



**Universidad**  
Zaragoza

## Trabajo Fin de Grado

# **Estudio de las propiedades termofísicas del 1-butilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imida**

Autor

Miguel Sánchez-Rubio Abenia

Director

Carlos Enrique Lafuente Dios

Facultad de ciencias/departamento de Química Física

2019

# ÍNDICE

1. Resumen/Summary .....	1
2. Introducción .....	2
3. Procedimiento experimental.....	4
3.1.Líquido utilizado.....	4
3.2.Dispositivos experimentales.....	5
3.2.1.Analizador de densidad y velocidad del sonido.....	5
3.2.2.Refractómetro.....	6
3.2.3.Tensiómetro.....	6
3.2.4.Viscosímetro capilar.....	7
3.2.5.Conductímetro.....	8
3.2.6.Calorímetro diferencial de barrido.....	9
4. Tratamiento y correlación de datos experimentales.....	9
4.1.Tratamiento de los datos experimentales.....	9
4.2. Correlación de los datos experimentales.....	10
5. Resultados experimentales y discusión .....	11
5.1.Densidad.....	14
5.2. Velocidad del sonido.....	15
5.3.Índice de refracción.....	16
5.4.Tensión superficial.....	17
5.5.Viscosidad dinámica.....	18
5.6.Conductividad eléctrica.....	18
5.7.Capacidad calorífica molar isobárica.....	19
6. Conclusiones.....	21
7. Bibliografía.....	22

## **1.RESUMEN/SUMMARY**

Se presenta un estudio termofísico completo de un líquido iónico basado en el anillo piridínico:1-butilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imida. Aquí se presenta las siguientes propiedades: densidad, velocidad del sonido, índice de refracción, tensión superficial, viscosidad cinemática, conductividad eléctrica y capacidad calorífica isobárica, las cuales se han determinado en el rango de temperatura (278.15–338.15) K y a una presión de 0.1 MPa. Las propiedades han sido correlacionadas con la temperatura. A partir de estos valores experimentales, se han calculado algunas propiedades derivadas como la expansibilidad isobárica, la compresibilidad isoentrópica, la refracción molar y la entropía y entalpía superficiales. Todas estas propiedades han sido discutidas y comparadas con otro líquido iónico, basado también en el anillo piridinico, 1-etilpiridinio bis (trifluorometilsulfonil)imida.

We present here a comprehensive thermophysical study of a piridynium-based ionic liquid: 1-butylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. Density, speed of sound, refractive index, surface tension, kinematic viscosity, electrical conductivity, and isobaric molar heat capacity have been determined in the temperature range (278.15–338.15) K and at pressure of 0.1 MPa. From these values, some derived properties have been calculated. These properties have been correlated with temperature. From these experimental values some derived properties have been calculated, isobaric expansibility, isentropic compressibility, molar refraction and the entropy and enthalpy of surface formation. All these properties have been discussed and compared with another similar piridynium-base ionic liquid, 1-ethylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.

## **2.INTRODUCCIÓN**

Los líquidos iónicos se definen como sales con puntos de fusión por debajo de la temperatura 373,15K, correspondiente al punto de ebullición del agua a presión atmosférica. Los líquidos iónicos consisten normalmente en un catión orgánico grande, siendo los más comunes los derivados de cationes tipo alquilimidazolio, alquilamonio, alquilfosfonio, *N*-alquilpiridinio o *N,N*-dialquilpirrolidinio y un anión inorgánico poliatómico (en la mayoría de los casos) siendo los más comunes el hexafluorofosfato [PF<sub>6</sub>], tetrafluoroborato [BF<sub>4</sub>], trifluoroacetato [CF<sub>3</sub>COO], trifluorosulfonato o triflato [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], hexafluoroantimoniato [SbF<sub>6</sub>], o el propio bis(trifluorometilsulfonyl)imida<sup>1</sup>.

Debido al gran número de combinaciones posibles de diferentes cationes y aniones, el número de líquidos iónicos parece ser ilimitado, por eso se conocen también como "solventes de diseño". Se utilizan para reacciones químicas o procesos de separación, es decir, se puede crear el líquido iónico idóneo para solucionar los inconvenientes de los disolventes comunes como su volatilidad y toxicidad elevada, que se traducen en un serio problema de contaminación, por lo que estos solventes han suscitado gran interés por parte de la industria química.

Entre sus características más importantes encontramos:

- Solubilidad para solutos polares y no polares de naturaleza orgánica e inorgánica.
- Estabilidad termodinámica a altas temperaturas.
- Baja presión de vapor (muy difícil de medir), esta baja presión de vapor les confiere la característica de no ser inflamables.
- Reducción del impacto ambiental.
- Versatilidad de aplicaciones.

Debido a sus interesantes propiedades, los líquidos iónicos juegan un papel importante en la actualidad, por lo que desde finales del siglo XX una gran cantidad de grupos de investigación han comenzado con la medición y recolección sistemática de datos termofísicos de estos líquidos iónicos. En cuanto a su síntesis esta se inicia con la formación de un catión precursor mediante una reacción de cuaternización, para posteriormente realizar una reacción de intercambio aniónico, que normalmente ocurre por metátesis, o una reacción con ácido de Lewis. En algunos casos el catión se encuentra disponible comercialmente, por lo tanto solo se requiere el intercambio aniónico<sup>1</sup>.

Sus aplicaciones industriales abarcan áreas como la de los disolventes en la que presentan notables beneficios medioambientales al reducir la generación de residuos y

## Estudio de las propiedades termofísicas del [bpy][Tf<sub>2</sub>N]

---

el consumo de energía, en la catálisis pueden actuar como catalizadores, co-catalizadores o bien activando al catalizador de la reacción, en la síntesis orgánica se han empleado como medio de reacción o disolvente, catalizador o como ligando. También se encuentran en otras áreas como agentes de extracción de metales o aplicaciones energéticas (producción almacenamiento y uso de la energía)<sup>1</sup>.

En este trabajo de fin de grado, se ha llevado a cabo un estudio termofísico lo más completo posible del líquido 1-butilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imida ó [bpy][Tf<sub>2</sub>N], en concreto las propiedades determinadas fueron:

- Densidad.
- Velocidad de propagación del sonido.
- Índice de refracción.
- Tensión superficial.
- Viscosidad.
- Conductividad eléctrica.
- Capacidad calorífica molar isobárica.

mediéndose dichas propiedades a presión atmosférica ( $p = 0,1$  MPa) en el rango de temperaturas de 278,15 K hasta 338,15 K en intervalos de 2,5 K. El índice de refracción se determinó en el intervalo  $T = (283,15 - 338,15)$  K.

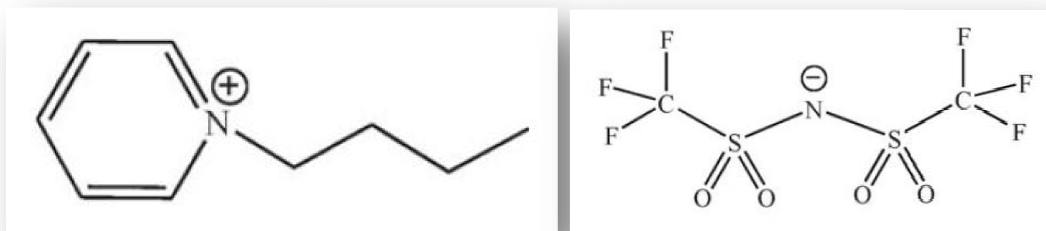
El trabajo realizado busca complementar el conocimiento de las propiedades termofísicas de líquidos iónicos basados en el anillo piridinio, debido a que la cantidad de información de este es todavía bastante escasa comparada a la información sobre otras familias de líquidos iónicos como la basada en el anillo imidazolio. Las propiedades físicas de líquidos iónicos como las estudiadas en este trabajo, son indispensables para validar la teoría y crear modelos para seleccionar el líquido iónico adecuado para un determinado proceso.

Por último, añadir que los datos presentados se compararán más adelante con los del n-etilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imida<sup>2</sup>. La única diferencia reside en que el compuesto con el que lo comparamos tiene un etil, en vez de un butil unido al catión piridinio, de manera que esta diferencia en la longitud de la cadena alifática será la responsable de los cambios en las propiedades termofísicas.

## 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.1. LÍQUIDO UTILIZADO

El líquido iónico utilizado en este trabajo de fin de grado es el [bpy][Tf<sub>2</sub>N], cuya estructura es:



La principal impureza presente en los líquidos iónicos preparados en el laboratorio es el agua, por lo tanto es importante secarlos bien ya que la presencia de pequeñas cantidades de agua aumenta la solubilidad de las sales de haluro, otra impureza.

También hay que señalar que estos líquidos pueden encontrarse contaminados por partículas en suspensión. Aunque para las aplicaciones no es de gran importancia, pueden tener efecto sobre algunas de las propiedades<sup>1</sup>.

Producto	Fórmula molecular	Pureza (%)	Agua (ppm)	Haluros (ppm)	Número CAS	Casa comercial
[bpy][Tf <sub>2</sub> N]	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	99	403	<100	187863-42-9	Iolitec

Tabla 1: Características del líquido iónico utilizado.

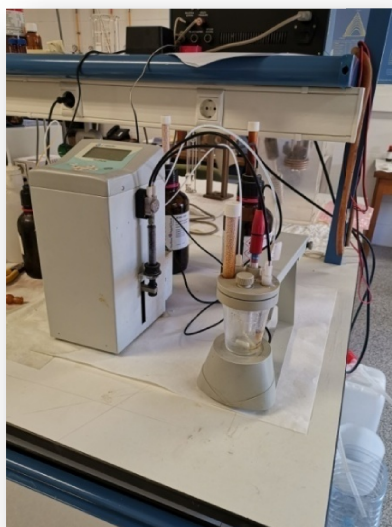


Figura 1. Valorador automático CRISON KF 15-2B.

Se ha comprobado que las interacciones entre las moléculas de agua y de líquido iónico reducen las fuerzas de interacción entre los iones de este. En cuanto a los haluros, se ha demostrado que estos producen aumentos significativos en la viscosidad y un descenso de la densidad.

Para minimizar la presencia de agua, el líquido iónico se ha sometido a un vacío de 0,05kPa durante 24 h de esta forma también se eliminarán posibles restos de los disolventes orgánicos empleados en la preparación del líquido. El contenido en agua después del secado

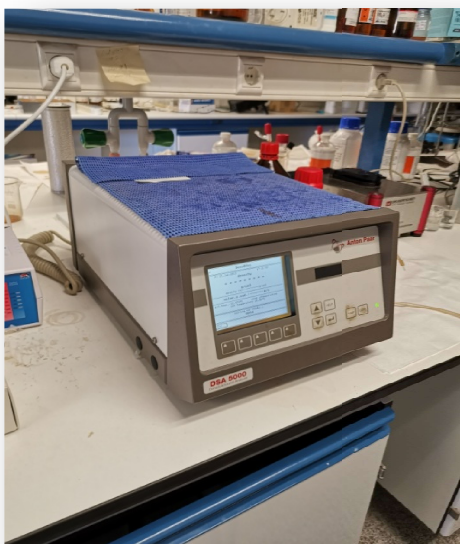
## Estudio de las propiedades termofísicas del [bpy][Tf<sub>2</sub>N]

fue determinado con un valorador automático CRISON KF 15-2B, basado en el procedimiento de Karl Fisher, que se muestra en la Figura 1. Las características del líquido iónico utilizado se presentan en la Tabla 1.

### **3.2.DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES**

En esta parte de la memoria se van a describir los dispositivos experimentales utilizados para la determinación de las propiedades termofísicas del líquido iónico [bpy][Tf<sub>2</sub>N].

#### **3.2.1.Analizador de densidad y velocidad de propagación del sonido**



**Figura2. Analizador de densidad y velocidad de propagación del sonido Anton Paar DSA-5000.**

El equipo usado para la medida de la densidad y de la velocidad de propagación del sonido a presión atmosférica fue un Anton Paar modelo DSA-5000. Las medidas de la densidad se basan en la determinación electrónica del periodo de oscilación de un tubo en forma de U cuando se introduce dentro de este el líquido a estudiar. Este equipo tiene la característica de corregir de forma automática la influencia de la viscosidad de la muestra en el momento de la determinación de la densidad. Para la medida de la velocidad de propagación del

sonido también se basa en la determinación del periodo de oscilación de los pulsos ultrasónicos que el aparato hace pasar por el líquido en la cavidad de medida, la frecuencia del analizador de velocidades es aproximadamente 3 MHz. La termostatación de las celdas de medida es llevada a cabo por dispositivos Peltier, cuya imprecisión es de  $\pm 0,001K$ , en cuanto a las incertidumbres de las medidas serán:

- Densidad:  $\pm 1 \cdot 10^{-4} g \cdot cm^{-3}$ .
- Velocidad de propagación del sonido:  $\pm 0,1 m \cdot s^{-1}$ .

Para el ajuste del equipo en todo el intervalo de temperaturas se usan agua milli-Q desgasificada y aire seco a tres temperaturas: 293,15, 313,15 y 333,15 K.

A la hora de proceder con las medidas de las propiedades citadas anteriormente, se introduce el líquido que se quiere medir en el equipo mediante una jeringuilla, asegurándose de que no haya ninguna burbuja ya que la presencia de estas

## Estudio de las propiedades termofísicas del [bpy][Tf<sub>2</sub>N]

podría producir errores en la medida. Cada medida se realiza en equilibrio térmico a la temperatura seleccionada. La limpieza de este equipo se realiza introduciendo acetona en la cavidad donde introducimos el líquido, posteriormente esta se elimina haciendo circular aire con una bomba que posee el propio equipo durante un periodo de 10 minutos.

### 3.2.2.Refractómetro



Figura 3. Refractómetro Abbemat HP de Dr. Kernchen.

La determinación del índice de refracción se realizó con un refractómetro de Dr. Kernchen modelo Abbemat HP, cuya incertidumbre en las medidas es:

- $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ .

La medición con este dispositivo es bastante simple, se coloca la muestra, con la ayuda de un cuantagotas, ya que la cavidad de refractómetro es muy pequeña, sobre la superficie de un prisma hecho de zafiro sintético y se cierra la cavidad. Para la determinación del índice de refracción la muestra es iluminada por un rayo cónico de luz amarilla con una longitud de onda de  $589,3 \pm 0,1$  nm (línea D del sodio). La

termostatación de la muestra se lleva a cabo mediante un dispositivo Peltier interno con una imprecisión de  $\pm 0,002$  K. La limpieza se realiza con acetona, usando la trompa de vacío para eliminar la muestra depositada ya que con papel podríamos rayar la superficie del zafiro.

### 3.2.3.Tensiómetro

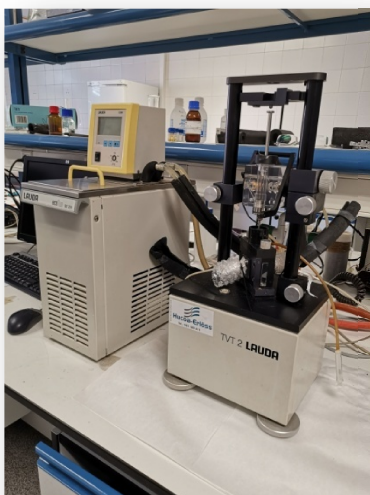


Figura 4. Tensiómetro Lauda TVT-2.

Se utilizó para las medidas de la tensión superficial un tensiómetro de volumen de gota Lauda modelo TVT-2 cuya temperatura se mantiene constante en  $\pm 0,01$  K haciendo uso de un termostato externo Lauda E-200. En la determinación de la tensión superficial la incertidumbre es:

- $\pm 0,1$  mN·n<sup>-1</sup>

El principio de medida consiste en la determinación exacta del volumen de una gota que cae desde el extremo de un capilar por su propio



## Estudio de las propiedades termofísicas del [bpy][Tf<sub>2</sub>N]

peso. El valor de la tensión superficial se obtiene a partir de los valores del radio del capilar y el volumen de la gota.

El método consiste en ir lanzando gotas del líquido a través de una jeringa contenido en una cámara de metacrilato, que tiene dos orificios por los que circula el agua proveniente del circuito externo de manera que se termostatiza la muestra. Mientras el peso de la gota sea lo suficientemente pequeño la tensión superficial será capaz de soportarlo, según va creciendo el volumen de la gota por acción de la barrera su peso aumentará hasta un límite donde no pueda ser sostenido por la tensión superficial y se desprenderá de la jeringa. Esta jeringa se llena con el líquido de manera que no haya burbujas ya que estas producirían error en la medida.

Las tensiones superficiales se calculan a partir del volumen de la gota utilizando la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot V_{gota} \cdot f}{2 \cdot \pi \cdot r_{capilar}} \quad (1)$$

siendo:  $-\Delta\rho$ : diferencia de densidad entre las fases adyacentes.

$-g$ : aceleración de la gravedad.

$-r_{capilar}$ : radio del capilar.

$-V_{gota}$ : volumen de la gota.

$-f$ : función necesaria para el cálculo de la tensión superficial a partir del volumen de la gota.

La limpieza de la jeringa se realiza después con isopropanol, secando posteriormente con el secador.

### 3.2.4 Viscosímetro capilar



Figura 5. Viscosímetro capilar Ubbelohde de Scott Geräte.

La viscosidad cinemática de la muestra se determina con un viscosímetro capilar del tipo Ubbelohde de Schott Geräte conectado a una unidad automática AVS-440 de Scott Geräte. En cuanto a la viscosidad dinámica o absoluta,  $\eta$ , esta se calcula a partir de la viscosidad cinemática,  $\nu$ , y la densidad,  $\rho$ , a través de la siguiente relación:

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

Para la obtención de la viscosidad cinemática se toman los tiempos en los que el líquido iónico tarda en descender por el capilar a cada una de las

## Estudio de las propiedades termofísicas del [bpy][Tf<sub>2</sub>N]

temperaturas anteriormente citadas, mediante la siguiente ecuación:

$$\nu = k \cdot (\bar{t} - \Delta_{HC}) = k \cdot \left( \bar{t} - \frac{E}{k \cdot \bar{t}^2} \right) \quad (3)$$

siendo:

- $k$ : constante del capilar la cual nos la proporciona el propio fabricante y se comprueba posteriormente.

- $E$ : otra constante que depende del tipo de viscosímetro.

- $\Delta_{HC}$ : Corrección de Hagenbach cuyo significado físico está relacionado con las pérdidas de energía cinética en el proceso de flujo del líquido.

En el estudio de esta propiedad se utilizaron 2 viscosímetros con diferentes constantes, uno con  $k = 0,9939 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$  para el rango de temperaturas 278,15-295,65 K y otro con  $k = 0,02981 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$  para el rango de temperaturas de 298,15 a 338,15 K.

La incertidumbre en la determinación de las viscosidades es:

- 1 %

El viscosímetro está formado por un tubo en forma de U con 3 ramas de diferentes diámetros que se encuentran en una pequeña vejiga, por una de ellas se introduce la muestra, la cual asciende por otra de las ramas antes de realizar la medida, la última rama sirve como elemento de seguridad.

El viscosímetro junto con el soporte de medida se introduce en un baño termostático mediante un dispositivo Julabo MC para la determinación de la viscosidad a diferentes temperaturas, la incertidumbre en la temperatura es  $\pm 0,01$  K. Para la limpieza del capilar se utiliza agua e isopropanol.

### 3.2.5. Conductímetro



Figura 6: Conductímetro CRISON modelo GLP 31.

La conductividad se determinó con un conductímetro CRISON modelo GLP 31, el cual utiliza una celda de conductividad que consta de dos electrodos de platino, el equipo opera con una frecuencia alterna de 2 kHz.

Para la calibración de este equipo se utilizan patrones de KCL de  $1413 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  y  $12,88 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  de la compañía CRISON. En este dispositivo la muestra es introducida en un recipiente de vidrio que se encuentra en el interior de una camisa termostática sellada y provista de un agitador magnético que produce la homogenización de la temperatura, esto se consigue

## Estudio de las propiedades termofísicas del [bpy][Tf<sub>2</sub>N]

mediante el mencionado termostato Julabo MC. Para la medida de la temperatura en el interior del recipiente de vidrio se introdujo un termómetro F250 de Automatic Systems Laboratories. Finalmente la incertidumbre en la medida de la conductividad eléctrica es:

- 1 %.

La limpieza de este dispositivo se realiza pasando abundante agua milli Q por los electrodos de platino hasta asegurarse que se eliminan todos los restos y a continuación se seca con cuidado. Respecto a la camisa esta se limpia con acetona y se seca con el secador.

### 3.2.6. Calorímetro diferencial de barrido



Figura7: Calorímetro diferencial de barrido TA Instruments Q2000.

La capacidad calorífica molar isobárica se midió mediante un calorímetro diferencial de barrido de TA Instruments Q2000. En cuanto a la calibración de la temperatura y el flujo de energía se realizó con una muestra estándar de indio, cuya temperatura de fusión es 429,76 K siendo la entalpía 3,296 KJ · mol<sup>-1</sup>. Para la determinación de esta propiedad se necesita una calibración adicional, utilizando zafiro como compuesto de referencia. Siendo la incertidumbre del calorímetro para la medida de la capacidad calorífica molar isobárica:

- 1 %.

## 4. TRATAMIENTO Y CORRELACIÓN DE DATOS EXPERIEMENTALES

### 4.1. Tratamiento de los datos experimentales

A partir de las propiedades termofísicas determinadas a presión atmosférica se obtuvieron las siguientes propiedades derivadas.

- Compresibilidad isoentrópica: la determinación de la compresibilidad isoentrópica se realiza de forma indirecta mediante la medida de la densidad y la velocidad de propagación del sonido, suponiendo que la absorción ultrasónica es despreciable, a través de la siguiente ecuación:

$$\kappa_S = \frac{1}{\rho \cdot u^2} \quad (4)$$

## Estudio de las propiedades termofísicas del [bpy][Tf<sub>2</sub>N]

- **Refracción molar:** es una magnitud muy útil relacionada tanto con la densidad como con el índice de refracción; se calculó mediante la relación de Lorentz-Lorenz:

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot V_m \quad (5)$$

donde  $V_m$  es el volumen molar a cada temperatura; la refracción molar se considera el volumen que ocupa un mol del compuesto, descontando el volumen libre o volumen no ocupado por los iones<sup>3</sup>.

- **Entropía superficial:** se obtiene de la variación de la tensión superficial con la temperatura:

$$\Delta S^\sigma = - \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_p \quad (6)$$

- **Entalpía superficial:** se obtiene a partir de los datos de tensión superficial mediante la siguiente expresión:

$$\Delta H^\sigma = \sigma - \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)_p \quad (7)$$

Utilizando los datos de densidad a presión constante y temperatura variable se pueden calcular la siguiente propiedad:

- **Expansibilidad térmica:** el cambio del volumen molar con la temperatura puede ser expresado mediante la expansibilidad térmica; el cálculo de esta propiedad se realiza haciendo uso de la siguiente expresión:

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{dV}{dT} \right)_p = - \frac{1}{\rho} \left( \frac{d\rho}{dT} \right)_p \quad (8)$$

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

La correlación con la temperatura de las propiedades: densidad, velocidad de propagación del sonido, índice de refracción, tensión superficial y capacidad calorífica molar isobárica se llevó a cabo con a una ecuación lineal:

$$Y = A \cdot T + B \quad (9)$$

donde  $Y$  es la propiedad estudiada,  $T$  la temperatura en Kelvin y  $A$  y  $B$  parámetros ajustables.

La variación de la viscosidad dinámica y la conductividad con la temperatura se describió haciendo uso de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)<sup>4-6</sup>:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (10)$$

$$\kappa = \kappa_\infty \cdot \exp\left(-\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (11)$$

donde  $\eta_0$ ,  $\kappa_\infty$ ,  $B$  y  $T_0$  son parámetros ajustables. Tomando como referencia la ecuación de Arrhenius se puede deducir el significado físico de los parámetros ajustables. Así,  $\eta_0$  y  $\kappa_\infty$  representan la viscosidad mínima y la conductividad iónica máxima

## Estudio de las propiedades termofísicas del [bpy][Tf<sub>2</sub>N]

respectivamente si la temperatura fuese infinita, el parámetro  $B$  puede ser interpretarse como  $B = E_a/k_B$ , donde  $E_a$  es la energía de activación, la cual indica la energía que necesita un ión para saltar a un agujero libre y  $k_B$  es la constante de Boltzmann.

Se ha calculado la desviación relativa cuadrática media,  $DRCM$ , entre los datos experimentales y los correlacionados, haciendo uso de la siguiente expresión:

$$DRCM(\%) = 100 \cdot \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left( \frac{Y_{i,exp} - Y_{i,corr}}{Y_{i,exp}} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (12)$$

donde  $Y_{i,exp}$  denota la magnitud experimental,  $Y_{i,corr}$  es la magnitud correlacionada con la expresión correspondiente y  $n$  es el número de puntos experimentales. El valor de esta magnitud indica la bondad de la correlación. En la Tabla 2 aparecen los parámetros de correlación junto con las correspondientes desviaciones relativas cuadráticas medias.

Propiedad	A	B	DRCM (%)	
$\rho/g \cdot cm^{-3}$	-0,000937	1,72816	0,01	
$u/m \cdot s^{-1}$	-2,157	1889,65	0,03	
$n_D$	-0,0002984	1,531725	0,00	
$\sigma/mN \cdot m^{-1}$	-0,0395	44,95	0,06	
$C_{p,m}/J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	1,4390	130,45	0,06	
Propiedad	$\eta_0$	B	$T_0$	DRCM (%)
$\eta/mPa \cdot s$	0,22447	692,07915	174,05052	0,95
Propiedad	$\kappa_\infty$	B	$T_0$	DRCM (%)
$\kappa/mS \cdot cm^{-1}$	221,9	365,8	213,2512	0,95

Tabla 2: Parámetros de ajuste de las propiedades con la temperatura a presión atmosférica.

## 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En este apartado se describirán los resultados obtenidos de la medida de las propiedades termofísicas del líquido iónico [bpy][Tf<sub>2</sub>N]. Las propiedades que vamos a considerar son: densidad, velocidad de propagación del sonido, compresibilidad isoentrópica, índice de refracción, tensión superficial, viscosidad dinámica, conductividad eléctrica y la capacidad calorífica molar isobárica. Los valores correspondientes aparecerán en el anexo y serán representados gráficamente en las

## Estudio de las propiedades termofísicas del [bpy][Tf<sub>2</sub>N]

Figuras 8-15, también encontraremos algunas propiedades derivadas calculadas a presión atmosférica y a tres temperaturas diferentes en la Tabla 3.

También se compararán los datos experimentales de las propiedades termofísicas del [bpy][Tf<sub>2</sub>N] con los valores previamente publicados del n-etilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imida. La única diferencia estriba (como muestra el apartado de líquido utilizado) en la longitud de la cadena alifática unida al nitrógeno de anillo piridinio, de manera que las diferencias entre los valores de las propiedades termofísicas de los dos líquidos iónicos solo se deben a esta diferencia. Ambos líquidos iónicos contienen un catión basado en el anillo piridinico con una cadena de 2 o 4 carbonos unida al nitrógeno del anillo y tienen el mismo anión, el bis(trifluorometilsulfonil)imida, un anión de uso común para la síntesis de líquidos iónicos. En cuanto al anión, los líquidos iónicos basados en bis(trifluorometilsulfonil)amida son uno de los tipos de líquidos más interesantes en cuanto a estabilidad en agua, alta estabilidad térmica, por su mejor hidrofobicidad y por su viscosidad relativamente baja<sup>7</sup>.

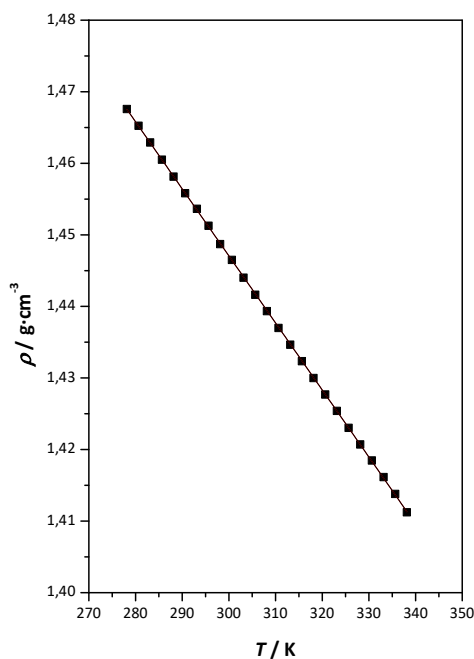


Figura 8: Densidad,  $\rho$ , a  $p = 0,1$  MPa, en función de la temperatura: (■) datos experimentales; (—) ecuación de correlación.

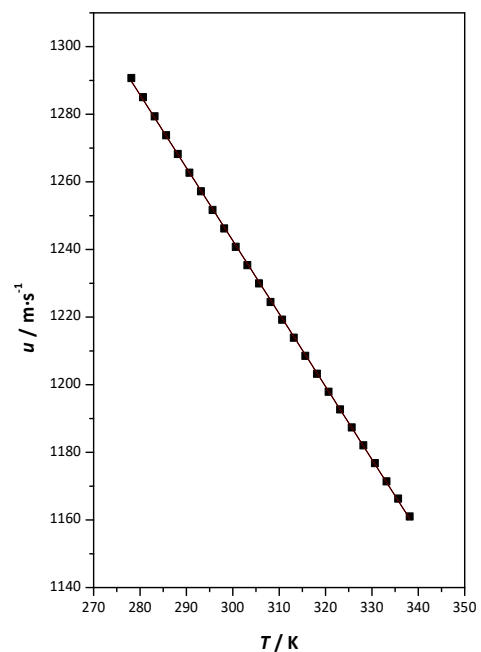


Figura 9: Velocidad de propagación del sonido,  $u$ , a  $p = 0,1$  MPa, en función de la temperatura: (■) datos experimentales; (—) ecuación de correlación.

## Estudio de las propiedades termofísicas del [bpy][Tf<sub>2</sub>N]

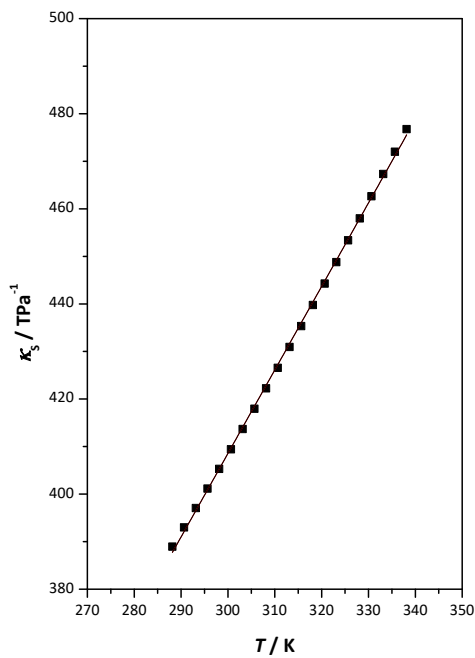


Figura 10: Compresibilidad isoentrópica,  $\kappa$ , a  $p = 0,1$  MPa, en función de la temperatura: (■) datos experimentales; (—) ecuación de correlación.

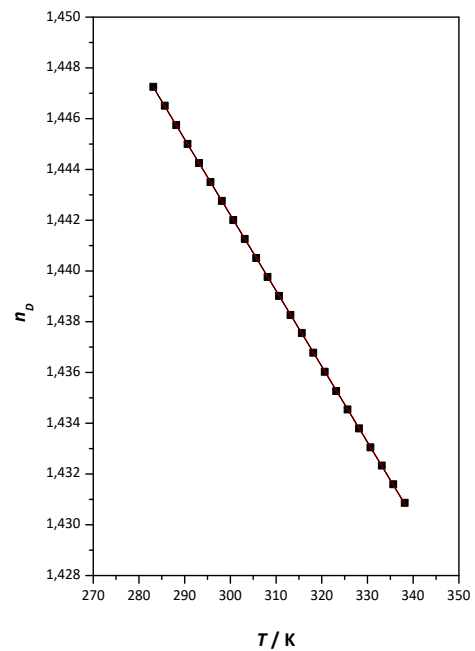


Figura 11: Índice de refracción,  $n_D$ , a  $p = 0,1$  MPa, en función de la temperatura: (■) datos experimentales; (—) ecuación de correlación.

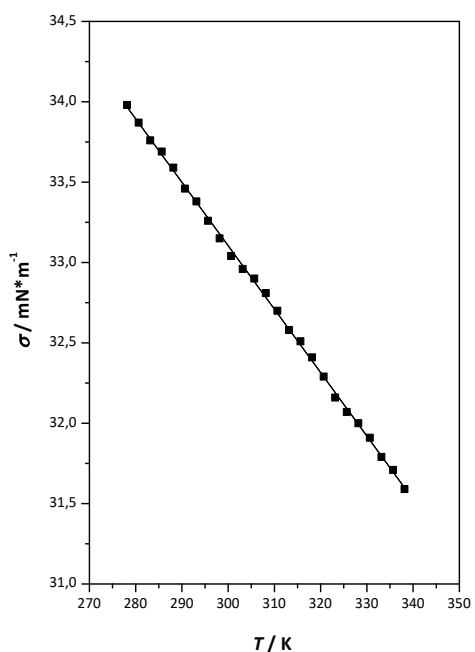


Figura 12: Tensión superficial,  $\sigma$ , a  $p = 0,1$  MPa, en función de la temperatura: (■) datos experimentales; (—) ecuación de correlación.

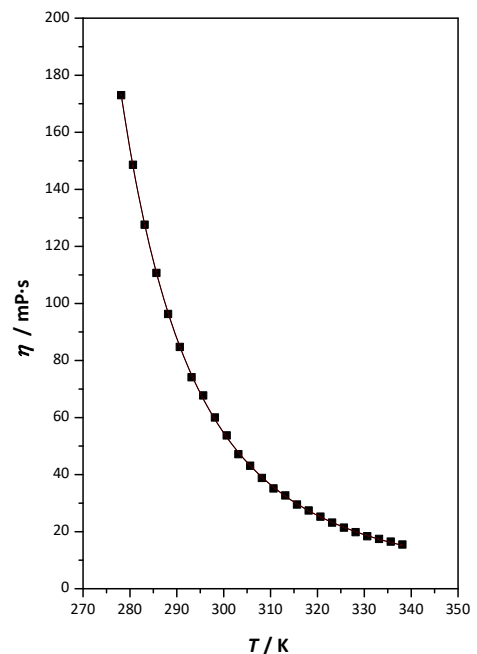


Figura 13: Viscosidad dinámica,  $\eta$ , a  $p = 0,1$  MPa, en función de la temperatura: (■) datos experimentales; (—) ecuación de correlación.

## Estudio de las propiedades termofísicas del [bpy][Tf<sub>2</sub>N]

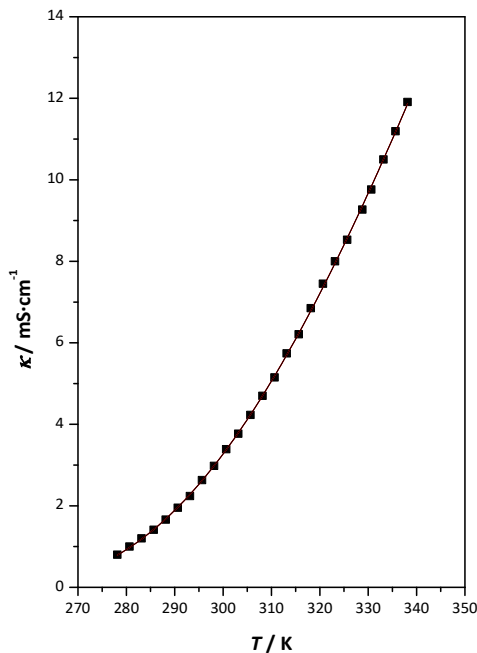


Figura 14: Conductividad eléctrica,  $\kappa$ , a  $p = 0,1$  MPa, en función de la temperatura: (■) datos experimentales; (—) ecuación de correlación.

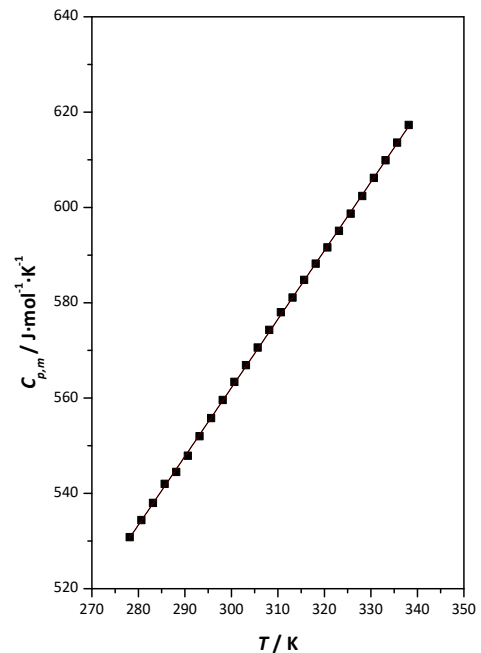


Figura 15: Capacidad calorífica molar isobárica,  $C_{p,m}$ , a  $p = 0,1$  MPa, en función de la temperatura: (■) datos experimentales; (—) ecuación de correlación.

### 5.1. Densidad

La densidad de todos los líquidos iónicos disminuye linealmente a medida que aumenta la temperatura<sup>7</sup>, y en el caso del líquido estudiado ocurre lo mismo como se puede observar en la Figura 8. También añadir que la densidad del líquido es mayor que la del agua en el rango de temperatura medido.

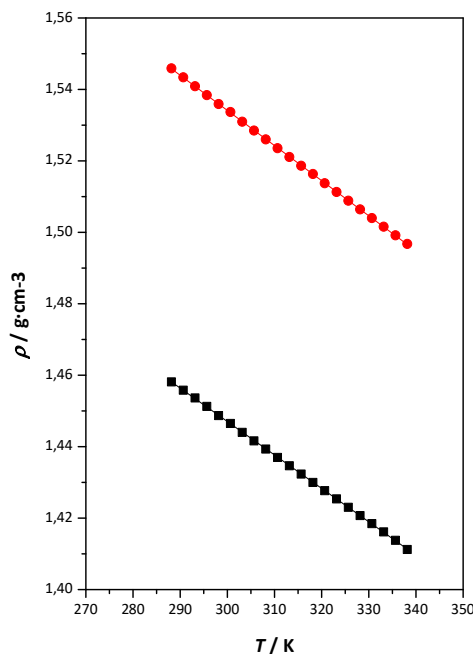


Figura 16: Densidad: (■) [bpy][Tf<sub>2</sub>N] y (●) [epy][Tf<sub>2</sub>N].

La densidad de [epy][Tf<sub>2</sub>N] y [bpy][Tf<sub>2</sub>N] entre otros factores depende del tamaño de la cadena alquílica del catión. Se observa que la densidad disminuye a medida que la longitud de la cadena alquílica del catión aumenta como se muestra en la Figura 16, este hecho concuerda con los estudios bibliográficos previos<sup>8</sup>.

El hecho de que la densidad del [epy][Tf<sub>2</sub>N] sea mayor que la del [bpy][Tf<sub>2</sub>N] puede deberse a que una cadena más corta favorece una mejor organización de las moléculas en el líquido, es decir un menor tamaño produce un empaquetamiento más compacto de los iones. Los iones del [bpy][Tf<sub>2</sub>N] se

empaquetamiento más compacto de los iones. Los iones del [bpy][Tf<sub>2</sub>N] se



## Estudio de las propiedades termofísicas del [bpy][Tf<sub>2</sub>N]

encuentran con una dificultad estérica extra ya que la cadena alifática contiene 2 carbonos más haciendo que estos se encuentren más alejados unos de otros.

En cuanto a los valores del coeficiente de expansión térmico,  $\alpha_p$ , obtenidos son menores que los valores típicos que presentan los disolventes orgánicos. Los observados en los estudios muestra que los valores de  $\alpha_p$  aumentan conforme aumenta la longitud de la cadena alifática<sup>7</sup>, lo que concuerda con lo anteriormente expuesto ya que a menor longitud de la cadena menor valor de  $\alpha_p$ .

### 5.2. Velocidad de propagación del sonido

La velocidad de propagación del sonido, al igual que la densidad, disminuye linealmente conforme aumenta la temperatura como se puede apreciar en la Figura 9.

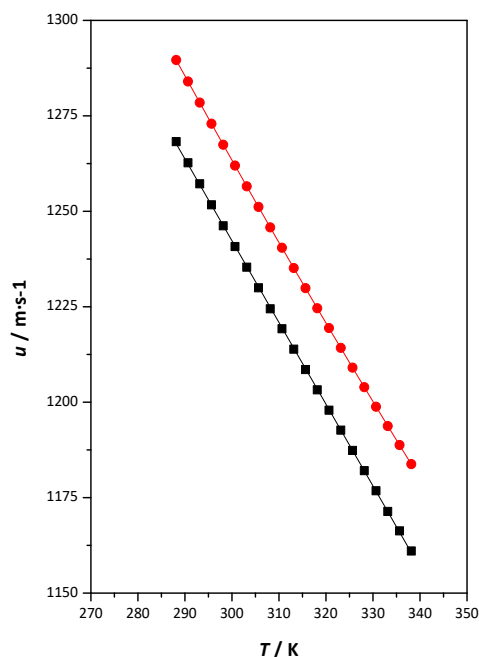


Figura 17: Velocidad de propagación del sonido: (■) [bpy][Tf<sub>2</sub>N] y (●) [epy][Tf<sub>2</sub>N].

Esto es debido al equilibrio entre dos factores principales: la estructura molecular y las interacciones intermoleculares, los cuales muestran que el empaquetamiento de los iones es muy eficiente<sup>9</sup>. La velocidad del sonido para ambos líquidos iónicos disminuye al aumentar la temperatura como se muestra en la Figura 17, además en este caso la velocidad del sonido es mayor para el [epy][Tf<sub>2</sub>N] que para el [bpy][Tf<sub>2</sub>N], es decir que la presencia de una cadena alifática mayor produce una disminución en la velocidad de propagación del sonido en el líquido indicando un mejor acomodo de los iones en el caso del [epy][Tf<sub>2</sub>N],

En los líquidos iónicos cambiar el catión tiene un efecto mucho más débil sobre esta propiedad que cambiando el anión<sup>10</sup>. De hecho, para la

comparación entre líquidos aniónicos comunes, todos los datos obtenidos en el rango de temperaturas muestran que las diferencias máximas entre diferentes líquidos están alrededor de 50 m·s<sup>-1</sup> a una misma temperatura, bastante más pequeña que la encontrada para líquidos iónicos catiónicos comunes, alrededor de 450 m·s<sup>-1</sup>.

En lo relativo a las compresibilidades isoentrópicas, las del [bpy][Tf<sub>2</sub>N] son algo mayores que las calculadas para el [epy][Tf<sub>2</sub>N] confirmando que el empaquetamiento en el primer líquido iónico es menos eficaz.

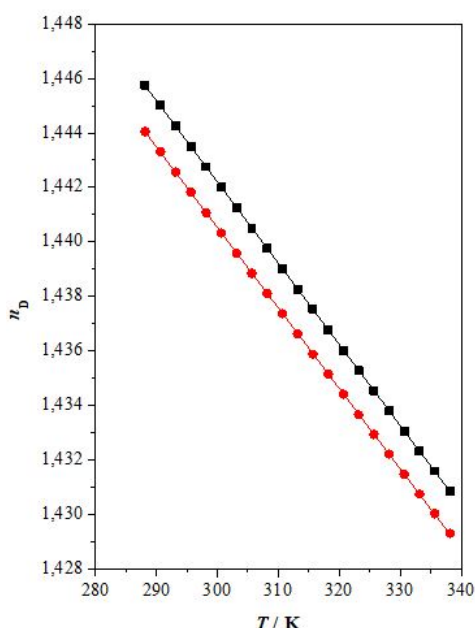
## Estudio de las propiedades termofísicas del [bpy][Tf<sub>2</sub>N]

Propiedad	T / K		
	283,15	298,15	338,15
$\alpha_p / \text{K}^{-1}$	6,634	6,569	6,640
$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	417,63	444,47	525,68
$R_m / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	76,081	76,157	76,348
$\Delta S^\sigma / \text{mN} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	0,040	0,040	0,040
$\Delta H^\sigma / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	44,94	44,93	44,95

**Tabla 3. Propiedades termofísicas derivadas del líquido iónico [bpy][Tf<sub>2</sub>N] a  $p = 0,1$  MPa y a tres temperaturas distintas. Expansibilidad isobárica,  $\alpha_p$  compresibilidad isoentrópica,  $\kappa_S$ , refracción molar,  $R_m$ , entropía superficial,  $\Delta S^\sigma$  y entalpía superficial,  $\Delta H^\sigma$ .**

### 5.3. Índice de refracción

El índice de refracción disminuye linealmente con la temperatura, como puede observarse en la Figura 10.



observarse en la Figura 10.

El índice de refracción para ambos líquidos también muestra una tendencia similar a la de la densidad donde el índice de refracción disminuye cuando la temperatura aumenta.

De forma general, los estudios indican que esta propiedad aumenta cuando disminuye el volumen molar reducido, o lo que es lo mismo, la parte no ocupada del volumen molar, es decir, cuanto mejor es el empaquetado en un material menor es la velocidad de la luz y por tanto mayor es el índice de refracción que presenta<sup>3,11</sup>.

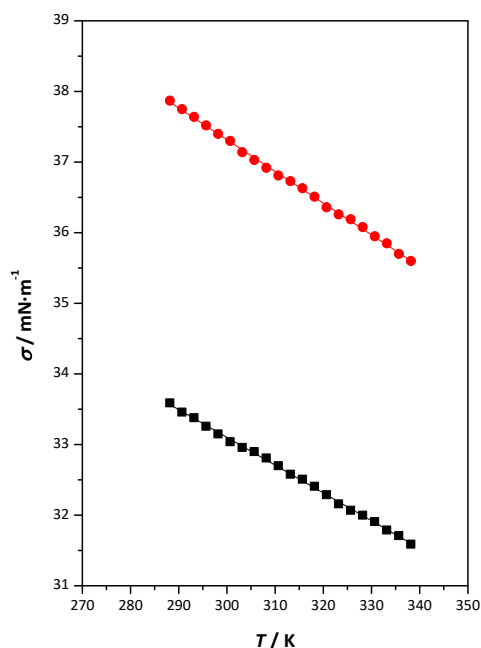
**Figura 18: Índice de refracción: (■) [bpy][Tf<sub>2</sub>N] y (●) [epy][Tf<sub>2</sub>N].**

En esta propiedad aumentar el número de carbonos en la cadena alifática se traduce en un menor índice de refracción<sup>12</sup>, ya que el empaquetamiento será peor, de manera que el [epy] [Tf<sub>2</sub>N] al presentar una cadena alifática más corta mostrará un índice de refracción mayor que el [bpy] [Tf<sub>2</sub>N] estando de acuerdo con la Figura 18.

Utilizando la densidad y el índice de refracción se puede calcular la refracción molar, es decir el volumen ocupado por los iones, siendo algo mayor para el [bpy] [NTf<sub>2</sub>] lo cual es coherente, la presencia de 2 carbonos más en la cadena alifática produce que el volumen ocupado por los iones sea mayor.

## 5.4. Tensión superficial

La tensión superficial también disminuye de manera lineal al aumentar la temperatura.



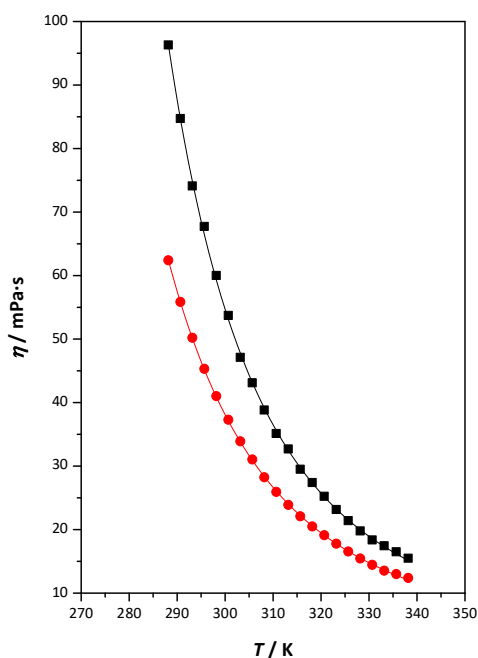
La tensión superficial, está relacionada con la extensión de las interacciones entre las moléculas, en nuestro caso iones, de una sustancia. La energía de las partículas en el seno del líquido son menores que las de la superficie debido a la compensación de fuerzas intermoleculares y por lo tanto, tienden a permanecer allí. Cuanto más fuertes son las interacciones intermoleculares, mayor será la energía necesaria para mover una molécula a la superficie; es decir, la tensión superficial será mayor<sup>9</sup>. En el caso del [bpy][Tf<sub>2</sub>N] podría ser que este orientara la cadena alifática hacia el exterior de la superficie para disminuir la energía

Figura 19: Tensión superficial: superficial del sistema. El valor de la tensión superficial se ve afectado por el tamaño del catión y por su presencia en la interfase aire-líquido, como la tensión superficial está relacionada con la interacción de los iones, esta aumentará al disminuir el diámetro de los iones<sup>13</sup>. En el caso del [epy] [Tf<sub>2</sub>N] la tensión superficial será mayor, por lo anteriormente expuesto, que la de [bpy] [Tf<sub>2</sub>N] como se puede observar en la Figura 19.

Tanto la entropía como la entalpía superficiales del [epy] [Tf<sub>2</sub>N] son algo más elevadas que las obtenidas para el [bpy] [Tf<sub>2</sub>N], este valor de la entalpía superficial ratifica que las interacciones en el seno del [epy] [Tf<sub>2</sub>N] son más intensas.

## 5.5. Viscosidad dinámica

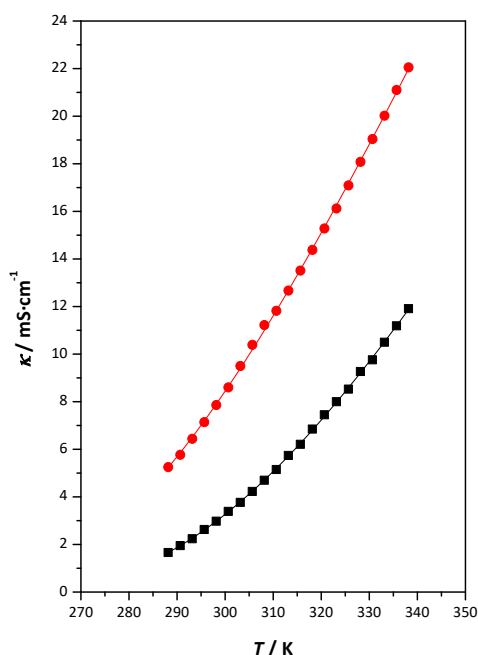
La viscosidad dinámica disminuye rápidamente de manera exponencial conforme aumenta la temperatura. La estructura, el empaquetamiento iónicos así como la



fortaleza de las interacciones coulombianas<sup>9</sup> influyen en la viscosidad del líquido iónico. Los valores obtenidos para nuestro líquido son los esperados ya que el [bpy][Tf<sub>2</sub>N] tiene una viscosidad intermedia comparada con sus análogos piridínicos, debido a la longitud de 4 carbonos de su cadena alifática. El valor de la viscosidad absoluta es menor para el [epy][Tf<sub>2</sub>N] que para el [bpy][Tf<sub>2</sub>N], como muestra la Figura 20, aspecto que está de acuerdo con los estudios. Se observa una tendencia de manera que cuanto más larga sea la cadena de alquilo del catión, mayor será la viscosidad del líquido. Esto se atribuye a la formación de microestructuras en el

**Figura 20:** Viscosidad absoluta: líquido, en las que las cadenas de alquilo forman dominios no polares y al mismo tiempo, las partes cargadas tienden a formar dominios iónicos. Por lo tanto, estas microestructuras probablemente sean responsables de este aumento de la viscosidad con el aumento de la longitud de la cadena de alquilo<sup>7,13</sup>.

## 5.6. Conductividad eléctrica



**Figura 21:** Conductividad eléctrica: (■) [bpy][Tf<sub>2</sub>N] y (●) [epy][Tf<sub>2</sub>N].

La conductividad se comporta de manera inversa a la viscosidad, esta aumenta de manera exponencial al aumentar la temperatura.

La conductividad disminuye con la extensión de la cadena alifática del catión, como se puede observar en la Figura 21, por lo que entre los dos líquidos comparados el [epy][Tf<sub>2</sub>N] tendrá una mayor conductividad que el [bpy][Tf<sub>2</sub>N]. Esto es debido a que el volumen de catión aumenta con la extensión de la cadena alifática y la resistencia de transferencia de iones aumenta con el aumento de volumen<sup>14</sup>, además las interacciones en el seno del fluido para el [epy][Tf<sub>2</sub>N] serán más débiles por lo que la movilidad será mayor produciendo mayor

conductividad eléctrica.

## 5.7. Capacidad calorífica molar isobárica

La capacidad calorífica isobárica aumenta linealmente al aumentar la temperatura.

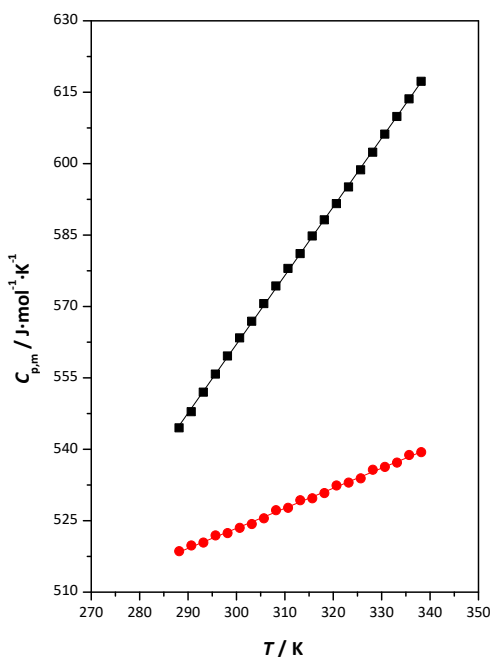


Figura 22: Capacidad calorífica molar isobárica: (■) [bpy][Tf<sub>2</sub>N] y (●) [epy][Tf<sub>2</sub>N].

Los valores de la capacidad calorífica molar isobárica son mayores para el [bpy] [Tf<sub>2</sub>N] que para el [epy] [Tf<sub>2</sub>N] como se observa en la Figura 22. Al aumentar el número de átomos en la estructura del catión hay que suministrar una mayor energía ya que la molécula tiene más modos de vibración, que se traducen en una mayor capacidad de almacenamiento de energía. Esto concuerda con el hecho de que el [bpy] [Tf<sub>2</sub>N] tiene 2 enlaces más C-C<sup>15</sup>.

Por último, compararemos los valores aquí obtenidos con los encontrados en la literatura<sup>7,8,10,12-15,16-22</sup>. En la siguiente Tabla se muestran las desviaciones expresadas como desviaciones relativas cuadráticas medias.

En términos generales nuestros valores no presentan una desviación excesiva respecto de los datos encontrados en la literatura. Respecto a las densidades los valores dados por Liu et al.<sup>14</sup> y Bittner et al.<sup>13</sup> son bastante diferentes a los nuestros y a los del resto de autores probablemente debido a los métodos utilizados en estos trabajos para la determinación de esta propiedad. Las velocidades del sonido presentan una desviación sensible, en este caso hay que tener en cuenta que las medidas de Yebra et al.<sup>10</sup> se han realizado a distintas presiones por lo que puede haber alguna diferencia a baja presión como la utilizada en nuestro estudio. Las tensiones superficiales presentes en la literatura han sido medidas con el mismo método, en el caso Liu et al.<sup>8</sup> los valores son prácticamente iguales a los nuestros mientras que los Bittner et al.<sup>13</sup> son algo más elevados que los aquí presentados.

## Estudio de las propiedades termofísicas del [bpy][Tf<sub>2</sub>N]

Referencia	Temperatura / K	$\rho$	$u$	$\sigma$	$n_D$	$C_{p,m}$	$\eta$	$\kappa$
Oliveira <sup>7</sup>	278.15 – 338.15	0.01					2.81	
Liu <sup>8</sup>	298.15-338.15	0.52		0.44				
Yebra <sup>10</sup>	283.15-333.15	0.02	0.45		0.04			
Yunus <sup>12</sup>	293.15-338.15	0.07			0.07		1.11	
Bittner <sup>13</sup>	293.15-323.15	0.41		4,93			1,68	
Liu <sup>14</sup>	283.15-338.15						3.84	9.88
Diedrichs <sup>15</sup>	330.15 -338.15					2.29		
Larriba <sup>16</sup>	303.15-333.15	0.01			0.02		3,45	
Nazet <sup>17</sup>	278.15 – 338.15	0.02			0.01		3.10	14.77
Santos <sup>18</sup>	288.15 – 338.15	0.03						
Zeng <sup>19</sup>	293.15-338.15	0.02					1.42	
Tokuda <sup>20</sup>	283-333						3.06	6.27
Zhang <sup>21</sup>	283.15-313.15							10.33
Noda <sup>22</sup>	293-313	0.04					6.06	

**Tabla 4. Desviaciones relativas cuadráticas medias entre nuestros datos experimentales y los de la literatura a  $p = 0.1$  MPa.**

Los únicos valores de la viscosidad que se diferencian apreciablemente de los nuestros son los Noda et al.<sup>21</sup> en este caso sus valores son algo menores que los obtenidos en nuestro estudio. Finalmente, las conductividades sí difieren considerablemente de las nuestras, aunque esta desviación se presenta sobre todo a bajas temperaturas cuando la temperatura es superior a 288,15 K las desviaciones bajan hasta valores cercanos al 4 %.

### **6.CONCLUSIONES**

En este Trabajo de fin de grado, se ha llevado a cabo una caracterización completa de las propiedades termofísicas del líquido iónico [bpy] [Tf<sub>2</sub>N] a presión atmosférica en un amplio rango de temperaturas. Las propiedades determinadas fueron las siguientes: densidad, velocidad de propagación del sonido, índice de refracción, tensión superficial, viscosidad dinámica, la conductividad y la capacidad calorífica molar isobárica.

A partir de los resultados experimentales obtenidos se han podido calcular algunas magnitudes derivadas como la expansibilidad isobárica, la compresibilidad isoentrópica, la refracción molar y la entropía y entalpía superficiales.

Los resultados experimentales obtenidos se compararon con los reportados para otro líquido iónico, el [epy] [Tf<sub>2</sub>N], cuya única diferencia con el estudiado es la ausencia de dos carbonos en la cadena alifática unida al nitrógeno del anillo piridinico. Se explicaron las diferencias observadas entre las propiedades de ambos líquidos en términos de la longitud de la cadena, viendo que las diferencias entre ellos son coherentes con los datos recopilados y obtenidos.

También se han obtenido las desviaciones de nuestros resultados con los encontrados en la bibliografía, podemos calificar la comparación entre ambos conjuntos de valores como aceptable.

## **7. BIBLIOGRAFÍA**

1. Ignacio Rodríguez, Líquidos iónicos. Propiedades, síntesis y aplicaciones, Trabajo fin de máster: Máster Universitario en Ciencias y Tecnología Química, Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2017.
2. J. Benito, M. García-Mardones, V. Pérez-Gregorio, I. Gascón, C. Lafuente, Physicochemical study of n-ethylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid, *J. Solution Chem.* 43 (2014) 696-710.
3. P. Brocos, A. Piñeiro, R. Bravo, A. Amigo, Refractive indices, molar volumes and molar refractions of binary liquid mixtures: concepts and correlations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 550–557.
4. H. Vogel, Das temperaturabhängigkeit gesetz der viskosität von flüssigkeiten, *Z. Phys.* 22 (1921) 645–646.
5. G.S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses, *Am. Ceram. Soc. J.* 8 (1925) 339–355.
6. G. Tammann, W. Hesse, Die abhängigkeit der viscosität von der temperatur bei unterkühlten flüssigkeiten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156 (1926) 254–257.
7. F. S. Oliveira, M. G. Freire, P. J. Carvalho, J. A. P. Coutinho, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, I. M. Marrucho, Structural and positional isomerism influence in the physical properties of pyridinium NTf<sub>2</sub>-based ionic liquids: Pure and water-saturated mixtures, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 4514-4520.
8. Q.-S. Liu, M. Yang, P.-F. Yan, X.-M. Liu, Z.-C. Tan, U. Welz-Biermann, Density and Surface tension of ionic liquids [C<sub>n</sub>py][NTf<sub>2</sub>] (n = 2, 4, 5), *J. Chem. Eng. Data* 55(2010)4928-4930.
9. D. Lapeña, L. Lomba, M. Artal, C. Lafuente, B. Giner. Thermophysical characterization of the deep eutectic solvent choline chloride: ethylene glycol and one of its mixtures with water. *Fluid Phase Equilib.* 492 (2019) 1-9.
10. F. Yebra, K. Zemankova, J. Troncoso, Speed of sound in ionic liquids with a common ion as a function of pressure and temperature, *J. Chem. Thermodyn.* 116 (2018) 235-240.



## Estudio de las propiedades termofísicas del [bpy][Tf<sub>2</sub>N]

---

11. L. Lomba, B. Giner, E. Zuriaga, I. Gascon, C. Lafuente, Thermophysical properties of lactates, *Thermochim. Acta* 575 (2014) 305-312.
12. N. M. Yunus, M. I. A. Mutalib, Z. Man, M. A. Bustam, T. Murugesan, Thermophysical properties of 1-alkylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 491-495.
13. B. Bittner, R. J. Wrobel, E. Milchert, Physical properties of pyridinium ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 55 (2012) 159-165.
14. Q. Liu, P. Yan, M. Yang, Z.-C. Tan, C. Li, B. U. Welz, Dynamic viscosity and conductivity of ionic liquids [C<sub>n</sub>py][NTf<sub>2</sub>] (n=2, 4, 5), *Acta Phys. Chim. Sin.* 27 (2011) 2762-2766.
15. A. Diedrichs, J. Gmehling, Measurement of heat capacities of ionic liquids by differential scanning calorimetry, *Fluid Phase Equilib.* 244 (2006) 68-77.
16. M. Larriba, S. Garcia, P. Navarro, J. Garcia, F. Rodriguez, Physical properties of n-butylpyridinium tetrafluoroborate and n-butylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide binary ionic liquid mixtures, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 1318-1325.
17. A. Nazet, S. Sokolov, T. Sonnleitner, S. Friesen, R. Buchner, Densities, refractive indices, viscosities, and conductivities of non-imidazolium ionic liquids [Et3S][TFSI], [Et2MeS][TFSI], [BuPy][TFSI], [N8881][TFA], and [P14][DCA], *J. Chem. Eng. Data* 62 (2017) 2549-2561.
18. D. Santos, M. Santos, E. Franceschi, C. Dariva, A. Barison, S. Mattedi, Experimental density of ionic liquids and thermodynamic modeling with group contribution equation of state based on the lattice fluid theory, *J. Chem. Eng. Data* 61 (2016) 348-353.
19. S. Zeng, J. Wang, L. Bai, B. Wang, H. Gao, D. Shang, X. Zhang, S. Zhang, Highly selective capture of CO<sub>2</sub> by ether-functionalized pyridinium ionic liquids with low viscosity, *Energy & Fuels* 29 (2015) 6039-6048.
20. H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 19593-19600.
21. Q.-G. Zhang, S.-S. Sun, S. Pitula, Q.-S. Liu, U. Welz-Biermann, J.-J. Zhang, Electrical conductivity of solutions of ionic liquids with methanol, ethanol, acetonitrile, and propylene carbonate, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 4659-4664.

## Estudio de las propiedades termofísicas del [bpy][Tf<sub>2</sub>N]

---

22. A. Noda, K.Hayamizu, M.Watanabe, Pulsed-gradient spin-echo <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminatoroom-temperature ionic liquids, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 4603-4610.

## **ANEXO**

**Tabla A1:** Propiedades termofísicas experimentales y derivadas del líquido iónico [bpy][Tf<sub>2</sub>N] a  $p = 0.1$  MPa en función de la temperatura .....1

**Tabla A1.** Propiedades termofísicas experimentales y derivadas del líquido iónico [bpy][Tf<sub>2</sub>N] a  $p = 0.1$  MPa en función de la temperatura,  $T$ : densidad,  $\rho$ , velocidad de propagación del sonido,  $u$ , compresibilidad isoentrópica,  $\kappa_S$ , índice de refracción,  $n_D$ , refracción molar,  $R_m$ , tensión superficial,  $\sigma$ , viscosidad cinemática,  $\nu$ , y viscosidad dinámica,  $\eta$ , capacidad calorífica molar isobárica,  $C_{p,m}$ <sup>a</sup>.

$T / K$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	$n_D$	$R_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\nu / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$\kappa / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
278,15	1,46758	1290,69	409,03			33,98	117,9	173,0	0,802	530,8
280,65	1,46524	1285,05	413,29			33,87	101,4	148,6	1,002	534,4
283,15	1,46290	1279,37	417,63	1,447251	76,081	33,76	87,24	127,6	1,202	538,0
285,65	1,46051	1273,78	421,99	1,446510	76,096	33,69	75,79	110,7	1,413	542,0
288,15	1,45813	1268,24	426,38	1,445748	76,107	33,59	66,05	96,31	1,663	544,5
290,65	1,45582	1262,70	430,82	1,445004	76,118	33,46	58,20	84,73	1,953	547,9
293,15	1,45364	1257,20	435,25	1,444254	76,120	33,38	50,98	74,11	2,24	552,0
295,65	1,45127	1251,69	439,80	1,443501	76,132	33,26	46,67	67,74	2,63	555,8
298,15	1,44870	1246,20	444,47	1,442759	76,157	33,15	41,43	60,02	2,98	559,6
300,65	1,44650	1240,77	449,05	1,442003	76,159	33,04	37,14	53,73	3,39	563,4
303,15	1,44401	1235,36	453,78	1,441262	76,180	32,96	32,64	47,13	3,77	566,9
305,65	1,44163	1229,97	458,52	1,440511	76,192	32,90	29,91	43,12	4,23	570,6
308,15	1,43934	1224,46	463,39	1,439762	76,201	32,81	26,98	38,83	4,70	574,3
310,65	1,43699	1219,24	468,13	1,439015	76,213	32,70	24,46	35,14	5,15	578,0
313,15	1,43465	1213,89	473,04	1,438264	76,224	32,58	22,79	32,70	5,74	581,1
315,65	1,43234	1208,55	478,00	1,437557	76,239	32,51	20,60	29,51	6,21	584,8
318,15	1,42999	1203,24	483,02	1,436780	76,247	32,41	19,17	27,41	6,85	588,2
320,65	1,42768	1197,91	488,11	1,436028	76,255	32,29	17,68	25,25	7,45	591,6

**Tabla A1.** Continuación

$T / \text{K}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$u / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\kappa_S / \text{TPa}^{-1}$	$n_D$	$R_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\nu / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$\kappa / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
323,15	1,42539	1192,68	493,19	1,435270	76,262	32,16	16,25	23,17	8,00	595,1
325,65	1,42303	1187,37	498,44	1,434541	76,277	32,07	15,04	21,41	8,53	598,7
328,15	1,42071	1182,07	503,74	1,433795	76,288	32,00	13,94	19,80	9,27	602,4
330,65	1,41847	1176,81	509,06	1,433050	76,294	31,91	12,96	18,38	9,76	606,2
333,15	1,41614	1171,39	514,62	1,432333	76,309	31,79	12,33	17,46	10,50	609,9
335,65	1,41379	1166,30	519,99	1,431594	76,322	31,71	11,68	16,51	11,19	613,6
338,15	1,41122	1161,03	525,68	1,430865	76,348	31,59	10,98	15,50	11,91	617,3

<sup>a</sup> Las incertidumbres estándar  $u$  son  $u(T) = 0,005 \text{ K}$  y  $u(p) = 0,5 \text{ kPa}$  para la densidad y la velocidad de propagación del sonido,  $u(T) = 0,005 \text{ K}$  y  $u(p) = 0,5 \text{ kPa}$  para el índice de refracción, para el resto de propiedades son  $u(T) = 0,01 \text{ K}$ ,  $u(p) = 0,5 \text{ kPa}$ , y la incertidumbres combinadas expandidas  $U_c$  son  $U_c(\rho) = 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $U_c(u) = 10^{-1} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $U_c(n_D) = 5\cdot 10^{-5}$ ,  $U_c(\sigma) = 1\cdot 10^{-1} \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $U_c(\nu) = 1\%$ ,  $U_c(\eta) = 1\%$ ,  $U_c(\kappa) = 1\%$ ,  $U_c(C_{p,m}) = 1\%$  con 0,95 de nivel de confianza ( $k = 2$ ).