

**DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD
DEL CLORURO DE SODIO EN LA MEZCLA 2-HIDROXI-ETILAMINO
BUTIRATO + H₂O A 298,15 K MEDIANTE MÉTODO ELECTROQUÍMICO**

IRINA LUPITA GONZALEZ GUTIERREZ

ESTUDIANTE DEL PROGRAMA DE QUIMICA



UNIVERSIDAD DE PAMPLONA

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

PROGRAMA DE QUÍMICA

PAMPLONA

2017

**DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD
DEL CLORURO DE SODIO EN LA MEZCLA 2-HIDROXI-ETILAMINO
BUTIRATO + H₂O A 298,15 K MEDIANTE MÉTODO ELECTROQUÍMICO**

IRINA LUPITA GONZALEZ GUTIERREZ

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar por el título de
Químico**

Director

Dr. ELISEO AMADO GONZALEZ



UNIVERSIDAD DE PAMPLONA

FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

PROGRAMA DE QUÍMICA

PAMPLONA

2017

DEDICATORIA

Quiero creer que llevo en mi sangre la sensibilidad exquisita, la fantasía, los sueños, la ternura, la fortaleza y el amor de dos seres maravillosos que me hicieron una mujercita hermosa, inteligente, soñadora y audaz.

Mi padre, un hombre idealista, soñador y romántico, que en noches serenas – cuando era pequeña- me enseñó a amar las estrellas y me inició en los secretos del cosmos.

Mi madre, esa mujer buena, compañera y amiga de todas mis horas, todos mis desvelos y todos mis sueños.

Mis hermanos, tres personitas fantásticas con las cuales crecí y aprendí a escuchar la vida, disfrutar la cultura, y descubrir el amor.

AGRADECIMIENTOS

A todos esos seres extraordinarios que, como el Melquiades de Macondo, han creado utopías que permiten que podamos sobrevivir en este rincón del universo y ser felices a pesar de tantas desventuras.

A Eliseo Amado González que me permitió ver el mundo desde la perspectiva de un científico, me admitió en su equipo de investigación, me abrió las puertas de su laboratorio, y compartió conmigo muchos secretos de su praxis académica.

A mis profesores de la Facultad de Ciencias Básicas que se atrevieron a quitarme las vendas de la ignorancia que no me permitían ver la naturaleza en todo su esplendor y lozanía.

A mis compañeros de laboratorio, Wilfred Andrés Gómez Jaramillo y Eduardo Sosa, un gran apoyo durante la realización de este trabajo.

A la Universidad de Pamplona, una ciudad del saber que palpita entre verdes colinas que se agitan de miradas y sonrisas coquetas por entre los silencios del frío y la neblina.

CONTENIDO

OBJETIVOS GENERAL	xi
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	xi
RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiii
INTRODUCCIÓN	1
1. LÍQUIDOS IÓNICOS	2
1.1 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y SÍNTESIS	2
1.2 BREVE DESARROLLO HISTÓRICO	3
1.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS	4
1.3.1 Punto de fusión	5
1.3.2 Densidad	6
1.3.3 Estabilidad térmica	7
1.3.4 Viscosidad	8
1.3.5 Solubilidad	9
1.3.6 Coeficientes de actividad	9
1.4 APLICACIONES	12
2. DISOLUCIÓN DE UN ELECTROLITO	14
2.1 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD A PARTIR DE MEDICIONES DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA	16
2.2 MODELOS PARA LA ESTIMACIÓN DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD	17
2.3 ENERGÍA LIBRE DE GIBBS EN EXCESO Y ACTIVIDAD DEL SOLVENTE	20
3. METODOLOGÍA	21
3.1 REACTIVOS	21

3.2 MEDICIÓN DE LA DENSIDAD	22
3.3 MEDICIÓN DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN	22
3.4 CÁLCULO DE LA CONSTANTE DIELECTRICA	22
3.5 MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE CELDA	23
3.5.1 Equipo de medición de la FEM	23
3.5.2 Preparación de las mezclas de 2-HEAB/H ₂ O	24
3.5.3 Medición de la FEM	24
3.6 PARÁMETROS DE CAMPO DE FUERZA	25
3.7 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD IÓNICA MEDIA	26
3.8 CORRELACIÓN DE DATOS	26
3.9 ACTIVIDAD DEL SOLVENTE Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS EN EXCESO	28
3.10 DINÁMICAS MOLECULARES	28
4. RESULTADOS	30
4.1. PROPIEDADES DEL 2-HEAB	30
4.2 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD IÓNICA MEDIA	30
4.3 CORRELACIÓN DE DATOS	34
4.4 ACTIVIDAD DEL SOLVENTE Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS EN EXCESO POR MODELO DE PITZER	39
4.5 DINÁMICAS MOLECULARES	43
5. CONCLUSIONES	44
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
ANEXO: MATERIAL DE SOPORTE. ESPECIFICACIONES DEL 2-HEAB	57

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos	21
Tabla 2. Composición de mezclas Li-H ₂ O	24
Tabla 3. ln de molalidad (m) más el coeficiente de actividad (γ_{\pm}) de soluciones acuosas de NaCl para la calibración de los electrodos a 298,15 K y p = 101 kPa	30
Tabla 4. Valores de Fracción de Masa Promedio (w), Masa Molecular Promedio (M), Permitividad Relativa (ϵ_r), Densidad (ρ), Parámetro de Debye-Hückel (A_{ϕ}) para el 2-HEAB+H ₂ O a T = 298.15 K y p = 101 kPa	32
Tabla 5. Valores experimentales de E, Coeficientes Osmóticos (ϕ) y Coeficiente de Actividad Medio (γ_{\pm}) del NaCl en la mezcla 2-HEAB+H ₂ O a las diferentes fracciones de masa (w) a 298.15K y p = 101 kPa	34
Tabla 6. Parámetros de Pitzer del NaCl en la mezcla solvente (2-HEAB+H ₂ O) a 298.15 K y p = 101 kPa	38
Tabla 7. Actividad del Solvente a_s y Energía Libre de Gibbs en Exceso GE en la mezcla (2-HEAB + H ₂ O) a 298.15 K y p = 101 kPa	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Dispositivo para realizar las mediciones de potencial para el sistema ISE-Na NaCl+Li+H ₂ O ISE-Cl	23
Figura 2. Gráfica del potencial de celda (E) vs $\ln a_{\text{NaCl}}$ para la calibración de los electrodos Na-ISE y Cl-ISE a 298.15 K	31
Figura 3. Comparación de de las densidades experimentales obtenidas en este trabajo y las obtenidas por Rocha-Pinto	33
Figura 4. Coeficientes de Actividad del NaCl en la mezcla solvente (2-HEAB+H ₂ O) a 298.15 K	37
Figura 5. Coeficientes Osmóticos del NaCl en la mezcla solvente (2-HEAB+H ₂ O) a 298.15 K	38
Figura 6. γ_{\pm} para la mezcla solvente (2-HEAB+ H ₂ O) a T = 298.15 K	41
Figura 7. Energía Libre de Gibbs en Exceso GE del NaCl en la mezcla solvente (2-HEAB+ H ₂ O) a T = 298.15 K	42
Figura 8. Número de enlaces de hidrógeno a los largo de 0.5 ns de las simulaciones de dinámica molecular clásica para w = 0.4	43
Figura 9. Espectro ATR-FTIR del 2HEAB	58
Figura 10. H-NMR del 2-HEAB	59

NOMENCLATURA

Variable	Descripción
E	Potencial eléctrico
E°	Potencial estándar de la celda
F	constante de Faraday
Li	Líquido iónico
m	molalidad
γ	Coeficiente de actividad iónica
(ϵ_r)	Constante dieléctrica
ϕ	Coeficiente osmótico
G^E	Energía libre de Gibbs en exceso
a_s	Actividad del solvente

ABREVIATURAS

Fem	Fuerza electromotriz
ISE	Electrodo ion selectivo
2-HEAB	2- hidroxí-etilamino butirato
2-HEAF	2-hidroxí-etilamino formiato
2-HEAL	2-hidroxí-etilamino lactato
2-HEAA	2-hidroxí-etilamino acetato

OBJETIVO GENERAL

- Estudiar las propiedades termodinámicas de mezclas pseudo-binarias de Sal-Líquido iónico-Agua mediante la implementación del método electroquímico para la determinación experimental de los coeficientes actividad.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Medir la Fuerza Electromotriz de la celda electroquímica $\text{Na}-(\text{ISE})|\text{NaCl} (m), 2\text{-HEAB} (w), \text{H}_2\text{O} (1-w)|\text{Cl}-(\text{ISE})$ a 298.15 K
- Estimar los Coeficientes de Actividad Iónico Medio y los Coeficientes Osmóticos mediante el modelo de Pitzer.
- Determinar la Actividad del solvente y Energía Libre de Gibbs en Exceso mediante el modelo de Pitzer.

RESUMEN

Los coeficientes de actividad iónica media para el NaCl en (2-HEAB + H₂O) como mezcla solvente fueron determinados mediante la medición de potencial de celda: Na-(ISE)|NaCl (*m*), 2-HEAB (*w*), H₂O (1-*w*)|Cl-(ISE) a diferentes molalidades (0.10 a 3.20) mol·kg⁻¹ a 298.15 K. Se usaron diferentes fracciones de peso (*w*) del 2-HEAB con *w* = 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. A concentraciones más altas de *w* = 0.40, el NaCl se encontraba precipitado por el 2-HEAB en agua. Los parámetros de interacción de Pitzer β_0 , β_1 y C^{γ} fueron usados para encontrar los valores de Coeficientes de Actividad, Coeficientes Osmóticos, Actividad del solvente y la Energía Libre de Gibbs en Exceso del sistema de mezcla de electrolitos. Los resultados pueden ser interpretados por la formación de clatratos de 2-HEAB + agua.

Palabras claves

Líquido Iónico, 2-hidroxi-etilamino butirato, Coeficientes de actividad media, fuerza electromotriz, Ecuación de Nernst/Nikoskyn, Modelo de Pitzer.

ABSTRACT

The main objective is to continue with a series of electrochemistry work of mixtures of ionic liquids and water as a solvent¹ with to provide accurate data for future particular applications. The mean activity coefficients for NaCl in (2-HEAB + H₂O) as a solvent mixture were determined by cell potential measurements: Na-ion selective electrode (ISE)|NaCl (*m*), 2-HEAB (*w*), H₂O (1-*w*)|Cl-ion selective electrode (ISE) at molality from (0.10 to 3.20) mol·kg⁻¹ at 298.15 K. Different weight fractions (*w*) of 2-HEAB with *w* = (0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 and 0.4) were used. At higher concentration of *w* = 0.40, NaCl is salting out by 2-HEAB in water. The Pitzer ion interaction parameters β_0 , β_1 and C^y were used to find the values of osmotic coefficients, solvent activity and the excess Gibbs free energy for the mixed electrolyte system. The results may be interpreted by the formation of 2-HEAB + water clathrate-like. A qualitative description of the relation between water and the 2-HEAB was done using the general AMBER force field (GAFF).

Key words

Ionic Liquid, 2-hydroxy-ethylammonium butyrate, mean activity coefficients, electromotive force, Nernst/Nikolskyn equation, Pitzer model.

INTRODUCCIÓN

Los líquidos iónicos (LI) son sales formadas por cationes orgánicos y aniones orgánicos o inorgánicos; su propiedad particular es que presentan un bajo punto de fusión, generalmente menor de 100 °C. En comparación con los solventes tradicionales, presentan excelentes propiedades físicas y químicas que varían según la estructura del anión y del catión; entre ellas, cabe resaltar la presión de vapor despreciable, la alta estabilidad térmica y química y la capacidad de disolver compuestos orgánicos, inorgánicos y poliméricos; adicionalmente, son potentes catalizadores y pueden ser fácilmente reciclables, entre otras.¹

En los últimos años el interés y uso de los líquidos iónicos se debe a la gran utilidad a nivel industrial como catalizadores, soportes o intermedios de reacción², por tanto es de vital importancia el estudio y determinación de sus propiedades termodinámicas y fisicoquímicas.

En el presente trabajo de investigación se estudiaron los coeficientes de actividad del cloruro de sodio en la mezcla solvente líquido iónico-agua mediante técnicas electroquímicas.

¹ Dopico D., Hernández Y., León V., Bordallo E. Líquidos iónicos para la transformación de biomasa lignocelulósica. En: ICIDCA sobre los derivados de la caña de azúcar, 2013, vol. 47, no. 1, pp. 27 - 28

² R. Montón. Hacia el desarrollo sostenible: Líquidos iónicos como catalizadores para la transposición de Beckmann y reacciones de formación de enlaces C-C. Tesis doctoral. Univ. Politécnica de Valencia, Valencia-España. 2011, p. 34

1. LIQUIDOS IÓNICOS

1.1 CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y SÍNTESIS

Los líquidos iónicos, estructuralmente, son redes tridimensionales de cationes y aniones enlazados por interacciones como los enlaces de hidrógeno y las fuerzas electrostáticas. El catión consiste en una molécula generalmente orgánica, voluminosa, asimétrica, que posee débiles interacciones intermoleculares y baja densidad de carga,³ y el anión puede ser tanto orgánico como inorgánico, por ejemplo: $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{SbF}_6]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^+=[\text{Tf}_2\text{N}]^+$, alquil sulfatos, entre otros.⁴ Las técnicas de Difracción de Neutrones y Difracción de rayos X han sido aplicadas para dilucidar las características estructurales de los LI, además han sido utilizadas para determinar el carácter iónico de tales moléculas.⁴

El proceso de síntesis de los LIs se fundamenta en dos etapas: 1) la reacción de cuaternización de una amina o fosfina, principalmente con un haluro de alquilo para formar el catión, y 2) la reacción de intercambio iónico que generará el producto deseado.³

³ Díaz, J.; Martínez, R.; Barrero, R. Ionic liquids: physicochemical properties and potential application in upgrading of heavy crude oils. En: *rev.ion*, 2012, vol. 25, no. 1, p. 64

⁴ Singh, G.; Kumar, A. Ionic liquids: Physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes. En: *Indian J Chem*, 2008, vol. 47A, p. 496

1.2 BREVE DESARROLLO HISTÓRICO

Existen referencias de este tipo de compuestos desde 1914, cuando P. Walden (1914)⁵ reportó el punto de fusión del nitrato de etil amonio entre 13-14°C. Posteriormente, en 1948 surgió el desarrollo de líquidos iónicos conformados por iones cloroaluminatos por parte de Hurley y Wier (1951)⁶ en el Instituto Rice en Texas, pero no es hasta finales de 1970 que estos sistemas lograron ser reconocidos a nivel global, cuando los grupos de investigación de Chum et al. (1975)⁷ y Wilkes et al. (1982)⁸ los re-descubrieron generando una síntesis exitosa de sales líquidas a temperatura ambiente. Por este tiempo, la investigación y el desarrollo se centraron principalmente en aplicaciones electroquímicas. En los años 80's Scheffler et al. (1983)^{9,10} y Dent et al. (1990)¹¹ estudiaron la aplicación de LIs como solventes polares, y surgieron las primeras publicaciones donde describen a los LIs como nuevos medios de reacción y catalizadores en la síntesis orgánica. En 1992 el grupo de trabajo de Wilkes y Zaworotko (1992)¹² descubre

⁵ Walden, P.; Ueber die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze. En: Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Petersbourg, 1914, vol. 8, no. 6, pp. 405-422

⁶ Hurley, F.H.; Wier, T.P. The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature. En: J. Electrochem. Soc, 1951, vol. 98, no. 5, pp. 207-212

⁷ Chum, H.L.; Koch, V.R.; Miller, L.L.; Osteryoung, R.A. Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt. En: J. Am. Chem. Soc., 1975, vol. 97, no. 11, pp. 3264-3264

⁸ Wilkes, J.S.; Levisky, J.A.; Wilson, R.A.; Hussey, C.L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis. En: Inorg. Chem., 1982, vol. 21, no. 3, pp. 1263-1264

⁹ Scheffler, T.B.; Hussey, C.L.; Seddon, K.R.; Kear, C.M.; Armitage, P.D. Molybdenum chloro complexes in room-temperature chloroaluminate ionic liquids: stabilization of hexachloromolybdate (2-) and hexachloromolybdate (3-). En: Inorg. Chem., 1983, vol. 22, no. 15, pp. 2099-2100

¹⁰ Scheffler, T.B.; Hussey, C.L. Electrochemical study of tungsten chloro complex chemistry in the basic aluminum chloride-1-methylethylimidazolium chloride ionic liquid. En: Inorg. Chem., 1984, vol 23, pp. 1926-1932

¹¹ Dent, A.J.; Seddon, K.R.; Welton, T. The structure of halogenometallate complexes dissolved in both basic and acidic room-temperature halogenoaluminate (III) ionic liquids, determined by EXAFS. En: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1990, vol 4, pp. 315-316

¹² Wilkes, J.S.; Zaworotko, M.J. Air and water stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium based ionic liquids. En: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, pp. 1273-1274

una nueva generación de compuestos con mejores propiedades comparadas con los sistemas basados en cloroaluminatos, brindando una mayor estabilidad frente a la hidrólisis y generando una mayor aplicabilidad.

Actualmente, los trabajos se han enfocado en la síntesis de nuevos líquidos iónicos, la determinación de sus propiedades fisicoquímicas y en el desarrollo de nuevas aplicaciones.¹³ Debido a esto, el interés científico e industrial por los LIs se ha incrementado rápidamente a nivel mundial en los últimos años, demostrado por el creciente número de publicaciones y patentes sobre estos compuestos.¹⁴

1.3 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

Las propiedades físicas y químicas varían dependiendo de la combinación del catión y del anión. Es de gran importancia tener en cuenta la pureza de un líquido iónico al momento de determinar sus propiedades físicas, ya que éstas pueden ser drásticamente alteradas por la presencia de impurezas, tales como, agua, solventes orgánicos e iones cloruro.¹⁵ Huddleston et al. (2001)¹⁶ y Seddon et al.

Commun., 1992, vol. 13, pp. 965-967

¹³ Díaz, J.; Martínez, R.; Barrero, R., Op. Cit., pp. 64-65

¹⁴ Dopico D., Hernández Y., León V., Bordallo E. Op. Cit., p. 27

¹⁵ Singh, G.; Kumar, A. Op. Cit., p. 497

¹⁶ Huddleston, J.G.; Visser, A.E.; Reichert, W.R.; Willauer, H.D.; Broker, G.A.; Rogers, R.D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. En: Green Chem., 2001, vol. 3, no. 4, pp. 156-164

(2000)¹⁷ estudiaron la influencia de contaminantes tales como agua y el ion cloruro en dichas propiedades.

1.3.1 Punto de fusión

Para que una sustancia sea considerada como líquido iónico, su punto de fusión debe estar por debajo de los 100°C. Esto se explica teniendo en cuenta algunas características tales como la poca simetría que impide la compactación efectiva de la red cristalina, las débiles interacciones intermoleculares debido al gran tamaño de los iones y por lo tanto a la débil atracción anión-catión, y también a la distribución de las cargas en los iones.¹⁵ Comparando el punto de fusión de los LIs con sales inorgánicas (803 °C para NaCl y 60 °C para el cloruro de 1-propil-3-metilimidazolim) es evidente que gran parte de la reducción de la temperatura de fusión es debida al reemplazo del pequeño catión inorgánico por el catión orgánico asimétrico.¹⁸

Holbrey y Seddon (1999),¹⁹ Visser et al. (2001),²⁰ Dzyuba y Bartach (2001)²¹ y Chun et al. (2001),²² realizaron estudios sistemáticos de la influencia de la cadena

¹⁷ Seddon, K.R.; Stark, M.J.; Torres, M.J. Influence of the chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. En: Pure Appl. Chem., 2000, vol. 72, no. 12, pp. 2275-2287

¹⁸ Marsh, K.N.; Boxall, J.A.; Lichtenthaler, R. Room temperature ionic liquids and their mixtures. En: Fluid Phase Equilib., 2004, vol. 219, no. 1, p. 94

¹⁹ Holbrey, J.D.; Seddon, K.R. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. En: J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, vol. 13, pp. 2133-2140

²⁰ Visser, A.E.; Holbrey, J.D.; Rogers, R.D. Hydrophobic ionic liquids incorporating N-alkylisoquinolinium cations and their utilization in liquid-liquid separations. En: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2001, vol. 23, pp. 2484-2485

alquil en el punto de fusión de los LIs, observando que el punto de fusión disminuye desde una sustitución metil a una butil y a una hexil y luego de éste, incrementa.

1.3.2 Densidad

Por lo general, los LIs tienen densidades comparables con la del agua, y ésta normalmente varía en un rango de 1,05 a 1,36 g/cm³ a temperatura ambiente. La magnitud de la densidad decrece conforme se hace más voluminosa la estructura del catión orgánico.²³ Tokuda et al. (2004)²⁴ realizó estudios de propiedades térmicas, densidad, viscosidad y conductividad considerando los siguientes aniones (C₂F₅SO₂)₂N⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, CF₃SO₃⁻, PF₆⁻, CF₃CO₂⁻, BF₄⁻; la densidad determinada en este trabajo para los LIs de imidazolio, BMIM-(PF₆) y BMIM-(BF₄) son 1.380 y 1.200 g/cm³, respectivamente.

²¹ Dzyuba, R.A.; Bartsch, R.A. New room-temperature ionic liquids with C₂-symmetric imidazolium cations. En: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2001, vol. 16, pp. 1466-1467

²² Chun, S.; Dzyuba, S.V.; Bartsch, R.A. Influence of Structural Variation in Room-Temperature Ionic Liquids on the Selectivity and Efficiency of Competitive Alkali Metal Salt Extraction by a Crown Ether. En: Anal. Chem., 2001, vol. 73, no.15, pp. 3737-3741

²³ Singh, G.; Kumar, A., Op. Cit., p. 498

²⁴ Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Hasan-Susan, A.B.; Watanabe, M. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species. En: J. Phys. Chem. B, 2004, vol. 108, no. 42, p. 16595

1.3.3 Estabilidad térmica

La mayoría de los LIs son estables por debajo de los 400°C.²³ En gran medida, esta propiedad depende del proceso de síntesis. Los LIs sintetizados por protonación directa de una amina o fosfina muestran una estabilidad térmica significativamente restringida, por ejemplo, muchas sales con iones trialquilamonio se descomponen a temperaturas por debajo de los 80 °C en vacío, mientras que para los LIs obtenidos por alquilación de un amina o fosfina presentan temperaturas de descomposición mucho más altas.²⁵

La naturaleza del anión también juega un papel en la estabilidad del LIs, cuanto menor carácter nucleofílico tenga más estable será el líquido iónico a altas temperaturas. El orden de estabilidad para algunos aniones convencionales es: $\text{Cl}^- < [\text{BF}_4]^- \sim [\text{PF}_6]^- < [\text{NTF}_2]^-$.²⁶ Por ejemplo, se ha considerado 150 °C como la temperatura máxima de trabajo para la mayoría de las sales cuaternarias de cloruro de amonio, mientras que el 1-etil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ ha reportado ser estable cerca de los 300 °C y el $[\text{EMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ es estable hasta 400°C.²⁵

De igual manera, Ngo et al. (2000)²⁷ al investigar los efectos de los aniones sobre la estabilidad térmica de los LIs de imidazolio, reportó que la temperatura de descomposición térmica para el EMIM-(PF₆) era de 375 °C, mientras que para el

²⁵ Díaz, J.; Martínez, R.; Barrero, R., Op. Cit., p. 68

²⁶ R. Montón., Op. Cit., p.30

²⁷ Ngo, H.L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A.B. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. En: *Thermochim Acta* 357-358, 2000, p. 101

EMIM-Cl la temperatura fue de 285°C. Binnemans (2005),²⁸ estudiando el ordenamiento molecular de los líquidos iónicos, indicó que la alta estabilidad térmica de los LIs de imidazolio se debe a la presencia de mesofases.

1.3.4 Viscosidad

Tanto el anión como el catión intervienen directamente en esta propiedad. En el caso del anión, cuanto mayor número de interacciones tipo puente de hidrógeno sean capaces de generar más aumentará la viscosidad, mientras que los cationes hacen que la viscosidad aumente cuanto más grandes y en mayor número estén los sustituyentes orgánicos.²⁹ Los LIs son inherentemente mucho más viscosos que los solventes moleculares, y el rango varía desde <10 a >1000 cP a temperatura ambiente.³⁰ Un estudio realizado por Crosthwaite et al. (2005) utilizando LIs de imidazolio reportó valores de viscosidad para el HMIM-TF₂N (1-hexil-3-metil-imidazolio-bis-(trifluorometilsulfonil)-imida) que varían desde 148 mPa*s a 283K hasta 15 mPa*s a 343 K.³¹

²⁸ Binnemans, K. Ionic Liquid Crystals. En: Chem. Rev., 2005, vol. 105, no. 11, p. 4198

²⁹ R. Montón., Op. Cit., pp. 31

³⁰ Wilkes, J.S. Properties of ionic liquid solvents for catalysis. En: J. Mol. Catal. A: Chem., 2004, vol. 214, p. 13

³¹ Crosthwaite, J.M.; Muldoon, M.J.; Dixon, J.K.; Anderson, J.L.; Brennecke, J.F. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. En: J. Chem. Thermodyn., 2005, vol. 37, no. 6, p. 566

1.3.5 Solubilidad

La solubilidad del agua en los LIs puede variar con tan solo variar el anión, por ejemplo el Cl^- es completamente miscible mientras que $[\text{PF}_6]^-$ es completamente inmisible, todo depende de la capacidad que tenga cada anión de generar puentes de hidrógeno entre cada una de las especies presentes en el medio. Los alcanos y por lo general las moléculas orgánicas apolares no son miscibles en los LIs, por ello suelen usarse para generar sistemas bifásicos de reacción.³²

Para medir la solubilidad de líquidos iónicos en agua se han utilizado electrodos selectivos de iones; por ejemplo, un estudio realizado por Shevedene et al (2005)³³ utilizando el líquido iónico BMIM- PF_6 (1-butil-3-metil imidazolio)-hexafluorofosfato reportó una solubilidad en agua de $0.075 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a 21°C .

1.3.6 Coeficiente de actividad

Es una de las propiedades de mayor importancia utilizada para el análisis de problemas asociados con el equilibrio de sistemas en diversas áreas, tales como en química ambiental, geoquímica, química industrial, así como en el desarrollo de trabajos de investigación aplicados en biología, bioquímica y en la industria farmacéutica. Esta propiedad nos permite analizar las interacciones ion-solvente e

³² R. Montón., Op. Cit., pp. 32

³³ Shvedene, N.V.; Borovskaya, S.V.; Sviridov, V.V.; Ismailova, E.R.; Pletnev, I.V. Measurement of Ionic Liquid Solubility in Water with Ion-Selective Electrodes. En: Anal. Bioanal. Chem., 2005, vol. 381, no. 2, pp. 427-430

ion-ion en soluciones, además puede proporcionar información valiosa a cerca de las modificaciones estructurales de los diferentes componentes.³⁴

Ebert y Lange (1928),³⁵ realizaron las primeras investigaciones relacionadas con la determinación de los coeficientes de actividad y osmóticos por el método de punto de congelación de soluciones de cloruros y yoduros de tetraalquil-amonio. Los datos revelaron un comportamiento característico de electrolitos 1:1; los datos para yoduros, se encontraron por debajo de la ley límite de Debye-Hückel.

Lindenbaum y Boyd (1964)³⁶ demostraron que las sales simétricas de haluros de tetraalquil amonio, son útiles en el estudio del efecto del tamaño del catión sobre el comportamiento electrolítico en la solución acuosa; mediante el método isopiéstico, determinaron el coeficiente osmótico y de actividad de dichas sales, obteniendo que para concentraciones menores a 1 m, el coeficiente osmótico aumentaba con el tamaño del catión para las sales de cloruro y disminuía para las sales de yoduro y bromuro; mientras que a concentraciones mayores, los coeficientes osmóticos de las sales con cationes de mayor tamaño disminuían drásticamente. Posteriormente, los trabajos realizados por Calvo (1982)³⁷ con la serie Me_4NI al Bu_4NI , y Avellaneda (1984)³⁸ con la serie asimétrica MeEt_3NI al

³⁴ Hernández-Luis, F.; Amado-González, E.; Esteso, M. Activity coefficients of NaCl in trehalose-water and maltose-water mixtures at 298.15 K. En: Carbohydrate Research, 2003, vol. 338, pp. 1415–1424.

³⁵ Ebert, L.; Lange, J. En: Z. physik. Chem., 1928, vol. 139A, p. 584

³⁶ Lindenbaum, L.; Boyd, G.E. Osmotic and Activity Coefficients for the Symmetrical Tetraalkyl Ammonium Halides in Aqueous Solution at 25°C. En: J. Phys. Chem. A, 1964, vol. 68, no. 4, p. 911-917

³⁷ Calvo, J.C.: Estudio del coeficiente de actividad por el método isotónico de algunas sales de amonio cuaternario en solución acuosa. Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. 1982

³⁸ Avellaneda, J.A.: Estudio de los coeficientes osmóticos y de actividad de las sales asimétricas de amonio cuaternario en solución

OcEt₃NI, ambas en soluciones acuosas a 25°C, mostraron que: 1) las sales asimétricas tenían un mayor efecto sobre la estructura del agua que las sales simétricas, es decir, su efecto hidrofóbico es mayor, y 2) su comportamiento, con respecto a la ley límite de Debye – Hückel no está claramente definido, es más parecería que existieran dos tendencias contrarias que se manifestaran en distintos rangos de concentración. Los estudios realizados por Lindenbaum et.al. (1970),³⁹ a 25 y 65 °C, por Amado y Blanco (1995)^{40, 41} y Amado (2001), con los sistemas Bu₂Et₂NBr, BuEt₃NBr, sec-Bu₄NBr, iso-Bu₄NBr y n-Bu₄NBr en soluciones acuosas a 10, 15, 20 y 25 °C, relacionados con el comportamiento de los coeficientes de actividad por medidas isopiésticas en función de la temperatura, analizaron el efecto del radical butilo de acuerdo con los resultados obtenidos previamente de medidas de transporte y volúmenes molares^{42, 43}. Heintz et al. (2002)⁴⁴ determinó los coeficientes de actividad a dilución infinita de solutos polares (metanol, etanol, propanol, etc) en el LI metil-N-butil-piridinio-tetrafluoroborato usando cromatografía gas-líquido. Un estudio similar fue

acuosa. Influencia de la variación de una de las cadenas hidrocarburo del catión. Tesis de Grado. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. 1984

³⁹ Lindenbaum, S.; Leifer, L.; Boyd, G.E.; Chase J.W. Variation of osmotic coefficients of aqueous solutions of tetraalkylammonium halides with temperature. Thermal and solute effects on solvent hydrogen bonding. En: J. Phys. Chem., 1970, vol. 74, no. 4, pp. 761-764

⁴⁰ Amado, E.; Blanco, L.H. Conductance of asymmetric iodides of butyl-triethyl-ammonium in toluene-acetonitrile mixtures at 25°C. En: Phys. Chem. Liq., 1995, vol. 30, no. 9, pp. 213-266

⁴¹ Amado, E.; Blanco, L.H. Partial molal volumes of asymmetric iodides of butyl-triethyl-ammonium in a aqueous solutions at 298.15 K. En: Phys. Chem. Liq., 2000, vol. 38, no. 8, pp. 451-458

⁴² Amado, E.; Blanco, L.H. Osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of KCl at temperatures of 283.15, 293.15 and 298.15 K. A new isopiestic apparatus. En: Fluid Phase Equilib., 2004, vol. 226, no. 2, pp. 261-265

⁴³ Amado, E.; Blanco, L.H. Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of dilute aqueous solutions of symmetrical and unsymmetrical quaternary ammonium bromides with a new isopiestic cell at 298,15 K. En: Fluid Phase Equilib., 2005, vol. 233, no. 2, pp. 230-233

⁴⁴ Heintz, A.; Kulikov, D.V.; Verevkin, S.P. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. Activity coefficients at infinite dilution of polar solutes in 4-methyl-n-butyl-pyridinium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography. En: J. Chem. Thermodyn., 2002, vol. 34, no. 8, pp. 1341-1347

realizado por Letcher et al. (2005)⁴⁵ con el líquido iónico 1-hexil-3-metil-imidazolio-bis-(trifluorometilsulfonil)-imida usando como solutos: pentano, hexano, heptano, octano, hexeno, benceno, metanol, etc; todos a tres temperaturas 298.15, 313.15 y 333.15 K. Kato y Gmehling (2005)⁴⁶ estudiaron el equilibrio líquido-vapor y los coeficientes de actividad de sistemas formados por solutos (alcanos, alquenos, ciclo alcanos, éteres, esteres, aromáticos, alcoholes, cetonas y agua) en líquidos iónicos de imidazolio; la predicción de dichas propiedades termodinámicas fueron realizadas con los modelos UNIFAC y COSMO-RS(OI). Mutelet y Jaubert (2007)⁴⁷ reportaron los coeficientes de actividad a dilución infinita de 31 solventes orgánicos en el líquido iónico 1-hexadecil-3-metil-imidazolio-BF₄ usando cromatografía de gases a tres temperaturas diferentes, 323.15, 333.15 y 343.15 K.

1.4 APLICACIONES

Ciertas propiedades de los LIs como la alta movilidad iónica, la miscibilidad selectiva en muchos compuestos orgánicos e inorgánicos y la presión de vapor mínima, los hacen interesantes en el uso en reacciones de catálisis homogénea.⁴⁸

Así mismo, el uso de los LIs basados en sales de amonio y fosfonio cuaternarias

⁴⁵ Letcher, T.M.; Marciniak, A.; Marciniak, M.; Domanska, U.; Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes in the ionic liquid 1-hexyl-3-methyl-imidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)-imide using g.l.c. at T = (298.15, 313.15, and 333.15) K. En: J. Chem. Thermodyn., 2005, vol. 37, no. 12, pp. 1327-1331

⁴⁶ Kato, R.; Gmehling, J. Systems with ionic liquids: Measurement of VLE and γ^∞ data and of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(OI). En: J. Chem. Thermodyn., 2005, vol. 37, no. 6, pp. 603-619

⁴⁷ Mutelet, F.; Jaubert, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution in 1-hexadecyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. En: J. Chem. Thermodyn., 2007, vol. 39, no. 8, pp. 1144-1150

⁴⁸ Dupont, J.; De Souza, R. F.; Suárez P. A. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. En: Chem. Rev., 2002, vol. 102, no. 10, pp. 3667, 3669

se ha enfocado en la separación y en el reciclaje de varios tipos de catalizadores, por lo tanto son excelentes opciones para reemplazar los compuestos orgánicos volátiles y disminuir la contaminación generada por el uso de estos últimos.⁴⁹ Los LIs, como medio de reacción, también permiten la destilación directa de los productos y el reciclaje del sistema solvente/catalizador, por ende son considerados una manera efectiva de mejorar el impacto ambiental ⁵⁰ y de superar una de las limitaciones de la catálisis en fase homogénea. ⁵¹

Otras aplicaciones recientes de los LIs son: como lubricantes en el área de combustibles y celdas solares, como fases estacionarias para cromatografía, matrices para espectrometría de masas, soportes para la inmovilización de enzimas, plantillas para la síntesis de nanomateriales y materiales para la conservación de tejidos, y en la generación de materiales de alta conductividad.⁵²

⁴⁹ Cole, D.J. Homogeneous catalysis – new approaches to catalyst separation, recovery, and recycling. En: Science, 2003, vol. 299, pp. 1705

⁵⁰ Ibid, p. 1706

⁵¹ Ibid, p. 1702

⁵² Keskin, S.; Kayrak-Talay, D.; Akman, U.; Hortacsu, O. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. En: J. Supercrit. Fluids., vol 43, no. 1, pp. 157-160

2. DISOLUCIÓN DE UN ELECTROLITO

Cuando se disuelve un $M_{v_+}^{z_+}X_{v_-}^{z_-}$ electrolito en un solvente de alta constante dieléctrica, se disocia en v_+ iones positivos (cationes) de carga z_+ y v_- iones negativos (aniones) de carga z_- . La disociación del electrolito se representa:



La electroneutralidad requiere que:

$$v_+z_+ + v_-z_- = v_+z_+ - v_-|z_-| \quad 2.2$$

El criterio para el equilibrio químico es:

$$\mu_{MX} = v_+\mu_{M^{z_+}} + v_-\mu_{X^{z_-}} \quad 2.3$$

Para el componente i -ésimo a T , P y composición específicas, la actividad a_i y el coeficiente de actividad γ_i , están relacionados con el potencial químico μ_i mediante la expresión:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad 2.4$$

Donde μ_i^0 es el potencial químico de la especie i -ésima en el estado estándar. Combinando 2.3 y 2.4 se obtiene el potencial químico expresado en términos de la actividad de los iones:

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^0 + RT \ln(a_+^{v+} a_-^{v-}) \quad 2.5$$

La actividad de una especie está relacionada con la concentración mediante:

$$a_i = \gamma_i m_i \quad 2.6$$

Aplicando 2.6 para cada ión y sustituyendo en 2.5, el potencial químico del electrolito en solución se escribe:

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^0 + v_+ RT \ln(m_+ \gamma_+) + v_- RT \ln(m_- \gamma_-) \quad 2.7$$

Donde

$$\mu_{MX}^0 = v_+ \mu_{M^{z+}}^0 + v_- \mu_{X^{z-}}^0 \quad 2.8$$

En la ecuación 2.8, $\mu_{M^{z+}}^0$ es el potencial químico del ión M (con carga z^+) en una solución ideal hipotética donde la molalidad del ión M es 1. Para $\mu_{X^{z-}}^0$.

Reagrupando 2.7 se obtiene

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^0 + RT \ln(m_+^{v+} m_-^{v-}) + RT \ln(\gamma_+^{v+} \gamma_-^{v-}) \quad 2.9$$

En la ecuación 2.9 aparece el producto $\gamma_+^{v+} \gamma_-^{v-}$ (coeficiente de actividad del catión por el coeficiente de actividad del anión), puesto que en general no es posible medir el coeficiente de actividad para un ión individual, el coeficiente de actividad

de un electrolito en solución se expresa de forma convencional en términos del coeficiente de actividad iónico medio γ_{\pm} , que se expresa:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v} \quad 2.10$$

La molalidad iónica media m_{\pm} se define:

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+} m_-^{v_-})^{1/v} \quad 2.11$$

Donde

$$v = v_+ + v_- \quad 2.12$$

Sustituyendo 2.10, 2.11 y 2.12 en la ecuación 2.9, se obtiene el potencial químico en términos de la molalidad y el coeficiente de actividad iónico medio:

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^0 + vRT \ln(m_{\pm} \gamma_{\pm}) \quad 2.13$$

2.1 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD A PARTIR DE MEDICIONES DE UNA CELDA ELECTROLÍTICA

Si los electrodos de una celda reaccionan reversiblemente con los iones de un electrolito en solución, uno con el catión y el otro con el anión, entonces el potencial de la celda es el potencial químico del soluto iónico, expresado:

$$\mu_{MX} - \mu_{MX}^0 = nF(E_0 - E) \quad 2.14$$

Y a partir de 2.13 y 2.14, e igualando obtenemos:

$$\mu_{MX} - \mu_{MX}^0 = \nu RT \ln(m_{\pm} \gamma_{\pm}) = nF(E_0 - E) \quad 2.15$$

Reordenando la ecuación 2.15 se obtiene la expresión:

$$E = E_0 - \frac{\nu RT}{nF} \ln(m_{\pm} \gamma_{\pm}) \quad 2.16$$

Donde E es el potencial de la celda, E° es el potencial estándar de la celda, ν es la sumatoria de los iones positivos e iones negativos formados en la disociación del electrolito, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura expresada en grados K, n es el número de electrones asociados al proceso y F es la constante de Faraday.

La ecuación 2.16 se conoce como ecuación de Nernst, que relaciona el potencial eléctrico con el coeficiente de actividad iónico medio de un electrolito en una celda galvánica.

2.2 MODELOS PARA LA ESTIMACIÓN DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD IÓNICOS MEDIOS

Al realizar mediciones del potencial eléctrico de un electrolito en solución utilizando ISE, para aplicar la ecuación 2.16 en la estimación del coeficiente de

actividad iónica medio es necesario incorporar un modelo de actividad para los electrolitos.

En 1973, Pitzer desarrolló un sistema de ecuaciones para explicar la termodinámica de electrolitos en soluciones, según las cuales el coeficiente de actividad iónico medio para un electrolito fuerte de tipo 1:1, MX está dado por:

$$\ln \gamma_{MX}^{\pm} = |z_M z_X| f^{\gamma} + \left(\frac{2\nu_M \nu_X}{\nu_{MX}} \right) m_{MX} B_{MX}^{\gamma} + \left(\frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu_{MX}} \right) m_{MX}^2 C_{MX}^{\gamma} \quad 2.17$$

$$\phi - 1 = |z_M z_X| f^{\phi} + \left(\frac{2\nu_M \nu_X}{\nu_{MX}} \right) m_{MX} B_{MX} + \left(\frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu_{MX}} \right) m_{MX}^2 C_{MX}^{\phi} \quad 2.18$$

Donde

$$f^{\gamma} = -A \left[\frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \left(\frac{2}{b} \right) \ln(1 + bI^{1/2}) \right] \quad 2.19$$

$$B_{MX}^{\gamma} = 2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[1 - \left(1 + \alpha I^{1/2} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha I^{1/2}) \right] \quad 2.20$$

$$C_{MX}^{\gamma} = \frac{3}{2} C_{MX}^{\phi} \quad 2.21$$

$$f^\phi = -A_\phi \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} \quad 2.22$$

$$B_{MX}^\phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) \quad 2.23$$

$$C_{MX}^\phi = \frac{3}{(v_+ v_-)^{1/2}} (v_+ \Lambda_{MMX} + v_- \Lambda_{MXX}) \quad 2.24$$

Donde b es un parámetro universal, igual a $1,2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$; y α es otro parámetro universal igual a $2,0 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ para la mayor parte de electrolitos. Los parámetros binarios ajustables β_0 , β_1 y C^y son específicos para cada sal; se obtienen a partir de un ajuste por mínimos cuadrados de datos experimentales de coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos para los electrolitos a la temperatura ambiente, encontrándose tablas en la bibliografía para estos parámetros

En las ecuaciones 2.19 y 2.22 A_ϕ es la constante de Debye Hückel para los coeficientes osmóticos, dada por

$$A_\phi = \frac{1}{3} A_\gamma \quad 2.25$$

$$A_\gamma = \left(\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r RT} \right)^{3/2} \frac{N_A^2}{8\pi} (2d_s)^{1/2} \quad 2.26$$

Donde ϵ° es la permitividad al vacío ($8,85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$), ϵ_r es la permitividad relativa o constante dieléctrica, d_s corresponde a la densidad del disolvente (Kg m^{-3}), N_A es la constante de Avogadro, y e es la carga del electrón.

2.3 ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO Y ACTIVIDAD

La energía libre de Gibbs de exceso está dada por la siguiente expresión:

$$G^E = RT [v_{MX} m_{MX} (1 - \phi + \ln \gamma)] \quad 2.27$$

y la actividad del solvente está dado por:

$$a_s = \exp \left[-\phi M_s \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{1000} \right] \quad 2.28$$

Donde M_s corresponde a la masa molar del solvente.

3. METODOLOGÍA

3.1 REACTIVOS

En la Tabla 1 se detallan los reactivos, proveedores y pureza de cada uno de ellos. El 2-HEAB fue sintetizado en la Universidad de Santiago de Compostela, España, detalles acerca de su síntesis se muestran en el Anexo IV.

Tabla 1. Reactivos

Proveedor	Reactivo químico	Pureza (%)	Método de purificación	^K Contenido de agua ^{aT} (%)	Conductividad eléctrica ^K (S·cm ⁻¹) ^T
Sigma-Aldrich, Riedel-de Haën, p.a., Reag. ACS CAS no. ^K 7647-14-5 ^T	NaCl	99.8	Ninguno adicional		
Sintetizado USC	^K 2-HEAB ^{bT}	97.0	Titulación de Fischer-Karl espectros ¹ H RMN, ATR-FTIR	≤0.06%	
	Agua		Doble destilación		^K <5.00 × 10 ⁻⁷ ^T

^a Determinado por el método de Fisher-Karl.

^b 2-Hidroxietilamino butirato

3.2 MEDICIÓN DE LA DENSIDAD DEL LI

La densidad del 2-HEAB fue medida por un densitómetro de tubo en U oscilante (Rudolph Research Analytical DDM 2911 Plus), que presenta una resolución de $1 \times 10^{-5} \text{g cm}^{-3}$ y una exactitud de $1 \times 10^{-5} \text{g cm}^{-3}$ a 298.15 K y 101 kPa. La temperatura dentro del tubo en U fue controlado por un sistema Peltier con una precisión de 0.01 K y una exactitud de 0.03 K. La calibración del densitómetro fue chequeado de vez en cuando con agua ultrapura Milli-Q.

3.3 MEDICIÓN DEL INDICE DE REFRACCION DEL LI

Los valores de índices de Refracción para la línea D, n, fueron medidos con un refractómetro Abbe con una precisión de $\pm 0.0001 \text{nD}$, con un termostato mantenido a $\pm 0.05 \text{K}$.

3.4 CÁLCULO DE LA CONSTANTE DIELECTRICA DEL LI

La ϵ_r del 2-HEAB fue calculada por ajuste de mínimos cuadrados a partir de valores de LIs con cationes funcionalizados con OH para las series 2-HEAF, 2-HEAL y 2-HEAA. La incertidumbre fue estimada de acuerdo a la literatura.⁵³

⁵³ Chirico, R.D.; Frenkel, M.; Magee, J.W.; Diky, V.; Muzny, C.D.; Kazakov, A.F.; Kroenlein, K.; Abdulagatov, I.; Hardin, G.R.; Acree Jr. W.E.; Brenneke, J.F.; Brown, P.L.; Cummings, P.T.; de Loos, T.W.; Friend, D.G.; Goodwin, A.R.H.; Hansen, L.D.; Haynes, W.M.; Koga, N.; Mandelis, A.; Marsh, K.N.; Mathias, P.M.; McCabe, C.; O'Connell, J.P.; Padua, A.; Rives, V.; Schick, C.; Martin Trusler, J.P.; Vyazovkin, S.; Weir, R.D.; Wu, J. Improvement of quality in publication of experimental thermophysical property data: challenges, assessment tools, global implementation, and online support. En: J. Chem. Eng. Data, 2013, vol. 58, pp. 2699–2716.

3.5 MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE CELDA

3.5.1 Equipo de medición de la FEM

Se utilizó el electrodo de ión selectivo de sodio Na-ISE (mod. 8611BNWP) y el electrodo de ión selectivo de cloro Cl-ISE (mod. 9617 BNWP) de Thermo Scientific Co. Para las medidas de la FEM se utilizó el medidor de Orion Versa Star 40 de doble canal, con una exactitud de ± 0.02 mV. Las soluciones se mantuvieron en una celda electroquímica, la cual consta de un recipiente de doble pared con capacidad de 60 mL y cuatro bocas en la parte superior, en dos de las cuales se colocaron el ISE-Na y el ISE-Cl y éstos conectados al medidor de voltaje. La temperatura de la solución se controló por medio del baño termostático PolyScience Scientific Thermostat modelo 1156 y chequeado con una termocupla tipo K previamente calibrada, colocada en otra de las bocas de la celda, con una precisión de 0.02 K. La cuarta boca de la celda se utilizó para introducir el NaCl. Para mantener agitación constante, y haciendo uso de un agitador magnético, la celda se colocó sobre la plancha agitadora, Cole Parmer, a 500 rpm. En la figura 1 se esquematiza los dispositivos de medición.

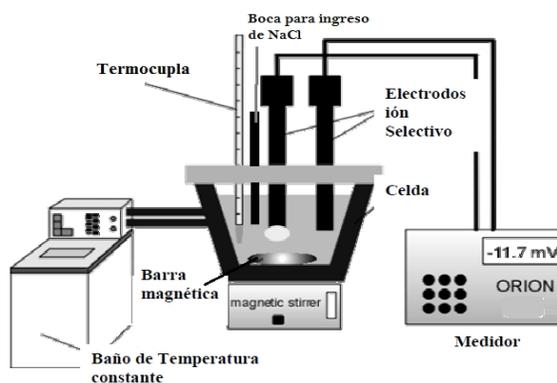


Figura 1. Dispositivo para realizar las mediciones de potencial para el sistema ISE-Na |NaCl+LI+H₂O | ISE-Cl⁵⁴

⁵⁴ Hernandez F. Determinación experimental de coeficientes de actividad de NaCl en mezclas de H₂O-Metanol-Etanol por medición de la FEM. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Tlaxcala, Tlaxcala-México. 2005, p. 22

3.5.2 Preparación de las mezclas de 2-HEAB/H₂O

Cada mezcla LI-H₂O se preparó de acuerdo con la composición establecida en la Tabla 2. Las mezclas se prepararon directamente en la celda electrolítica para evitar la pérdida de masa de cualquiera de sus componentes. Para pesar los diferentes componentes de las mezclas se utilizó una balanza Ohaus, con una precisión $\pm 0,0001$ g. Primero se pesó y taró la celda, previamente limpia y seca, y por medio de jeringas de 1 mL y 10 mL, se pesó el LI incorporándolo poco a poco en la celda hasta alcanzar el peso deseado; por último se pesó el agua desionizada.

Tabla 2. Composición de mezclas LI-H₂O

Mezcla	peso LI (g)	peso H₂O (g)	Fracción de peso (w) LI- H₂O
0	0	40	0
1	0,4	39,6	1
2	2	38	5
3	4	36	10
4	8	32	20
5	12	28	30
6	16	24	40

3.5.3 Medición de la FEM

Para cada set de medidas, correspondientes a los diferentes fracciones de masa (w) de Li, las soluciones de trabajo se obtuvieron por la adición sucesiva de NaCl a la solución previamente preparada de Li-H₂O dentro de la celda electroquímica. El NaCl fue previamente secado al vacío a 373 K por 72 horas y almacenado sobre sílica gel en un desecador. La cantidad de NaCl adicionada para cada medida se determinó mediante una hoja de cálculo en Excel teniendo en cuenta la solubilidad máxima de ésta en la cantidad de H₂O para cada mezcla. La mezcla fue agitada

continuamente a 500 rpm, y la temperatura de la mezcla se mantuvo constante a 298,15K. Las medidas potenciométricas fueron realizadas en la celda electroquímica que contenía los electrodos de ion selectivo (ISE) como se mencionó anteriormente.⁵⁵

3.6 PARÁMETROS DE CAMPO DE FUERZA

Se realizó una descripción cualitativa de la relación entre el agua y el 2-HEAB. La geometría del anión y el catión del líquido iónico fue inicialmente optimizado a el nivel HF/6-31G* usando el paquete Gaussian 09. Además, el análisis del modo vibratorio fue desarrollado para asegurar las frecuencias negativas y la existencia de un mínimo real. Posteriormente, los parámetros de campo de fuerza para el líquido iónico son el campo de fuerza general AMBER (GAFF) generado por el módulo Antechamber del conjunto de programas AMBER16, y cargas parciales AM1-BCC.^{56,57} El archivo de topología y estructura AMBER fueron convertidos a un archivo de formato reconocido por el programa GROMACS 5.0.7, usando un script Amb2gmx.pl.⁵⁸

⁵⁵ Hernández-Luis, F.; Amado-González, E.; Estes, M. Op. Cit., pp. 1415–1424.

⁵⁶ D.A. Case, D.S. Cerutti, T.E. Cheatham, III, T.A. Darden, R.E. Duke, T.J. Giese, H. Gohlke, A.W. Goetz, D. Greene, N. Homeyer, S. Izadi, A. Kovalenko, T.S. Lee, S. LeGrand, P. Li, C. Lin, J. Liu, T. Luchko, R. Luo, D. Mermelstein, K.M. Merz, G. Monard, H., D. M. Y. and P. A. K. AMBER 2016. University of California, San Francisco, 2016.

⁵⁷ Mobley, D. L.; Chodera, J. D.; Dill, K. A. On the Use of Orientational Restraints and Symmetry Corrections in Alchemical Free Energy Calculations. En: J. Chem. Phys. 2006, vol. 125, p. 84902.

⁵⁸ Abraham, M. J.; Murtola, T.; Schulz, R.; Páll, S.; Smith, J. C.; Hess, B.; Lindahl, E. GROMACS: High Performance Molecular Simulations through Multi-Level Parallelism from Laptops to Supercomputers. SoftwareX2015, 1–2, 19–25.

3.7 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD IÓNICA MEDIA

Para el NaCl en la mezcla solvente (H₂O+2-HEAB), el estado de referencia es la mezcla solvente (2-HEAB+H₂O) y, por lo tanto, $\gamma_{\pm}(\text{NaCl}) = 1$ cuando $m_{\text{NaCl}} = 0$. La ecuación de Nernst fue empleada para ajustar las medidas de potencial de celda (E):

$$E = E_0 - 2k \ln m \gamma_{\pm} \quad 3.1$$

Donde E_0 es el potencial estándar de la celda, γ_{\pm} es el coeficiente de actividad iónico medio, m es la concentración expresada en molalidad, $k = RT/F$ es la pendiente de Nernst, R y F son la constante Universal de los gases y la constante de Faraday, respectivamente, y T es la temperatura.

Los coeficientes de actividad⁵⁹ del NaCl puro a los diferentes valores de m en agua fueron usado para calcular los valores de k y E_0 a 298.15 K. La calibración de los electrodos fue realizada por triplicado.

3.8 CORRELACIÓN DE DATOS

La ecuación de Pitzer para los coeficientes de actividad media (γ_{\pm}) es conocida como⁶⁰:

⁵⁹ Archerd, D. thermodynamic properties of the NaCl + H₂O System II. Thermodynamic properties of NaCl (aq), NaCl.2 H₂O_(cr) and Phase equilibria. En: J. Phys. Chem. Eng. Ref. Data. 1992, 21, 793–829.

⁶⁰ Pitzer, K. S.; Simonson, J. M. Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Systems: Theory and Equations. J. Phys. Chem. 1986, 90, 3005–3009.

$$\ln \gamma_{\pm} = f^{\gamma} + mB^{\gamma} + m^2 C^{\gamma} \quad 3.2$$

En la ecuación 3.2, los parámetros de interacción del ion fueron evaluados usando técnica de regresión lineal múltiple. El cálculo de los coeficientes osmóticos⁶⁰ (ϕ) están dados por:

$$\phi - 1 = f^{\phi} + mB^{\phi} + m^2 C^{\gamma} \quad 3.3$$

La constante dieléctrica de la mezcla solvente (2-HEAB+H₂O) fue calculada por el procedimiento descrito por Wang y Anderko.^{61,62} La ecuación 3.4 relaciona la polarización por unidad de volumen del fluido (P) a la constante dieléctrica (ϵ_r).

$$P = \frac{(\epsilon_r - 1)(2\epsilon_r + 1)}{9\epsilon_r} \quad 3.4$$

Luego, Oster Rule's⁶³ es usado para calcular la polarización de la mezcla (P_m) en función de v_i y P_i , el volumen molar y la polarización del componente puro respectivamente en la ecuación 3.5

$$P_m = \frac{\sum_{i=1}^N x_i v_i P_i}{\sum_{i=1}^N x_i v_i} \quad 3.5$$

⁶¹ Zhuo, K.; Chen, Y.; Kang, L. Dielectric Constants for Binary Amino Acid-Water Solutions from (278.15 to 313.15) K. J. Chem. Eng. Data 2009, 54, 137–141.

⁶² Tang, J.; Ma, Y.; Li, S.; Zhai, Q.; Jiang, Y.; Hu, M. Activity Coefficients of RbCl in Ethylene Glycol + Water and Glycerol + Water Mixed Solvents at 298.15 K. J. Chem. Eng. Data 2011, 56, 2356–2361.

⁶³ Oster, G. The dielectric properties of mixture liquids. Rockefeller Inst. Med. Res. 1946, 68, 2036–2040.

La ecuación 3.55 supone un cambio de volumen cero al mezclarse. Por lo tanto, el cálculo de la constante dieléctrica por el método de interacción de la mezcla solvente (2-HEAB+ H₂O) se convierte en equivalente al cálculo de la polarización, P_m y P_i .⁶⁴

3.9 ACTIVIDAD DEL SOLVENTE Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS EN EXCESO (G^E) MEDIANTE EL MODELO DE PITZER

En este trabajo, el solvente es la mezcla de (2-HEAB + H₂O) en fracciones de peso ($w = 0.01, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30,$ and 0.40). Siguiendo la metodología,⁶⁵ el peso molar de (2-HEAB + H₂O) fue calculado para cada fracción de peso como $M_s = X_1M_1 + X_2 M_2$ and $M_1= 149.1855$ g/mol and $M_2= 18.0151$ g/mol. G^E y α_s fue calculado mediante las ecuaciones 2.27 y 2.28, respectivamente

3.10 DINÁMICAS MOLECULARES

Las simulaciones de las dinámicas moleculares clásicas fueron desarrolladas usando GROMACS 5.0.7 a $w = 0.4$ a lo largo de 0.5 ns. Las interacciones electrostáticas fueron calculadas usando el método Ewald de malla de partículas lisas con el corte de espacio real de 0.6 nm. Las interacciones Lennard-Jones

⁶⁴ Wang, P.; Anderko, A. Computation of dielectric constants of solvent mixtures and electrolyte solutions. Fluid Phase Equilib.2001, 186, 103–122.

⁶⁵ Ghalami-Choobar, B. Thermodynamic study of the ternary mixed electrolyte (NaCl + NiCl₂ + H₂O) system: Application of Pitzer model with higher-order electrostatic effects. J. Chem. Thermodynamics2011, 43, 901–907.

fueron calculadas usando una función potencial 12-6 con un corte de radios de 0.6 nm. Las simulaciones fueron llevadas a cabo con una molécula sola de líquido iónico rodeada por 127 moléculas de agua TIP3 en una caja cúbica con longitud aproximadamente de 1.5 nm. Para todos los casos, las condiciones periódicas estándar de contorno en todas las direcciones fueron consideradas. Al principio, se realizaron 90000 pasos de minimización de pendiente más pronunciada para obtener un mínimo de energía y para eliminar cualquier mal contacto intra-intermolecular. Las simulaciones moleculares fueron dirigidas en tres pasos: i) simulación de conjunto inicial de 50 ps NVT con una temperatura constante de 298,15 K usando el termostato de Berendsen modificado con frecuencias de actualización de 0,4 ps. ii) Simulación de conjunto isobárico-isotérmico (NpT) corto de 50 ps a 298,15 K y 1 bar. El control de presión para NpT se consiguió usando un barostato Parrinello-Rahman con un tiempo de acoplamiento de 2 ps. iii) el conjunto largo 500 psNpT utilizando la misma condición anterior para el análisis final. Todos los enlaces y ángulos se mantuvieron fijos usando el algoritmo LINCS.^{66, 67, 68, 69, 70}

⁶⁶ Essmann, U.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. G. A Smooth Particle Mesh Ewald Method. *J. Chem. Phys.* 1995, 103, 8577.

⁶⁷ Bussi, G.; Donadio, D.; Parrinello, M. Canonical Sampling through Velocity Rescaling. *J. Chem. Phys.* 2007, 126, 14101.

⁶⁸ Sprenger, K. G.; Jaeger, V. W.; Pfaendtner, J. The General AMBER Force Field (GAFF) Can Accurately Predict Thermodynamic and Transport Properties of Many Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* 2015, 119, 5882–5895.

⁶⁹ Parrinello, M. Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method. *J. Appl. Phys.* 1981, 7182.

⁷⁰ Hess, B.; Bekker, H.; Berendsen, H. J. C.; Fraaije, J. G. E. M. LINCS: A Linear Constraint Solver for Molecular Simulations. *J. Comput. Chem.* 1997, 18, 1463–1472.

4. RESULTADOS

4.1 PROPIEDADES DEL 2-HEAB

Las propiedades del 2-HEAB fueron: densidad (ρ) = 1.07512 g.cm⁻³, n_D = 1.4659 y la constante dieléctrica (ϵ_r) = 65.10 ± 2.5 a 298.15 K y 101 kPa.

4.2 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD IÓNICA MEDIA

Los coeficientes de actividad (γ) del NaCl puro a los diferentes de m en agua fueron usados para calcular los valores de E_0 y k a 298.15K. La calibración de los electrodos se realizó por triplicado, la Tabla 3 agrupa los datos de potencial de celda (E) y el ln de la molalidad (m) más el coeficientes de actividad (γ_{\pm}), y mediante el método de mínimos cuadrados se calcularon los valores de E_0 = 153.35 ± 0.06 y k = 25.63 mV con un coeficiente de regresión R^2 = 0.999997, como se muestra en la Figura 2.

Tabla 3. ln de molalidad (m) más el coeficiente de actividad (γ_{\pm}) de soluciones acuosas de NaCl para la calibración de los electrodos a 298,15 K y p = 101 kPa^a.

ln ($m \cdot \gamma_{\pm}$)	E^b ($w=0$)/mV	σ
-2.9821	0.1	0.02
-1.4861	77.0	0.02
-1.0466	100.5	0.07

-0.6568	120.2	0.05
-0.5099	128.1	0.06
-0.2583	139.3	0.05
-0.0869	148.3	0.05
0.0613	156.2	0.02
0.1935	163.0	0.02
0.3139	169.3	0.03
0.4249	175.0	0.02
0.5288	180.5	0.03
0.6269	185.4	0.04
0.7205	190.4	0.02
0.8097	194.9	0.05

^a Área estándar de incertidumbre (m) = 0.0001 mol.kg⁻¹, $u(E) = 0.2\text{mV}$, $u(T) = 0.03\text{ K}$, $u(p) = 10\text{kPa}$

^b Promedio triple

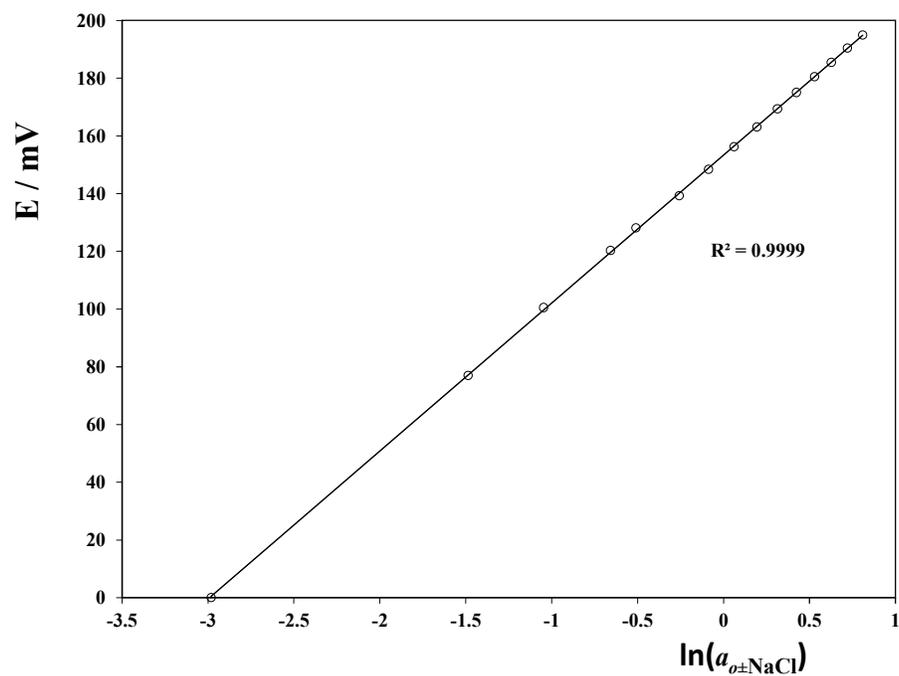


Figura 2. Gráfica del potencial de celda (E) vs $\ln \alpha \text{ NaCl}$ para la calibración de los electrodos Na-ISE y Cl-ISE a 298.15 K

Los valores de potencial (E), peso molar (M), constantes dieléctricas (ϵ_r), densidad (ρ) y parámetro de Debye-Hückel (A_ϕ) se muestran en la Tabla 4 para cada una de las fracciones de peso (w) del 2-HEAB. La Figura 3 muestra los valores de densidad obtenidos en este trabajo y los obtenidos por Rocha-Pinto,⁷¹ con una diferencia alrededor de 0.003. La diferencia puede ser debido a la precisión de los equipos, además en el trabajo de Rocha-Pinto⁷¹ no es posible establecer el valor exacto de pureza.

Tabla 4. Valores de Fracción de Masa Promedio (w), Masa Molecular Promedio (M), Permitividad Relativa (ϵ_r), Densidad (ρ), Parámetro de Debye-Hückel (A_ϕ) para el 2-HEAB+H₂O a T = 298.15 K y p = 101 kPa^a

IL w	M /g.mol ⁻¹	ϵ_r	ρ /g.cm ⁻³	A_ϕ /kg ^{1/2} .mol ^{-1/2}
0.0115	18.1986	78.08	0.9994	0.3941
0.0502	18.8414	77.55	1.0076	0.3993
0.1010	19.7727	76.87	1.0163	0.4062
0.2011	21.8845	75.48	1.0301	0.4205
0.3051	24.4817	74.08	1.0407	0.4243
0.3993	27.7609	72.69	1.0481	0.4508

^aLas Incertidumbres estándar son $u_r(w) = 0.03$, $u(\epsilon_r) = 2.5$ $u(\rho) = 0.0001$ g.cm⁻³, $u(T) = 0.01$ K, $u(p) = 10$ kPa.

⁷¹ Rocha-Pinto, R.; Santos, D.; Mattedi, S.; Aznar, M. Density, refractive index, apparent volumes and excess molar volumes of four protic ionic liquids + water at T=298.15 and 323.15 K. Brazilian J. Chem. Eng. 2015, 32, 671 – 682.

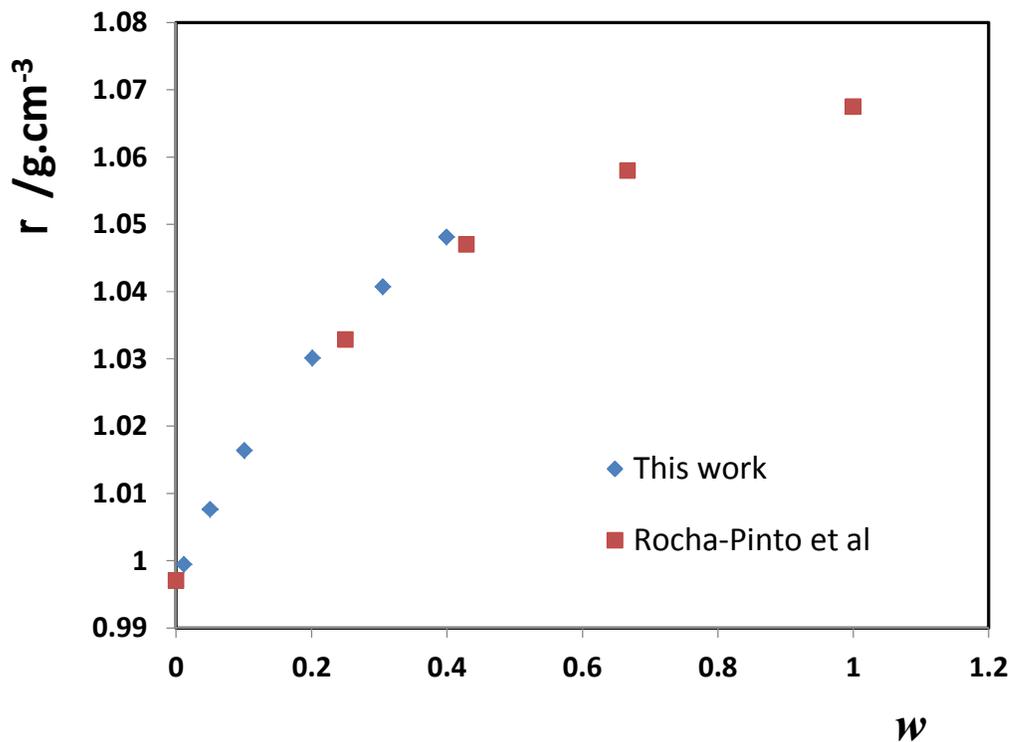


Figura 3. Comparación de de las densidades experimentales obtenidas en este trabajo y las obtenidas por Rocha-Pinto.⁷¹

En las celdas, m es la molalidad del NaCl en la mezcla solvente (2-HEAB + H₂O) y w es la fracción de masa del 2-HEAB a $w = 0.01, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30,$ y 0.40 . Los valores de densidad experimental comparados con los datos de la literatura⁷¹ coinciden en 0.2%.

4.3 CORRELACIÓN DE DATOS

Los datos de potencial de celda (E), molalidades (m), coeficientes de actividad del NaCl en la mezcla solvente y los coeficientes osmóticos se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Valores experimentales de E , Coeficientes Osmóticos (ϕ) y Coeficiente de Actividad Medio (γ_{\pm}) del NaCl en la mezcla 2-HEAB+H₂O a las diferentes fracciones de masa (w) a 298.15K y $p = 101$ kPa.

$m / \text{mol.kg}^{-1}$	E / mV	$\gamma_{\pm\text{NaCl}}$	ϕ	$m / \text{mol.kg}^{-1}$	E / mV	$\gamma_{\pm\text{NaCl}}$	ϕ
$w = 0.0115$ (2-HEAB)							
0.1387	45.06	0.7598	0.9311	1.8629	168.77	0.6436	0.9458
0.3534	88.04	0.7046	0.9239	2.0781	174.65	0.6455	0.9524
0.5671	110.78	0.6794	0.9232	2.2923	180.12	0.6487	0.9590
0.7793	126.33	0.6644	0.9245	2.5082	185.27	0.6533	0.9677
0.9928	138.25	0.6547	0.9269	2.7317	190.16	0.6593	0.9767
1.2189	148.24	0.6482	0.9305	2.9551	194.84	0.6666	0.9864
1.4339	156.27	0.6447	0.9348	3.1692	199.12	0.6747	0.9962
1.6458	163.41	0.6433	0.9399				
$w = 0.0502$ (2-HEAB)							
0.1205	30.64	0.7410	0.9167	1.4991	151.90	0.6363	0.9826
0.2918	70.76	0.6758	0.9051	1.6691	157.74	0.6416	0.9964
0.4651	92.74	0.6481	0.9082	1.8431	163.26	0.6477	1.0105
0.6365	107.80	0.6348	0.9167	2.0186	168.36	0.6541	1.0244
0.8060	119.54	0.6289	0.9278	2.1868	173.04	0.6605	1.0374
0.9816	129.56	0.6273	0.9408	2.3569	177.50	0.6669	1.0502
1.1559	138.16	0.6286	0.9546	2.5276	181.74	0.6733	1.0626
1.3308	145.46	0.6319	0.9688				

$w = 0.1010$ (2-HEAB)

0.1074	29.30	0.7479	0.9182	1.8382	165.16	0.6257	0.9888
0.3236	78.76	0.6648	0.9020	2.0582	171.40	0.6323	1.0046
0.5405	102.62	0.6340	0.9055	2.2680	177.10	0.6391	1.0194
0.7550	119.42	0.6203	0.9153	2.4839	182.12	0.6465	1.0343
0.9738	132.30	0.6146	0.9283	2.7003	187.34	0.6541	1.0489
1.1876	142.78	0.6138	0.9425	2.9150	192.12	0.6616	1.0629
1.4040	150.86	0.6160	0.9576	3.1297	196.28	0.6690	1.0764
1.6223	158.52	0.6202	0.9733				

$w = 0.2011$ (2-HEAB)

0.1101	51.06	0.7250	0.9079	1.8256	185.18	0.5965	0.9951
0.3242	100.38	0.6357	0.8890	2.0424	191.48	0.6030	1.0132
0.5387	123.14	0.6030	0.8937	2.2584	196.90	0.6097	1.0306
0.7534	139.00	0.5888	0.9062	2.4742	202.68	0.6163	1.0473
0.9685	151.54	0.5835	0.9223	2.6875	207.84	0.6225	1.0630
1.1821	161.78	0.5833	0.9399	2.9018	211.58	0.6283	1.0779
1.3977	170.76	0.5861	0.9584	3.1478	216.04	0.6342	1.0938
1.6120	178.34	0.5907	0.9769				

$w = 0.3051$ (2-HEAB)

0.1228	66.74	0.7082	0.9022	1.6248	192.36	0.6306	1.0391
0.3404	112.32	0.6284	0.8925	1.8397	199.98	0.6408	1.0639
0.5532	135.80	0.6051	0.9079	2.0551	206.70	0.6502	1.0870
0.7659	152.26	0.5998	0.9313	2.2706	212.80	0.6580	1.1082
0.9793	164.96	0.6029	0.9578	2.4854	217.86	0.6639	1.1272
1.1958	175.88	0.6105	0.9856	2.7011	222.10	0.6675	1.1442
1.4106	184.92	0.6202	1.0129	2.9154	225.71	0.6686	1.1587

$w = 0.3993$ (2-HEAB)

0.1245	81.92	0.6354	0.8601	1.8441	207.30	0.5043	1.0740
0.3408	122.66	0.5271	0.8352	2.0597	213.94	0.5058	1.1025
0.5554	145.92	0.4933	0.8540	2.2733	219.22	0.5039	1.1263
0.7694	161.88	0.4830	0.8876	2.4894	223.74	0.4981	1.1455
0.9833	174.08	0.4831	0.9264	2.7031	226.38	0.4884	1.1597

1.1989	184.20	0.4878	0.9666	2.9177	228.54	0.4746	1.1690
1.4145	192.64	0.4947	1.0055	3.1326	229.36	0.4568	1.1732
1.6303	200.40	0.5001	1.0415				

La Figura 4 muestra que los valores de γ_{\pm} están afectados por el incremento del contenido de 2-HEAB en la mezcla solvente. A 0.7700 mol·Kg⁻¹, el γ_{\pm} para los sistemas 2-HEAB/agua tiene una tendencia negativa: 2-HEAB/agua 0.40 > 0.20 > 0.30 > 0.05 > 0.01 > 0.10. Y el descenso de γ_{\pm} (NaCl) puede ser el resultado de la variación en la constante dieléctrica de la mezcla solvente (2-HEAB+H₂O) de 78.08 a 72.69 donde la adición de NaCl incrementa las interacciones electrostáticas. En la mezcla (NaCl + 2-HEAB + H₂O), las estructuras tipo clatrato pueden estar presentes para el mínimo de las curvas. Head-Gordon⁷² encontró la solvatación de los grupos no polares por enlaces de hidrógeno.

⁷² Head-Gordon, T. Is water structure around hydrophobic groups clathrate-like?. Proc Natl Acad Sci U S A. 1995, 92, 8308–8312.

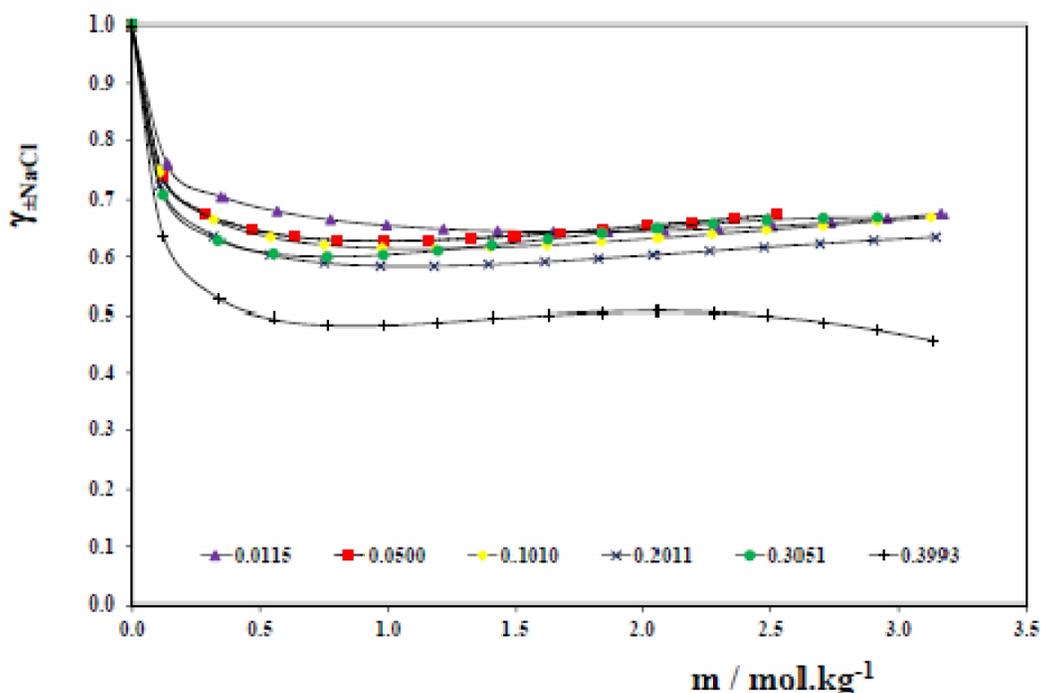


Figura 4. Coeficientes de actividad del NaCl en la mezcla solvente (2-HEAB+H₂O) a 298.15 K.

En la figura 5 los coeficientes osmóticos muestran un mínimo de variedad de las curvas entre 0.32 m y 0.34 m a $w = 0.4$. Luego se encontró que los coeficientes de actividad incrementan con el incremento del NaCl. Uno de los problemas a w más altas del LI, es que el NaCl está precipitado. Puede ser posible que después de la formación clatratos, esta estructura desaparezca a medida que la concentración del NaCl aumenta debido a la competencia entre los iones de NaCl y el 2-HEAB.

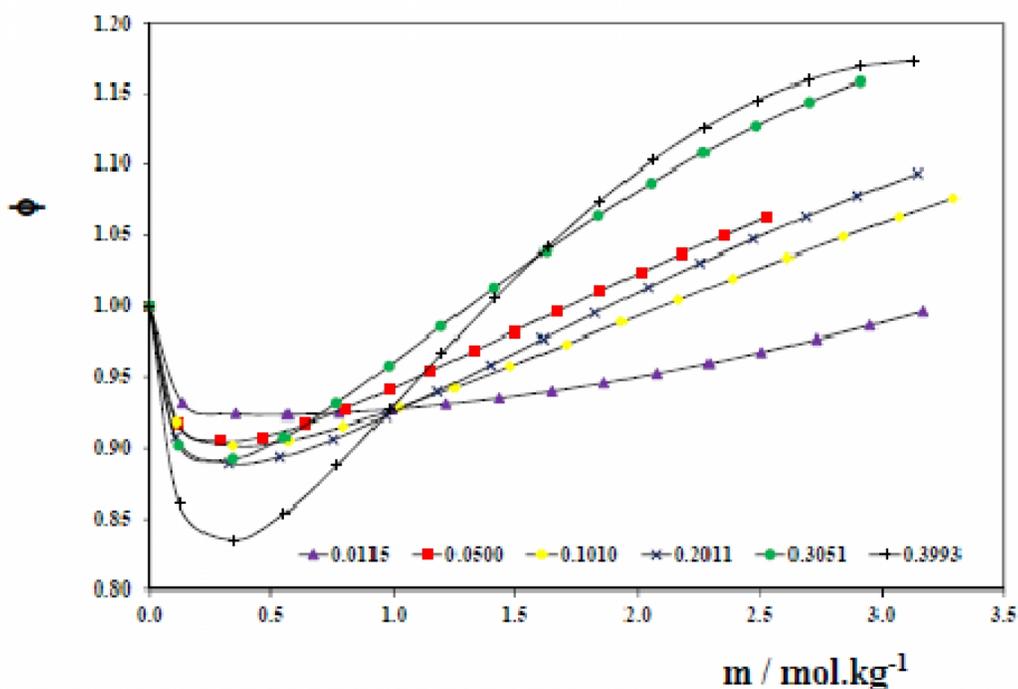


Figura 5. Coeficientes Osmóticos del NaCl en la mezcla solvente (2-HEAB + H₂O) a 298.15 K.

En la Tabla 6, se muestra β_0 , β_1 y C^{\prime} con la desviación estándar (σ). β_0 y β_1 son casi dependientes de w . Sin embargo, C^{\prime} es casi independiente de w .

Tabla 6. Parámetros de Pitzer del NaCl en la mezcla solvente (2-HEAB+H₂O) a 298.15 K y $p = 101$ kPa.

IL w	$\beta_0 / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\beta_1 / \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C^{\prime} / \text{kg}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$	σ
0.0000	0.07650	-0.05736	-0.01642	0.00615
0.0115	0.04989	0.04347	0.00440	0.02284
0.0502	0.14008	-0.05736	-0.01642	0.02846
0.1010	0.12091	-0.01335	-0.01142	0.00848
0.2011	0.14855	-0.15002	-0.01843	0.05215
0.3051	0.22569	-0.34356	-0.04063	0.01037
0.3993	0.34501	-1.14258	-0.08381	0.01707

4.4 ACTIVIDAD DEL SOLVENTE (α_s) Y ENERGIA LIBRE DE GIBBS EN EXCESO (G^E) POR MODELO DE PITZER

En la Tabla 7, se muestran los valores calculados de α_s y de G^E .

Tabla 7. Actividad del Solvente α_s y Energía Libre de Gibbs en Exceso G^E en la mezcla (2-HEAB + H₂O) a 298.15 K y $p = 101$ kPa.

$m / \text{mol.kg}^{-1}$	α_s	$G^E/\text{kJ.mol}^{-1}$	$m / \text{mol.kg}^{-1}$	α_s	$G^E/\text{kJ.mol}^{-1}$
$w = 0.0115$ (2-HEAB)					
0.1387	0.9975	-0.1415	1.8629	0.9658	-3.5693
0.3534	0.9936	-0.4799	2.0781	0.9616	-4.0197
0.5671	0.9897	-0.8709	2.2923	0.9574	-4.4599
0.7793	0.9859	-1.2881	2.5082	0.9531	-4.8922
0.9928	0.9820	-1.7256	2.7317	0.9486	-5.3254
1.2189	0.9778	-2.2004	2.9551	0.9440	-5.7414
1.4339	0.9738	-2.6575	3.1692	0.9395	-6.1218
1.6458	0.9699	-3.1091			
$w = 0.0502$ (2-HEAB)					
0.1218	0.9980	-0.1293	1.5160	0.9736	-3.2300
0.2951	0.9952	-0.4296	1.6880	0.9702	-3.6424
0.4704	0.9923	-0.7884	1.8639	0.9667	-4.0649
0.6436	0.9894	-1.1709	2.0414	0.9631	-4.4917
0.8151	0.9865	-1.5645	2.2114	0.9596	-4.9021
0.9926	0.9833	-1.9812	2.3835	0.9560	-5.3194
1.1689	0.9801	-2.3998	2.5561	0.9523	-5.7409
1.3458	0.9768	-2.8223			
$w = 0.1010$ (2-HEAB)					
0.1074	0.9981	-0.1111	1.8382	0.9663	-4.1710
0.3236	0.9945	-0.4978	2.0582	0.9618	-4.7239
0.5405	0.9908	-0.9679	2.2680	0.9574	-5.2508
0.7550	0.9871	-1.4707	2.4839	0.9527	-5.7930
0.9738	0.9831	-2.0041	2.7003	0.9480	-6.3369

1.1876	0.9791	-2.5354	2.9150	0.9433	-6.8786
1.4040	0.9750	-3.0781	3.1297	0.9385	-7.4234
1.6223	0.9707	-3.6274			
$w = 0.2011$ (2-HEAB)					
0.1101	0.9978	-0.1253	1.8256	0.9610	-4.6322
0.3242	0.9937	-0.5498	2.0424	0.9557	-5.2561
0.5387	0.9895	-1.0670	2.2584	0.9503	-5.8833
0.7534	0.9852	-1.6279	2.4742	0.9449	-6.5173
0.9685	0.9806	-2.2133	2.6875	0.9394	-7.1536
1.1821	0.9760	-2.8071	2.9018	0.9338	-7.8052
1.3977	0.9711	-3.4141	3.1478	0.9274	-8.5720
1.6120	0.9661	-4.0220			
$w = 0.3051$ (2-HEAB)					
0.1228	0.9976	-0.1505	1.6248	0.9635	-4.0289
0.3404	0.9933	-0.6026	1.8397	0.9578	-4.6416
0.5532	0.9890	-1.1251	2.0551	0.9520	-5.2734
0.7659	0.9844	-1.6797	2.2706	0.9460	-5.9298
0.9793	0.9795	-2.2514	2.4854	0.9401	-6.6153
1.1958	0.9744	-2.8401	2.7011	0.9341	-7.3426
1.4106	0.9690	-3.4308	2.9154	0.9282	-8.1114
$w = 0.3993$ (2-HEAB)					
0.1245	0.9970	-0.1936	1.8441	0.9465	-6.9360
0.3408	0.9921	-0.8034	2.0597	0.9389	-8.0076
0.5554	0.9869	-1.5442	2.2733	0.9314	-9.1479
0.7694	0.9812	-2.3471	2.4894	0.9239	-10.3969
0.9833	0.9750	-3.1887	2.7031	0.9167	-11.7438
1.1989	0.9683	-4.0684	2.9177	0.9097	-13.2255
1.4145	0.9613	-4.9821	3.1326	0.9030	-14.8559
1.6303	0.9539	-5.9379			

La Figura 6 muestra que la actividad del solvente es reducida por el incremento de la molalidad de NaCl en el sistema ternario. Schröder et al⁷³ considera que los valores de G^E son producidos por las interacciones electrostáticas entre el LI, aniones, cationes y el agua. En la Tabla 7, los valores negativos de G^E incrementan con agua a $w = 0.4$, esto puede ser producido por la interacción del grupo OH con el anión. La Figura 7 muestra incrementos de los valores negativos de G^E dependen del incremento del contenido del 2-HEAB en la mezcla solvente (2-HEAB + H₂O).

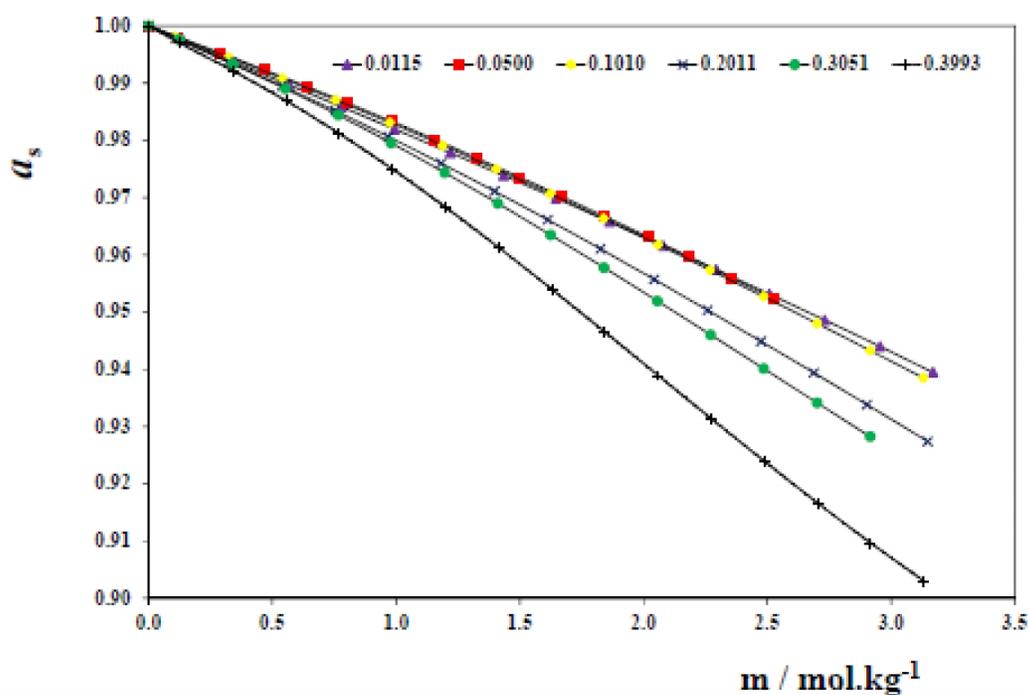


Figura 6. a_s para la mezcla solvente (2-HEAB+ H₂O) a T = 298.15 K.

⁷³ Schröder, C.; Neumayr, G.;Steinhauser, O.On the collective network of ionic liquid/water mixtures. III. Structural analysis of ionic liquids on the basis of Voronoi decomposition. J. Chem. Phys.2009, 130, 194503-194511

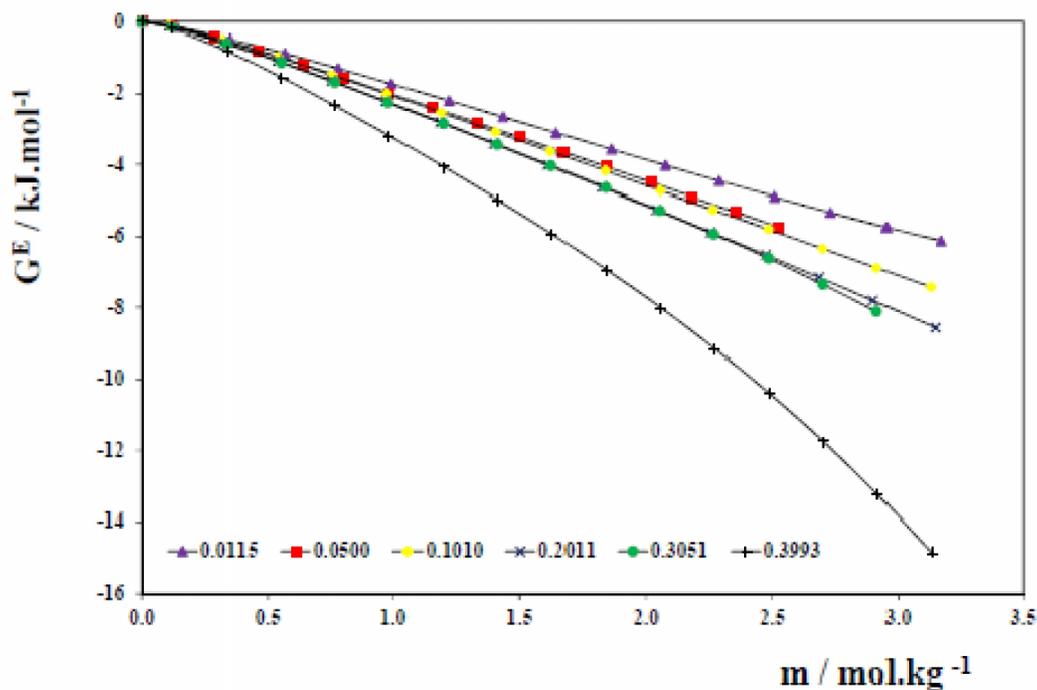


Figura 7. Energía Libre de Gibbs en Exceso G^E del NaCl en la mezcla solvente (2-HEAB+ H_2O) a $T = 298.15$ K.

Como se propone por el modelo estructural y electrostático, los valores de G^E del sistema NaCl en la mezcla solvente (2-HEAB + H_2O) pueden ser controlados principalmente por la interacción competitiva electrostática.⁷⁴

⁷⁴ Zhuo, K.; Chen, Y.; Kang, L., Op. Cit., pp 137-141

4.5 DINÁMICAS MOLECULARES

Las variaciones del número de enlaces de hidrógeno para LI + agua sugieren que el número de enlaces de hidrógeno son más altos en el anión (butirato) que en el catión como se muestra en la Figura 8 para $w = 0.40$.

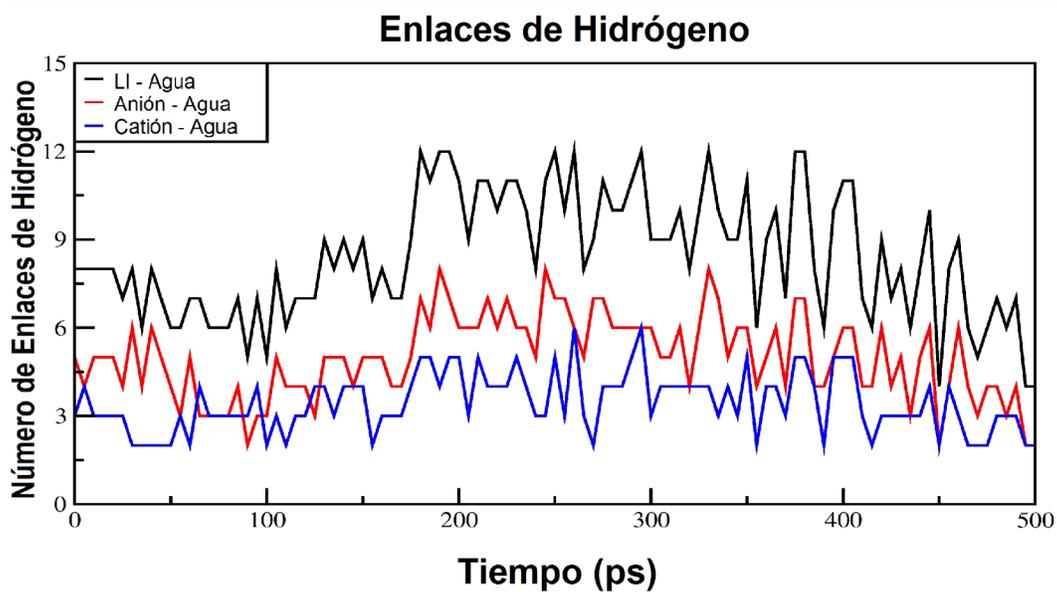


Figura 8. Número de enlaces de hidrógeno a lo largo de 0.5 ns de las simulaciones de dinámica molecular clásica para $w = 0.4$

5. CONCLUSIONES

El γ_{\pm} del NaCl en la mezcla solvente (2-HEAB + H₂O) fue calculada mediante el método de potencial de electrodo usando Na-ISE y Cl-ISE a 298.15 K. Los coeficientes de actividad del NaCl en solución acuosa pura y en la mezcla solvente (2-HEAB + H₂O) fueron medidos en celdas galvánicas sin unión líquida. Las medidas fueron realizadas a diferentes fracciones de peso (w) de 2-HEAB.

La adición de 2-HEAB al solvente (agua/agua + 2HEAB) incrementa las atracciones electrostáticas [2-HEA]⁺ y [B]⁻ en la mezcla solvente debido a la disminución en la constante dieléctrica.

La presencia de NaCl tiene un efecto competitivo con el 2-HEAB por las moléculas de agua. A concentraciones más altas de $w = 0.40$, el NaCl está precipitado por el 2-HEAB en agua. Esto sugiere que el 2-HEAB puede tener futuros usos en la desalación del agua.

Los parámetros del Modelo de Pitzer β_0 , β_1 y C^y fueron calculados por método de regresión lineal múltiple.

Los valores de G^E para el NaCl en la mezcla (2-HEAB + H₂O) fueron negativos. Esto sugiere que dominan las interacciones electrostáticas entre 2-HEAB y NaCl.

El comportamiento del γ_{\pm} (NaCl) y ϕ es debido a la formación de clatratos de 2-HEAB + H₂O.

A $w = 0.4$ el número máximo de enlaces de hidrógeno calculado por simulaciones de dinámica molecular fue alrededor de 12 entre LI – agua.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abraham, M. J.; Murtola, T.; Schulz, R.; Páll, S.; Smith, J. C.; Hess, B.; Lindahl, E. GROMACS: High Performance Molecular Simulations through Multi-Level Parallelism from Laptops to Supercomputers. *SoftwareX* 2015, 1–2, 19–25.

Alvarez, V.H.; Dosil N.; González-Cabaleiro R.; Mattedi S.; Martin-Pastor M.; Iglesias M.; Navaza J.M. Brønsted ionic liquids for sustainable process: synthesis and physical properties. *J. Chem. Eng. Data.*, 2010, 55, 625–632.

Amado, E.; Blanco, L.H. Conductance of asymmetric iodides of butyl-triethyl-ammonium in toluene-acetonitrile mixtures at 25°C. *Physics and Chemistry of Liquids*, 1995, 30 (9), 213-266.

Amado, E.; Blanco, L.H. Partial molal volumes of asymmetric iodides of butyl-triethyl-ammonium in aqueous solutions at 298.15 K. *Physics and Chemistry of Liquids*, 2000, 38 (8), 451-458.

Amado, E.; Blanco, L.H. Osmotic and activity coefficients of aqueous solutions of KCl at temperatures of 283.15, 293.15 and 298.15 K. A new isopiestic apparatus. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, 226 (2), 261-265.

Amado, E.; Blanco, L.H. Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of dilute aqueous solutions of symmetrical and unsymmetrical quaternary ammonium bromides with a new isopiestic cell at 298,15 K. *Fluid Phase*

Equilibria, 2005, 233 (2), pp. 230-233.

Archerd, D. thermodynamic properties of the NaCl + H₂O System II. Thermodynamic properties of NaCl (aq), NaCl.2 H₂O_(cr) and Phase equilibria. J. Phys. Chem. Eng. Ref. Data. 1992, 21, 793–829.

Avellaneda, J.A.: Estudio de los coeficientes osmóticos y de actividad de las sales asimétricas de amonio cuaternario en solución acuosa. Influencia de la variación de una de las cadenas hidrocarburo del catión. Tesis de Grado. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. 1984.

Binnemans, K. Ionic Liquid Crystals. Chemical Reviews, 2005, 105 (11), 4148-4204.

Bussi, G.; Donadio, D.; Parrinello, M. Canonical Sampling through Velocity Rescaling. J. Chem. Phys. 2007, 126 ,14101.

Calvo, J.C.: Estudio del coeficiente de actividad por el método isotónico de algunas sales de amonio cuaternario en solución acuosa. Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. 1982

Chirico, R.D.; Frenkel, M.; Magee, J.W.; Diky, V.; Muzny, C.D.; Kazakov, A.F.; Kroenlein, K. ; Abdulagatov, I.; Hardin, G.R. ; Acree Jr. W.E.; Brenneke, J.F.; Brown, P.L.; Cummings, P.T.; de Loos, T.W.; Friend, D.G.; Goodwin, A.R.H.; Hansen, L.D.; Haynes, W.M.; Koga, N.; Mandelis, A.; Marsh, K.N.; Mathias, P.M.; McCabe, C.; O'Connell, J.P.; Padua, A.; Rives, V. ; Schick, C.; Martin Trusler, J.P.; Vyazovkin,

S.; Weir, R.D. ; Wu, J. Improvement of quality in publication of experimental thermophysical property data: challenges, assessment tools, global implementation, and online support. *J. Chem. Eng. Data*, 2013, 58, 2699–2716.

Chum, H.L.; Koch, V.R.; Miller, L.L.; Osteryoung, R.A. Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt. *Journal of the American Chemical Society*, 1975, 97 (11), 3264-3265.

Chun, S.; Dzyuba, S.V.; Bartsch, R.A. Influence of Structural Variation in Room-Temperature Ionic Liquids on the Selectivity and Efficiency of Competitive Alkali Metal Salt Extraction by a Crown Ether. *Analytical Chemistry*, 2001, 73 (15), 3737-3741.

Cole, D.J. Homogeneous catalysis – new approaches to catalyst separation, recovery, and recycling. *Science*, 2003, 299 (5613), 1702-1706.

Crosthwaite, J.M.; Muldoon, M.J.; Dixon, J.K.; Anderson, J.L.; Brennecke, J.F. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2005, 37 (6), 559-568.

D.A. Case D.A, D.S. Cerutti, T.E. Cheatham, III, T.A. Darden, R.E. Duke, T.J. Giese, H. Gohlke, A.W. Goetz, D. Greene, N. Homeyer, S. Izadi, A. Kovalenko, T.S. Lee, S. LeGrand, P. Li, C. Lin, J. Liu, T. Luchko, R. Luo, D. Mermelstein, K.M.

Merz, G. Monard, H., D. M. Y. and P. A. K. AMBER 2016. University of California, San Francisco, 2016.

Dent, A.J.; Seddon, K.R.; Welton, T. The structure of halogenometallate complexes dissolved in both basic and acidic room-temperature halogenoaluminate (III) ionic liquids, determined by EXAFS. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1990, 4, 315-316.

Díaz, J.; Martínez, R.; Barrero, R. Ionic liquids: physicochemical properties and potential application in upgrading of heavy crude oils. *Revista Ion*, 2012, 25 (1), 61-87.

Dopico, D.; Hernández, Y.; León, V.; Bordallo, E. Líquidos iónicos para la transformación de biomasa lignocelulósica. *Revista ICIDCA*, 2013, 47 (1), 26-37.

Dupont, J.; De Souza, R. F.; Suárez P. A. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chemical Reviews*, 2002, 102 (10), 3667-3691.

Dzyuba, R.A.; Bartsch, R.A. New room-temperature ionic liquids with C₂-symmetric imidazolium cations. *Chemical Communications*, 2001, 16, 1466-1467.

Ebert, L.; Lange, J., 1928: citado en: Lindembaum, L.; Boyd, G.E. Osmotic and Activity Coefficients for the Symmetrical Tetraalkyl Ammonium Halides in Aqueous Solution at 25°. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1964, 68 (4), 911-917.

Essmann, U.; Perera, L.; Berkowitz, M. L.; Darden, T.; Lee, H.; Pedersen, L. G. A Smooth Particle Mesh Ewald Method. *J. Chem. Phys.*, 1995, 103, 8577.

Ghalami-Chooabar, B. Thermodynamic study of the ternary mixed electrolyte (NaCl + NiCl₂ + H₂O) system: Application of Pitzer model with higher-order electrostatic effects. *J. Chem. Thermodynamics*, 2011, 43, 901–907.

Harned, H.S.; Owen, B.B. *The physical chemistry of electrolytic solutions*; Reinhold: New York, 1958, 230-232.

Head-Gordon, T. Is water structure around hydrophobic groups clathrate-like?. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 1995, 92, 8308–8312.

Heintz, A.; Kulikov, D.V.; Verevkin, S.P. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. Activity coefficients at infinite dilution of polar solutes in 4-methyl-n-butyl-pyridinium tetrafluoroborate using gas-liquid chromatography. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2002, 34 (8), 1341-1347.

Hernández-Luis, F.; Amado-González, E.; Estesó, M. Activity coefficients of NaCl in trehalose-water and maltose-water mixtures at 298.15 K. *Carbohydrate Research*, 2003, 338, 1415–1424.

Hernandez F. Determinación experimental de coeficientes de actividad de NaCl en mezclas de H₂O-Metanol-Etanol por medición de la FEM. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma de Tlaxcala, Tlaxcala-México. 2005

Hess, B.; Bekker, H.; Berendsen, H. J. C.; Fraaije, J. G. E. M. LINCS: A Linear Constraint Solver for Molecular Simulations. *J. Comput. Chem.* 1997, 18, 1463–1472.

Holbrey, J.D.; Seddon, K.R. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1999, 13, 2133-2140.

Huddleston, J.G.; Visser, A.E.; Reichert, W.R.; Willauer, H.D.; Broker, G.A.; Rogers, R.D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, 2001, 3 (4), 156-164.

Hurley, F.H.; Wier, T.P. The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, 1951, 98 (5), 207-212.

Kato, R.; Gmehling, J. Systems with ionic liquids: Measurement of VLE and γ^∞ data and of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(OI). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2005, 37 (6), 603-619.

Keskin, S.; Kayrak-Talay, D.; Akman, U.; Hortacsu, O. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 43 (1), 150–180.

Kralisch, D.; Stark, A.; Körsten, S.; Kreisel, G.; Ondruschka, B. Energetic, environmental and economic balances: Spice up your ionic liquid research efficiency. *Green Chemistry*, 2005, 7 (5), 301-309.

Letcher, T.M.; Marciniak, A.; Marciniak, M.; Domanska, U.; Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes in the ionic liquid 1-hexyl-3-methyl-imidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)-imide using g.l.c. at T = (298.15, 313.15, and 333.15) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2005, 37 (12), 1327-1331.

Lindembaum, L.; Boyd, G.E. Osmotic and Activity Coefficients for the Symmetrical Tetraalkyl Ammonium Halides in Aqueous Solution at 25°. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1964, 68 (4), 911-917.

Lindembaum, S.; Leifer, L.; Boyd, G.E.; Chase J.W. Variation of osmotic coefficients of aqueous solutions of tetraalkylammonium halides with temperature. Thermal and solute effects on solvent hydrogen bonding. *The Journal of Physical Chemistry*, 1970, 74 (4), 761-764.

Marsh, K.N.; Boxall, J.A.; Lichtenthaler, R. Room temperature ionic liquids and their mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 2004, 219 (1), 93-98.

Mobley, D. L.; Chodera, J. D.; Dill, K. A. On the Use of Orientational Restraints and Symmetry Corrections in Alchemical Free Energy Calculations. *J. Chem. Phys.* 2006, 125, 84902.

Montón R. Hacia el desarrollo sostenible: Líquidos Iónicos como catalizadores para la transposición de Beckmann y reacciones de formación de enlaces C-C, Tesis doctoral. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia-España. 2011.

Mutelet, F.; Jaubert, J. Measurement of activity coefficients at infinite dilution in 1-hexadecyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. *Journal of Chemistry Thermodynamics*, 2007, 39 (8), 1144-1150.

Ngo, H.L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A.B. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 2000, 357-358, 97-102.

Oster, G. The dielectric properties of mixture liquids. *Rockefeller Inst. Med. Res.* 1946, 68, 2036–2040.

Parrinello, M. Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method. *J. Appl. Phys.* 1981, 7182.

Pinto, R.; SilvanaMattedi, S.; Aznar, M. Synthesis and Physical Properties of Three Protic Ionic Liquids with the Ethyl-ammonium Cation. *J. Chem. Eng. Trans.* 2017, 43, 1165-1170.

Pitzer, K. S.; Simonson, J. M. Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Systems: Theory and Equations. *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 3005–3009.

Rocha-Pinto, R.; Santos, D.; Mattedi, S.; Aznar, M. Density, refractive index, apparent volumes and excess molar volumes of four protic ionic liquids + water at T=298.15 and 323.15 K. *Braz. J. Chem. Eng.* 2015, 32, 671-682.

Scheffler, T.B.; Hussey, C.L.; Seddon, K.R.; Kear, C.M.; Armitage, P.D. Molybdenum chloro complexes in room-temperature chloroaluminate ionic liquids: stabilization of hexachloromolybdate (2-) and hexachloromolybdate (3-). *Inorganic*

Chemistry, 1983, 22 (15), 2099-2100.

Scheffler, T.B.; Huseey, C.L. Electrochemical study of tungsten chloro complex chemistry in the basic aluminum chloride-1-methylethylimidazolium chloride ionic liquid. *Inorganic Chemistry*, 1984, 23, 1926-1932.

Schröder, C.; Neumayr, G.; Steinhauser, O. On the collective network of ionic liquid/water mixtures. III. Structural analysis of ionic liquids on the basis of Voronoi decomposition. *J. Chem. Phys.* 2009, 130, 194503-194511.

Seddon, K.R.; Stark, M.J.; Torres, M.J. Influence of the chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure and Applied Chemistry*, 2000, 72 (12), pp. 2275-2287.

Shvedene, N.V.; Borovskaya, S.V.; Sviridov, V.V.; Ismailova, E.R.; Pletnev, I.V. Measurement of Ionic Liquid Solubility in Water with Ion-Selective Electrodes. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 381 (2), 427-430.

Singh, G.; Kumar, A. Ionic liquids: Physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes. *Indian Journal of Chemistry*, 2008, 47A, 495-503, 2008.

Sprenger, K. G.; Jaeger, V. W.; Pfaendtner, J. The General AMBER Force Field (GAFF) Can Accurately Predict Thermodynamic and Transport Properties of Many Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 2015, 119, 5882–5895.

Tang, J.; Ma, Y.; Li, S.; Zhai, Q.; Jiang, Y.; Hu, M. Activity Coefficients of RbCl in Ethylene Glycol + Water and Glycerol + Water Mixed Solvents at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 2011, 56, 2356–2361.

Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Hasan-Susan, A.B.; Watanabe, M. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species. *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108 (42), pp. 16593-16600.

Visser, A.E.; Holbrey, J.D.; Rogers, R.D. Hydrophobic ionic liquids incorporating N-alkylisoquinolinium cations and their utilization in liquid-liquid separations. *Chemical Communications*, 2010, 23, 2484–2485.

Walden, P.; Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salze (Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts). *Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg*, 1914, 8 (6), 405-422.

Wang, P.; Anderko, A. Computation of dielectric constants of solvent mixtures and electrolyte solutions. *Fluid Phase Equilib.* 2001, 186, 103–122.

Wilkes, J.S.; Levisky, J.A.; Wilson, R.A.; Hussey, C.L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis. *Inorganic Chemistry*, 1982, 21 (3), 1263-1264.

Wilkes, J.S.; Zaworotko, M.J. Air and water stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1992, 13, pp. 965-967.

Wilkes, J.S. Properties of ionic liquid solvents for catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 214, pp. 11-17.

Zhuo, K.; Chen, Y.; Kang, L. Dielectric Constants for Binary Amino Acid-Water Solutions from (278.15 to 313.15) K. *J. Chem. Eng. Data* 2009, 54. 137–141.

ANEXO

MATERIAL DE SOPORTE. ESPECIFICACIONES DEL 2-HEAB

La síntesis del 2-HEAB fue realizada a partir de los reactivos monoetanolamina y ácido butírico (Sigma- Aldrich, 99%, grado AR), según se indica en la bibliografía.^{75, 76, 77} El LI fue secado al vacío de 20 kPa durante 8 h hasta un ΔpH (pH en el punto equivalente-pH experimental) <0.07 . Se realizó el espectro ATR-FTIR, donde se encontró la estructura del amonio a $3200 - 2400 \text{ cm}^{-1}$. La vibración de estiramiento del OH se incrustó en esta banda. El estiramiento del carbonilo y las vibraciones de flexión en el plano N-H, se encontró en 1600 cm^{-1} , como se indica en la Figura 9. El contenido de agua se verificó mediante titulador volumétrico KF (instrumentos Schott) como una fracción de masa de 6×10^{-4} . No se observó ningún cambio de fase del IL. El análisis de ^1H RMN dio los resultados: (400 MHz, D_2O) δ 4.72 (s, 4H, H3b y H4b), 3.75–3.66 (m, 2H, H2b), 3.06–2.97 (m, 2H, H1b), 2.05 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2H, H1a), 1.52–1.40 (m, 2H, H2a), 0.79 (t, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3H, H3a) y una pureza superior al 99%, Figura 10.

⁷⁵ Pinto, R.; SilvanaMattedi, S.; Aznar, M. Synthesis and Physical Properties of Three Protic Ionic Liquids with the Ethyl-ammonium Cation. En: J. Chem. Eng. Trans. 2015, vol. 43, pp. 1165-1170.

⁷⁶ Alvarez, V.H.; Dosil N.; González-Cabaleiro R.; Mattedi S.; Martin-Pastor M.; Iglesias M.; Navaza J.M. Brønsted ionic liquids for sustainable process: synthesis and physical properties. En: J. Chem. Eng. Data 2010, 55, 625–632

⁷⁷ Rocha-Pinto, R.; Santos. D.; Mattedi, S.; Aznar, M. Density, refractive index, apparent volumes and excess molar volumes of four protic ionic liquids + water at $T=298.15$ and 323.15 K . Braz. En: J. Chem. Eng. 2015, 32, 671 – 682

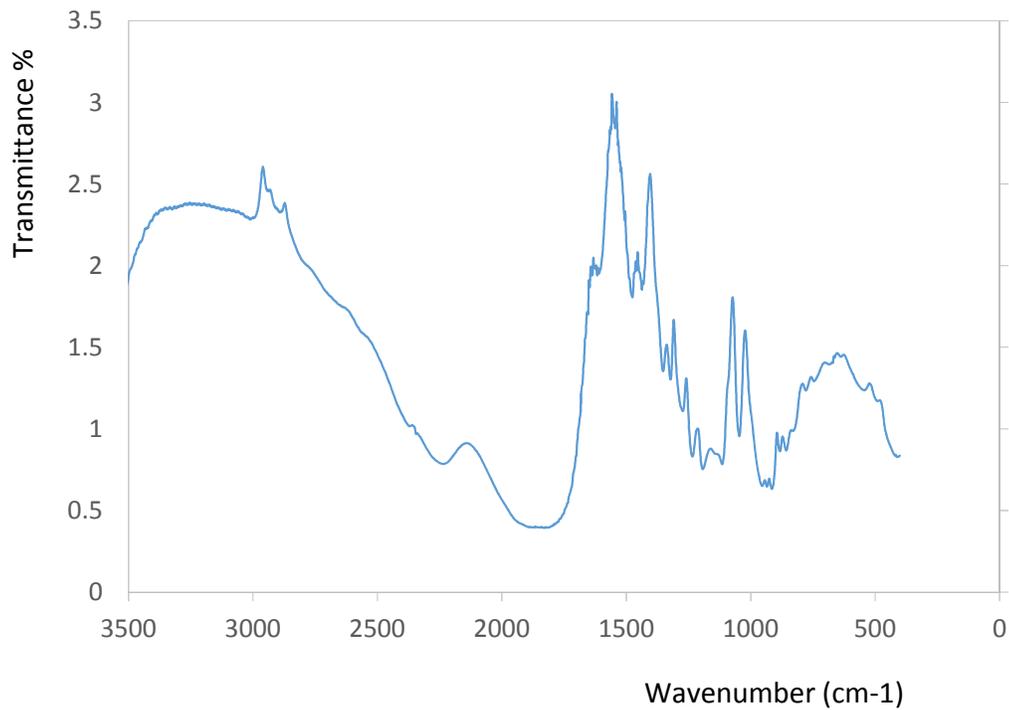


Figura 9. Espectro ATR-FTIR del 2-HEAB. La estructura del amonio se encuentra a 3200 – 2400 cm^{-1} . La vibración de estiramiento del OH está incrustada en esta banda. Las vibraciones de estiramiento del carbonilo y de flexión en el plano N – H están a 1600 cm^{-1}

