



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Facultade de Ciencias

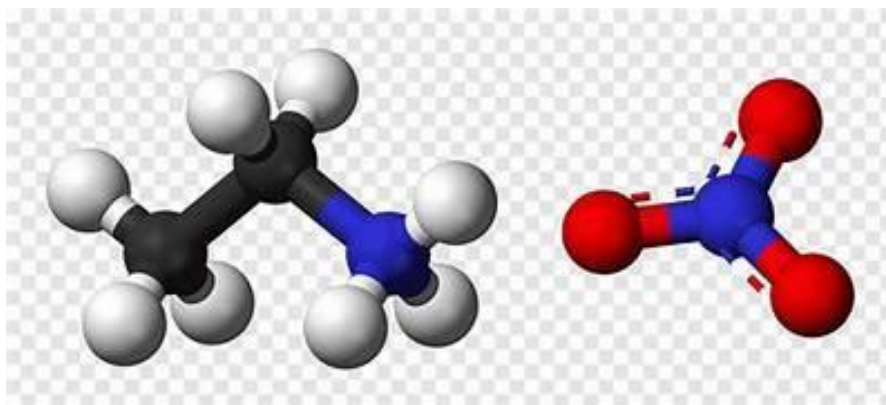
Grao en Química

Memoria do Traballo de Fin de Grao

Título 1 (Medida de propiedades físicas del nitrato de etilamonio y sus mezclas con: agua, γ -butirolactona, 1-propanol y 1,3-propanodiol)

Título 2 (Medida das propiedades físicas do nitrato de etilamonio e a súas mesturas con: auga, γ -butirolactona, 1-propanol e 1,3-propanodiol)

Título 3 (Measurement of physical properties of ethylammonium nitrate and its mixtures with: water, γ -butyrolactone, 1-propanol and 1,3-propanediol)



Rubén Rivera Rodríguez

Curso: 2022- 2023.

Convocatoria: (Julio)

Director/a 1: Esther Rilo Siso.

Director/a 2: Oscar Cabeza Gras.

Agradecimientos:

A mis tutores Esther Rilo Siso y Oscar Cabeza Gras, por su ayuda en todo momento durante la realización de este trabajo.

A Manolo por su ayuda en las medidas experimentales durante la estancia en el laboratorio.

A Montse, Sandra y Luisa por su ayuda y bienvenida durante todo el tiempo en el laboratorio.

Al resto del departamento de Física.

Al personal de los Servicios de Apoyo a la Investigación.

A mi familia y amigos.

Gracias.

Resumen:

En este trabajo, se presenta el estudio del líquido iónico, nitrato de etilamonio puro y sus mezclas binarias con: agua, γ -butirolactona, 1-propanol y 1,3-propanodiol, que en el caso de los tres últimos disolventes se tratan de medidas novedosas. Se estudia las propiedades físicas de: densidad, viscosidad, conductividad eléctrica, tensión superficial e índice de refracción. Se analiza cómo varían respecto a la temperatura y la fracción molar de líquido iónico.

Además, se calculan otras propiedades derivadas de las citadas anteriormente como: el volumen molar, el volumen molar de exceso y la conductividad molar y se comparan los datos experimentales del índice de refracción con modelos teóricos que los predicen como los de modelos de Gladstone-Dale y Newton.

Resumo:

Neste traballo, preséntase o estudo do líquido iónico, nitrato de etilamonio puro e as súas mesturas binarias con: auga, γ -butirolactona, 1-propanol e 1,3-propanodiol, que no caso dos últimos tres disolventes, son medidas novedosas. Estúdanse as propiedades físicas de densidade, viscosidade, conductividade eléctrica, tensión superficial e índice de refracción. Analízanse como varían con respecto á temperatura e á fracción molar de líquido iónico.

Ademais, calcúlanse outras propiedades derivadas das que anteriormente se citaron como o volumen molar, o volumen molar de exceso e a conductividade molar e compáranse os datos experimentais do índice de refracción con modelos teóricos que os predicen, como os modelos de Gladstone-Dale e Newton.

Abstract:

This work presents the study of the pure ionic liquid, ethylammonium nitrate, and its binary mixtures with water, γ -butyrolactone, 1-propano and 1,3-propanediol, in the case of the last three solvents, the measurements are innovative. The physical properties studied include density, viscosity, electrical conductivity, surface tension and refractive index. It's analyzed the variations of these properties with temperature and de molar fraction of the ionic liquid.

In addition, other derived properties such as molar volume, excess molar volume and molar conductivity are calculated based on aforementioned properties. The experimental data particularly refractive index is compared with theoretical models that predict them, Gladstone-Dale and Newton.

ÍNDICE

Objetivos	7
Introducción	7
Medida de las propiedades físicas	9
Densidad.....	9
Fundamento teórico	9
Equipo utilizado.....	10
Viscosidad.....	11
Fundamento teórico	11
Equipo utilizado.....	13
Conductividad eléctrica.....	13
Fundamento teórico	13
Equipo utilizado.....	14
Índice de refracción.....	15
Fundamento teórico	16
Equipo utilizado.....	17
Tensión superficial.....	17
Fundamento teórico	18
Equipo utilizado.....	19
Metodología	21
Preparación de las muestras	21
Reactivos	21
Datos experimentales	23
EAN puro y mezclas acuosas	24
Densidad.....	24
Viscosidad.....	26
Conductividad eléctrica.....	28
Tensión superficial	31
Índice de refracción.....	31
EAN con otros disolventes (γ -butirolactona, 1-propanol, 1,3-propanodiol).....	32
Densidad.....	32

Viscosidad.....	36
Conductividad eléctrica.....	40
Tensión superficial	43
Índice de refracción.....	44
Propiedades derivadas	46
Volumen molar y volumen molar de exceso.....	46
Conductividad molar	48
Modelos teóricos	50
Resultados y conclusiones.....	52
Bibliografía	53

Objetivos.

En el presente trabajo, se estudian algunas propiedades físicas del nitrato de etilamonio (EAN) y sus mezclas, donde el objetivo principal de este trabajo es:

- Presentar información acerca de las medidas obtenidas e intentar explicar cómo afecta al EAN y a sus mezclas para sus posibles aplicaciones como: uso de electrolito en baterías, sustitución de disolventes convencionales.

No obstante, también se tienen en cuenta, otros objetivos más secundarios como:

- Aprender y familiarizarse con el funcionamiento de los instrumentos de medida.
- Obtener los valores de las propiedades físicas estudiadas.
- Estudiar e intentar explicar el comportamiento de las mismas con relación a la temperatura y concentración de líquido iónico en las mezclas estudiadas.
- Analizar y explicar todas las medidas experimentales.
- Comprobar si los resultados experimentales se pueden explicar con modelos teóricos.

Introducción:

En los últimos años la investigación sobre los líquidos iónicos ha aumentado considerablemente, ya que sus propiedades físicas los hacen una posible alternativa a los disolventes orgánicos más tradicionales, debido a que generan un menor daño medioambiental.

Los líquidos iónicos (LIs) son sales iónicas con un punto de fusión inferior a los 373,15 K, donde la gran mayoría de estos se encuentran en estado líquido a temperatura ambiente. Adquirieron gran importancia en la investigación científica puesto que presentan unas propiedades físicas y químicas que los hacen perfectos candidatos para ser usados en distintas aplicaciones.

Los LIs están compuestos por aniones que pueden ser orgánicos o inorgánicos y cationes orgánicos, esta distribución de los iones crea una asimetría en la estructura que no está favorecida energéticamente, lo que se traduce en un descenso de la temperatura de fusión con respecto a los compuestos iónicos más convencionales. Si se modifican la composición de los iones se generan LI con propiedades físicas distintas¹.

Entre las características que los hacen excelentes candidatos para ser sustitutos de los disolventes más tradicionales son:

- No son inflamables.
- Son líquidos a temperaturas inferiores a 100°C.
- Fáciles de fabricar.
- Ácidos de Lewis, Bronsted y Franklin.
- Presión de vapor despreciable.

- Excelentes disolventes para materiales orgánicos, inorgánicos y poliméricos.
- Generan reacciones selectivas.
- Presentan conductividad eléctrica alta.
- Estables térmica y químicamente.

El EAN (Figura 1) primer líquido iónico que se sintetizó en 1914 por el químico alemán Paul Walden, a partir de la reacción de la etilamina con el ácido nítrico concentrado, aunque no es hasta la década de los 90 cuando los LIs adquieren una importancia más relevante^{1,2}.

El EAN es uno de los LIs más estudiados por su estructura y propiedades únicas.

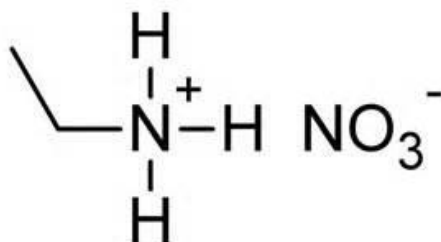


Figura 1. Representación molecular del nitrato de etilamonio.

En particular, el EAN ha sido y es objeto de estudio en mezclas binarias y terciarias con distintos disolventes, debido a que su estructura química permite la incorporación de otros compuestos. Estas mezclas, sobre todo con disolventes polares, generan propiedades muy distintas a las del LI puro, lo que cobra una gran importancia en aplicaciones como síntesis química, separación de compuestos y extracción de metales³.

En este trabajo, se miden experimentalmente las magnitudes físicas de: densidad, viscosidad, conductividad eléctrica, tensión superficial e índice de refracción del EAN puro y sus mezclas binarias con distintos disolventes de distinta polaridad: agua, γ -butirolactona, 1-propanol y 1,3-propanodiol (Tabla 2), donde a excepción del agua, se tratan de medidas novedosas en el campo, además, se analizan los resultados obtenidos en función de la concentración y la temperatura.

Por último, se calculan distintas propiedades derivadas de las medidas en el laboratorio, tales como: el volumen molar, el volumen molar de exceso y la conductividad molar, además, se comparan los datos experimentales con los calculados teóricamente mediante varios modelos.

Medidas de las propiedades físicas.

- DENSIDAD

Se trata de la propiedad física más empleada en el estudio del comportamiento de LIs, ya que permiten calcular algunas propiedades físicas, por ejemplo: la tensión superficial, viscosidad dinámica, volumen molar.

La densidad es la cantidad de masa contenida en un determinado volumen de una sustancia, donde las unidades en el sistema internacional son kg/m^3 .

La medida de la densidad presenta gran importancia ya que proporciona información sobre¹:

- El comportamiento microscópico de las sustancias que interviene en el proceso de mezcla.
- La desviación sobre el comportamiento ideal en mezclas.
- Posibilita el cálculo de las composiciones de cualquier mezcla.
- Analizar el efecto del empaquetamiento de las moléculas de uno de los componentes de la mezcla, dentro de la estructura del otro componente.

Fundamento teórico:

Para obtener la densidad de los líquidos, existen varios métodos, pero para la realización de este trabajo se utilizó un densímetro digital, el cual está formado por un tubo en U oscilante (método del tubo vibrante). Donde se utiliza la frecuencia de oscilador (ω_R) ya que depende de la masa (m).

La oscilación está descrita por la ecuación siguiente^{4,5}.

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + b \frac{dx}{dt} + Kx = F_0 \sin \omega t \quad (1)$$

b es la constante de amortiguamiento, K la constante elástica, F_0 la amplitud de la fuerza de oscilación externa y ω la frecuencia angular.

El sistema de excitación varía la frecuencia hasta que se alcanza la resonancia del oscilador (ω_R), que viene descrita por.

$$\omega_R^2 = \frac{K}{m} - \left(\frac{b}{2m} \right)^2 \quad (2)$$

Donde m es igual a la suma de la masa de la celda (m_0) y la del líquido a determinar (m_L), sabiendo que la densidad (ρ) por definición es.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3)$$

Se puede reescribir la ec.2 como:

$$\omega_R^2 = \frac{K}{m_0 + \rho_L V_L} - \left(\frac{b}{2(m_0 + \rho_L V_L)} \right)^2 \quad (4)$$

Como para los líquidos que presentan una viscosidad muy baja, la constante b es prácticamente despreciable: Por lo que en este caso:

$$\omega_R^2 = \frac{K}{m_0 + \rho_L V_L} \quad (5)$$

Sabiendo que el periodo de oscilación se define como.

$$\tau = \frac{2\pi}{\omega} \quad (6)$$

Como m_0 y V_L viene determinado por la celda, son constantes e independientes de cada instrumento, además que K es constante, se puede relacionar el periodo con la densidad, obteniendo la siguiente ecuación.

$$\rho = A\tau^2 - B \quad (7)$$

Donde las constantes $A = \frac{K}{4\pi^2 V_L}$ y $B = \frac{m_0}{V_L}$ y están determinadas en la calibración del equipo.

Para líquidos que posean una viscosidad mayor y b no se pueda despreciar, es necesario aplicar el factor de corrección a los datos obtenidos. El equipo que se emplea en este trabajo es capaz de aplicar este factor directamente a las medidas¹.

Equipo utilizado:

El equipo empleado fue el viscodensímetro Anton-Paar Stabinger SVM 3000⁶, este equipo es capaz de proporcionar las medidas de densidad y viscosidad. Consta de dos celdas que se llenan a la vez, es capaz de proporcionar las dos medidas al mismo tiempo. La primera celda se trata del tubo vibrante capaz de medir la densidad.



Figura 2. Viscodensímetro Anton Paar Stabinger SVM 3000.

En el experimento, se ha medido la densidad de todas las muestras entre 90 y 10 °C, se mide la densidad cada 5 grados a medida que desciende la temperatura, presenta una celda de Peltier con una incertidumbre de 0,02°C. El

calibrado del instrumento lo realiza la casa comercial del mismo, y se comprobó el buen funcionamiento del viscodensímetro con etanol puro al 99%.

La medida se realiza tomando una alícuota de 3 mL aproximadamente de la muestra preparada en la cabina, con ayuda de una jeringuilla de 5 mL se inyecta lentamente al instrumento hasta que se observa que la muestra sale por el tubo de salida, evitando generar burbujas. Se programa la rampa de temperaturas deseada y se inicia la medida, los valores se recogen en un ordenador conectado al instrumento.

El lavado del equipo se realiza con etanol de 99% y se seca con aire procedente de una bomba externa, hasta que la densidad de aire se mantenga inferior a los 1,2 kg/m³.

- VISCOSIDAD.

La viscosidad, es la propiedad física que presentan los fluidos a la resistencia de su movimiento interno, es decir, la capacidad de resistir la deformación y el deslizamiento de sus capas adyacentes cuando se le aplica una fuerza.

Es una de las propiedades físicas de transporte más medidas en el estudio de líquidos, ya que nos aporta información sobre las fuerzas intermoleculares que hay entre las moléculas de la mezcla y el movimiento que presentan unas sobre otras.

Cuando la resistencia es inexistente, su viscosidad es 0, es decir, no existe resistencia entre el movimiento de las moléculas. Son sustancias con viscosidad muy baja los gases. La unidad de medida en el SI es el Pa·s.

Fundamento teórico.

La viscosidad (η) se define matemáticamente a través de la ley de Newton de la viscosidad^{4,7}.

$$F = A\eta \frac{dv}{dy} \quad (8)$$

Siendo F la fuerza, A el área y $\frac{dv}{dy}$ el gradiente de velocidad.

Normalmente, se describe la ecuación respecto la tensión de corte (τ), sabiendo que:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (9)$$

Por lo tanto.

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} \quad (10)$$

Existen varios tipos de viscosímetros, para realizar las medidas de viscosidad:

- Viscosímetro capilar.
- Viscosímetro de cuerpo móvil.
- Viscosímetro rotacional.

En el siguiente trabajo se utiliza un viscodensímetro rotacional, este tipo de instrumentos se basan en que la fuerza necesaria para rotar un objeto inmerso en un fluido permite calcular la viscosidad del mismo.

La medida está basada en el método de Couette, donde se emplean dos cilindros concéntricos y el líquido problema se sitúa entre ellos. Se hace girar el cilindro de radio (R_1), sumergido el líquido a analizar que transmitirá el movimiento al cilindro de radio (R_2) que se encuentra a una velocidad constante, se determina el valor del torque (M) requerido para mantener la velocidad constante.

Sabiendo que¹.

$$dM = \tau \cdot dA \cdot r \quad (11)$$

Integrando:

$$M = \tau \cdot 2\pi r h \cdot r \quad (12)$$

Donde r es la distancia del cilindro con el eje de rotación y h la altura.

Por lo que se puede definir τ como:

$$\tau = \frac{M}{2\pi h r^2} \quad (13)$$

Igualando con la ecuación (10).

$$\frac{M}{2\pi h r^2} = \eta \frac{dv}{dy} \quad (14)$$

Cambiando a coordenadas cilíndricas.

$$\frac{M}{2\pi h r^2} = \eta r \frac{d\omega}{dr} \quad (15)$$

Siendo ω la velocidad angular.

Si se reorganiza y se integra la ecuación.

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} d\omega = \int_{R_1}^{R_2} \frac{M}{2\pi h \eta r^3} dr \quad (16)$$

Operando y despejando la viscosidad.

$$\eta = \frac{M(R_2^2 - R_1^2)}{\pi h R_2^2 R_1^2 (\omega_2 - \omega_1)} \quad (17)$$

Como todos los parámetros del equipo se conocen y no varían, se puede conocer la viscosidad obteniendo la diferencia de la velocidad angular entre ambos cilindros que presenta el instrumento.

$$\eta = \frac{cte}{(\omega_2 - \omega_1)} \quad (18)$$

Equipo utilizado:

El instrumento empleado es el Anton Para Stabinger SVM 3000, el cual se ha explicado anteriormente en la sección de densidad.

El cilindro interno presenta una densidad considerablemente baja y es capaz de flotar en cualquier líquido problema, además lleva incorporado un imán que lo mantiene en el centro y con una posición axial, se hace rotar a una velocidad angular constante, la diferencia de la misma entre el rotor interno y externo se corresponde con la viscosidad⁸.

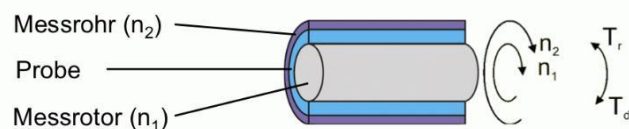


Figura 3. Esquema de Stabinger para la medida de la viscosidad.

- CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.

Se trata de la propiedad física que mide el transporte de carga eléctrica a través de un medio. Existen dos formas principales de transportar la corriente eléctrica, a través del movimiento de los electrones o de los iones. Para el estudio del comportamiento de líquidos iónicos y sus mezclas se debe al movimiento de cationes y aniones en sentidos opuestos, aunque el transporte de carga se produce en el mismo sentido⁹.

Las causas del movimiento de los iones se deben a las siguientes causas: la existencia de una diferencia de concentración de los iones (difusión), la presencia de un campo eléctrico (migración) o un gradiente de temperatura, densidad o presión (convección). Se estudia el segundo caso

La conductividad (κ) depende de muchos factores como es la movilidad de los iones presentes en las muestras o la naturaleza química de los cationes y iones presentes en las mismas. La unidad utilizada en el SI es el S/m.

Fundamento teórico:

La medida de esta propiedad, se basa en el principio del puente de Weathstone^{10,11} como se puede ver en la figura 4.

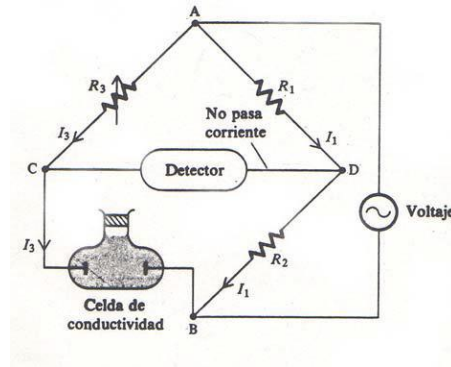


Figura 4. Esquema del puente de Weathstone⁹.

La celda de conductividad⁴, en la cual se encuentra la muestra, se une al puente. Para igualar el potencial de los puntos C y D, se ajusta la resistencia R_3 , hasta que no presente señal el detector. Por lo que al siguiendo la ley de Ohm, se cumple que:

$$\begin{aligned} V_{AD} &= I_1 R_1 \\ V_{AC} &= I_3 R_3 \\ V_{DB} &= I_1 R_2 \\ V_{CB} &= I_3 R \end{aligned} \quad (19)$$

Sabiendo que $V_{CD}=0$, se obtiene que.

$$\begin{aligned} V_{AC} &= V_{AD} \\ V_{CB} &= V_{DB} \end{aligned} \quad (20)$$

Y como consecuencia.

$$\begin{aligned} I_3 R_3 &= I_1 R_1 \\ I_3 R &= I_1 R_2 \end{aligned} \quad (21)$$

Dividiendo las dos expresiones anteriores.

$$\frac{R}{R_3} = \frac{R_2}{R_1} \quad (22)$$

La sonda está compuesta por dos placas entre las que se sitúa la muestra y se mide la resistencia entre estas. Sabiendo que L es la distancia entre las placas y S la superficie de las mismas, se calcula la conductividad utilizando la expresión:

$$\kappa = \frac{1L}{RS} = \frac{C}{R} \quad (23)$$

Siendo C una constante del conductímetro que se obtiene por calibrado.

Equipo utilizado.

Se ha utilizado un conductímetro Crison, modelo GLP 31, trabaja con una corriente alterna de 500 Hz y un voltaje efectivo de 0,5V. La celda de medida que se empleó se trata de una célula de medida 52 92 Hach.



Figura 5. Montaje del conductímetro.

Para realizar las medidas se emplea un baño termostático Julabo F25, que posee una incertidumbre de $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, se comprueba la temperatura del baño con un termómetro externo Temp7PT100 XS. El conductímetro presenta una incertidumbre de 5% en las medidas de conductividad.

El calibrado se realiza en el laboratorio cada 2 meses, para ello se miden 2 disoluciones (KCl $0,1$ y $0,01\text{M}$) de conductividad conocida, proporcionadas por la casa comercial, presentan 1413 y $147\text{ }\mu\text{S/cm}$ respectivamente.

Para realizar las medidas se añaden 3 mL aproximadamente de las muestras en un tubo de ensayo, se coloca la sonda que cubra completamente la zona de medida y se sella con Parafilm para reducir el posible contacto del líquido problema con la atmosfera. Posteriormente se programa la temperatura y una vez se alcanza el equilibrio se mide la conductividad, para cerciorarse de que se ha alcanzado el equilibrio se realiza la medida por duplicado. Las medidas se realizaron en una rampa térmica de 0 a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, cada $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a medida que disminuye la temperatura.

- ÍNDICE DE REFRACCIÓN.

Se trata de una medida que describe la propagación de la luz a través de un medio. Es una propiedad característica de cada material transparente o translúcido. Cuando la luz cambia el medio en el que se propaga, experimenta un cambio de dirección debido a la diferencia de las velocidades. El índice de refracción (n_D) se expresa matemáticamente como el cociente de la velocidad de la luz en el vacío (c) entre la velocidad de la luz en el medio a analizar (v)⁵.

$$n_D = \frac{c}{v} \quad (24)$$

Se trata de una propiedad adimensional y siempre mayor que 1, ya que es imposible superar la velocidad de la luz en el vacío.

En el estudio de LIs es muy interesante realizar estas medidas ya que permite calcular constantes dieléctricas y/o caracterizar sustancias puras.

Fundamento teórico:

Cuando un haz de luz pasa de un medio a otro experimenta un cambio en la dirección del rayo (Figura 6). Este proceso puede describirse con la ley de Snell¹² que establece una relación entre los senos de los ángulos de incidencia y los índices de los dos medios.

$$\frac{\text{sen } \theta_1}{\text{sen } \theta_2} = \frac{n_{D2}}{n_{D1}} \quad (25)$$

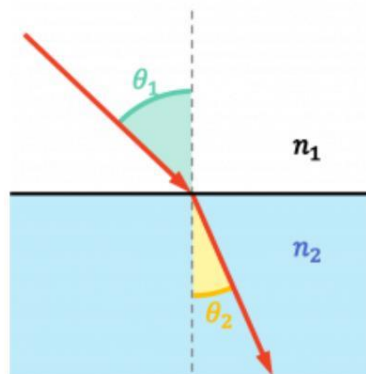


Figura 6. Ley de Snell.

Existen dos tipos distintos de refractómetros: refractómetros de ángulo límite y refractómetros de desplazamiento de imagen. En este trabajo se realizó las medidas con un refractómetro de ángulo límite cuyo diseño se basa en el refractómetro de Abbe (Figura 7). Se usa para medir el índice en líquidos y consiste en que la luz procedente de una fuente de radiación es reflejada por un espejo y golpea un prisma doble. La luz incidente atraviesa el doble prisma y el líquido a analizar únicamente si los ángulos de incidencia son menores al ángulo crítico de reflexión total^{13,14}.

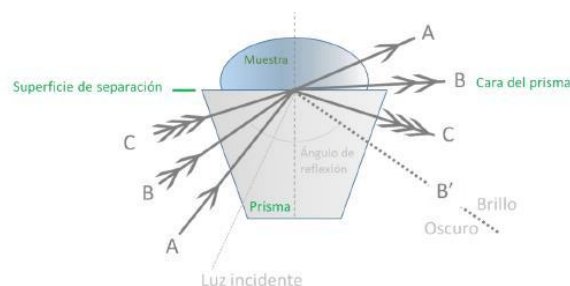


Figura 7. Esquema de la incidencia de luz en el refractómetro.

Si $n_1 > n_2$, el ángulo de incidencia que provoca que el ángulo de refracción valga 90° , se llama ángulo límite. Cuando el ángulo es mayor al ángulo límite la luz se refleja sin cambiar de medio. Si tenemos en cuenta que θ_1 es el ángulo límite (θ_L), se puede calcular el índice con la siguiente ecuación.

$$n_{D2} = n_{D1} \text{sen } \theta_L \quad (26)$$

Ya que: $\theta_1 = \theta_L$; $\theta_2 = 90^\circ$ y $\sin \theta_2 = 1$

Equipo utilizado:

Se realizan todas las medidas del índice de refracción con el refractómetro Anton Paar Abbemat-WR (Figura 8), presenta una incertidumbre de medida de $1 \cdot 10^{-5}$ con un termostato Peltier incorporado de $0,03^\circ\text{C}$.



Figura 8. Anton Paar Abbemat-WR.

La calibración del instrumento se hace en dos puntos a la temperatura de 25°C , utilizando agua tipo II y ciclohexano, el calibrado se realiza todos los días previamente a la medida de las muestras.

Se introducen 3 mL aproximadamente de la muestra a analizar, se deja estabilizar la medida y se toman 6-7 valores del índice de refracción, por último, se calcula la media para concretar el valor de la medida, todas las medidas se hacen a 25°C . El refractómetro está controlado por un ordenador.

- TENSIÓN SUPERFICIAL.

Se trata de la propiedad física que presenta la superficie de los líquidos, evalúa la fortaleza de las fuerzas intermoleculares de las moléculas que los forman. A diferencia de los sólidos que las moléculas se encuentran en una posición determinada, o los gases que presentan atracciones casi despreciables entre las moléculas moviéndose casi libremente. La tensión superficial evalúa la fortaleza de las fuerzas intermoleculares de las moléculas que los forman.

El estudio de esta propiedad presenta gran interés ya que permite entender fenómenos como: la capilaridad, formación de gotas, además, caracterizar compuestos surfactantes¹.

La unidad de medida de la tensión superficial en el SI es el N/m.

Fundamento teórico.

Las moléculas de un líquido en el interior de mismo se encuentran rodeadas por otros en todas las direcciones (Figura 9), estas sufren fuerzas de atracción hacia cada una de las moléculas lo que genera una fuerza resultante nula, sin embargo, en la superficie de los líquidos no ocurre esto ya que hacia el interior del líquido presenta fuerzas de atracción con otras moléculas de líquido, pero hacia el exterior lo hace con las del gas que lo rodea, como consecuencia de las fuerzas de cohesión líquido-líquido son mayores a las de líquido-gas, las moléculas de la superficie presentan una fuerza resultante en dirección hacia el interior del fluido¹⁵.

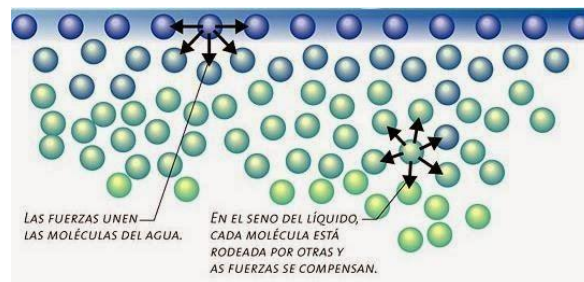


Figura 9. Esquema tensión superficial en un líquido.

Como consecuencia de este fenómeno, para llevar una molécula al interior del líquido es necesario realizar un trabajo que venza a esta fuerza, por lo que se puede definir la tensión superficial como:

$$dW = \sigma dA \quad (27)$$

Donde: W es el trabajo, σ el coeficiente de la tensión superficial y A el área de la superficie.

Para realizar las medidas de tensión superficial en este trabajo se ha empleado el método del volumen de gota, el cual se basa en hacer caer un líquido por un capilar, en la punta hacia al exterior se forma una gota de geometría esférica, que por acción de la gravedad cae, mientras que la fuerza que se opone es debida al coeficiente de la tensión superficial. Lo que puede expresarse por la ley de Tate¹⁶.

$$P = mg = V\Delta\rho g \quad (28)$$

$$F = 2\pi r_{cap}\sigma \quad (29)$$

En el momento en el que la gota se desprende del capilar, se igualan las dos fuerzas, por lo que:

$$V\Delta\rho g = 2\pi r_{cap}\sigma \quad (30)$$

Esta ley se cumple para un comportamiento ideal, pero esto no ocurre, la gota en el momento de desprenderse pierde su forma esférica en el extremo del

capilar formando un cuello (Figura 10), por lo que es necesario corregirlo introduciendo un factor f .

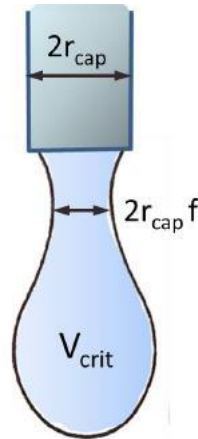


Figura 10. Esquema de la caída de una gota en el capilar.

Despejando la ecuación (30) e introduciendo en factor de corrección.

$$\sigma = \frac{V\rho_L g}{2\pi r_{cap} f} \quad (31)$$

Donde el factor de corrección (f), que se obtuvo experimentalmente por Harkins y Wilkinson¹⁷ siendo función del radio de capilar.

Siendo ρ_L , la densidad del líquido problema, puesto que la densidad del aire se considera despreciable frente a la de la muestra líquida.

Equipo utilizado.

Para obtener la tensión superficial de las muestras que se analizaron en este trabajo se ha utilizado el tensiómetro Lauda TVT1, conectado a un baño termostático Lauda RC6 CP (Figura 11). El tensiómetro realiza las medidas por el método del volumen de gota, capaz de proporcionar las medidas con una incertidumbre de 0,02 mN/m, mientras que el baño termostático presenta un error asociado de 0,1°C.



Figura 11. Baño termostático Lauda RC6 CP y Tensiómetro Lauda TVT1.

El esquema del equipo (Figura 12) para la medida de la tensión superficial consta de varios dispositivos: Un capilar de acero (1) cuyo radio mide 1.38 mm, el cual se une a una jeringuilla de 1 mL (2), que está programada por un controlador (3), que se encuentra conectado a un microprocesador (4). Por otro lado, el capilar se introduce en una cubeta (5) donde cae la gota, en la cubeta se sitúa un sensor fotoeléctrico (6) que es capaz de registrar el momento en que se desprende la gota del capilar. El sistema se encuentra conectado a un ordenador posee el software Lauda TVT (7) capaz de obtener el valor de la tensión superficial⁴.

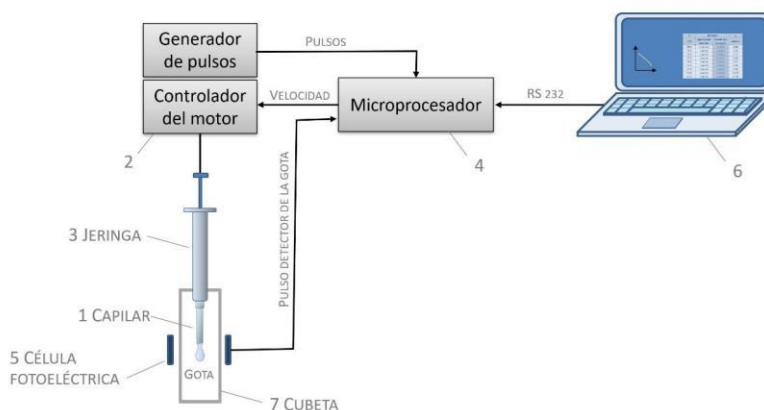


Figura 12. Esquema tensiómetro lauda TVT.

La medida se obtiene por el software siguiendo los siguientes pasos¹.

- 1- Mide el volumen de la gota.
- 2- Obtiene el valor de f utilizando la expresión de Harkins y Wilkinson.
- 3- Obtiene el valor de σ utilizando la ecuación (31).

Para realizar la medida se extrae la jeringuilla y el capilar del tensiómetro y se carga con el líquido cuidadosamente para que no queden burbujas de aire en el interior, se tiene especial precaución de no dañar el extremo del capilar para no generar deformaciones que afecten a la medida.

Una vez cargada la jeringuilla se introduce en el tensiómetro y se conecta al baño termostático para que las muestras estén a 25°C, se deja en el baño un cierto tiempo para que se estabilice a la temperatura deseada.

Finalmente, se realiza la medida, para ello se ha programado 7 ciclos de 3 gotas cada uno. Por lo que se requieren 21 gotas para medir la tensión superficial. Se repite cada medida dos veces y se haya la media de las dos medidas para tomar el valor.

Una vez se han medido los dos valores de la tensión superficial se limpia la jeringuilla y la cubeta con etanol y se seca con una corriente de aire seco.

Para realizar la calibración del equipo se midió la tensión del agua tipo II a 25°C, hasta que los valores sean iguales a los de la bibliografía 72,8 mN/m¹⁸.

Metodología:

- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Ya que el EAN es un LI higroscópico, es decir, incorpora agua de la atmósfera, es necesario que las muestras se preparen en una cámara sellada herméticamente (Figura 13). Para reducir esta humedad se utilizó sílica-gel, se cambia cada 3-4 días aproximadamente, la humedad relativa se mantiene inferior al 20%, esta medida se realiza con un higrómetro cada vez que se preparan las muestras de cada disolvente. Posteriormente, las muestras se almacenan en tubos de ensayo los cuales se sellan con Parafilm.



Figura 13. Cabina con humedad reducida.

- REACTIVOS.

Tabla 1. Compuestos empleados en este trabajo.

Compuesto	Fórmula química	Masa molar (g/mol)	Estructura	Casa comercial	Pureza
Nitrato de etilamonio (EAN)	$C_2NH_8NO_3$	108.10		Io-li-tec	≥97%
Agua	H_2O	18.02		UDC	Tipo II
γ-butirolactona	$C_4H_6O_2$	86.09		Sigma-Aldrich	≥99%
1-propanol	C_3H_8O	60.10		Fluka	≥99.5%
1,3-propanodiol	$C_3H_8O_2$	76.09		Merk	≥99.5%

El EAN que se utiliza en la realización del siguiente trabajo, se sometió a un secado antes de realizar las distintas muestras. Se secan 500 mL aproximadamente de EAN en un rotavapor y se realiza el proceso de secado a una presión de 10 mbar y una temperatura de 120°C durante 8 horas. El LI se mantiene en argón⁴.

Posteriormente, antes de la realización de las medidas de las distintas propiedades físicas se obtuvo el valor de la concentración de agua en el EAN, mediante un equipo de valoración Karl-Fischer.



Figura14. Karl-Fischer C10S

Se realizan dos medidas del contenido en agua en el EAN en dos fechas distintas, una antes de empezar la preparación de las muestras y otra una vez se ha acabado la estancia en el laboratorio.

Tabla 2. Concentración de agua en el EAN.

Compuesto	Fecha	[H₂O] (ppm)
EAN	6/2/2023	1587.2
EAN	30/3/2023	2998.7

Se observa que el contenido en agua aumentó considerablemente con el paso del tiempo, esto solo provocaría errores en la medida de las propiedades físicas del LI puro, ya que pequeñas concentraciones de agua provocan grandes cambios en sus propiedades¹⁹, pero este no fue un problema en el trabajo, ya que las propiedades del compuesto puro se miden al principio del trabajo. Para las demás muestras no las modifican ya que el contenido en agua es despreciable frente a los disolventes que se estudian.

Además, previamente a la preparación de las muestras se analiza el EAN, mediante un análisis termogravimétrico (ATG), se escoge una rampa de 10 °C/min, desde los 0 hasta los 400 °C. Se muestra el espectro (Figura 15) donde se compara el porcentaje de masa que se pierde frente a la temperatura.

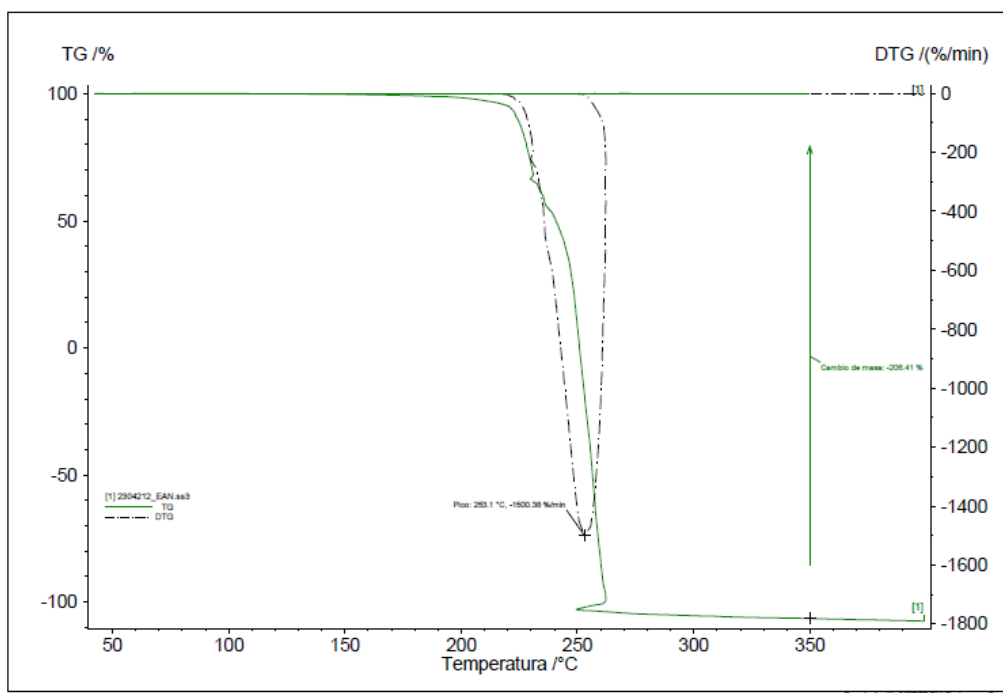


Figura 15. ATG del EAN seco respecto a la temperatura.

Se observa que a la temperatura de 180⁰C comienza a descender la masa de LI suavemente, al superar los 200⁰C, se observa como la pendiente decrece más. Esto se explica a que la cantidad de agua que se encuentra en el EAN puro (Tabla 2) comienza a evaporarse 180⁰C, ya que al encontrarse en disolución aumenta el punto ebulloscópico, por otro lado, al superar los 200⁰C y superar la temperatura de ebullición del EAN este comienza a evaporarse²⁰.

Datos experimentales.

En esta sección es donde se exponen todos los valores experimentales medidos de las propiedades físicas (densidad, viscosidad, conductividad eléctrica, tensión superficial e índice de refracción) del EAN puro y sus mezclas con agua, γ -butirolactona, 1-propanol o 1,3-propanodiol, como ya se ha comentado anteriormente en este trabajo.

Inicialmente, se muestran los datos del LI puro y su mezcla acuosa, ya que para estos reactivos existen medidas en la literatura, por lo que se comparan los datos recogidos en el laboratorio con aquellos. Finalmente, se exponen los datos con las mezclas de los demás disolventes las cuales son medidas novedosas.

Los datos experimentales recogen en tablas y se representan en gráficas frente a la temperatura y la fracción molar de EAN (X_{EAN}), sin embargo, los datos de la literatura únicamente se mostrarán en las gráficas, comparándolos con los datos obtenidos en el laboratorio.

- EAN PURO Y MEZCLAS ACUOSAS.

Densidad.

Se muestran los datos de densidad en el SI kg/m³. En la tabla 20, se observan los valores de densidad del LI puro y su mezcla con agua a distintas temperaturas [10-90°C] y a varias fracciones molares. Los datos se obtienen de manera descendente desde los 90°C hasta los 10°C tomando los valores cada 5 grados.

Tabla 3. Datos experimentales de densidad (ρ) de las mezclas (LI+H₂O) frente a la temperatura (T) y la fracción molar de EAN (X).

T (°C)	ρ (kg/m ³)			
	X_{EAN}			
	0,0533	0,1423	0,3408	1
10,00	1061,8	1121,1	1176,9	1220,7
15,00	1059,6	1118,1	1173,6	1217,5
20,00	1057,4	1115,1	1170,2	1214,4
25,00	1055,1	1112,0	1166,9	1211,3
30,00	1052,7	1108,9	1163,6	1208,2
35,00	1050,2	1105,8	1160,3	1205,1
40,00	1047,6	1102,7	1157,0	1202,0
45,00	1044,9	1099,5	1153,7	1194,9
50,00	1042,1	1096,4	1150,4	1191,8
55,00	1039,2	1093,2	1147,2	1188,7
60,00	1036,3	1089,9	1143,9	1185,7
65,00	1033,1	1086,6	1140,6	1182,8
70,00	1029,9	1083,3	1137,4	1180,0
75,00	1026,7	1080,0	1134,1	1177,3
80,00	1023,3	1076,5	1130,8	1175,1
85,00	1019,8	1073,0	1127,4	1173,2
90,00	1015,8	1069,2	1123,5	1172,0

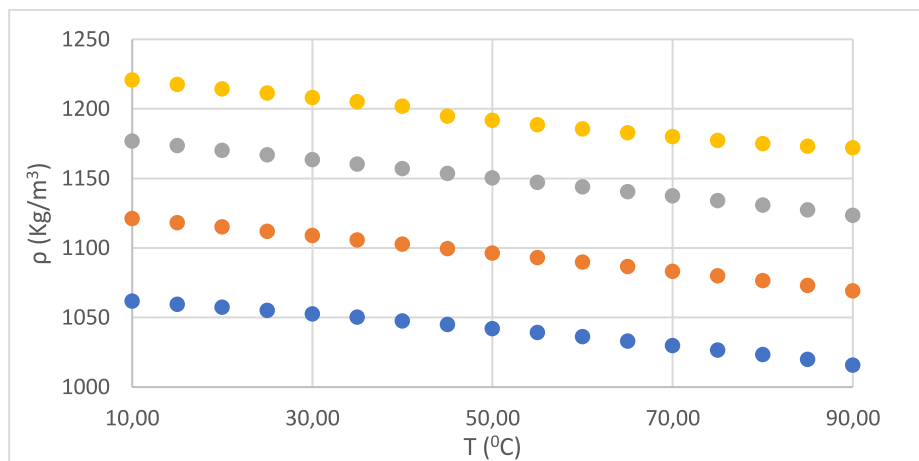


Figura 16. Datos experimentales de la densidad frente a la temperatura. Los puntos de color amarillo se tratan de EAN puro, los demás para mezclas de EAN+H₂O: grises ($X_{EAN}=0,3408$), naranjas ($X_{EAN}=0,1423$) y azules ($X_{EAN}=0,0533$).

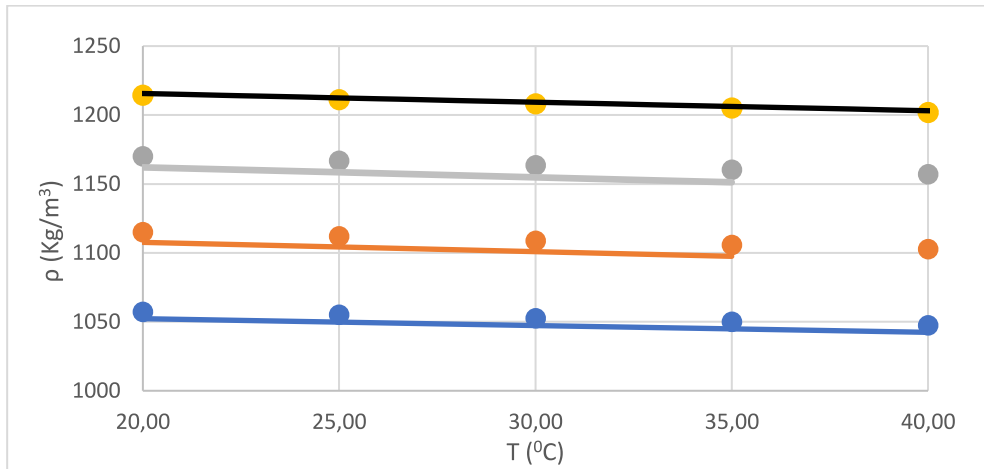


Figura 17. Comparación de los datos experimentales de densidad frente a la literatura. Los puntos se tratan de las medidas experimentales de las mezclas de LI y agua: amarillos ($X_{EAN}=1$), grises ($X_{EAN}=0.3408$), naranjas ($X_{EAN}=0.1423$) y azules ($X_{EAN}=0.05333$), por otra parte, las líneas se tratan de los datos obtenidos con la literatura^{21,22}:

Los datos se comparan en el rango de temperaturas de [20-40°C], puesto que la literatura solo se obtiene para este rango. Los datos que no coinciden con la fracción molar de la literatura, se calculan los valores de la densidad interpolándolos en la fracción molar que se trabaja en el laboratorio.

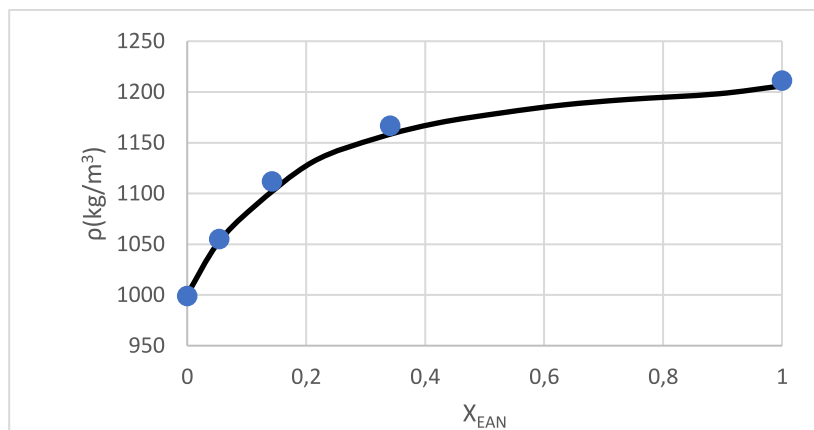


Figura 18. Datos de densidad frente a la fracción molar de EAN. Los puntos azules se tratan de las medidas experimentales, mientras que la línea negra de los datos proporcionados por la literatura²². Todos los datos están tomados para una temperatura de 25°C.

Se observa que los datos medidos coinciden dentro del error experimental con los valores obtenidos de la literatura, aunque se observa una ligera tendencia a que los valores obtenidos en el laboratorio son mayores, una posible razón de estos resultados puede ser que el líquido iónico de partida que se usó en este trabajo presentaba una menor concentración de agua²⁰.

Viscosidad.

Se observan las medidas de viscosidad de las muestras estudiadas en (mPa·s). Para la obtención de estos datos se usó el mismo procedimiento que para las medidas de densidad, ya que su trabajo con el mismo instrumento, Anton-Paar Stabinger SVM 3000.

Tabla 4. Datos experimentales de viscosidad (η) de las mezclas (LI+H₂O) frente a la temperatura (T) y la fracción molar de EAN (X).

T (°C)	η (mPa·s)			
	X_{EAN}			
	0,0533	0,1423	0,3408	1
10,00	1,803	2,608	5,828	65,730
15,00	1,591	2,300	5,110	53,384
20,00	1,417	2,049	4,525	44,003
25,00	1,275	1,844	4,040	36,766
30,00	1,157	1,655	3,624	31,093
35,00	1,055	1,507	3,281	26,583
40,00	0,958	1,387	2,993	22,950
45,00	0,880	1,290	2,743	20,674
50,00	0,817	1,177	2,559	18,171
55,00	0,759	1,092	2,373	16,091
60,00	0,708	1,015	2,204	14,344
65,00	0,662	0,948	2,037	12,867
70,00	0,616	0,919	1,896	11,605
75,00	0,574	0,853	1,777	10,521
80,00	0,531	0,806	1,670	9,577
85,00	0,485	0,769	1,578	8,758
90,00	0,458	0,832	1,493	7,948

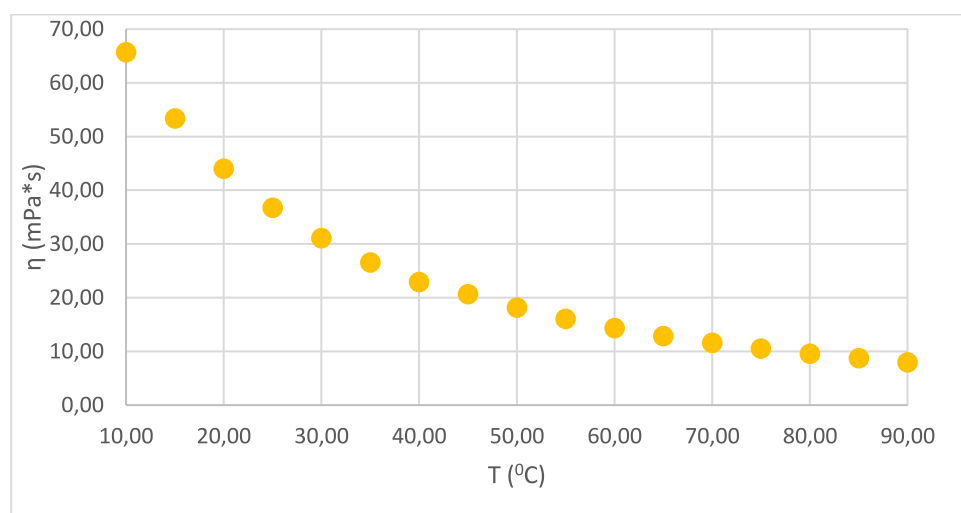


Figura 19. Datos experimentales de las viscosidades de EAN puro frente a la temperatura.

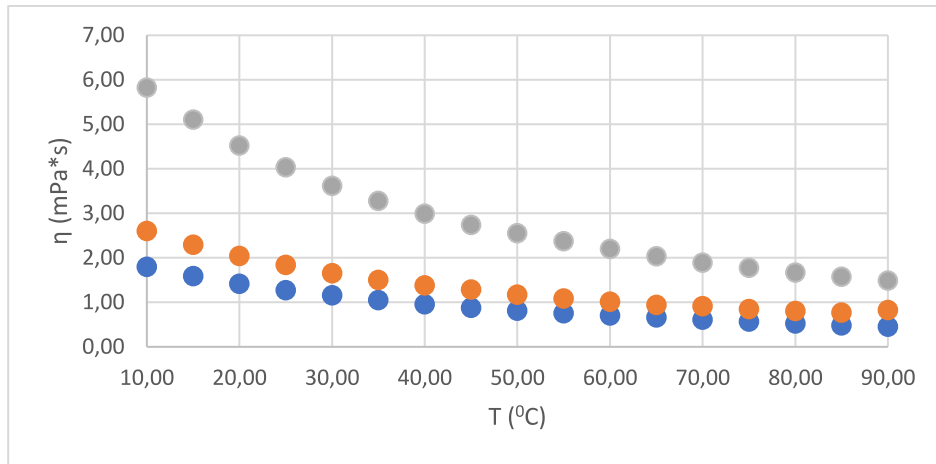


Figura 20. Representación de las viscosidades experimentales de las mezclas de EAN+H₂O, donde los puntos de distintos colores reflejan distintas fracciones molares: grises ($X_{EAN}=0,3408$), naranjas ($X_{EAN}=0,1423$) y azules ($X_{EAN}=0,0533$).

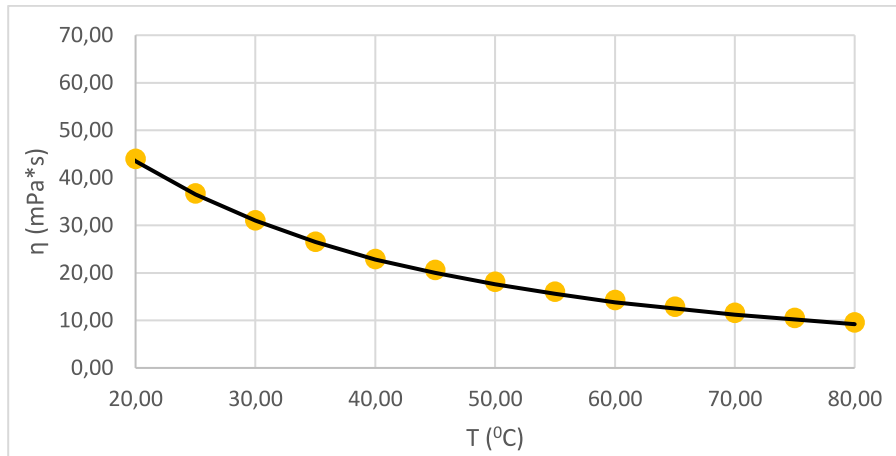


Figura 21. Comparación de los datos de viscosidad de EAN puro frente a la temperatura: datos experimentales (puntos amarillos) y datos literatura²¹ (línea negra).

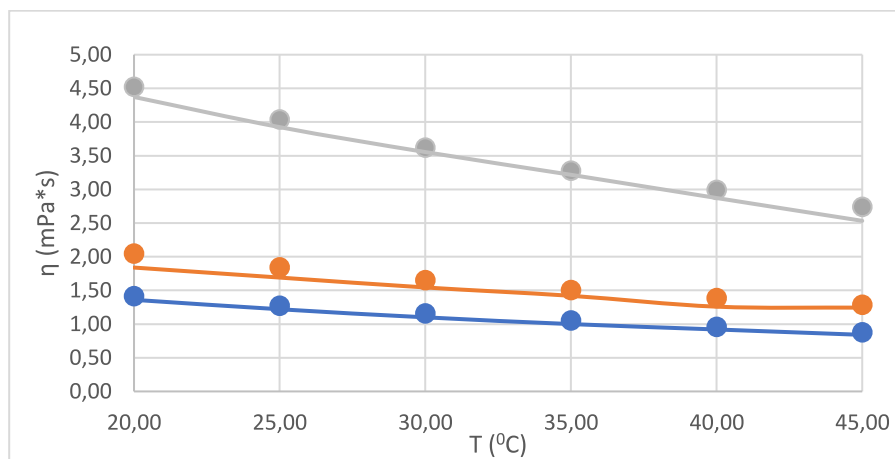


Figura 22. Comparación de los datos experimentales de densidad frente a la literatura. Los puntos se tratan de las medidas experimentales de las mezclas de LI y agua: grises ($X_{EAN}=0.3408$), naranjas ($X_{EAN}=0.1423$) y azules ($X_{EAN}=0.0533$), por otra parte, las líneas se tratan de los datos obtenidos con la literatura²².

Se observa que para tanto el LI puro como para la fracción más pequeña de disolvente, los datos experimentales (puntos) coincide casi perfectamente con los de la literatura^{21,22} (líneas), pero con las otras dos fracciones molares intermedias no lo hace, aunque se encuentran dentro del error experimental, sin embargo, la diferencia con respecto a las medidas de densidad, anteriormente mencionadas en este trabajo, es mayor. Esto es consecuencia de que pequeños cambios en la concentración del disolvente se manifiesta con grandes cambios en la viscosidad del líquido.

En esta sección también se separó en dos gráficas los valores del LI puro con las mezclas, ya que el cambio en la escala de viscosidad es demasiado grande.

Las figuras anteriores se compara las medidas experimentales con la literatura, se realizan para [20-45⁰C] donde existen datos con los que comparar.

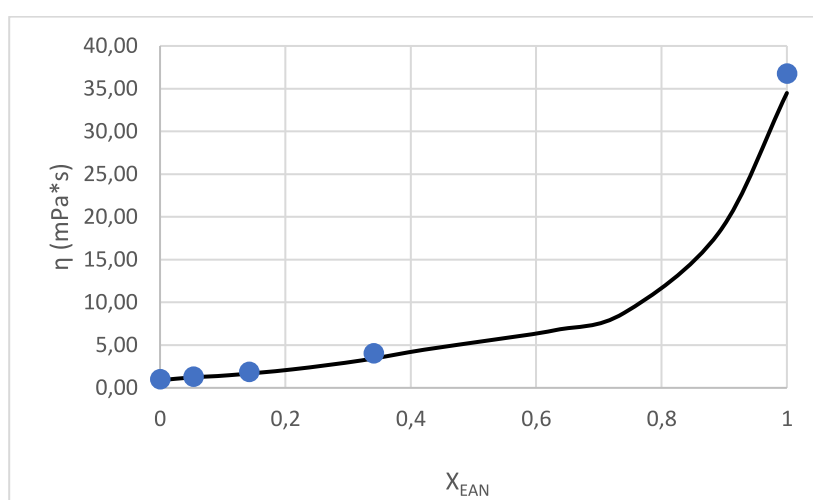


Figura 23. Representación de la viscosidad frente a la fracción molar de LI. Los puntos azules son medidas experimentales y la línea negra las de la literatura²². Todos los datos son a 25⁰C.

En la figura 23 se observa que los datos experimentales coinciden con los proporcionados por la literatura, aunque para poder analizar mejor las medidas se debería haber tomado alguna muestra en la zona superior a 0.5 en fracción molar.

Conductividad eléctrica.

A continuación, se mostrarán los datos obtenidos de la conductividad para el EAN puro y las muestras de su mezcla con agua. Se trabajó en un intervalo de temperaturas de [0-90⁰C], donde se toman las medidas cada 5⁰C. Las medidas se exponen en la tabla 6 en el SI (S/m).

Tabla 5. Medidas experimentales de la conductividad a distintas temperaturas y fracción molar de LI.

T (°C)	κ (S/m)			
	X_{EAN}			
	0,0533	0,1423	0,3408	1
0,0	5,79	7,52	5,93	0,92
5,0	6,50	8,32	6,40	1,12
10,0	7,25	9,15	7,05	1,33
15,0	8,00	10,02	7,76	1,58
20,0	8,77	10,83	8,45	1,85
25,0	9,54	11,63	9,15	2,14
30,0	10,31	12,77	9,85	2,44
35,0	11,03	13,42	10,54	2,77
40,0	11,72	14,11	11,22	3,12
45,0	12,40	14,82	11,85	3,57
50,0	13,19	15,53	12,49	3,94
55,0	14,08	16,23	13,12	4,32
60,0	14,62	16,90	13,73	4,72
65,0	15,44	17,54	14,29	5,14
70,0	15,96	18,14	14,85	5,54
75,0	16,21	18,67	15,03	5,94
80,0	16,54	19,09	15,41	6,37
85,0	16,96	19,54	15,91	6,78
90,0	17,35	20,00	16,27	7,18

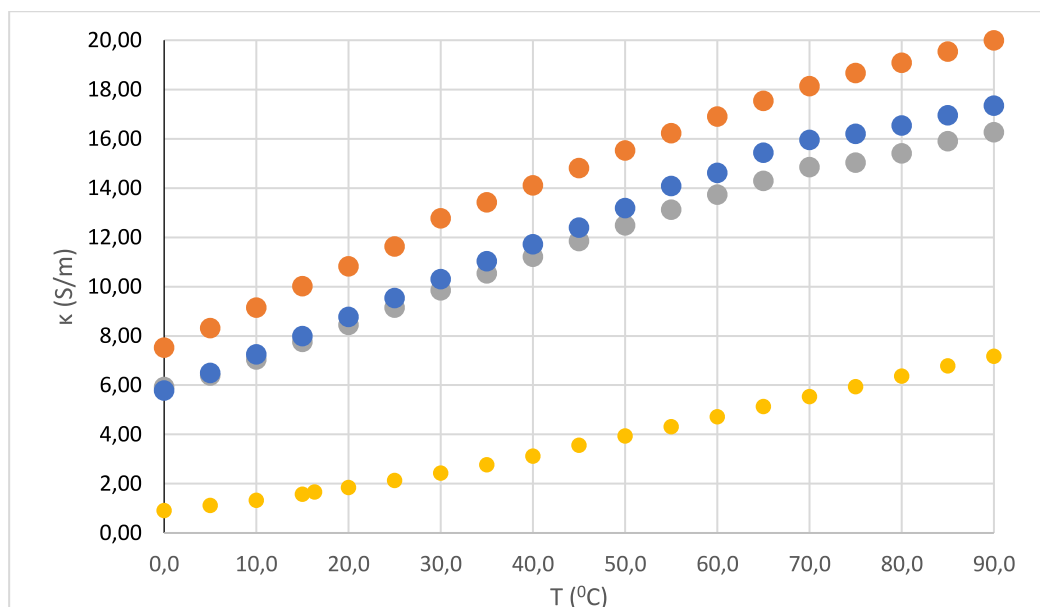


Figura 24. Representación de las medidas experimentales de la conductividad frente a la temperatura, donde los puntos de distintos colores son: amarillos (EAN puro), grises ($X_{EAN}=0.3408$), naranjas ($X_{EAN}=0.1423$) y azules ($X_{EAN}=0.0533$).

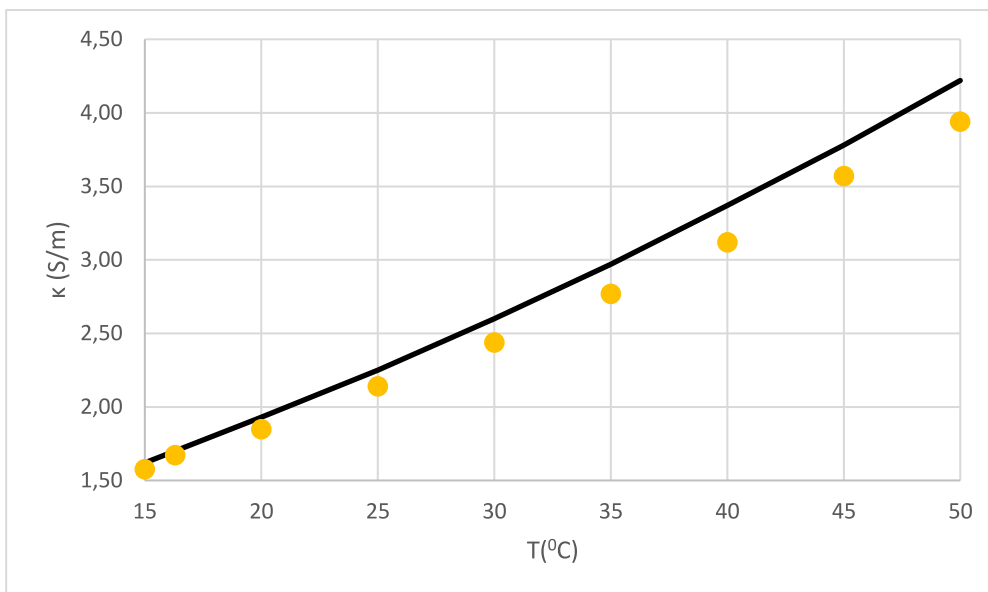


Figura 25. Comparación de las medidas experimentales de EAN puro frente a la temperatura con los datos de la literatura²².

En el caso de la conductividad eléctrica no se pudieron comparar los valores experimentales con la literatura científica, ya que no se han encontrado datos de esta propiedad para las mezclas con agua, únicamente del líquido iónico puro.

Se observa que los valores de la conductividad eléctrica son más bajos que los proporcionados por la literatura, una razón que explique esta diferencia puede achacarse a que el EAN que se ha utilizado en este trabajo contiene una concentración menor de agua, que el que se utilizó para los datos de la literatura²¹, ya que pequeños cambios en la cantidad que tiene un LI puro provocan grandes cambios en la conductividad eléctrica¹⁹.

Únicamente se representa el tramo de temperaturas en los que se tiene los datos de la literatura [15-50°C].

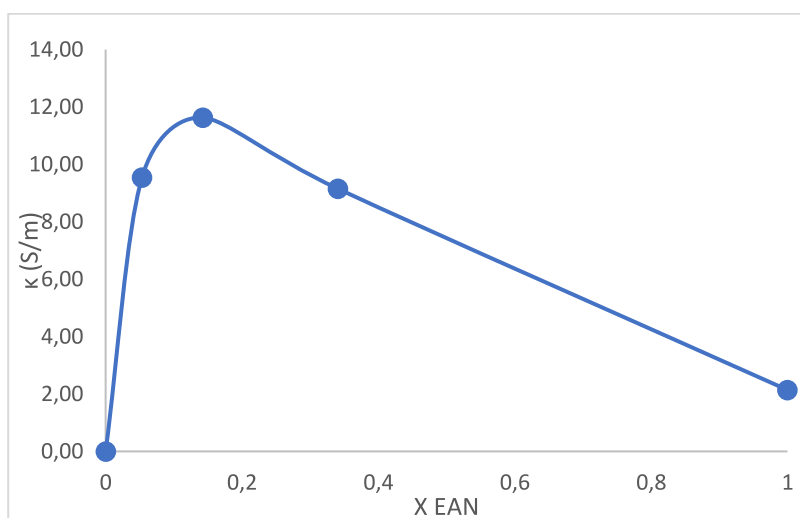


Figura 26. Representación de las medidas experimentales de κ frente a la fracción molar de EAN, la línea solo presenta una ayuda visual. Datos obtenidos a 25°C.

Se observa como la conductividad eléctrica aumenta a medida que la concentración de LI lo hace, hasta que se alcanza un máximo ($X_{EAN}=0,1423$) y a continuación va disminuyendo hasta alcanzar la κ del EAN puro.

Tensión superficial.

Se exponen las medidas experimentales de la tensión superficial de líquido iónico bajo estudio y sus mezclas con agua a distintas fracciones molares de LI. Las medidas se expresan en (mN/m) y únicamente se hará a una temperatura 25°C.

Tabla 6. Datos experimentales de la tensión superficial a distintas fracciones molares de EAN, todos los datos medidos a 25°C.

X_{EAN}	σ (N/m)
1	48,21
0,3408	52,36
0,1423	57,33
0,0533	64,50

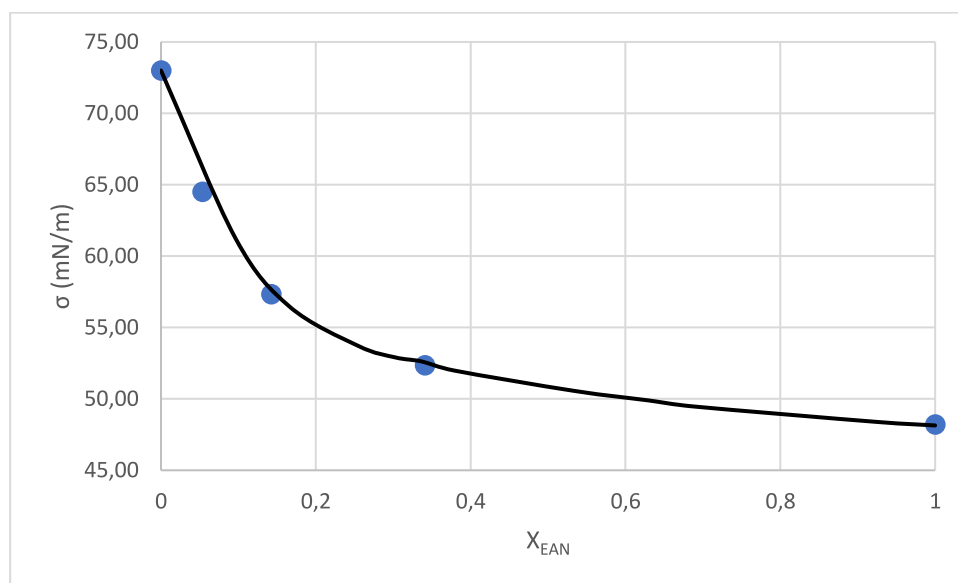


Figura 27. Comparación de las medidas experimentales (puntos azules) de la tensión superficial con la literatura¹⁸ (línea negra) frente fracción molar de líquido iónico. Datos a 25°C.

Se puede comprobar que en la figura 27 que los datos experimentales coinciden con los proporcionados por la literatura dentro del error experimental, se observa que a fracciones molares de LI pequeñas la variación de la tensión superficial es mayor.

Índice de refracción.

En este apartado se mostrarán las medidas del índice de refracción del EAN y sus mezclas con agua, todas las medidas obtenidas se encuentran a 25°C.

Tabla 7. Datos experimentales del índice de refracción a 25°C.

X_{EAN}	n_D
1	1,4542
0,3408	1,4254
0,1423	1,3938
0,0533	1,3633

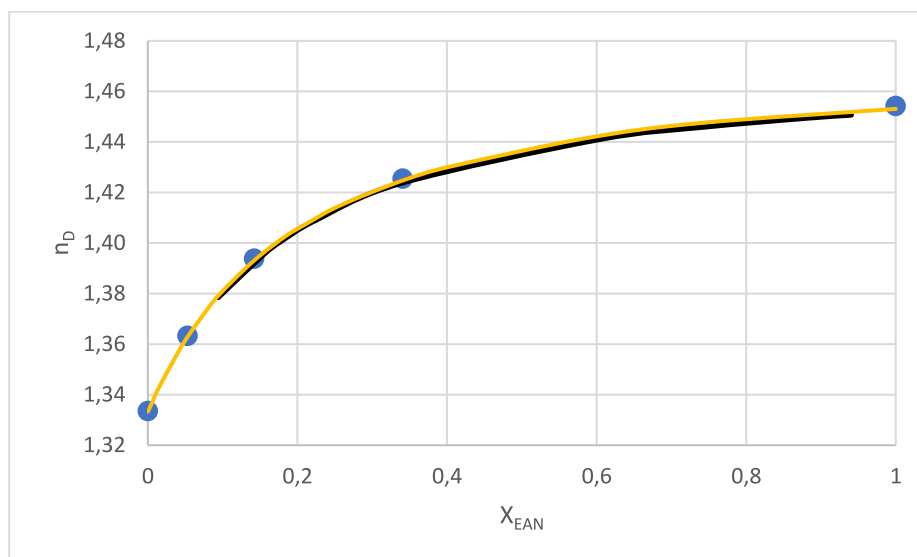


Figura 28. Comparación de las medidas experimentales (puntos azules) de la tensión superficial con la literatura^{18,23} (línea negra¹⁸), (línea amarilla²³) frente fracción molar de líquido iónico. Datos a 25°C.

Se observa en la figura 28 que los datos experimentales se encuentran en los mismos valores dentro del error experimental que los datos tomados de la literatura científica.

- EAN CON OTROS DISOLVENTES (γ -BUTIROLACTONA, 1-PROPANOL O 1,3-PROPANODIOL).

En este apartado, se expondrán las medidas de todas las propiedades físicas analizadas en este trabajo para las mezclas binarias de EAN con: γ -butirolactona, 1-propanol o 1,3-propanodiol.

Densidad.

Se realizaron las medidas en el mismo rango de temperaturas que los datos de densidad expuestos anteriormente en esta memoria y se exponen (tabla 9) en las unidades del sistema internacional.

Tabla 8. Medidas experimentales de la densidad de las mezclas binarias de EAN con: γ -butirolactona, 1-propanol, 1,3-propanodiol en función de la fracción molar de Li y temperatura.

Disolvente	X_{EAN}	ρ (kg/m ³)																
		10,00	15,00	20,00	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00	60,00	65,00	70,00	75,00	80,00	85,00	90,00
γ -Butirolactona	0,801	1209,8	1206,5	1203,2	1199,9	1196,6	1193,4	1190,2	1187,0	1183,8	1180,6	1177,5	1174,4	1171,3	1168,2	1165,1	1161,8	1158,9
	0,601	1197,7	1194,2	1190,6	1187,0	1183,5	1180,0	1176,5	1173,0	1169,6	1166,1	1162,7	1159,3	1155,9	1152,5	1149,1	1145,6	1141,9
	0,500	1191,0	1187,3	1183,5	1179,8	1176,1	1172,4	1168,8	1165,1	1161,5	1157,9	1154,3	1150,7	1147,1	1143,5	1140,0	1136,4	1132,5
	0,402	1183,2	1179,3	1175,4	1171,4	1167,6	1163,7	1159,8	1156,0	1152,2	1148,4	1144,6	1140,8	1137,0	1133,2	1129,4	1125,6	1121,6
	0,199	1165,0	1160,6	1156,3	1152,0	1147,7	1143,4	1139,1	1134,8	1130,5	1126,3	1122,0	1117,7	1113,5	1109,2	1104,9	1100,5	1095,7
1-Propanol	0,800	1154,8	1151,6	1148,3	1145,1	1142	1138,9	1135,8	1132,7	1129,6	1126,6	1123,6	1120,5	1117,5	1114,6	1111,5	1108,3	1104,7
	0,600	1082,7	1079,4	1076,1	1072,8	1069,5	1066,2	1063,0	1059,8	1056,6	1053,4	1050,2	1047,0	1043,8	1040,6	1037,4	1034,1	1030,4
	0,501	1043,3	1039,9	1036,5	1033,1	1029,8	1026,5	1023,2	1019,9	1016,6	1013,2	1009,8	1006,4	1003,1	999,8	996,8	993,4	989,5
	0,400	1001,6	998,4	994,9	991,5	988,0	984,6	981,1	977,7	974,3	970,8	967,4	964,0	960,5	957,1	953,6	949,9	945,8
	0,200	913,5	909,8	906,1	902,4	898,7	895,1	891,4	887,6	883,9	880,1	876,4	872,5	868,6	864,7	860,7	856,7	852,2
1,3-Propanodiol	0,800	1196,3	1193,1	1189,9	1186,8	1183,7	1180,6	1177,6	1174,6	1171,6	1168,6	1165,7	1162,7	1159,8	1156,9	1153,9	1150,9	1147,4
	0,600	1167,9	1164,8	1161,6	1158,5	1155,4	1152,3	1149,3	1146,3	1143,3	1140,3	1137,3	1134,4	1131,4	1128,5	1125,5	1122,5	1119,0
	0,499	1150,6	1147,5	1144,4	1141,2	1138,2	1135,1	1132,1	1129,0	1126,0	1123,0	1120,0	1117,1	1114,1	1111,1	1108,2	1105,1	1101,6
	0,401	1135,8	1132,7	1129,6	1126,5	1123,4	1120,4	1117,4	1114,3	1111,3	1108,3	1105,3	1102,3	1099,3	1096,4	1093,3	1090,2	1086,5
	0,195	1099,8	1096,8	1093,7	1090,7	1087,6	1084,6	1081,6	1078,5	1075,5	1072,4	1069,4	1066,3	1063,2	1060,2	1057	1053,8	1050,1

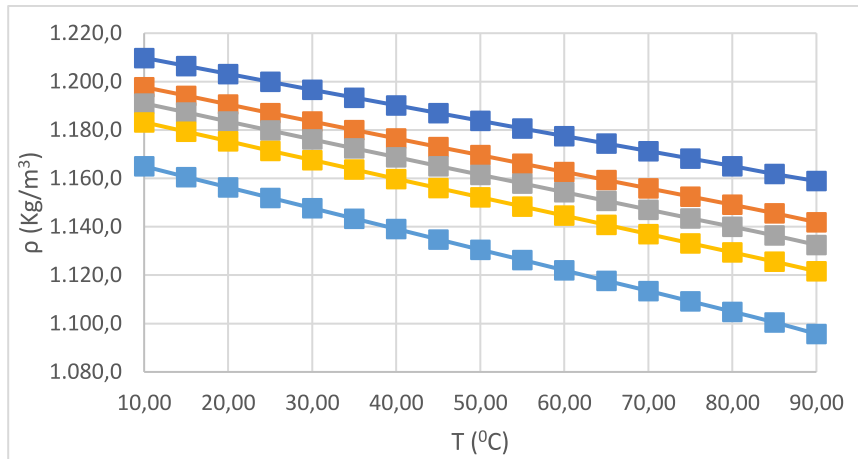


Figura 29. Densidad frente a la temperatura de las mezclas de EAN + γ -butirolactona: azul oscuro ($X_{EAN}=0,801$), naranja ($X_{EAN}=0,601$), grises ($X_{EAN}=0,500$), amarillos ($X_{EAN}=0,402$) y azul claro ($X_{EAN}=0,199$).

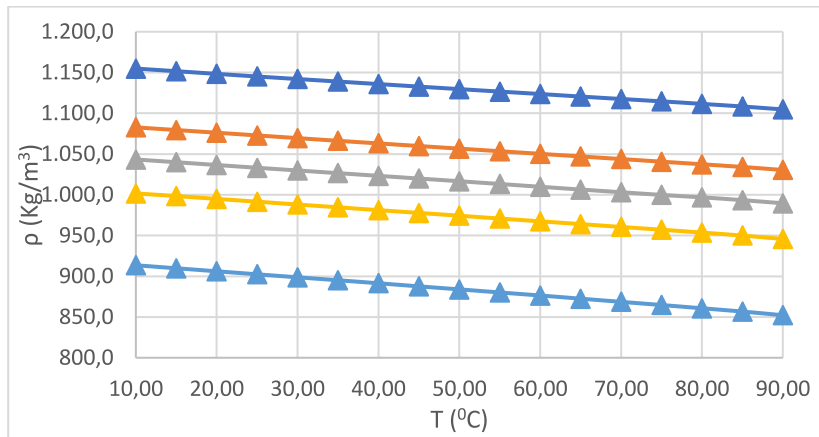


Figura 30. Densidad frente a la temperatura de las mezclas de EAN + 1-propanol: azul oscuro ($X_{EAN}=0,800$), naranja ($X_{EAN}=0,600$), grises ($X_{EAN}=0,501$), amarillos ($X_{EAN}=0,400$) y azul claro ($X_{EAN}=0,200$).

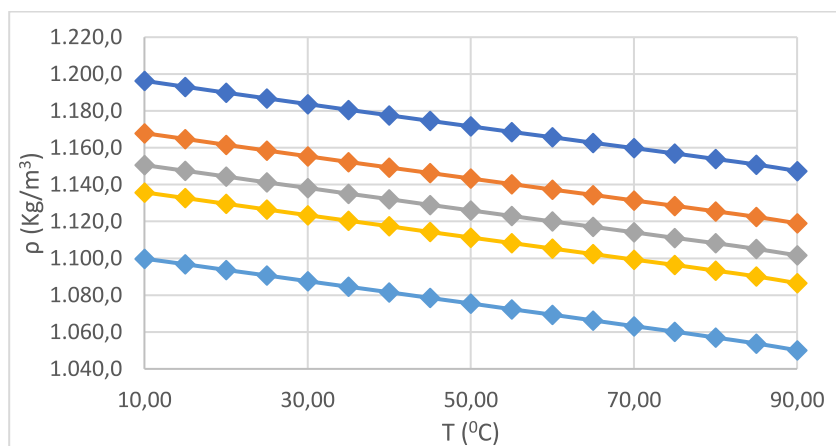


Figura 31. Densidad frente a la temperatura de las mezclas de EAN + 1,3-propanodiol: azul oscuro ($X_{EAN}=0,800$), naranja ($X_{EAN}=0,600$), grises ($X_{EAN}=0,499$), amarillos ($X_{EAN}=0,401$) y azul claro ($X_{EAN}=0,195$).

Observando las figuras 29, 30 y 31 se comprueba que a medida que la temperatura es mayor la densidad disminuye, ajustando el decrecimiento de la densidad se observa que lo hace de manera rectilínea, por lo que se puede obtener una expresión que nos permita deducir la densidad de una mezcla en función de su temperatura.

Sabiendo que la ecuación que explica una recta es:

$$\rho = BT + A \quad (32)$$

Los parámetros para cada una de las muestras se observan en la tabla 9.

Tabla 9. Parámetros de las rectas para cada una de las mezclas analizadas.

Disolvente	X_{EAN}	B	A	R^2
γ -Butirolactona	0,801	-0,636	1215,8	0,9999
	0,601	-0,694	1204,4	0,9999
	0,500	-0,728	1198,0	0,9999
	0,402	-0,767	1190,7	0,9999
	0,199	-0,860	1173,5	0,9999
1-Propanol	0,800	-0,618	1160,7	0,9999
	0,600	-0,648	1089,0	0,9999
	0,501	0,667	1049,9	0,9999
	0,400	-0,692	1008,8	0,9999
	0,200	-0,759	921,5	0,9999
1,3-Propanodiol	0,800	-0,604	1201,9	0,9999
	0,600	-0,605	1173,7	0,9999
	0,499	-0,606	1156,5	0,9999
	0,401	-0,608	1141,8	0,9999
	0,195	-0,615	1106,1	0,9999

Se puede observar que a medida que se reduce la fracción molar LI la pendiente disminuye ligeramente, además de que las medidas se ajustan perfectamente a una recta, ya que sus coeficientes son muy próximos a 1.

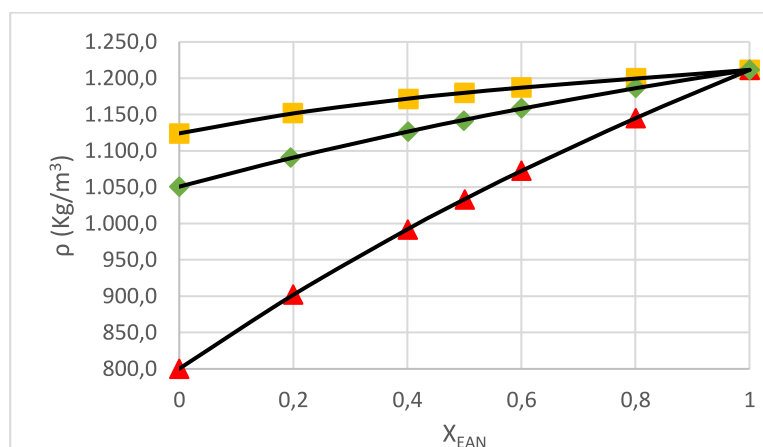


Figura 32. Densidad frente a la fracción molar de EAN para los disolventes: γ -Butirolactona (cuadrados amarillos), 1-propanol (triángulos rojos) y 1,3-propanodiol (rombos verdes) mientras, el ajuste de la ec.33 (líneas negras). Datos para 25°C.

Para realizar los valores de la densidad en función de la fracción molar de EAN, se realizaron los ajustes polinómicos, que siguen la ecuación.

$$\rho = \sum_{k=0}^N B_k X_{EAN}^k \quad (33)$$

Donde ρ es la densidad, k el grado del polinomio, X_{EAN} la fracción molar de líquido iónico.

Se escoge el grado de polinomio que presente un valor de R^2 igual a 1, este caso se trata de un polinomio de grado 3.

Se define, por lo tanto, la desviación estándar como:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Y_{cal} - Y_{exp})^2}{N - 1}} \quad (34)$$

Donde Y_{cal} es la densidad obtenida mediante el ajuste, Y_{exp} es la densidad experimental y N el número de datos.

Tabla 10. Parámetros del ajuste para los distintos disolventes.

Disolvente	B_0	B_1	B_2	B_3	s (kg/m ³)
γ -butirolactona	1124,1	158,9	117,7	46,2	0,4
1-propanol	800,2	540,2	167,2	38,2	0,5
1,3-propanodiol	1050,8	211,9	61,4	10,3	0,7

Viscosidad.

Las medidas de viscosidad se realizaron en las mismas condiciones que las medidas de la densidad ya que se realizaron en el mismo instrumento y simultáneamente. En la siguiente tabla se expondrá los datos obtenidos en unidades de (mPa·s), en función de la fracción molar de EAN y temperatura.

Tabla 11. Medidas experimentales de la viscosidad de las mezclas binarias de EAN con: γ -butirolactona, 1-propanol, 1,3-propanodiol en función de la fracción molar de LI y temperatura.

		η (mPa·s)																
		T (°C)																
Disolvente	X_{EAN}	10,00	15,00	20,00	25,00	30,00	35,00	40,00	45,00	50,00	55,00	60,00	65,00	70,00	75,00	80,00	85,00	90,00
γ -Butirolactona	0,801	46,84	38,49	32,05	27,03	23,05	19,86	17,26	15,13	13,37	11,90	10,65	9,59	8,69	7,91	7,23	6,63	6,04
	0,601	28,13	23,54	19,93	17,07	14,76	12,88	11,33	10,05	8,98	8,06	7,28	6,61	6,03	5,53	5,09	4,71	4,36
	0,500	20,23	17,15	14,70	12,73	11,13	9,80	8,70	7,77	7,00	6,33	5,75	5,26	4,82	4,44	4,11	3,81	3,55
	0,402	13,91	12,00	10,41	9,13	8,08	7,19	6,44	5,81	5,28	4,82	4,41	4,06	3,75	3,47	3,22	3,01	2,81
	0,199	6,02	5,34	4,78	4,30	3,91	3,56	3,28	3,01	2,78	2,58	2,40	2,24	2,10	1,97	1,85	1,74	1,64
1-Propanol	0,800	42,69	35,09	29,23	24,62	20,97	18,05	15,70	13,74	12,13	10,78	9,64	8,68	7,85	7,14	6,62	6,08	5,63
	0,600	26,17	21,82	18,41	15,69	13,50	11,73	10,27	9,061	8,044	7,19	6,45	5,83	5,29	4,81	4,40	4,03	3,70
	0,501	19,74	16,61	14,13	12,13	10,5	9,18	8,08	7,15	6,38	5,72	5,15	4,66	4,24	3,85	3,52	3,26	3,01
	0,400	14,75	12,53	10,73	9,28	8,09	7,10	6,28	5,58	4,99	4,49	4,06	3,68	3,35	3,06	2,78	2,54	2,31
	0,200	7,72	6,67	5,80	5,07	4,47	3,95	3,52	3,14	2,82	2,54	2,30	2,09	1,90	1,72	1,57	1,43	1,26
1,3-Propanodiol	0,800	56,17	45,43	37,29	31,00	26,09	22,22	19,10	16,58	14,52	12,81	11,38	10,18	9,17	8,29	7,54	6,89	6,32
	0,600	51,48	41,36	33,70	27,84	23,29	19,72	16,86	14,56	12,68	11,13	9,85	8,78	7,87	7,09	6,43	5,85	5,35
	0,499	51,59	41,23	33,40	27,44	22,84	19,23	16,36	14,05	12,19	10,66	9,39	8,33	7,44	6,68	6,04	5,48	4,99
	0,401	53,05	42,16	33,97	27,77	22,98	19,26	16,30	13,94	12,03	10,48	9,19	8,12	7,22	6,46	5,82	5,26	4,78
	0,0615	61,54	48,28	38,36	30,91	25,22	20,83	17,39	14,67	12,49	10,73	9,29	8,11	7,12	6,30	5,60	5,01	4,51

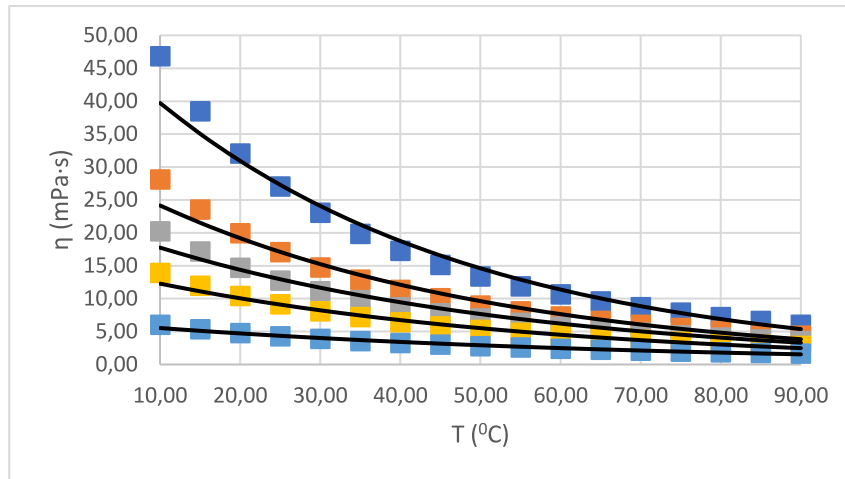


Figura 33. Viscosidad frente a la temperatura de las mezclas de EAN + γ -butirolactona: azul oscuro ($X_{EAN}=0,801$), naranja ($X_{EAN}=0,601$), grises ($X_{EAN}=0,500$), amarillos ($X_{EAN}=0,402$), azul claro ($X_{EAN}=0,199$) y ajuste de la ecuación 35 (líneas negras).

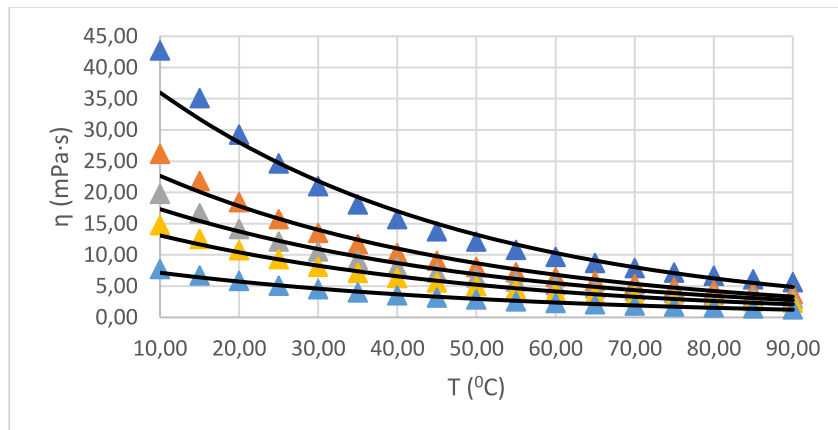


Figura 34. Viscosidad frente a la temperatura de las mezclas de EAN + 1-propanol: azul oscuro ($X_{EAN}=0,800$), naranja ($X_{EAN}=0,600$), grises ($X_{EAN}=0,501$), amarillos ($X_{EAN}=0,400$), azul claro ($X_{EAN}=0,200$) y ajuste de la ecuación 35 (líneas negras).

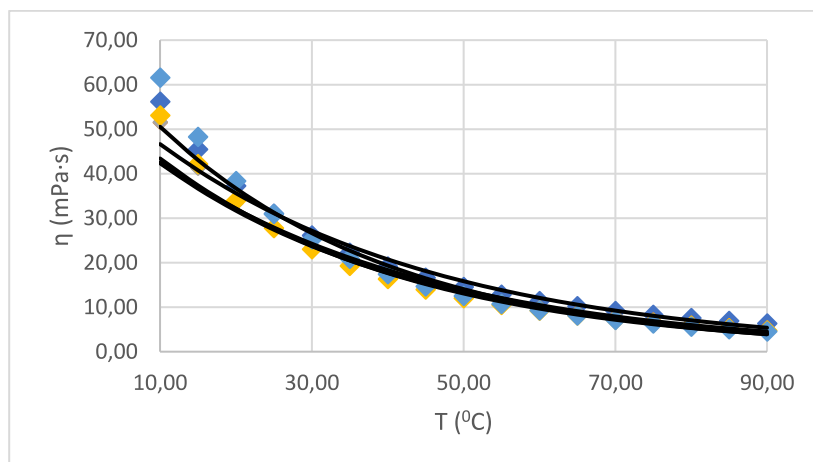


Figura 35. Viscosidad frente a la temperatura de las mezclas de EAN + 1,3-propanodiol: azul oscuro ($X_{EAN}=0,800$), naranja ($X_{EAN}=0,600$), grises ($X_{EAN}=0,499$), amarillos ($X_{EAN}=0,401$), azul claro ($X_{EAN}=0,195$) y ajuste ecuación 35 (líneas negras).

Se ha ajustado la tendencia de la viscosidad de las medidas realizadas con la temperatura a la ecuación de tipo Arrhenius.

$$\eta = Ae^{-aT} \quad (35)$$

Donde A y a son parámetros que muestra la tabla 13. Se calcula la desviación típica utilizando la ecuación 34.

Tabla 12. Parámetros del ajuste para los distintos disolventes.

Disolvente	X_{EAN}	A	a	s (mPa·s)
γ -Butirolactona	0,801	51,0	-25,0	0,07
	0,601	30,4	-23,0	0,04
	0,500	21,9	-21,0	0,03
	0,402	15,0	-20,0	0,02
	0,199	6,5	-16,0	0,01
1-Propanol	0,800	46,2	-25,0	0,06
	0,600	28,8	-24,0	0,03
	0,501	21,8	-23,0	0,02
	0,400	16,5	-23,0	0,02
	0,200	8,9	-22,0	0,01
1,3-Propanodiol	0,800	61,1	-27,0	0,09
	0,600	56,2	-28,0	0,08
	0,499	56,6	-29,0	0,09
	0,401	58,6	-30,0	0,09
	0,195	69,6	-32,0	0,10

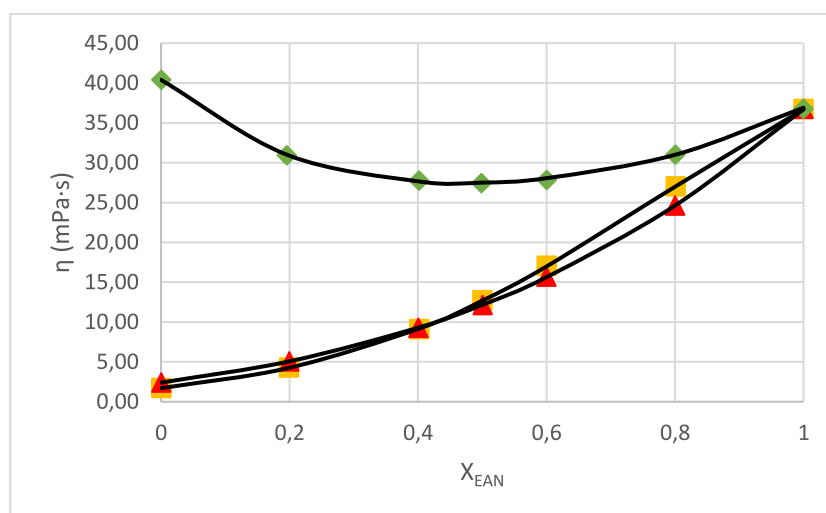


Figura 36. Viscosidad frente a la fracción molar de EAN para los disolventes: γ -Butirolactona (cuadrados amarillos), 1-propanol (triángulos rojos) y 1,3-propanodiol (rombos verdes) mientras, el ajuste de la ec.36 (líneas negras). Datos para 25°C.

Se escoge el grado de polinomio que presente un valor de R^2 igual a 1, este caso se trata de un polinomio de grado 4.

$$\eta = \sum_{k=0}^N A_k X_{EAN}^k \quad (36)$$

Donde k es el grado del polinomio y A el coeficiente que viene reflejado en la siguiente tabla.

Tabla 13. Parámetros del ajuste para los distintos disolventes.

Disolvente	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	s (mPa·s)
γ -butirolactona	1,7	10,3	1,6	64,0	-40,9	0,05
1-propanol	2,4	10,6	11,1	14,4	-1,8	0,04
1,3-propanodiol	40,4	-69,7	13,0	-10,4	40,5	0,13

Los datos de viscosidad obtenidos presentan gran interés, puesto que al medir las mezclas con 1,3-propanodiol se obtienen resultados que no se esperaban, puesto que la viscosidad del disolvente es mayor que la del LI y en vez de seguir una progresión hacia el valor del disolvente, se observa que un mínimo de viscosidad cuando la mezcla tiene una fracción molar de 0,5, en los otros disolventes no se percibe este comportamiento, dando los resultados observados en la literatura.

Conductividad eléctrica.

Para realizar las medidas de la conductividad se utiliza un intervalo de temperaturas [0-90°C], tomando el valor cada 5 grados. Se exponen las medias en la tabla 14 en el SI (S/m).

Tabla 14. Medidas experimentales de la conductividad eléctrica de las mezclas binarias de EAN con: γ -butirolactona, 1-propanol, 1,3-propanodiol en función de la fracción molar de LI y temperatura.

T (°C)	κ (S/m)																
	γ -butirolactona							1-propanol							1,3-propanodiol		
	X_{EAN}																
	0,801	0,601	0,500	0,402	0,199	0,800	0,600	0,501	0,400	0,200	0,800	0,600	0,499	0,401	0,195		
0,0	1,01	1,00	1,15	0,94	0,66	1,08	1,04	1,00	0,71	0,58	0,75	0,58	0,46	0,37	0,17		
5,0	1,07	1,12	1,21	1,02	0,72	1,18	1,11	1,02	0,83	0,61	0,93	0,71	0,58	0,48	0,22		
10,0	1,25	1,25	1,30	1,12	0,75	1,27	1,20	1,11	0,96	0,64	1,12	0,871	0,71	0,59	0,29		
15,0	1,47	1,43	1,40	1,24	0,82	1,49	1,37	1,28	1,10	0,72	1,34	1,043	0,87	0,72	0,36		
20,0	1,71	1,61	1,51	1,38	0,91	1,72	1,56	1,44	1,25	0,80	1,57	1,24	1,03	0,87	0,44		
25,0	1,95	1,82	1,64	1,54	0,99	1,97	1,76	1,63	1,40	0,90	1,83	1,46	1,22	1,03	0,53		
30,0	2,22	2,04	1,80	1,70	1,08	2,23	1,97	1,80	1,57	1,00	2,09	1,69	1,43	1,20	0,64		
35,0	2,50	2,26	1,95	1,87	1,17	2,51	2,21	2,01	1,75	1,10	2,39	1,94	1,64	1,41	0,75		
40,0	2,79	2,50	2,13	2,04	1,26	2,79	2,46	2,21	1,93	1,19	2,69	2,21	1,88	1,61	0,88		
45,0	3,08	2,77	2,29	2,21	1,35	3,09	2,74	2,43	2,12	1,30	3,01	2,48	2,12	1,83	1,01		
50,0	3,43	3,02	2,51	2,38	1,45	3,45	3,03	2,64	2,31	1,41	3,33	2,77	2,38	2,06	1,17		
55,0	3,74	3,26	2,70	2,56	1,54	3,74	3,26	2,90	2,54	1,52	3,71	3,06	2,64	2,31	1,32		
60,0	4,06	3,52	2,89	2,80	1,64	4,05	3,52	3,13	2,78	1,63	4,05	3,41	2,96	2,57	1,47		
65,0	4,38	3,77	3,09	2,98	1,73	4,37	3,79	3,38	2,99	1,76	4,40	3,73	3,24	2,83	1,65		
70,0	4,70	4,05	3,29	3,16	1,83	4,67	4,09	3,57	3,19	1,88	4,77	4,06	3,53	3,10	1,83		
75,0	4,95	4,28	3,51	3,34	1,93	4,99	4,36	3,78	3,40	2,00	5,12	4,38	3,83	3,42	2,00		
80,0	5,24	4,55	3,71	3,51	2,03	5,32	4,63	3,96	3,63	2,12	5,49	4,72	4,13	3,71	2,20		
85,0	5,56	4,81	3,92	3,69	2,13	5,64	4,89	4,12	3,84	2,24	5,87	5,07	4,44	4,00	2,41		
90,0	5,84	5,09	4,14	3,87	2,22	5,96	5,19	4,26	4,06	2,36	6,24	5,39	4,76	4,30	2,60		

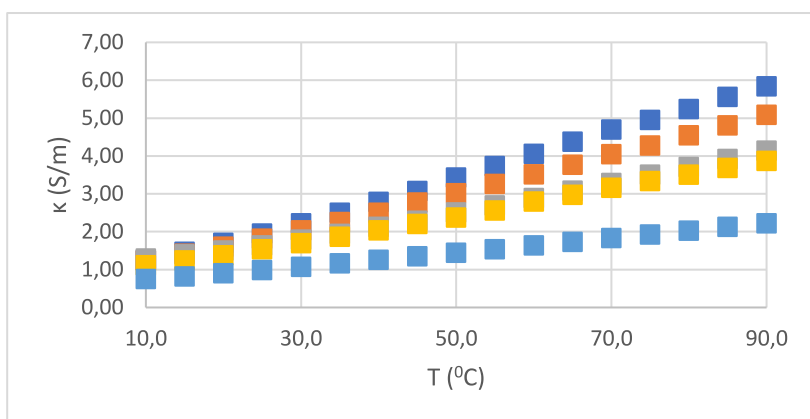


Figura 37. Representación de la conductividad frente a la temperatura de las mezclas de EAN + γ -butirolactona: azul oscuro ($X_{EAN}=0,801$), naranja ($X_{EAN}=0,601$), grises ($X_{EAN}=0,500$), amarillos ($X_{EAN}=0,402$), azul claro ($X_{EAN}=0,199$).

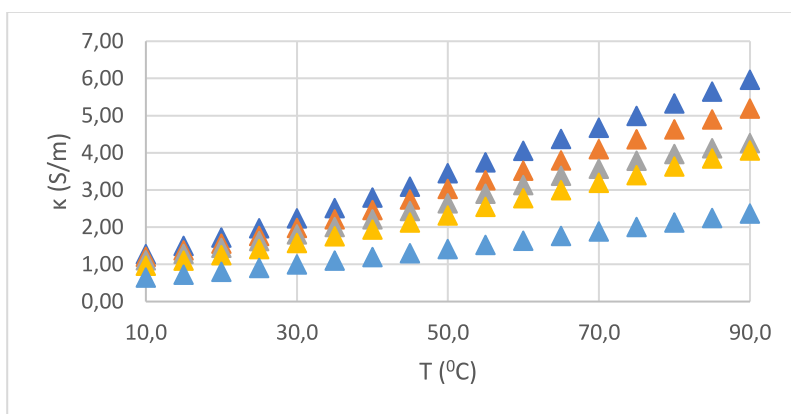


Figura 38. Representación de la conductividad frente a la temperatura de las mezclas de EAN + 1-propanol: azul oscuro ($X_{EAN}=0,800$), naranja ($X_{EAN}=0,600$), grises ($X_{EAN}=0,501$), amarillos ($X_{EAN}=0,400$), azul claro ($X_{EAN}=0,200$).

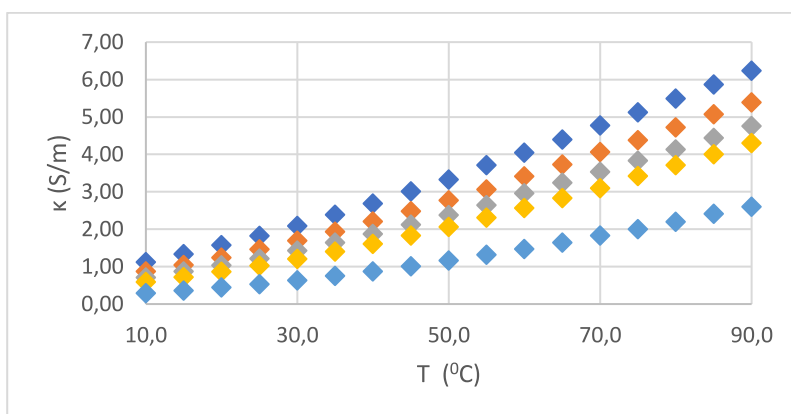


Figura 39. Representación de la conductividad frente a la temperatura de las mezclas de EAN + 1,3-propanodiol: azul oscuro ($X_{EAN}=0,800$), naranja ($X_{EAN}=0,600$), grises ($X_{EAN}=0,499$), amarillos ($X_{EAN}=0,401$), azul claro ($X_{EAN}=0,195$).

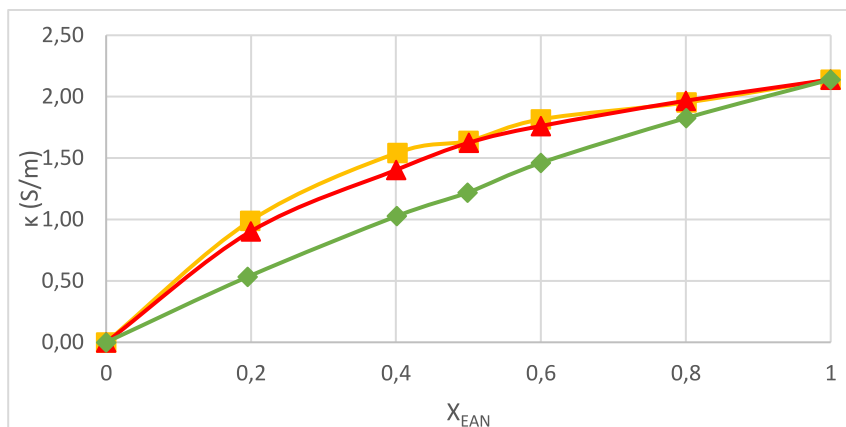


Figura 40. Representación de la conductividad frente a la fracción molar de EAN para los disolventes: γ -Butirolactona (cuadrados amarillos), 1-propanol (triángulos rojos) y 1,3-propanodiol (rombos verdes). Datos para 25°C.

En la figura 40 se observa que a medida que aumenta la fracción molar de EAN, también lo hace su conductividad, esto es algo que cabe destacar, ya que en la mayoría de las mezclas presentan un máximo a cierto valor de XLI, como ocurre en la mezcla acuosa (Figura 26).

Tensión superficial.

A continuación, se exponen en la tabla 16, las medidas de la tensión superficial de las mezclas de LI + disolvente, únicamente se toman datos a la temperatura de 25°C.

Tabla 15. Medidas de la tensión superficial de las mezclas EAN + disolvente. Datos a 25°C

Disolvente	X_{EAN}	σ (mN/m)
γ -Butirolactona	0,801	48,08
	0,601	47,48
	0,500	46,90
	0,402	46,20
	0,199	44,93
1-Propanol	0,800	35,45
	0,600	30,27
	0,501	28,53
	0,400	27,24
	0,200	25,33
1,3-Propanodiol	0,800	48,20
	0,600	48,09
	0,499	47,97
	0,401	47,85
	0,195	47,56

Como solo tiene una temperatura únicamente se representa en función de la fracción molar de LI.

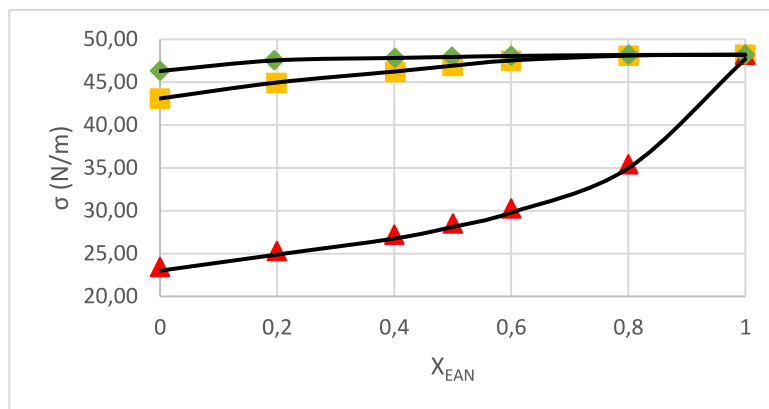


Figura 41. Representación de la tensión superficial frente a la fracción molar de EAN para los disolventes: γ -Butirolactona (cuadrados amarillos), 1-propanol (triángulos rojos) y 1,3-propanodiol (rombos verdes) mientras, el ajuste de la ec 37. (líneas negras). Datos para 25°C

Se observa que los valores de las mezclas de EAN + γ -butirolactona y 1,3-propanodiol los valores de la tensión superficial de las fracciones molares intermedias son más parecidos a los del LI puro, mientras que la mezcla de EAN + 1-propanol son más parecidos al disolvente puro. Esto ocurre porque en el caso de las mezclas de γ -butirolactona y 1,3-propanodiol, las moléculas que se sitúan en la superficie son en su mayoría de EAN, mientras que en el caso de la mezcla con 1,3-propanodiol son de disolvente.

Se escoge el grado de polinomio que presente un valor de R^2 igual a 1, este caso se trata de un polinomio de grado 5.

$$\sigma = \sum_{k=0}^N A_k X_{EAN}^k \quad (37)$$

Donde k es el grado del polinomio y A el coeficiente que viene reflejado en la siguiente tabla.

Tabla 16. Parámetros del ajuste para los distintos disolventes.

Disolvente	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	s (mN/m)
γ -butirolactona	43,1	15,9	-55,6	142,5	-159,7	62,0	0,03
1-propanol	23,0	16,3	-65,3	198,5	-244,3	119,5	0,51
1,3-propanodiol	46,3	12,5	-46,6	91,3	-84,6	29,3	0,03

Índice de refracción.

Se mostrarán en la siguiente tabla las medidas del índice de refracción de las mezclas de EAN + disolvente, únicamente se tomaron datos a la temperatura de 25°C.

Tabla 17. Medidas del índice de refracción de las mezclas EAN + disolvente. Datos a 25°C.

Disolvente	X_{EAN}	n_D
γ -Butirolactona	0,801	1,4519
	0,601	1,4512
	0,500	1,4491
	0,402	1,4469
	0,199	1,4428
1-Propanol	0,800	1,4442
	0,600	1,4327
	0,501	1,4296
	0,400	1,4192
	0,200	1,4037
1,3-Propanodiol	0,800	1,4494
	0,600	1,4513
	0,499	1,4478
	0,401	1,4465
	0,195	1,4428

Se representa el índice a 25°C en función de la fracción molar de líquido iónico.

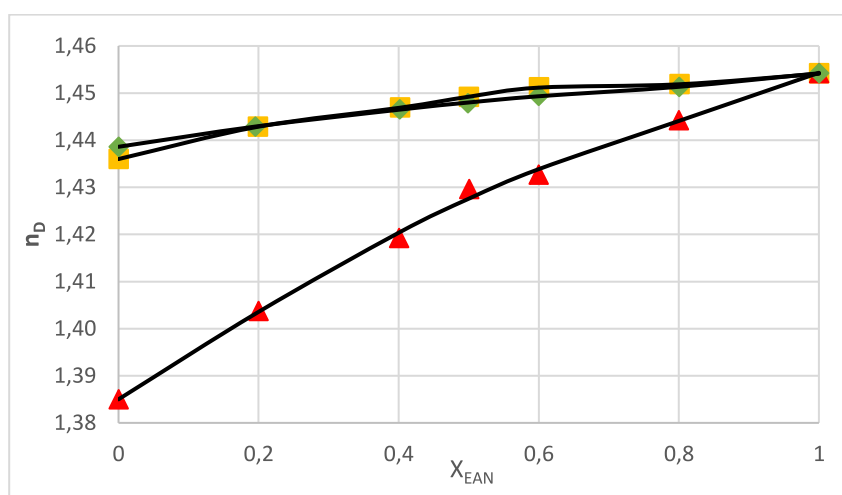


Figura 42. Representación del índice de refracción frente a la fracción molar de EAN para los disolventes: γ -Butirolactona (cuadrados amarillos), 1-propanol (triángulos rojos) y 1,3-propanodiol (rombos verdes) mientras, el ajuste de la ec 38. (líneas negras). Datos para 25°C

Se escoge el grado de polinomio que presente un valor de R^2 igual a 1, este caso se trata de un polinomio de grado 5.

$$n_D = \sum_{k=0}^N A_k X_{EAN}^k \quad (38)$$

Donde k es el grado del polinomio y A el coeficiente que viene reflejado en la siguiente tabla.

Tabla 18. Parámetros del ajuste para los distintos disolventes

Disolvente	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	s
γ-butirolactona	1,44	0,07	-0,33	0,88	-1,03	0,42	5,97*10 ⁻⁵
1-propanol	1,39	0,09	-0,01	-0,01	-0,05	0,05	1,05*10 ⁻³
1,3-propanodiol	1,44	0,03	-0,05	0,11	-0,14	0,07	7,42*10 ⁻⁵

Propiedades derivadas.

A partir de los datos experimentales de las propiedades físicas que se midieron en este trabajo, se obtuvo el valor de otras propiedades derivadas: volumen molar, volumen molar de exceso y conductividad molar.

- VOLUMEN MOLAR Y VOLUMEN MOLAR DE EXCESO.

El volumen molar se define como el espacio que ocupa un mol de una sustancia a una presión y temperatura concreta. Por lo que se expresa esta propiedad en (m³/mol) en el SI.

Para calcular este valor de los LI y sus mezclas se utiliza la siguiente expresión²².

$$V_m = \frac{x_{LI}M_{LI} + X_D M_D}{\rho_m} \quad (39)$$

Siendo: V_m el volumen molar, X_{LI} y X_D las fracciones molares del líquido iónico y el disolvente, respectivamente, M_{LI} y M_D las masas molares de las sustancias y ρ_m la densidad experimental de la mezcla.

Los datos del V_m (tabla 19) se obtienen a partir de los valores de la densidad experimental.

Por su parte, el volumen molar de exceso se define como, la diferencia que existe entre el volumen molar real de la mezcla y el volumen molar ideal. Se considera una mezcla ideal cuando el volumen molar de la mezcla es igual a la suma de los componentes puros, en las mezclas reales no ocurre, existen dos posibilidades; que las fuerzas intermoleculares entre los componentes sean más fuertes que las presentes en las moléculas de los puros, lo que genera un volumen molar de exceso negativo o que las fuerzas intermoleculares entre los componentes sean menos fuertes que las presentes en las moléculas de los puros, generando un volumen molar de exceso positivo²⁴.

El volumen molar de exceso, se expresa matemáticamente como:

$$V_m^E = V_m - \sum_i x_i V_{m,i}^* \quad (40)$$

Siendo: V_m^E , el volumen molar de exceso, x_i , la fracción molar del componente puro y $V_{m,i}^*$, el volumen molar del componente puro.

Los datos del V_m^E (tabla 19) se exponen en las unidades (cm³/mol).

Tabla 19. Valores del V_m y V_m^E de las mezclas de EAN + disolvente a 25°C y 1 atm.

Disolvente	X_{EAN}	V_m (cm ³ /mol)	V_m^E (cm ³ /mol)
Agua	0	18,02	0
	0,053	21,61	-0,20
	0,142	27,71	-0,43
	0,341	41,71	-0,55
	1	89,16	0
γ -Butirolactona	1	89,16	0
	0,801	86,37	-0,29
	0,600	83,60	-0,53
	0,500	82,26	-0,62
	0,402	81,01	-0,64
	0,199	78,51	-0,58
1-Propanol	0	76,60	0
	1	89,16	0
	0,800	85,95	-0,40
	0,600	82,80	-0,74
	0,501	81,38	-0,77
	0,400	79,96	-0,79
	0,200	77,19	-0,73
1,3-Propanodiol	0	75,13	0
	1	89,16	0
	0,800	85,63	-0,19
	0,600	82,20	-0,26
	0,499	80,62	-0,15
	0,401	78,91	-0,23
	0,195	75,48	-0,22
0	72,43	0	

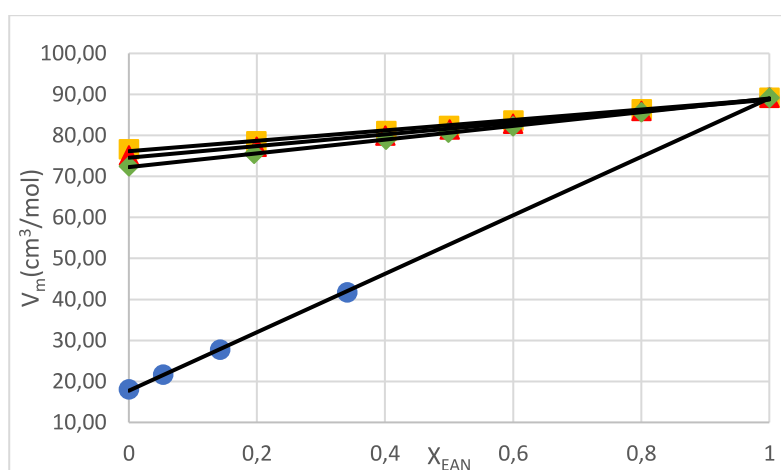


Figura 43. Representación del volumen molar frente a la fracción molar de EAN a 25°C y 1 atm, donde los puntos representan los valores calculados de las mezclas EAN + disolvente: círculos azules (agua), cuadrados amarillos (γ -butirolactona), triángulos rojos (1-propanol) y rombos verdes (1,3-propanodiol) y las líneas negras los ajustes.

Donde el ajuste se realizó por mínimos cuadrados ec.41.

$$V_m = BX_{EAN} + A \quad (41)$$

Donde los parámetros se expresan en la tabla 20.

Tabla 20. Parámetros de ajuste de la ec.45 para los distintos disolventes.

Disolvente	B	A	R ²
Agua	71,30	17,73	0,9999
γ-Butirolactona	12,70	76,15	0,9996
1-Propanol	14,18	74,56	0,9946
1,3-Propanodiol	16,74	72,28	0,9958

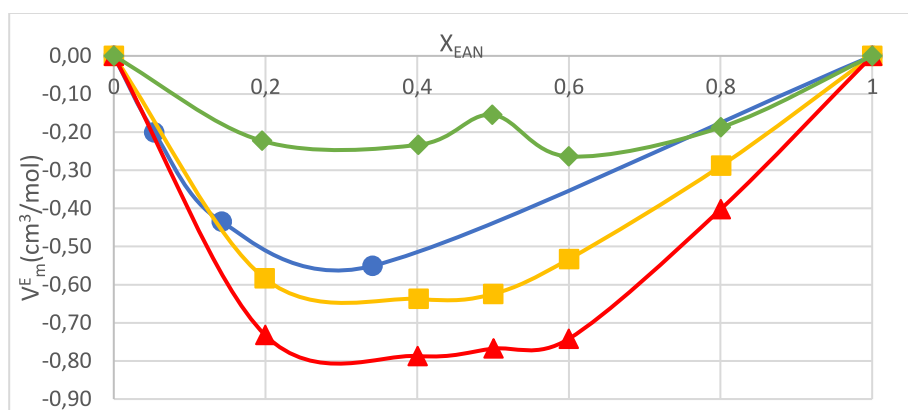


Figura 44. Representación del volumen molar de exceso frente a la fracción molar de EAN a 25°C y 1atm, donde: círculos azules (agua), cuadrados amarillos (γ-butirolactona), triángulos rojos (1-propanol) y rombos verdes (1,3-propanodiol), por su parte las líneas son ayudas visuales. Datos a 25°C.

Se observa en la figura 44 que todas las mezclas presentan un volumen molar de exceso negativo, es decir, las fuerzas intermoleculares entre el EAN y los disolventes son más fuertes que las de los propios componentes.

La mezcla de LI con 1,3-propanodiol presenta un punto a $X_{EAN}=0,5$ anómalo.

- CONDUCTIVIDAD MOLAR.

La conductividad molar puede definirse como la conductividad eléctrica que presenta un mol de un componente presente en un litro de disolución. Esta propiedad depende de la concentración de iones presentes en la disolución y de la movilidad de los iones.

La conductividad molar es una medida de la eficiencia que permiten a los iones moverse a través de un medio bajo la influencia de un campo eléctrico.

La conductividad molar (Λ) se mide en el SI en ($S \cdot m^3/mol$) y puede definirse matemáticamente como:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C} = \frac{\kappa M}{\rho X_{EAN}} \quad (42)$$

Siendo C , la concentración de iones expresada en (mol/m^3).

Los valores de la conductividad molar del LI se expresan en la tabla 21.

Tabla 21. Datos calculados de la conductividad molar. Datos a 25°C y 1 atm.

Disolvente	X_{EAN}	$\Lambda_{EAN}(\text{S}\cdot\text{cm}^3/\text{mol})$
Agua	1	1,91
	0,341	25,91
	0,142	79,36
	0,053	175,62
	0	0
γ -Butirolactona	1	1,91
	0,801	2,20
	0,600	2,75
	0,500	3,00
	0,402	3,54
	0,199	4,66
0	0	
1-Propanol	1	1,91
	0,800	2,32
	0,600	2,96
	0,501	3,39
	0,400	3,82
	0,200	5,41
0	0	
1,3-Propanodiol	1	1,91
	0,800	2,08
	0,600	2,27
	0,499	2,31
	0,401	2,46
	0,195	2,70
0	0	

Como los valores de Λ de las mezclas de EAN + agua son mucho mayores que las mezclas de los demás disolventes, se representa el $\log \Lambda$ frente a la fracción molar de LI.

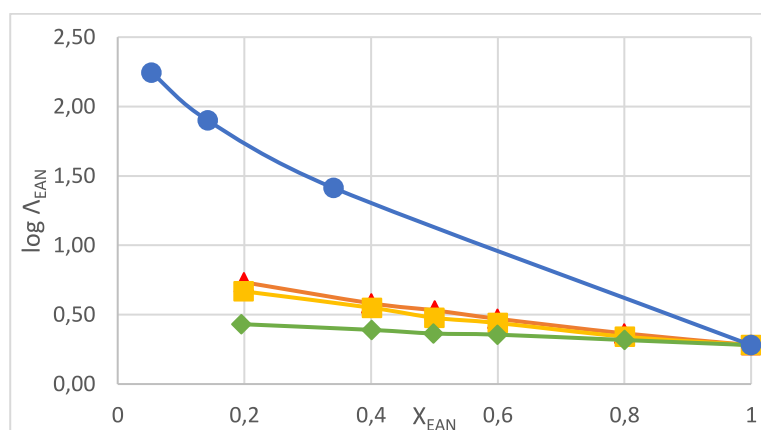


Figura 45. Representación de la conductividad molar de LI frente a la fracción molar de LI de las mezclas EAN + disolvente: agua (azul), γ -butirolactona (amarillo), 1-propanol (rojo) y 1,3-propanodiol (verde). Datos a 25°C

Modelos teóricos.

En este apartado se compara si algunos de los datos experimentales de las distintas propiedades físicas se pueden ajustar a modelos teóricos que anteriormente han sido desarrollados.

Los modelos teóricos que se analizan en este trabajo son: los modelos teóricos de Gladstone-Dale y Newton para los datos medidos de índice de refracción.

GLADSTONE-DALE Y NEWTON.

Para mezclas líquidas, un artículo publicado anteriormente²⁵, relaciona el índice de refracción con el volumen molar (obtenido a partir de la densidad). Para poder relacionarla se define la fracción de volumen molar de LI²⁶ (Φ_{EAN}) como:

$$\Phi_{EAN} = \frac{X_{EAN}M_{EAN}\rho}{(X_{EAN}M_{EAN} + X_D M_D)\rho_{EAN}} \quad (43)$$

Siendo: $X_{EAN}, X_D, M_{EAN}, M_D$, la fracción molar y masa molar del EAN y los disolventes puros respectivamente, ρ la densidad de la mezcla calculada a partir de la ec.33 y ρ_{EAN} , la densidad experimental de LI puro.

Con el (Φ_{EAN}) se desarrolla dos ecuaciones teóricas: el modelo de Gladstone-Dale y Newton²⁵, respectivamente.

$$n_{12} = 1 + \Phi_{EAN}(n_{EAN} - 1) + \Phi_D(n_D - 1) \quad (44)$$

$$n_{12} = \sqrt{1 + \Phi_{EAN}(n_{EAN}^2 - 1) + \Phi_D(n_D^2 - 1)} \quad (45)$$

Donde: n_{12} , es el índice de refracción, calculado teóricamente y n_{EAN}, n_D , los índices de refracción del LI y disolvente puros.

En la tabla 22, se exponen los valores de los índices de refracción teóricos calculados y en la tabla 17 los de los datos experimentales.

Tabla 22. Datos del índice de refracción calculados mediante modelos teóricos. Datos a 25°C.

Disolvente	X_{EAN}	Glandstone-Dale		Newton	
		n_{12}	s	n_{12}	s
γ -Butirolactona	1	1,454	0,00247	1,454	0,00244
	0,801	1,451		1,451	
	0,600	1,448		1,448	
	0,500	1,446		1,446	
	0,402	1,444		1,444	
	0,199	1,440		1,440	
	0	1,436		1,436	
1-Propanol	1	1,454	0,00306	1,454	0,00276
	0,800	1,443		1,443	
	0,600	1,430		1,431	
	0,501	1,423		1,424	
	0,400	1,416		1,417	
	0,200	1,401		1,402	
	0	1,385		1,385	
1,3-Propanodiol	1	1,454	0,00053	1,454	0,00052
	0,800	1,451		1,452	
	0,600	1,449		1,449	
	0,499	1,447		1,447	
	0,401	1,446		1,446	
	0,195	1,442		1,442	
	0	1,439		1,4386	

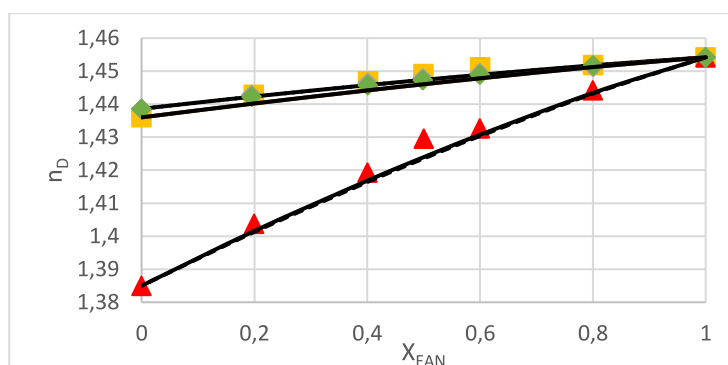


Figura 46. Representación del índice de refracción frente a la fracción molar de LI, donde los puntos se tratan de los datos experimentales: cuadrados amarillos (EAN+ γ -butirolactona), los triángulos rojos (EAN+1-propanol) y los rombos verdes (EAN+1,3-propanodiol), por su parte la línea continua negra el modelo de Newton y la discontinua el de Gladstone-dale.

Se observa que tanto el modelo de Gladstone-Dale como el de Newton se aproximan bastante a la tendencia que siguen los datos del índice de refracción cuando se lo enfrenta a la fracción molar, como se puede comprobar en la baja desviación estándar, tabla 22, frente a los datos experimentales.

En el caso de la mezcla EAN + 1-propanol, en el punto de $X_{EAN}=0,5$ existe una pequeña discrepancia entre el valor experimental y los modelos, es probable que el valor experimental sea un error de medida.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En este apartado se comentan los resultados obtenidos y si se cumplen los objetivos propuestos en el primer apartado del trabajo.

- Se ha comprobado que los datos experimentales están dentro de los errores experimentales para las muestras de EAN puro y sus mezclas con agua, al ser comparados con los valores de la literatura científica.
- Se han medido y realizado ajustes matemáticos que predicen la variación de las distintas propiedades físicas estudiadas frente a la temperatura y la fracción molar de LI.
- Se han realizado medidas novedosas para las mezclas de EAN + γ -butirolactona, 1-propanol y 1,3-propanodiol.
- Se han observado, valores inesperados como los valores de la viscosidad de las mezclas de EAN + 1,3-propanodiol, donde existe un mínimo de viscosidad cuando la fracción molar de LI es 0,5 aproximadamente saliéndose de la tendencia esperada. Estas anomalías pueden crear cierto interés en futuras investigaciones con 1,3-propanodiol.
- Se ha corroborado, que las mezclas de EAN + H₂O son posibles sustitutos de electrolitos más comunes, ya que la conductividad presenta un máximo a baja fracción molar de LI, lo que permite mantener una viscosidad relativamente baja.
- Se han calculado propiedades físicas derivadas de las medidas experimentalmente como: el volumen molar, el volumen molar de exceso y la conductividad molar.
- Se ha comprobado que las medidas experimentales realizadas del índice de refracción siguen los modelos teóricos de Gladstone-Dale y Newton.

Bibliografía.

- (1) Rilo, E. Medida de propiedades físicas de líquidos iónicos y de sus mezclas con agua y etanol. <http://purl.org/dc/dcmitype/Text>, Universidade da Coruña, 2011. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=43782> (accessed 2023-05-09).
- (2) hmong.wiki. *Nitrato de etilamonio Síntesis propiedadesyAplicaciones*. https://hmong.es/wiki/Ethylammonium_nitrate (accessed 2023-02-22).
- (3) Li, Z.; Zhang, Z.; Onghena, B.; Li, X.; Binnemans, K. Ethylammonium Nitrate Enhances the Extraction of Transition Metal Nitrates by Tri-n-Butyl Phosphate (TBP). *AIChE J.* **2021**, *67* (7), e17213. <https://doi.org/10.1002/aic.17213>.
- (4) Ausín, D. Medida de propiedades de electrolitos basados en Líquidos Iónicos para dispositivos electroquímicos. **2022**.
- (5) Tipler, P. A. *Física para la ciencia y la tecnología*, 6ª ed., reimp.; Reverté: Barcelona [etc, 2011.
- (6) Gonçalves, F. A. M. M.; Trindade, A. R.; Costa, C. S. M. F.; Bernardo, J. C. S.; Johnson, I.; Fonseca, I. M. A.; Ferreira, A. G. M. PVT, Viscosity, and Surface Tension of Ethanol: New Measurements and Literature Data Evaluation. *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42* (8), 1039–1049. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.03.022>.
- (7) Collieu, A. M. *Propiedades mecánicas y térmicas de los materiales*; Reverté: Barcelona, 1977.
- (8) *Stabinger Messtechnik*. <http://www.lab-stabinger.at/en/das-stabinger-viskosimeter/> (accessed 2023-06-05).
- (9) Reitz, J. R. *Fundamentos de la teoría electromagnética*, 4ª ed.; Addison-Wesley Iberoamericana: Argentina ; España [etc, 1996.
- (10) Levine, I. N. *Fisicoquímica*, 4ª ed.; McGraw-Hill: Madrid [etc, 1996.
- (11) Vila Pumariño, J. Medida de propiedades de transporte en líquidos iónicos en función de la temperatura. **2015**.
- (12) Ingenierizando. \triangleright *Ley de Snell (fórmula)*. Ingenierizando. <https://www.ingenierizando.com/optica/ley-de-snell/> (accessed 2023-06-07).
- (13) admin. *Refractómetro de Abbe*. Quimicafacil.net. <https://quimicafacil.net/infografias/material-de-laboratorio/refractometro-de-abbe/> (accessed 2023-06-07).
- (14) Olsen, E. D. *Métodos ópticos de análisis*; Reverté: Barcelona [etc, 1990.
- (15) Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, 3ª ed.; Elsevier: Amsterdam [etc, 2011.
- (16) Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6th. ed.; John Wiley & Sons: New York, 1997.
- (17) Wilkinson, M. C. Extended Use of, and Comments on, the Drop-Weight (Drop-Volume) Technique for the Determination of Surface and Interfacial Tensions. *J. Colloid Interface Sci.* **1972**, *40* (1), 14–26. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(72\)90169-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(72)90169-5).
- (18) Segade, L.; Cabanas, M.; Domínguez-Pérez, M.; Rilo, E.; García-Garabal, S.; Turmine, M.; Varela, L. M.; Gómez-González, V.; Docampo-Alvarez, B.; Cabeza, O. Surface and Bulk Characterisation of Mixtures Containing Alkylammonium Nitrates and Water or Ethanol: Experimental and Simulated Properties at 298.15K. *J. Mol. Liq.* **2016**, *222*, 663–670. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.107>.

- (19) Ausín, D.; Parajó, J. J.; Trenzado, J. L.; Varela, L. M.; Cabeza, O.; Segade, L. Influence of Small Quantities of Water on the Physical Properties of Alkylammonium Nitrate Ionic Liquids. *Int. J. Mol. Sci.* **2021**, *22* (14), 7334. <https://doi.org/10.3390/ijms22147334>.
- (20) Salgado, J.; Parajó, J. J.; Villanueva, M.; Rodríguez, J. R.; Cabeza, O.; Varela, L. M. Liquid Range of Ionic Liquid – Metal Salt Mixtures for Electrochemical Applications. *J. Chem. Thermodyn.* **2019**, *134*, 164–174. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.03.012>.
- (21) Canongia Lopes, J. N.; Esperança, J. M. S. S.; de Ferro, A. M.; Pereira, A. B.; Plechkova, N. V.; Rebelo, L. P. N.; Seddon, K. R.; Vázquez-Fernández, I. Protonic Ammonium Nitrate Ionic Liquids and Their Mixtures: Insights into Their Thermophysical Behavior. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (9), 2397–2406. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11900>.
- (22) Zarrougui, R.; Dhahbi, M.; Lemordant, D. Transport and Thermodynamic Properties of Ethylammonium Nitrate–Water Binary Mixtures: Effect of Temperature and Composition. *J. Solut. Chem.* **2015**, *44* (3), 686–702. <https://doi.org/10.1007/s10953-014-0283-z>.
- (23) Kaneko, K.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. Water Concentration Dependence of the Refractive Index of Various Ionic Liquid–Water Mixtures. *J. Mol. Liq.* **2018**, *250*, 283–286. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.009>.
- (24) Zhang, Q.; Feng, S.; Zhang, X.; Wei, Y. Thermodynamic Properties and Intermolecular Interactions of Ionic Liquids [DEME][BF₄] or [DEME][TFSI] and Their Binary Mixture Systems with GBL. *J. Mol. Liq.* **2021**, *328*, 115373. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115373>.
- (25) *Refractive Index of Liquid Mixtures: Theory and Experiment - Reis - 2010 - ChemPhysChem - Wiley Online Library*. <https://chemistry-europe-onlinelibrary-wiley-com.accedys.udc.es/doi/full/10.1002/cphc.201000566> (accessed 2023-07-09).
- (26) Rilo, E.; Freire, S.; Segade, L.; Cabeza, O.; Franjo, C.; Jiménez, E. Surface Tensions, Densities and Refractive Indexes of Mixtures of Dibutyl Ether and 1-Alkanol at T=298.15K. *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, *35* (5), 839–850. [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(03\)00027-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(03)00027-2).
- (1)