulsión, mientras que las más alejadas son



Tabla 43: Coeficiente de actividad por viscosidad y energía potencial de la interacción ion-dipolo de las soluciones acetónicas de [BMIM][PF₆] a 25°C:

Soluciones acetónicas de [BMIM][PF ₆] a 25°C					
x (fracción molar) [BMIM][PF ₆]	x (fracción molar) del ion	Viscosidad real (cP)	γ_η Coeficiente de actividad por viscosidad	Energía potencial de la interacción ion-dipolo para una molécula de solvente y un ion (J)	Energía potencial de la interacción ion-dipolo para todas las moléculas de solvente y un ion (J)
0,0010	0,0010	0,307	1,758	$-5,042 \cdot 10^{-22}$	$-1,302 \cdot 10^{-19}$
0,0048	0,0048	0,318	4,485	$-1,407 \cdot 10^{-21}$	$-7,582 \cdot 10^{-20}$
0,0064	0,0064	0,319	5,612	$-1,687 \cdot 10^{-21}$	$-6,850 \cdot 10^{-20}$
0,0117	0,0116	0,335	9,034	$-2,471 \cdot 10^{-21}$	$-5,445 \cdot 10^{-20}$
0,0190	0,0186	0,354	13,293	$-3,317 \cdot 10^{-21}$	$-4,486 \cdot 10^{-20}$
0,0320	0,0310	0,390	19,795	$-4,505 \cdot 10^{-21}$	$-3,563 \cdot 10^{-20}$
0,0744	0,0693	0,551	31,881	$-7,197 \cdot 10^{-21}$	$-2,342 \cdot 10^{-20}$
0,0828	0,0765	0,594	32,837	$-7,596 \cdot 10^{-21}$	$-2,203 \cdot 10^{-20}$
0,1557	0,1348	1,059	34,362	$-1,057 \cdot 10^{-20}$	$-1,500 \cdot 10^{-20}$

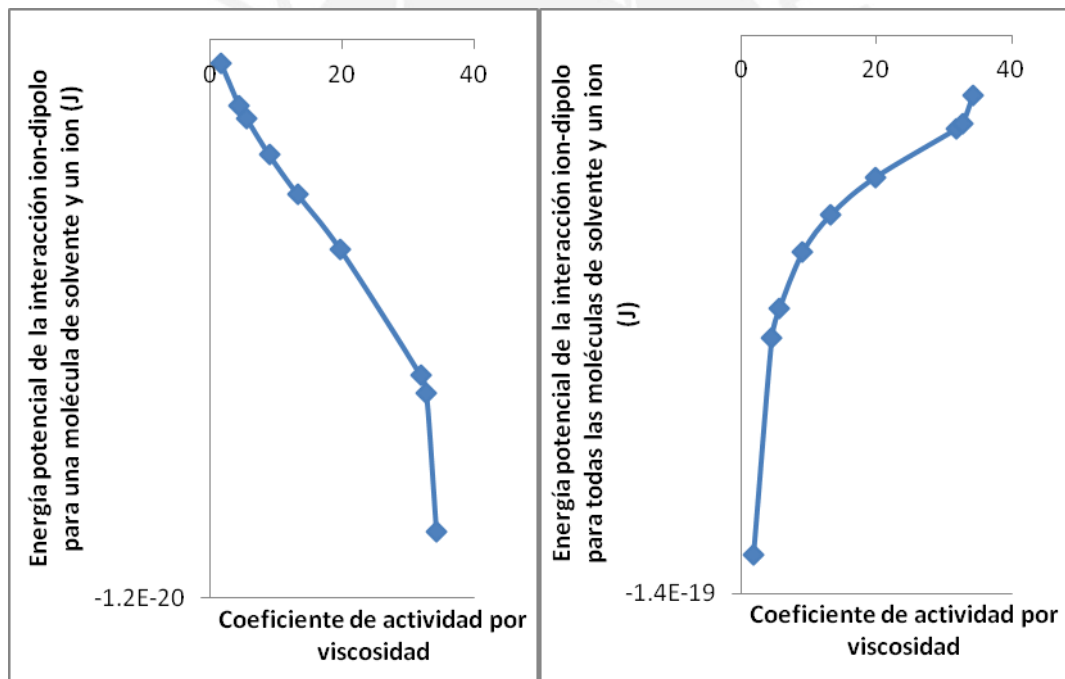


Figura 49: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para una molécula de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acetónicas de [BMIM][PF₆] a 25 °C

Figura 50: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para todas las moléculas de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acetónicas de [BMIM][PF₆] a 25°C



Tabla 44: Coeficiente de actividad por viscosidad y energía potencial de la interacción ion-dipolo de las soluciones de agua en [BMIM][PF₆] a 25°C:

Soluciones de agua en [BMIM][PF ₆] a 25°C					
x (fracción molar) [BMIM][PF ₆]	x (fracción molar) del ion	Viscosidad real (cP)	γ_η Coeficiente de actividad por viscosidad	Energía potencial de la interacción ion-dipolo para una molécula de solvente y un ion (J)	Energía potencial de la interacción ion-dipolo para todas las moléculas de solvente y un ion (J)
0,7016	0,4978	211,172	1,090	$1,026 \cdot 10^{-18}$	$2,373 \cdot 10^{-21}$
0,8031	0,4951	187,068	1,218	$1,500 \cdot 10^{-18}$	$7,757 \cdot 10^{-21}$
0,8506	0,4850	147,880	1,480	$-4,070 \cdot 10^{-18}$	$-6,609 \cdot 10^{-20}$
0,9117	0,4760	134,139	1,577	$-1,164 \cdot 10^{-18}$	$-3,073 \cdot 10^{-20}$
0,9431	0,4596	116,600	1,695	$-5,129 \cdot 10^{-19}$	$-2,363 \cdot 10^{-20}$
0,9822	0,4451	93,680	1,991	$-3,554 \cdot 10^{-19}$	$-2,297 \cdot 10^{-20}$
0,9920	0,4120	64,838	2,514	$-2,122 \cdot 10^{-19}$	$-2,373 \cdot 10^{-20}$

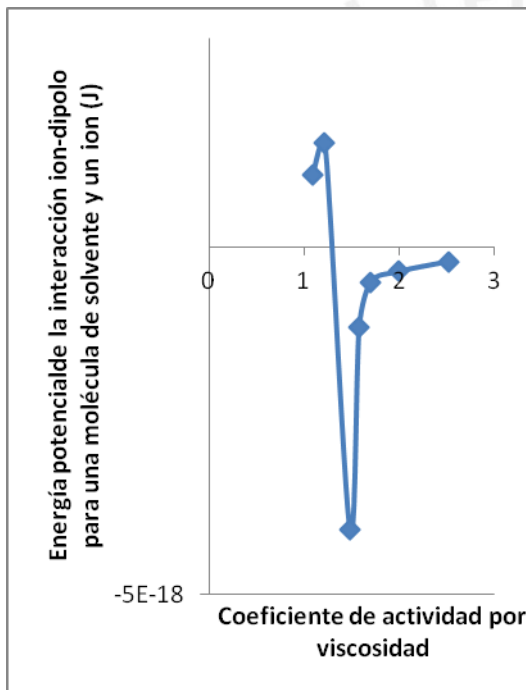


Figura 51: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para una molécula de solvente y un ion. Sistema: Soluciones de agua en [BMIM][PF₆] a 25 °C

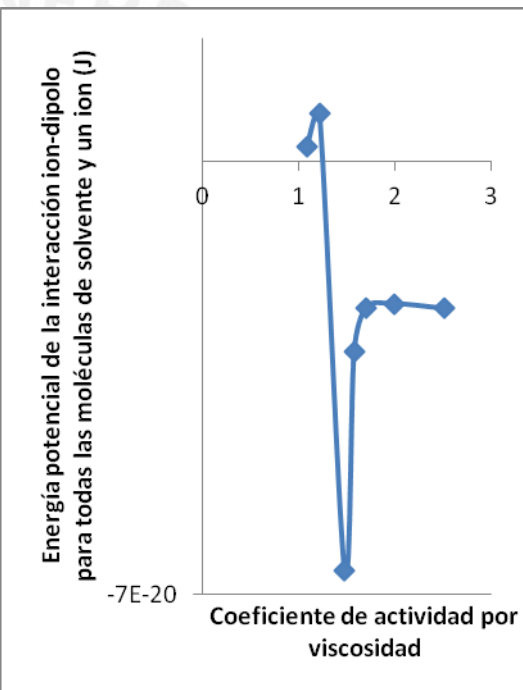


Figura 52: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para todas las moléculas de solvente y un ion. Sistema: Soluciones de agua en [BMIM][PF₆] a 25°C

En estas figuras se observa una gran desviación del comportamiento normal. Esto ocurre debido a que en estas soluciones el componente principal es el líquido iónico. Este comportamiento demuestra que la correlación propuesta en esta investigación es aplicable, únicamente, a sistemas con baja concentración de líquido iónico donde existe un predominio de la interacción ion-dipolo. Al aumentar la concentración de líquido iónico, la interacción predominante será de tipo ion-ion.

Tabla 45: Coeficiente de actividad por viscosidad y energía potencial de la interacción ion-dipolo de las soluciones acuosas de [BMIM][BF₄] a 25°C:

Soluciones de acuosas de [BMIM][BF ₄] a 25°C					
x (fracción molar) [BMIM][BF ₄]	x (fracción molar) del ion	Viscosidad real (cP)	γ_η Coeficiente de actividad por viscosidad	Energía potencial de la interacción ion-dipolo para una molécula de solvente y un ion (J)	Energía potencial de la interacción ion-dipolo para todas las moléculas de solvente y un ion (J)
$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	0,891	1,000	$-1,668 \cdot 10^{-23}$	$-1,751 \cdot 10^{-19}$
0,0001	0,0001	0,911	0,983	$-4,876 \cdot 10^{-23}$	$-1,199 \cdot 10^{-19}$
0,0002	0,0002	0,892	1,010	$-7,736 \cdot 10^{-23}$	$-1,038 \cdot 10^{-19}$
0,0018	0,0010	0,921	1,078	$-3,555 \cdot 10^{-22}$	$-9,385 \cdot 10^{-20}$
0,0073	0,0073	0,999	1,301	$-8,396 \cdot 10^{-22}$	$-2,984 \cdot 10^{-20}$
0,0143	0,0141	1,115	1,517	$-1,222 \cdot 10^{-21}$	$-2,209 \cdot 10^{-20}$
0,0271	0,0264	1,263	1,911	$-1,665 \cdot 10^{-21}$	$-1,562 \cdot 10^{-20}$

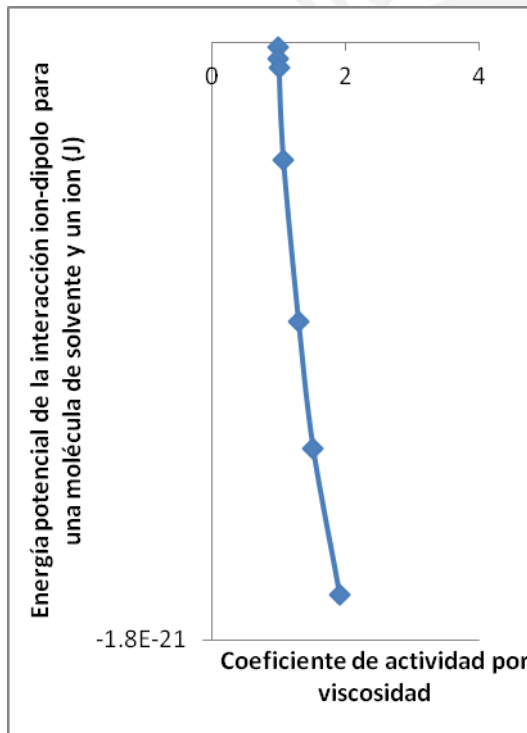


Figura 53: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para una molécula de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acuosas de [BMIM][BF₄] a 25 °C

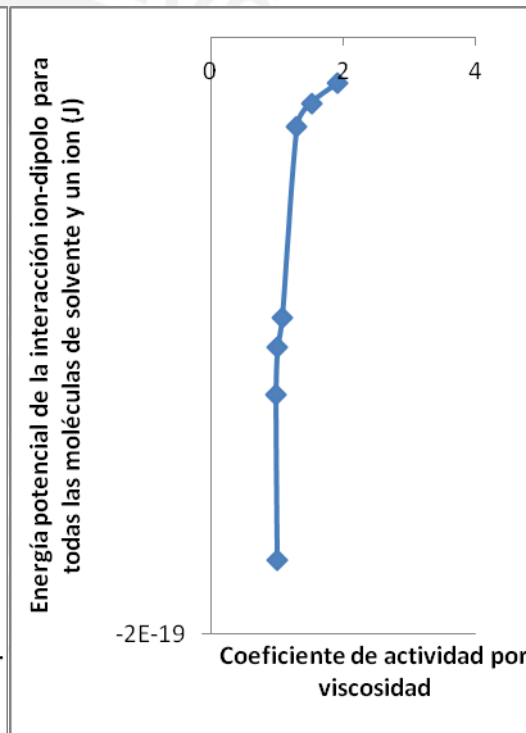


Figura 54: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para todas las moléculas de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acuosas de [BMIM][BF₄] a 25°C

Tabla 46: Coeficiente de actividad por viscosidad y energía potencial de la interacción ion-dipolo de las soluciones acetónicas de [BMIM][BF₄] a 25°C:

Soluciones de acetónicas de [BMIM][BF ₄] a 25°C					
x (fracción molar) [BMIM][BF ₄]	x (fracción molar) del ion	Viscosidad real (cP)	γ_η Coeficiente de actividad por viscosidad	Energía potencial de la interacción ion-dipolo para una molécula de solvente y un ion (J)	Energía potencial de la interacción ion-dipolo para todas las moléculas de solvente y un ion (J)
0,0003	0,0003	0,310	1,033	$-4,352 \cdot 10^{-22}$	$-4,388 \cdot 10^{-19}$
0,0029	0,0028	0,325	1,441	$-2,098 \cdot 10^{-21}$	$-1,917 \cdot 10^{-19}$
0,0072	0,0071	0,356	1,999	$-3,747 \cdot 10^{-21}$	$-1,358 \cdot 10^{-19}$
0,0126	0,0125	0,397	2,573	$-5,170 \cdot 10^{-21}$	$-1,059 \cdot 10^{-19}$
0,0184	0,0180	0,429	3,143	$-6,341 \cdot 10^{-21}$	$-8,877 \cdot 10^{-20}$
0,0273	0,0266	0,525	3,532	$-7,740 \cdot 10^{-21}$	$-7,214 \cdot 10^{-20}$
0,0449	0,0430	0,680	4,195	$-9,733 \cdot 10^{-21}$	$-5,420 \cdot 10^{-20}$

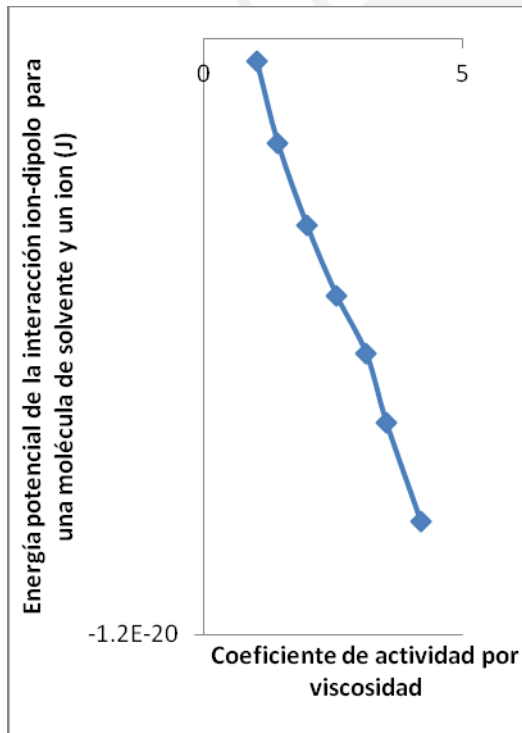


Figura 55: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para una molécula de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acetónicas de [BMIM][BF₄] a 25 °C

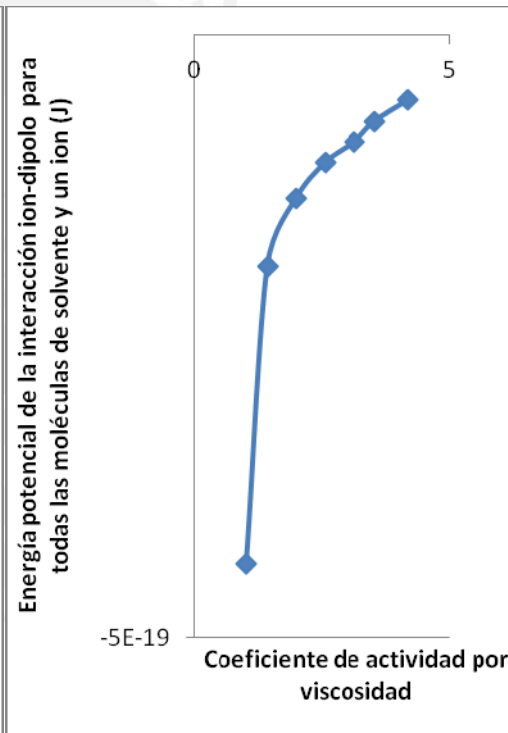


Figura 56: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para todas las moléculas de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acetónicas de [BMIM][BF₄] a 25°C

Tabla 47: Coeficiente de actividad por viscosidad y energía potencial de la interacción ion-dipolo de las soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio a 25°C:

Soluciones de acuosas de ftalato ácido de potasio a 25°C					
x (fracción molar) KHP	x (fracción molar) del ion	Viscosidad real (cP)	γ_η Coeficiente de actividad por viscosidad	Energía potencial de la interacción ion-dipolo para una molécula de solvente y un ion (J)	Energía potencial de la interacción ion-dipolo para todas las moléculas de solvente y un ion (J)
$7 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	0,900	0,989	$-4,145 \cdot 10^{-23}$	$-5,859 \cdot 10^{-19}$
0,0001	0,0001	0,902	0,987	$-6,578 \cdot 10^{-23}$	$-4,647 \cdot 10^{-19}$
0,0009	0,0009	0,909	0,982	$-2,223 \cdot 10^{-22}$	$-2,504 \cdot 10^{-19}$
0,0018	0,0018	0,927	0,966	$-3,512 \cdot 10^{-22}$	$-1,968 \cdot 10^{-19}$
0,0036	0,0036	0,962	0,937	$-5,524 \cdot 10^{-22}$	$-1,533 \cdot 10^{-19}$
0,0055	0,0054	1,001	0,907	$-7,174 \cdot 10^{-22}$	$-1,315 \cdot 10^{-19}$
0,0073	0,0073	1,045	0,875	$-8,617 \cdot 10^{-22}$	$-1,173 \cdot 10^{-19}$

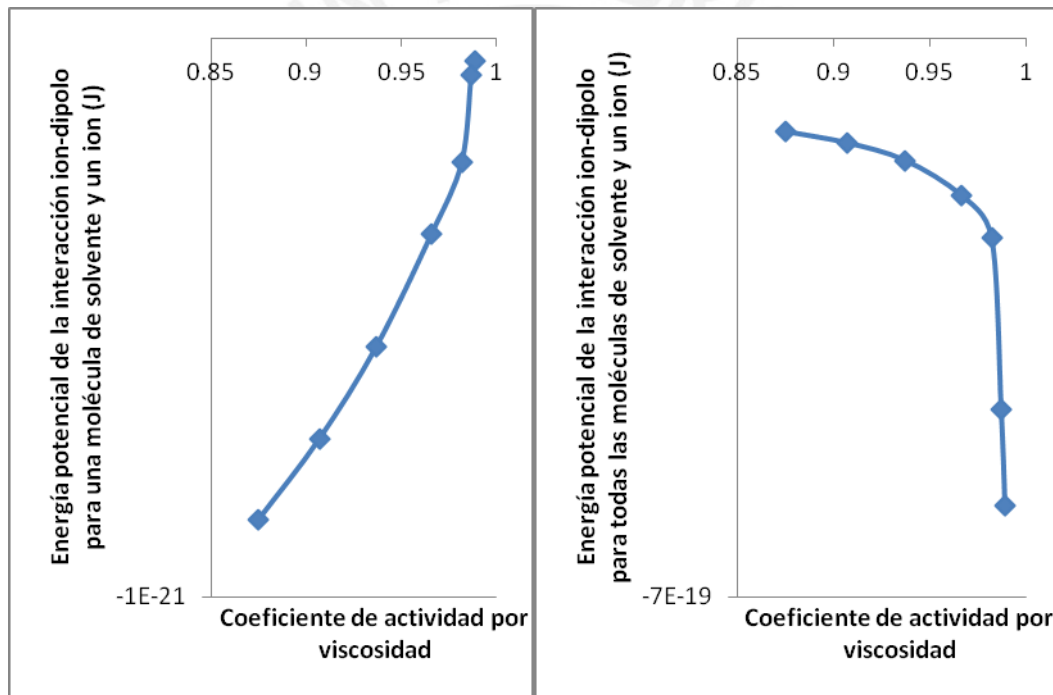


Figura 57: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para una molécula de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio a 25 °C

Figura 58: Correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para todas las moléculas de solvente y un ion. Sistema: Soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio a 25°C

En estas figuras se observa un comportamiento contrario al de las soluciones de líquidos iónicos. Esta diferencia se debe a que el catión potasio en KHP actúa como una carga puntual, de modo tal que las moléculas de solvente cercanas a este catión

perciben una fuerte atracción y apantallan la carga, lo que ocasiona que las moléculas más alejadas se someten a una repulsión.



Luego de realizadas las medidas de la viscosidad se calculó la viscosidad ideal y el coeficiente de actividad por viscosidad (anexo 7.4, página 11). Los valores obtenidos para las soluciones acuosas de los líquidos iónicos [BMIM][PF₆] y [BMIM][BF₄] son mayores y cercanos a 1. Los valores mayores a 1 indican un predominio de las fuerzas de repulsión, ya que la viscosidad real resulta menor a la ideal y, por tanto, existen menor cantidad de fuerzas de atracción. En el caso de las soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio (KHP), se observa que los valores también son cercanos a 1 pero todos son menores, por lo que predominan las fuerzas de atracción. Esta diferencia respecto a las mezclas de los líquidos iónicos estudiados puede ser atribuida a que, en las soluciones acuosas de KHP, el solvente se empaca alrededor del pequeño catión simétrico K⁺ y el anión de ftalato: plano, voluminoso y asimétrico, cuya carga es puntual. En cambio, en las mezclas de líquidos iónicos el solvente se distribuye entre el catión asimétrico [BMIM]⁺: grande, asimétrico y con una cadena hidrofóbica, cuya carga se encuentra deslocalizada, y un anión simétrico ([PF₆]⁻ o [BF₄]⁻).

Así, las moléculas de solvente más cercanas a los iones donde la carga está deslocalizada perciben una fuerte repulsión y los más alejados experimentan atracción. En el caso de la carga puntual, las moléculas más cercanas perciben atracción y apantallan la carga de modo que las moléculas más alejadas son sometidas a una repulsión.

Al observar las gráficas de la correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y los cálculos de energía potencial de la interacción ion-dipolo (anexo 7.5, página 14) vemos que para la correlación entre la interacción de una molécula de agua y un ion en las soluciones acuosas de ambos líquidos iónicos la pendiente es negativa, lo que indica que a mayor repulsión existe una mayor interacción, es decir, que a menor distancia entre el ion y la molécula de solvente, la repulsión será mayor. Este aumento de la repulsión sucede al aumentar la concentración del líquido iónico. La interacción de un ion con una molécula de agua es la que experimentan las moléculas cercanas a los iones, por ello es que es tan marcada la repulsión al tratarse de cargas deslocalizadas con grandes grupos funcionales apolares.

En las soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio (KHP) la tendencia es contraria presentándose una pendiente positiva, es decir, a mayor fuerza de atracción mayor interacción, lo que quiere decir que a menor distancia entre la molécula y el ion, mayor

será la atracción entre ambos. Esto también está de acuerdo con el hecho de que la carga en ese caso sea puntual y las moléculas de solvente cercanas a la carga estén sujetas a una mayor atracción.

En la correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para un ion y todas las moléculas de solvente vemos que la tendencia es contraria presentando una pendiente positiva en el caso de las soluciones acuosas de ambos líquidos iónicos. Esto sugiere que al aumentar las fuerzas de repulsión existe una menor estabilidad en la solución lo que corresponde al comportamiento normal.

En el caso de las soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio (KHP) la pendiente es negativa lo que indica que a mayor cantidad de fuerzas de atracción la estabilidad de la solución es mayor, lo que también corresponde al comportamiento normal.

En el caso de las soluciones acetónicas, los coeficientes de actividad presentan valores mayores a los de las soluciones acuosas, especialmente en la solución de [BMIM][PF₆] en acetona. Para las soluciones más concentradas (mayores a 0,9 M) los valores de los coeficientes son mayores de 30. Esto indica una gran repulsión. En el caso de [BMIM][BF₄] los coeficientes alcanzan un valor de 4, lo cual es también un predominio de las fuerzas de repulsión.

Nuevamente, en la correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para un ion y una molécula de solvente, se observa una pendiente negativa para ambos grupos de soluciones con un gran aumento en la pendiente en las soluciones de [BMIM][PF₆], lo que indica que a menor distancia entre el ion y las moléculas, mayor será la repulsión.

En la correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para un ion y todas las moléculas de solvente se observa que la pendiente es positiva al igual que en las soluciones acuosas, lo que indica que a mayor cantidad de fuerzas de repulsión, menor estabilidad de la solución, es decir, un comportamiento normal. En todas las gráficas de correlación entre el coeficiente de actividad por viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo para un ion y todas las moléculas de solvente se presenta un cambio drástico en la curvatura para valores de γ_n cercanos a 1, esto se debe a que en este punto se alcanza un equilibrio

entre las fuerzas de atracción y repulsión lo que resulta en una mayor estabilidad de la solución.

En el caso de las soluciones de agua en [BMIM][PF₆] los coeficientes de actividad por viscosidad son mayores a 1 lo que indica un predominio de las fuerzas de repulsión; sin embargo, para las soluciones con mayor concentración de [BMIM][PF₆] el valor de la energía potencial es positivo, teniendo una gran caída hacia los valores negativos a partir de la concentración 4,78 M. Esto puede significar que cuando los valores se hacen positivos, la interacción ion-dipolo es despreciable y existe un predominio de la interacción ion-ion. Por ello, la fórmula para el cálculo de la energía potencial utilizada en esta investigación es apropiada para concentraciones bajas; no obstante, como se puede ver en este trabajo, para soluciones demasiado concentradas no resulta útil pues existe un predominio de la interacción electrostática ion-ion.

A partir de las curvas de correlación obtenidas en los diferentes sistemas, se dedujo una aproximación de tipo exponencial de la forma:

$$V = V_0 + e^{\frac{a\gamma_{\eta}}{RT}} \tag{14}$$

donde

$$\ln(-V) = \ln(-V_0) + \frac{a}{RT} * \gamma_{\eta} \tag{15}$$

debería ser lineal. A continuación los valores relativos de V₀ y a para los sistemas estudiados a 25°C y R² para las aproximaciones lineales:

Tabla 48: Valores obtenidos para la aproximación exponencial de la correlación entre la viscosidad y la energía potencial de la interacción ion-dipolo

Mezcla: Compuesto iónico/Solvente	Rango X _{ion}	a (J)	V ₀ (J)	R ²
[BMIM][PF ₆]/Agua	8 *10 ⁻⁵ a 0,0006	-2,319 *10 ⁻²⁰	-4,195 *10 ⁻¹⁷	0,9410
[BMIM][PF ₆]/Acetona	0,0048 a 0,1300	-1,692 *10 ⁻²²	-8,362 *10 ⁻²⁰	0,9856
[BMIM][PF ₆]/Agua	0,4849 a 0,4596	-1,927 *10 ⁻²⁰	-6,049 *10 ⁻¹⁷	0,8949
[BMIM][BF ₄]/Agua	0,0001 a 0,0264	-9,546 *10 ⁻²¹	-1,073 *10 ⁻¹⁸	0,9497
[BMIM][BF ₄]/Acetona	0,0028 a 0,0430	-1,824 *10 ⁻²¹	-3,453 *10 ⁻¹⁹	0,9924
KHP/Agua	0,0009 a 0,0073	2,803 *10 ⁻²⁰	-2,837 *10 ⁻²²	0,9350

La desviación que presentan estas aproximaciones respecto del carácter lineal se debe a que no se está tomando en cuenta la interacción ion-ion que debería estar incluida en la fórmula de correlación. De ahí que la mayor desviación se presente en las soluciones de concentración más elevada de líquido iónico. La entalpía de vaporización del agua a 25°C es de $7,3 \cdot 10^{-20}$ J/molécula lo que se aleja bastante de los valores de V_0 obtenidos en soluciones acuosas. Sin embargo, el valor de la entalpía de vaporización de la acetona a 25°C es de $5,15 \cdot 10^{-20}$ J/molécula lo que es un poco más cercano a los valores de V_0 calculados en las soluciones en acetona, esto va de la mano con el hecho de que la desviación del carácter lineal en las soluciones en acetona es mucho menor.

En los sistemas estudiados a diferentes temperaturas la correlación presentada anteriormente no resultó apropiada, de modo que se realizó una correlación del tipo:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (16)$$

donde:

$$\ln(\eta) = \ln(\eta_0) + \frac{E_a}{RT} \quad (17)$$

debe ser lineal. A continuación los valores relativos de η_0 y E_a obtenidos para cada sistema según la concentración de líquido iónico y los valores de R^2 de la aproximación lineal:

Tabla 49: Valores obtenidos para soluciones de [BMIM][PF₆] según la correlación exponencial entre la viscosidad y la temperatura

Solvente	X Fracción molar [BMIM][PF ₆]	η_0 (cP)	E_a (J)	R^2
Agua	0,0005	0,00010	$3,734 \cdot 10^{-20}$	0,9954
	0,0009	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$3,819 \cdot 10^{-20}$	0,9948
Acetona	0,0010	0,0151	$1,252 \cdot 10^{-20}$	0,9978
	0,0070	0,0129	$1,366 \cdot 10^{-20}$	0,9987

Como se puede ver en los valores de R^2 la aproximación lineal resultó muy exacta en estos sistemas. Sin embargo, al contar únicamente con dos puntos para cada sistema no podemos correlacionar la concentración con los valores de η_0 y E_a .

Para las soluciones de $[BMIM][BF_4]$ obtuvimos los siguientes valores:

Tabla 50: Valores obtenidos para soluciones de $[BMIM][BF_4]$ según la correlación exponencial entre la viscosidad y la temperatura

Solvente	X Fracción molar $[BMIM][BF_4]$	η_0 (cP)	E_a (J)	R^2
agua	$2 \cdot 10^{-5}$	$6,94 \cdot 10^{-4}$	$2,959 \cdot 10^{-20}$	0,9929
	0,0001	$6,85 \cdot 10^{-4}$	$2,972 \cdot 10^{-20}$	0,9937
	0,0002	$6,93 \cdot 10^{-4}$	$2,959 \cdot 10^{-20}$	0,9978
	0,0018	$6,24 \cdot 10^{-4}$	$3,013 \cdot 10^{-20}$	0,9942
	0,0073	$4,94 \cdot 10^{-4}$	$3,146 \cdot 10^{-20}$	0,9932
	0,0143	$4,78 \cdot 10^{-4}$	$3,199 \cdot 10^{-20}$	0,9973
	0,0271	$5,22 \cdot 10^{-4}$	$3,223 \cdot 10^{-20}$	0,9919
acetona	0,0003	0,0140	$1,270 \cdot 10^{-20}$	0,9997
	0,0029	0,0138	$1,296 \cdot 10^{-20}$	0,9991
	0,0072	0,0116	$1,405 \cdot 10^{-20}$	0,9977
	0,0126	0,0124	$1,424 \cdot 10^{-20}$	0,9993
	0,0184	0,0109	$1,505 \cdot 10^{-20}$	0,9978
	0,0273	0,0083	$1,704 \cdot 10^{-20}$	0,9992
	0,0449	0,0049	$2,031 \cdot 10^{-20}$	0,9984

Nuevamente por el valor de R^2 podemos observar que la aproximación lineal resultó exacta para los sistemas y se reportaron así valores de η_0 y E_a para las soluciones de $[BMIM][BF_4]$ en agua y acetona.

Para la serie de $[BMIM][BF_4]$ en agua la correlación entre la concentración y el valor de E_a y de la concentración con el valor de η_0 no resultó lineal:

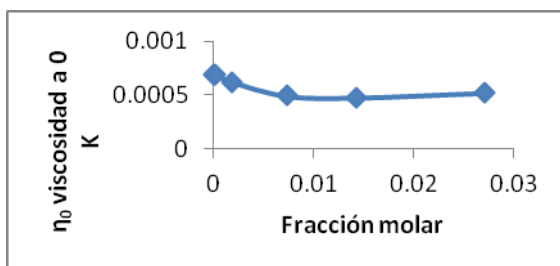


Figura 59: Correlación entre la concentración de $[BMIM][BF_4]$ en soluciones acuosas y η_0

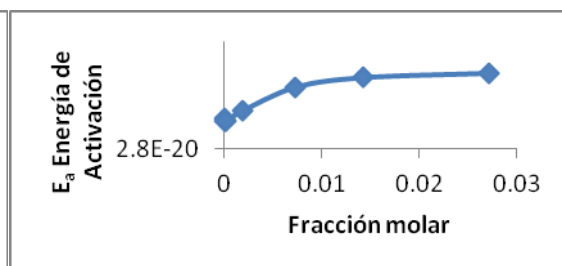


Figura 60: Correlación de la concentración de $[BMIM][BF_4]$ en soluciones acuosas y E_a

Este comportamiento no lineal observado en las soluciones acuosas podría estar relacionado con la inestabilidad de la solución y una posible tendencia a la separación de las fases o evaporación del solvente, pues los valores tienden a un valor constante para altas concentraciones. Por otro lado, al presentarse en acetona un mayor dipolo, la interacción ion-dipolo debe ser más intensa en estos sistemas y de ahí su mejor correlación.

Para las soluciones de [BMIM][BF₄] en acetona ambas correlaciones resultaron lineales según la ecuación:

$$y = m * x + b \quad (18)$$

Donde:

Tabla 51: Correlación lineal entre la fracción molar de la solución y los parámetros η_0 y E_a

solvente	y	x	rango	m	b	R2
agua	η_0	x (fracción molar) [BMIM][BF ₄]	$2 \cdot 10^{-5}$ a 0,0073	-0,0274 cP	0,0007 cP	0,9878
	E_a	x (fracción molar) [BMIM][BF ₄]	$2 \cdot 10^{-5}$ a 0,0073	$3 \cdot 10^{-19}$ J	$3 \cdot 10^{-20}$ J	0,9942
acetona	η_0	x (fracción molar) [BMIM][BF ₄]	0,0003 a 0,0449	-0,2044 cP	0,0142 cP	0,9644
	E_a	x (fracción molar) [BMIM][BF ₄]	0,0003 a 0,0449	$2 \cdot 10^{-19}$ J	$1 \cdot 10^{-20}$ J	0,9853

En el caso de acetona se observa comportamiento lineal a cualquier fracción molar para ambos parámetros. En el caso del agua, el comportamiento lineal se da hasta la fracción molar de [BMIM][BF₄] 0,0073 y luego tiende a una constante, en el caso del η_0 a 0,0005 cP y E_a a $3,2 \cdot 10^{-20}$ J. Estos ajustes lineales se cumplen para concentraciones de [BMIM][BF₄] en acetona desde fracción molar 0,003 hasta 0,044. En ambas correlaciones se observa que las soluciones en acetona tienden más a la linealidad, en comparación con las soluciones en agua. Dado que el error se asocia con la consideración de la interacción ion-ion en las soluciones, se puede considerar que este es significativo en las soluciones acuosas y no así en las de acetona.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

A) Se ha determinado la densidad para mezclas acuosas y acetónicas de los líquidos iónicos [BMIM][PF₆] y [BMIM][BF₄]. Las mediciones obtenidas concuerdan, según lo esperado, con lo reportado en otros estudios y, además, muestran un comportamiento lineal respecto de la concentración. Sin embargo, en las mediciones de viscosidad, tanto los líquidos iónicos puros como sus mezclas, muestran algunas desviaciones. Las mayores desviaciones se observan en mezclas con altas concentraciones de los líquidos iónicos.

B) Considerando a las mezclas de líquidos iónicos como ideales, se ha determinado su viscosidad promedio en función de la fracción molar de sus componentes puros. Esta viscosidad de la mezcla ideal ha sido normalizada respecto de la viscosidad real (determinada experimentalmente) y esta proporción ha servido para estimar al coeficiente de actividad por viscosidad de la mezcla, γ_η . Con este coeficiente de actividad se estima qué clase de interacciones predominan en la mezcla: atracción ($\gamma_\eta < 1$) o repulsión ($\gamma_\eta > 1$) entre sus componentes. En todas las soluciones de líquidos iónicos se registraron valores de γ_η mayores a 1. En el caso de soluciones acuosas el valor máximo estimado para γ_η fue de 2, mientras que se alcanzó un valor hasta de 34 para γ_η en soluciones de acetona. Estos valores sugieren un aumento de las repulsiones en las mezclas estudiadas.

C) Se ha calculado la energía potencial (V) de las interacciones ion-dipolo entre los

componentes del líquido iónico y su solvente. Esta energía se ha determinado tomando en cuenta una distribución compacta de las moléculas del solvente alrededor de los iones, cargas y momentos dipolares para los solventes a partir de cálculos de Gaussian 2009, pero despreciando otras posibles interacciones (ion-ion, puente de hidrógeno, dipolo-dipolo, interacciones π - π , etc.).

D) La correlación entre la energía potencial de la interacción ion-dipolo (V) y el

coeficiente de actividad (γ_{η}) en la ecuación $\ln(-V) = \ln(-V_0) + \frac{\alpha}{RT} * \gamma_{\eta}$ es

muy buena en el caso de las soluciones de acetona (con R^2 entre 0,9856 y 0,9924). Sin embargo, esta correlación muestra ciertas desviaciones en el caso de las soluciones acuosas (R^2 entre 0,8949 y 0,9497).

Esta aproximación arrojó valores de α en el rango de $-9*10^{-21}$ a $-2*10^{-20}$ J y de V_0 en

el rango de $-2,8*10^{-22}$ a $-2*10^{-17}$ J. Se observó que los resultados de la correlación son aceptables para sistemas donde la concentración de iones es baja y la temperatura es estable a 25°C; sin embargo, en mezclas con altas concentraciones de líquidos iónicos, se registró una mayor desviación en esta correlación; tal desviación puede ser atribuida a la participación de otras interacciones, no tomadas en cuenta anteriormente, en las mezclas como, por ejemplo, del tipo ion-ion.

E) Esta misma correlación entre la energía potencial de la interacción ion-dipolo (V) y

γ_{η} aplicada a soluciones acuosas de ftalato ácido de potasio también presenta desviaciones del carácter lineal ($R^2 = 0,935$) y con predominio de fuerzas de atracción en las mezclas ($\gamma_{\eta} < 1$).

Esta diferencia respecto a las mezclas de los líquidos iónicos estudiados ($\gamma_{\eta} > 1$) puede ser atribuida a que, en las soluciones acuosas de KHP, el solvente se empaqueta alrededor del pequeño catión simétrico K^+ y el anión de ftalato: plano, voluminoso y asimétrico. En cambio, en las mezclas de líquidos iónicos el solvente se distribuye entre el catión asimétrico $[BMIM]^+$: grande, asimétrico y con una cadena hidrofóbica, y un anión simétrico ($[PF_6]^-$ o $[BF_4]^-$).

F) Al medir la viscosidad de las mezclas tanto de $[BMIM][PF_6]$ como de $[BMIM][BF_4]$ a diferentes temperaturas, en agua (5 a 65°C) y en acetona (3 a 40°C) se obtuvo una buena correlación lineal en la fórmula de la ecuación del tipo de Arrhenius:

$$\ln(\eta) = \ln(\eta_0) + \frac{E_a}{RT} \quad (R^2 \text{ en el rango de } 0,9919 \text{ a } 0,9997).$$

Para la serie de soluciones acuosas de $[BMIM][BF_4]$ no se observa una correlación lineal entre la concentración en fracción molar y los parámetros η_0 (viscosidad a 0 K) y E_a (energía de activación del movimiento) debido a una posible evaporación de solvente o separación de fases. En ambas correlaciones se observa que existe una tendencia hacia un valor constante del parámetro η_0 o E_a , según corresponda.

Para la serie de soluciones acetónicas de $[BMIM][BF_4]$ sí se observó una correlación lineal entre la concentración en fracción molar y los parámetros η_0 y E_a , R^2 de 0,9644 y 0,9853, respectivamente.

5.2 RECOMENDACIONES

- A) Extender el presente estudio a interacciones soluto-soluto, solvente-solvente y soluto-solvente, incluidas las fuerzas intermoleculares: ion-ion, puente de hidrógeno, dipolo-dipolo, fuerzas de dispersión, interacciones π - π , etc.
- B) Estudiar las interacciones ion-dipolo considerando la distribución de densidad electrónica alrededor del ion [BMIM]⁺ y su contra-ion, y no solamente como cargas puntuales.
- C) Completar el presente estudio con modelos de dinámica molecular, particularmente de dinámica molecular no equilibrada NEMD (*non equilibrium molecular dynamics*)
- D) Aplicar los estudios realizados aquí en otras soluciones electrolíticas, especialmente aquellas que contienen líquidos iónicos, y comparar los resultados obtenidos.
- E) Dado que los resultados de viscosidad dependen mucho de la presencia de otros componentes, se sugiere trabajar con soluciones con mayor grado de pureza y profundizar en los métodos de purificación del líquido iónico como, por ejemplo, la extracción con CO₂ supercrítico.

6. BIBLIOGRAFÍA:

- Allen, Michael P.; Tildesley, Dominic J. (Oxford University). Computer simulation of liquids, Editorial Clarendon Press, Oxford, Página 78, 1993.
- Atkins, Peter; De Paula, Julio. Química Física. Editorial Médica Panamericana, Buenos Aires, 8va Edición, Página 136-169, 620-638, 2008.
- Balasubramanian, Sundaram; Raju, S.G. Aqueous Solution of [BMIM][PF₆]: Ion and Solvent Effect on Structure and Dynamics. *Journal of Physical Chemistry B*, Volumen 113, Número 14, Páginas 4799-4806, 2009.
- Bird, R. Byron; Stewart, Warren E.; Lightfoot, Edwin N. Fenómenos de Transporte. Editorial Reverté S.A., Barcelona, 1ra Edición, Páginas 1.3-1-30, 1982.
- Borodin, Oleg; Smith, Grant D.; Kim, Hojin. Viscosity of a Room Temperature Ionic Liquid: Predictions from Nonequilibrium and Equilibrium Molecular Dynamics Simulations, *The Journal of Physical Chemistry B*, Volumen 113, Número 14, Páginas 4771-4774, 2009.
- Cadena, César. Molecular Modeling and Determination of Properties of Ionic Liquids, Editorial VDM Verlag Dr Müller Aktiengesellschaft & Co. KG, Saarbrücken, Primera edición, Páginas 1-13 y 31-53, 2009.
- Dong, Kun; Zhang, Suojian; Wang, Daxi; Yao, Xiaoqian. Hydrogen Bonds in Imidazolium Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry A*, Volumen 110, Número 31, Páginas 9775-9782, 2006.
- Foresman, James B.; Frisch, Aeleen. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, Gaussian, Inc, Pittsburgh, Segunda edición, Páginas 3-15, 93-102, 111-124, 1996.

- Fröba, Andreas P.; Wasserscheid, Peter; Gerhard, Dirk; Kremer, Heiko; Leipertz, Alfred. Revealing the Influence of the Strength of Coulomb Interactions on the Viscosity and Interfacial Tension of Ionic Liquid Cosolvent Mixtures, *The Journal of Physical Chemistry B*, Volumen 111, Número 44, Páginas 12817-12822, 2007.
- Harris, Kenneth R.; Kanakubo, Mitsuhiro; Woolf, Lawrence A. Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate: Viscosity and Density Relationships in Ionic Liquids, *Journal of Chemical and Engineering Data*, Volumen 52, Número 6, Páginas 2425-2430, 2007.
- Harris, Kenneth R.; Woolf, Lawrence A. Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *Journal of Chemical Engineering*, Volumen 50, Número 5, Páginas 1777-1782, 2005.
- Hu, Zhonghan; Margulis, Claudio J. Room Temperature Ionic Liquids: Slow Dynamics, Viscosity, and the Red Edge Effect, *Academic Chemical Research*, Volumen 40, Número 11, Páginas 1097-1105, 2009.
- Ishida, Tateki. Molecular dynamics study of the dynamical behavior in ionic liquids through interionic interactions. *Journal of non-crystalline solids*, Volumen 357, Número 2, Páginas 454-462, 2010.
- Kelkar, Manish S.; Maginn, Edward J. Effect of Temperature and Water Content on the Shear Viscosity of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis (trifluoromethanesulfonyl) imide as Studied by Atomistic Simulations, *The Journal of Physical Chemistry B*, Volumen 111, Número 18, Páginas 4867-4876, 2007.
- Landau, Lev Davidovich; Lifshitz, Yevgeni Mijailovich. Mecánica de Fluidos- Volumen 6 del curso de Física Teórica, Editorial Reverté S.A., Barcelona, Primera Edición, Páginas 53-59, 1991.

- Levine, Ira N. Físicoquímica. McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A.U., Madrid, 5ta Edición, Volumen 2, Página 616, 2004.
- Levine, Ira N. Físicoquímica. McGraw-Hill/Interamericana de España, S.A.U., Madrid, 5ta Edición, Volumen 1, Páginas 302-336 342-377, 2004.
- Lide, David R.; Haynes, W.M. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Nueva York. Edición 92, Páginas 6-188 y 6-191, 2011-2012.
- Margulis, Claudio J. Computational study of imidazolium-based ionic solvents with alkyl substituents of different lengths. *Molecular Physics*, Volumen 102, Páginas 829-838, 2004.
- Maron, Samuel H.; Prutton, Carl F. Fundamentos de Físicoquímica. Editorial Limusa S.A. de C.V. Grupo Noriega Editores, Mexico D.F., 1ra Edición, Páginas 66-71, 2006.
- Mayrand-Provencher, Laurence; Rochefort, Dominic. Influence of the Conductivity and Viscosity of Protic Ionic Liquids Electrolytes on the Pseudocapacitance of RuO₂ Electrodes, *The Journal of Physical Chemistry C*, Volumen 113, Número 4, Páginas 1632-1639, 2009.
- McLachlan, Fiona; Mathews, Christopher J.; Smith, Paul J.; Welton, Tom. Palladium-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling Reactions in Ambient Temperature Ionic Liquids: Evidence for the Importance of Palladium Imidazolylidene Complexes. *Organometallics*, Volumen 22, Número 25, Páginas 5350-5357, 2003.
- Méndez-Morales, Trinidad; Carrete, Jesús; Cabeza, Oscar; Gallego, Luis J.; Varela, Luis M. Molecular Dynamics Simulation of the Structure and Dynamics of Water - 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquid Mixtures. *Journal of Physical Chemistry B*, Volumen 115, Páginas 6995-7008, 2011.

- Micaelo, Nuno M.; Baptista, António M.; Soares, Cláudio M. Parametrization of 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate/Nitrate Ionic Liquid for the GROMOS Force Field, *The Journal of Physical Chemistry B*, Volumen 110, Número 29, Páginas 14444-14451, 2006.
- Morrow, Timothy I.; Maginn, Edward J. Molecular Dynamics Study of the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, *The Journal of Physical Chemistry B*, Volumen 106, Número 49, Páginas 12807-12813, 2002.
- Rogers, Robin D.; Voth, Gregory A. Guest Editorial: Ionic Liquids. *Accounts of Chemical Research*, Volumen 40, Número 11, Páginas 1077-1078, 2007.
- Souchon, I.; Saint-Eve, A.; Martin, N.; Guillemin, H.; Sémon, E.; Guichard, E. Flavored Yogurt Complex Viscosity Influences Real-Time Aroma Release in the Mouth and Sensory Properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Volumen 54, Número.20, Páginas 7794-7803, 2006.
- Triolo, Alessandro; Mandanici, Andrea; Russina, Olga; Rodriguez-Mora, Virginia; Cutroni, Maria; Hardacre, Christopher; Nieuwenhuyzen, Mark; Bleif, Hans-Jurgen; Keller, Lukas; Ramos, Miguel Angel. Thermodynamics, Structure, and Dynamics in Room Temperature Ionic Liquids: The Case of 1-Butyl-3-methyl Imidazolium Hexafluorophosphate ([BMIM][PF₆]). *Journal of Physical Chemistry B*, Volumen 110, Número 42, Páginas 21357-21364, 2006.
- Velasco, Reinaldo J.; Villada, Héctor S.; Carrera, Jorge E. Aplicaciones de los Fluidos Supercríticos en la Agroindustria. *Información Tecnológica*, Volumen 18, Número 1, Páginas 53-65, 2007.
- Yan, Ning; Yang, Xue; Fei, Zhaofu; Li, Yongdan; Kou, Yuan; Dyson, Paul J. Solvent-Enhanced Coupling of Sterically Hindered Reagents and Aryl Chlorides using Functionalized Ionic Liquids. *Organometallics*, Volumen 28, Número 4, Páginas 937-939, 2009.

- Zhang, Jianmin; Wu, Weize; Jiang, Tao; Gao, Haisiang; Liu, Zhimin; He, Jun; Han, Buxing. Conductivities and Viscosities of the Ionic Liquid [BMIM][PF₆] + Water + Ethanol and [BMIM][PF₆] + Water + Acetone Ternary Mixtures. *Journal of Chemical Engineering*, Volumen 48, Número 5, Páginas 1315-1317, 2003.
- Zhao, Wei; Leroy, Frédéric; Balasubramanian, Sundaram; Müller-Plathe. Floria. Shear Viscosity of the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate [BMIM][PF₆] Computed by Reverse Nonequilibrium Molecular Dynamics. *Journal of Physical Chemistry B*, Volumen 112, Número 27, Páginas 8129-8133, 2008.
- Zhao, Wei; Leroy, Frédéric; Heggen, Berit; Zahn, Stefan; Kirchner, Barbara; Balasubramanian, Sundaram; Müller-Plathe, Florian. Are There Stable Ion-Pairs in Room-Temperature Ionic Liquids? Molecular Dynamics Simulation of 1-n-Buthyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *Journal of American Chemical Society*, Volumen 131, Número 43, Páginas 15825-15833, 2009.