Parámetros de Interacción Ión Volumétricos del Sistema 1-Butil-3-Metil Imidazolio Trifluorometanosulfonato + Agua a varias Temperaturas

Manuel S. Páez^{*(1)}, Maria K. Vergara⁽¹⁾ y Everaldo Montes⁽²⁾.

(1) Universidad de Córdoba, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Básicas, Carrera 6 No. 76-103. Km 3, vía Cereté, Córdoba-Colombia (e-mail: mspaezm@unal.edu.co)

(2) Universidad de Córdoba, Departamento de Ingeniería de Alimentos, Facultad de Ciencias Agrícolas, Carrera 6 No. 76-103, Km 3. vía Cereté, Córdoba-Colombia.

* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia.

Recibido May. 17, 2013; Aceptado Jun. 18, 2013; Versión final recibida Jun. 27, 2013

Resumen

Se midieron las densidades de las soluciones acuosas diluidas del líquido iónico 1-Butil-3-metil imidazolio trifluorometanosulfonato en el intervalo de temperaturas de 283.15 a 318.15 K, usando un densímetro de tubo vibratorio DMA 5000. Se calcularon los volúmenes molares aparentes y se correlacionaron con el modelo de interacción ión volumétrico de Pitzer y con la ecuación de Redlich-Meyer. El parámetro de Redlich-Meyer resultó negativo y se incrementa con la temperatura, lo que podría indicar un aumento de las interacciones electrostáticas del líquido iónico. Finalmente se obtienen los parámetros de la ecuación de Pitzer, a partir de las propiedades volumétricas, obteniéndose buenos resultados para los volúmenes molares aparentes.

Palabras clave: densidad, volúmenes molares aparentes, modelo de interacción ión volumétrico de Pitzer, líquido iónico.

Volumetric Ion Interaction Parameters for System 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium Trifluoromethanesulfonate + Water at various Temperatures

Abstract

Densities were measured in dilute aqueous solutions of the ionic liquid 1-Butyl-3-methyl imidazolium trifluoromethanesulfonate in the temperature range of 283.15 to 318.15 K, using a vibrating tube densimeter DMA 5000. Apparent molar volumes were correlated with volumetric ion interaction model of Pitzer and the Redlich-Meyer model. The Redlich Meyer parameter is negative and increases with temperature, which could indicate an increase of the ionic liquid electrostatic interactions. Finally, the parameters of the Pitzer equation were determined using the volumetric properties, obtaining good results for the apparent molar volumes.

Keywords: density, apparent molar volumes, volumetric ion interaction model of Pitzer, ionic liquid.

INTRODUCCIÓN

Los modelos de interacción de soluciones acuosas de electrolitos (Wijesinghe et al., 2005; Kodeš et al., 2008; Galleguillos et al., 1998). proporcionan un método fácil y adecuado para el cálculo de diversas cantidades volumétricas. Sin embargo, estos modelos por su empirismo implícito en su desarrollo, requieren la evaluación de los parámetros de interacción a partir de datos experimentales (Rowland et al., 2013; Song et al., 2008). Un modelo apropiado para este objetivo es el desarrollado por Pitzer en el año 1973 que constituye una profundización de la teoría de interacción específica propuesta por Bronsted, según el cual habrá interacción entre dos iones de signo opuesto y la interacción entre iones del mismo signo dependerá exclusivamente de la carga eléctrica (Amado et al., 2004). En este sentido Pitzer sugiere un modelo semiempírico permitiendo la predicción de diversas propiedades termodinámicas de múltiples soluciones de solutos electrolíticos, mediante el uso de los parámetros de interacción iónicos (β_{MX}^{0V} , β_{MX}^{1V} , C_{MX}^V) que se pueden calcular a partir de datos experimentales apropiados para soluciones de electrolitos de un solo soluto y mezclas ternarias a varias temperaturas (Krumgalz et al., 2000), ya que a partir de los parámetros iónicos de interacción se pueden evaluar cantidades volumétricas de mezclas binarias.

Cualquier intento para describir las propiedades termodinámicas de las soluciones electrolíticas, como es el caso de las soluciones acuosas del Líquido iónico (LI) [BMIN] [OTF], es útil, ya que estos líquidos tienen gran aplicación en diversas ramas de la industria química, debido a que pueden actuar como catalizadores, disolventes, lo que hace que tengan gran interés como fluidos para aplicaciones de ingeniería, por lo que son llamados solventes de diseño debido a que están formados por cationes y aniones que conducen al diseño de tareas específicas (Cortés et al., 2010; Guajardo et al., 2010; Shamsipur et al., 2010). Por tal motivo, en este trabajo se reportan datos de densidad (ρ) y volúmenes molares aparentes (V_ϕ) de la mezcla binaria diluida del líquido iónico 1-Butil-3-metil imidazolio trifluorometanosulfonato [BMIN] [OTF] + agua en el intervalo de temperatura 283.15-318.15 K y concentración de 0.0102 a 1.0006 mol.kg⁻¹.

La aplicación de las ecuaciones 17 y 18 desarrolladas en la siguiente sección de este trabajo, a los datos de los volúmenes molares aparentes permitió evaluar los parámetros de Pitzer β_{MX}^{0V} , β_{MX}^{1V} , C_{MX}^V . Adicionalmente se correlaciona la función Y que contiene los parámetros de Pitzer con la temperatura y la concentración.

Los valores del coeficiente b_v , fueron obtenidos mediante la ecuación de Redlich-Meyer. La validez de los datos reportados a diversas temperaturas se demostró mediante una comparación de los volúmenes molares aparentes (V_ϕ) y los volúmenes molares parciales a dilución infinita (V_2^∞) experimentales y calculados a través de los parámetros de Pitzer para las soluciones del líquido iónico [BMIN] [OTF].

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El desarrollo de modelos termodinámicos para soluciones de electrolitos debe considerar al menos dos efectos, uno relacionado con las fuerzas de largo alcance entre las especies iónicas y otro debido a fuerzas de corto alcance entre molécula-molécula y molécula-especies iónicas (Song et al., 2008).

En general el volumen (V) de una solución está dado por la derivada parcial de la energía libre de Gibbs exceso (G^{ex}) de la solución con respecto a la presión (P) manteniendo constante la temperatura (T), moles del solvente (n_s) y las moles del soluto n_{MX} (Hongkun et al., 2005; Song., 2010).

$$V = n_s V_1^0 + n_{MX} V_2^\infty + \frac{\partial G^{ex}}{\partial P}_{T, n_s, n_{MX}} \quad (1)$$

Donde V_1^0 y V_2^∞ representan el volumen del disolvente puro y del soluto a dilución infinita respectivamente. La ecuación anterior se puede reescribir en la forma

$$V_{\phi, MX} = \frac{V - n_s V_1^0}{n_{MX}} = V_2^\infty + \frac{1}{n_{MX}} \frac{\partial G^{ex}}{\partial P}_{T, n_s, n_{MX}} \quad (2)$$

Donde $V_{\phi, MX}$, es el volumen molar aparente del soluto. Esta ecuación puede usarse para correlacionar el volumen molar aparente del soluto en una solución binaria al sustituir la primera derivada de la energía libre de Gibbs de exceso con respecto a la presión.

Esto se alcanza estableciendo la conexión entre el volumen molar aparente de una solución electrolítica $V_{\phi, MX}$ y las fuerzas de corto y largo alcance, que se establece en términos de la energía de

Gibbs de exceso al considerar que ella está constituida por dos partes: una independiente del coeficiente osmótico (ϕ) o del coeficiente de actividad iónico medio ($\gamma_{\pm}$), que da los efectos primarios de la composición sobre la solución y una segunda parte para los términos correctivos en ($1-\phi$) (Song et al., 2008).

(Prausnitz et al., 2000), ilustran el camino para obtener la energía de Gibbs de exceso a temperatura y presión constante de una solución binaria de un electrólito que contiene m moles de una sal MX (completamente disociada) en 1 kilogramo de solvente (s) a partir de los coeficientes osmóticos y de actividad del soluto. Según este razonamiento:

$$\phi - 1 = - \frac{1000}{RTvmM_s} \frac{\partial G^{ex}}{\partial n_s} \quad p, T, n_{MX} \quad (3)$$

$$\ln \gamma_{\pm} = - \frac{1}{RTv} \frac{\partial G^{ex}}{\partial n_{MX}} \quad p, T, n_s \quad (4)$$

De acuerdo con (Prausnitz et al., 2000), la evaluación de estas cantidades se realiza usando la expresión propuesta por Pitzer para la energía de Gibbs de exceso en una disolución de electrólito constituido por w_s kilogramos de disolvente y m molalidades de los solutos: $i, j, k, \dots$ en su modelo de interacción iónica obtenido al combinar las teorías de Debye Huckel y McMillan-Mayer. La expresión sugerida tiene la forma (Hongkun et al., 2005):

$$\frac{G^{ex}}{RTw_s} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij} I + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \Lambda_{ijk} + \dots \quad (5)$$

Aquí $f(I)$ es una función de la fuerza iónica, la temperatura y las propiedades del solvente, ella expresa el efecto de las fuerzas electrostáticas de largo alcance e incluye la ley límite de Debye Huckel, $\lambda_{ij} I$ representa las interacciones de corto alcance entre dos partículas de soluto en el disolvente, Λ_{ijk} toma en cuenta las interacciones iónicas de tres cuerpos.

Los resultados que se obtienen son los siguientes:

$$\ln \gamma_{\pm}^m = - Z_M Z_X A_{\phi} \frac{I^{1/2}}{1 + bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + bI^{1/2}) + m \frac{2v_M v_X}{v} B_{MX}^{\gamma} + m^2 \frac{2v_M v_X^{3/2}}{v} C_{MX}^{\gamma} \quad (6)$$

$$\phi - 1 = Z_M Z_X f^{\phi} + m \frac{2v_M v_X}{v} B_{MX}^{\phi} + m^2 \frac{2v_M v_X^{3/2}}{v} C_{MX}^{\phi} \quad (7)$$

De acuerdo con lo anterior, la ecuación paramétrica obtenida por Pitzer para la energía libre de Gibbs de exceso de una solución electrolítica con un solo soluto contenido en 1 kg de disolvente viene dada por (Song et al., 2008):

$$G^{ex} = RT - A_{\phi} \frac{4I}{b} \ln(1 + bI) + 2m^2 v_M v_X B_{MX} + m v_M Z_M C_{MX} \quad (8)$$

Donde I es la fuerza iónica de la solución; y A_{ϕ} es el coeficiente de Debye-Hückel para la función osmótica (Krumgalz et al., 2000).

Pitzer sugirió que el mejor resultado se obtiene cuando los términos B_{MX} y C_{MX} tienen la forma:

$$B_{MX} = \beta_{MX}^0 + \beta_{MX}^1 g \alpha_1 \bar{I} + \beta_{MX}^2 g \alpha_2 \bar{I} \quad (9)$$

$$C_{MX} = C_{MX}^0 / 2. \overline{Z_M Z_X} \quad (10)$$

Donde b , α_1 , α_2 , β_{MX}^0 , β_{MX}^1 , β_{MX}^2 , y C_{MX} son los parámetros iónicos de interacción; Z_M y Z_X son las cargas de los cationes y aniones en la molécula respectivamente; y el parámetro $g \alpha_i I^{1/2}$ es expresado como:

$$g \alpha_i \bar{I} = \frac{2}{\alpha_i^2 I} \left(1 - \frac{1}{1 + \alpha_i \bar{I}} \exp -\alpha_i \bar{I} \right) \quad (11)$$

Los valores numéricos recomendados para los coeficientes mencionados en las ecuaciones anteriores son los siguientes: $b=1.2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ para electrolitos de todo tipo de carga; $\alpha_1=2.0 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ para electrolitos tipo 1:1, 1:2, y 2:1; $\alpha_1=1.4 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ y $\alpha_2=12 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ para electrolitos tipo 2:2; el coeficiente β_{MX}^2 , se asume igual a cero para electrolitos de todo tipo de carga, excepto los electrolitos tipo 2:2. Los coeficientes α_1 , α_2 y b se aceptan como independientes de la temperatura (Rowland et al.,2013; Rard et al.,2003; Sadeghi et al., 2009).Sustituyendo la ecuación (19) en la ecuación (5) y tras expresar n_{MX} en términos de m se obtiene:

$$V_{\phi, MX} = V_{MX}^\infty + v. \overline{Z_M Z_X} \frac{A_V}{2b} \ln 1 + b \bar{I} + 2RT v_M v_X m B_{MX}^V + m v_M Z_M C_{MX}^V \quad (12)$$

Donde los coeficientes A_V , B_{MX}^V y C_{MX}^V son :

$$A_V / \text{cm}^3 \text{Kg}^{1/2} \text{mol}^{-3/2} = -4RT \frac{\partial A_\phi}{\partial P}_T = -4RT \frac{A_\phi}{2} \beta - 3 \frac{\partial \ln D}{\partial P}_T \quad (13)$$

$$B_{MX}^V = \frac{\partial B_{MX}}{\partial P}_T = \beta_{MX}^{0V} + \beta_{MX}^{1V} \frac{2}{\alpha_1^2 I} \left(1 - \frac{1}{1 + \alpha_1 \bar{I}} \exp -\alpha_1 \bar{I} \right) + \beta_{MX}^{2V} \frac{2}{\alpha_2^2 I} \left(1 - \frac{1}{1 + \alpha_2 \bar{I}} \exp -\alpha_2 \bar{I} \right) \quad (14)$$

$$C_{MX}^V = \frac{\partial C_{MX}}{\partial P}_T = \frac{\partial C_\phi / \partial P}_T \frac{2. \overline{Z_M Z_X}}{2. \overline{Z_M Z_X}} \quad (15)$$

Donde:

$\beta_{MX}^{iV} = \partial \beta_{MX}^i / \partial P_T$; β_{MX}^i $i = 0,1,2$ son los parámetros iónicos de interacción para la función osmótica.

$$A_\phi = \frac{2\pi N_A \rho e^3}{2,302585 \cdot 1000 D k T^{3/2}} \quad (16)$$

Vale la pena comentar que A_ϕ depende de la densidad ρ , el número de Avogadro N_A , la constante dieléctrica D del solvente y es un parámetro característico del solvente (Deyhimi et al.,2010). Los términos β_{MX}^{0V} , β_{MX}^{1V} , β_{MX}^{2V} , y C_{MX}^V representan cualitativamente las interacciones iónicas volumétricas en la solución.

De esta manera, la ecuación final que se implementará en este trabajo para correlacionar el volumen molar aparente del electrolito 1:1 [BMIN][OTF] en una solución binaria viene dada por:

$$V_{\phi, MX} = V_{MX}^{\infty} + \frac{A_V}{1.2} \ln 1 + 1.2 \bar{v} + 2RTm \beta_{MX}^0 V + \beta_{MX}^1 V \frac{1}{2I} 1 - 1 + 2 \bar{I} \exp -2 \bar{I} + mC_{MX}^V \quad (17)$$

Al reescribir la ecuación anterior, se puede expresar como:

$$Y = \frac{1}{2RT} V_{\phi, MX} - \frac{A_V}{1.2} \ln 1 + 1.2 \bar{v} \quad (18)$$

MATERIALES Y MÉTODOS

El líquido iónico 1-Butil-3-metil imidazolio trifluorometanosulfonato fue obtenido de Sigma Aldrich con una pureza $\geq 99\%$ al cual se le determinó el contenido de agua por el método Karl Fisher, el agua que se utilizó para preparar las soluciones fue bidestilada y desgasificada con una conductividad menor que $2 \mu\text{S}$.

La preparación de las soluciones del sistema acuoso [BMIN][OTF] fue realizada mediante el método gravimétrico usando una balanza OHAUS con una incertidumbre de $\pm 1 \times 10^{-4}$ g de precisión. Las soluciones fueron preparadas usando el método de las pesadas en botellas herméticamente selladas para minimizar pérdidas por evaporación mediante un densímetro de tubo vibratorio marca Anton Paar modelo DMA 5000, La densidad del líquido puro y/o la solución problema (ρ) está dada por:

$$\rho = A + B\tau^2 \quad (19)$$

Donde A y B son constantes internas del densímetro que dependen de la geometría de la celda que contiene la muestra, τ es el periodo de oscilación del líquido y/o la solución problema. La incertidumbre experimental en la determinación de las densidades es del orden de $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ en el intervalo de temperatura de 283.15 K a 318.15K ± 0.001 K, las cuales coinciden con los reportes relacionados en la literatura (tabla 2). Para la calibración del densímetro se usó agua bidestilada y desgasificada como líquido puro de referencia.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los valores de densidad (ρ) para las soluciones acuosas del líquido iónico [BMIN][OTF] fueron obtenidos en el intervalo de temperaturas de 283.15-318.15K y se muestran en la Tabla 1.

Como se puede observar la densidad del sistema investigado disminuye con el aumento de la temperatura y aumenta con la concentración del líquido iónico. En la Tabla 2 se comparan las medidas de densidad de [BMIN][OTF] obtenidas en este trabajo, con los datos de literatura (*Este trabajo; ^aGonzález et al., 2012; ^bGe et al., 2008; ^cArce et al., 2004), observándose que son coincidentes. Esta afirmación está sustentada en los resultados arrojados por la prueba t student (media $d=0.0001$; desviación estándar, $S_d=0.0008$; valor de t calculado $t=0.37$, valor de t crítico $t_c=2.45$ ($P=0.05$), (Miller et al., 2002)), para muestras apareadas, (Tabla 2) Dado que t crítico es mayor que t calculado se concluye que no existe diferencia significativa para el valor de la densidad obtenida por los dos tratamientos.

Los volúmenes molares aparentes (V_{ϕ}) para [BMIN][OTF] se calcularon a partir de los datos de densidad usando la siguiente ecuación (Zhen et al., 2005).

$$V_{\phi} = \frac{M}{\rho} - \frac{1000 \rho - \rho_0}{m\rho\rho_0} \quad (20)$$

Donde M , m , ρ , ρ_0 son respectivamente la masa molar del soluto, la molalidad del soluto, la densidad de la solución y la densidad del solvente. En la Tabla 3 se observa que los volúmenes molares aparentes de la mezcla binaria [BMIN][OTF]+ agua aumentan con el incremento de la temperatura.

Tabla 1. Densidades de la mezcla binaria del 1-Butil-3-metil imidazolio trifluorometanosulfonato + Agua en función de la concentración en el intervalo de temperatura de 283.15-318.15 K.

$m, \text{mol kg}^{-1}$	283.15 K	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K
	$\rho \times 10^3, \text{Kg m}^{-3}$							
0.00000	0.99977	0.99919	0.99829	0.99713	0.99571	0.99408	0.99225	0.99022
0.01015	1.00049	0.99991	0.99900	0.99783	0.99641	0.99476	0.99293	0.99089
0.02006	1.00121	1.00061	0.99969	0.99852	0.99709	0.99544	0.99359	0.99154
0.03021	1.00194	1.00130	1.00040	0.99922	0.99779	0.99613	0.99428	0.99222
0.05000	1.00338	1.00274	1.00179	1.00060	0.99915	0.99749	0.99562	0.99356
0.08002	1.00556	1.00490	1.00391	1.00268	1.00122	0.99957	0.99768	0.99560
0.10054	1.00705	1.00640	1.00537	1.00411	1.00264	1.00099	0.99908	0.99699
0.20007	1.01427	1.01351	1.01235	1.01095	1.00941	1.00769	1.00573	1.00355
0.30086	1.02130	1.02037	1.01917	1.01768	1.01606	1.01419	1.01217	1.00992
0.40060	1.02794	1.02689	1.02558	1.02404	1.02228	1.02033	1.01823	1.01591
0.49933	1.03421	1.03305	1.03164	1.03001	1.02821	1.02617	1.02395	1.02160
0.60007	1.04036	1.03906	1.03759	1.03589	1.03397	1.03191	1.02954	1.02715
0.70140	1.04648	1.04499	1.04347	1.04164	1.03962	1.03742	1.03495	1.03244
0.80013	1.05206	1.05048	1.04885	1.04694	1.04484	1.04250	1.04006	1.03746
0.90000	1.05735	1.05576	1.05396	1.05197	1.04979	1.04753	1.04506	1.04239
1.00060	1.06277	1.06108	1.05919	1.05711	1.05486	1.05245	1.05002	1.04716

Tabla 2: Densidades de [BMIN][OTF] puro comparados con valores de literatura en el intervalo de temperatura de 283.15-318.15 K.

Componente	$\rho \times 10^3, \text{Kg m}^{-3}$							
	283.15 K	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K
[BMIN][OTF]*	1.31360	1.30930	1.30649	1.30190	1.29802	1.29441	1.29100	1.28730
Literatura		1.3075 ^a	1.3070 ^b	1.3015 ^b	1.2966 ^b	1.29162 ^b	1.2895 ^b	1.2878 ^b
			1.3061 ^b	1.2983 ^c	1.2984 ^b	1.2949 ^b	1.2914 ^b	

Los volúmenes molares aparentes del líquido iónico son correlacionados usando de la ecuación de Redlich-Meyer asumiendo que líquido iónico es un electrolito tipo 1:1 (Iglesias et al., 2008):

$$V_\phi = V_\phi^0 + A_v m^{1/2} + b_v m \quad (21)$$

Donde A_v es la pendiente teórica calculada usando la ley límite de Debye-Hückel, mientras que b_v es una medida de la desviación de esta ley, ya que es un parámetro ajustable relacionado con las interacciones par y equivalente al segundo coeficiente virial, el cual indica la desviación de la ley debido a las interacciones soluto-soluto no electrostáticas (Sadeghi et al., 2009; Hongkun et al., 2005):). b_v es generalmente negativo, excepto para las interacciones uniones hidrogeno (Gutierrez et al., 2002; Sadeghi et al., 2009). Los valores de los volúmenes molares aparente a dilución infinita V_ϕ^0 son importantes ya que en este estado, cada ion está rodeado sólo por moléculas de solvente, mientras que la distancia entre ellos es extremadamente grande. Por tanto, se deduce que V_ϕ^0 no se ven afectados por las interacciones tipo (ion - ion) y es una medida de las interacciones tipo (ion - solvente) (Sadeghi et al., 2009). V_ϕ^0 y b_v son obtenidos aplicando el método de mínimos cuadrados y sus valores se muestran en la Tabla 4 con sus respectivas desviaciones estándar.

Tabla 3: Volumen molar aparente (V_ϕ) de la mezcla [BMIN][OTF] + agua en función de la concentración en el intervalo de temperatura de 283.15-318.15 K.

$m, \text{mol Kg}^{-1}$	283.15 K	288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K	313.15 K	318.15 K
	$V_\phi \times 10^{-6}, \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$							
0.0101	216.63	217.74	218.69	219.31	220.23	221.59	222.62	223.99
0.0201	216.30	217.54	218.41	219.12	220.02	221.28	222.20	223.57
0.0302	215.96	217.32	218.10	218.95	219.77	220.90	221.85	223.17
0.0500	215.45	216.68	217.71	218.65	219.38	220.21	221.27	222.34
0.0800	214.76	215.76	217.10	218.13	218.81	219.39	220.45	221.42
0.1005	214.38	215.17	216.59	217.74	218.53	218.95	220.05	220.92
0.2001	212.74	213.79	215.24	216.62	217.46	218.20	219.12	220.23
0.3009	212.19	213.50	214.67	215.96	216.89	217.97	218.91	219.98
0.4006	212.04	213.36	214.55	215.73	216.84	217.95	218.93	220.03
0.4993	212.05	213.37	214.59	215.78	216.80	217.93	219.06	220.07
0.6001	212.07	213.46	214.62	215.76	216.88	217.91	219.18	220.17
0.7014	211.84	213.34	214.44	215.66	216.83	217.98	219.27	220.35
0.8001	211.89	213.37	214.51	215.73	216.90	218.14	219.29	220.41
0.9000	212.14	213.47	214.74	215.96	217.13	218.18	219.27	220.41
1.0006	212.01	213.36	214.62	215.84	217.01	218.17	219.14	220.43

Los valores de b_v negativos, son una consecuencia del efecto de superposición de coesferas del soluto inducidas por el solvente, es decir incrementan las interacciones soluto-soluto mientras se da el efecto formador de la estructura del agua (Gardas et al., 2008). Además, aumentan con el incremento de temperatura lo que podría indicar el aumento de las interacciones electrostáticas que se presentan en los iones de [BMIN][OTF] en solución, tales como interacciones iónicas entre partículas cargadas y entre dipolos permanentes, cuadrupolo y multipolo de orden superior (Sadeghi et al., 2009; Prausnitz et al., 2000).

Tabla 4: Volúmenes molares parciales a dilución infinita $V_\phi^0 \times 10^{-6}, \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$ y parámetros b_v para la mezcla del [BMIN][OTF] + agua a diferentes temperaturas.

T/K	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
V_ϕ^0	217.0 ± 0.5	218.3 ± 0.5	219.0 ± 0.5	219.5 ± 0.4	220.5 ± 0.4	221.6 ± 0.4	222.6 ± 0.4	223.9 ± 0.5
b_v	-6.5 ± 0.9	-6.2 ± 0.9	-6.1 ± 0.9	-5.9 ± 0.8	-5.5 ± 0.8	-5.4 ± 0.9	-5.4 ± 0.9	-5.3 ± 0.9

En la Tabla 5 se muestran los parámetros de Pitzer calculados mediante las ecuaciones 17 y 18.

Tabla 5: Parámetros de Pitzer para [BMIN][OTF] + agua en el rango de temperatura de 283.15-318.15 K.

T/K	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
α_0	$0.004609 \pm 2.05 \cdot 10^{-6}$	$0.004555 \pm 2.38 \cdot 10^{-6}$	$0.004493 \pm 1.78 \cdot 10^{-6}$	$0.004428 \pm 1.53 \cdot 10^{-6}$	$0.004374 \pm 1.02 \cdot 10^{-6}$	$0.004325 \pm 2.68 \cdot 10^{-6}$	$0.004275 \pm 1.51 \cdot 10^{-6}$	$0.004234 \pm 2.99 \cdot 10^{-6}$
β_{MX}^{0V}	$0.00077 \pm 6.92 \cdot 10^{-5}$	$0.000896 \pm 8.03 \cdot 10^{-6}$	$0.00066 \pm 6.00 \cdot 10^{-5}$	$0.00042 \pm 5.14 \cdot 10^{-5}$	$0.00055 \pm 3.42 \cdot 10^{-5}$	$0.00073 \pm 9.04 \cdot 10^{-5}$	$0.00078 \pm 5.10 \cdot 10^{-5}$	$0.0009 \pm 1.01 \cdot 10^{-4}$
β_{MX}^{1V}	$-0.0022 \pm 1.35 \cdot 10^{-4}$	$-0.002429 \pm 1.60 \cdot 10^{-6}$	$-0.0019 \pm 1.17 \cdot 10^{-4}$	$-0.0014 \pm 1.01 \cdot 10^{-4}$	$-0.00161 \pm 6.69 \cdot 10^{-5}$	$-0.0020 \pm 1.77 \cdot 10^{-4}$	$-0.00204 \pm 9.96 \cdot 10^{-5}$	$-0.0024 \pm 1.97 \cdot 10^{-4}$
C_{MX}^V	$-0.00026 \pm 3.22 \cdot 10^{-5}$	$-0.00031 \pm 3.74 \cdot 10^{-6}$	$-0.00021 \pm 2.79 \cdot 10^{-5}$	$-0.00012 \pm 2.39 \cdot 10^{-5}$	$-0.00017 \pm 1.59 \cdot 10^{-5}$	$-0.00025 \pm 4.21 \cdot 10^{-5}$	$-0.00028 \pm 2.37 \cdot 10^{-5}$	$-0.00031 \pm 4.69 \cdot 10^{-5}$

A partir de los parámetros de Pitzer fueron calculados los volúmenes molares aparentes para la mezcla binaria en el intervalo de T de 283.15-318.15 K, si hacemos la comparación entre los datos obtenidos a 303.15 K, a partir de la ecuación 20 (Tabla 3) y los volúmenes molares aparentes (220.23, 220.03, 219.78, 219.35, 218.80, 218.49, 217.49, 216.99, 216.79, 216.75, 216.80, 216.90, 216.98, 217.04)*10⁻⁶/m³mol⁻¹, calculados con la ecuación 17 a la misma temperatura; aplicando la prueba t-student para datos apareados, se obtienen los siguientes resultados: media $d=0,001$; desviación estándar $S_d=0.06$; valor de t calculado $t=0,09$; valor de t crítico $t_c=2,14$ ($P=0,05$), (Miller et al.,2002). Debido a que el valor t calculado es menor que el valor de t crítico, se concluye que los dos métodos no presentan diferencias significativas con una confianza del 95 % para el cálculo del volumen molar aparente.

Esta comparación se puede visualizar a manera de ejemplo en la Figura 1, donde se gráfica el volumen molar aparente V_ϕ en función de la molalidad para la mezcla binaria [BMIN][OTF]+ agua a la temperatura de 303.15 K, puede observarse que hay similitud entre los resultados experimentales y los obtenidos mediante la ecuación de Pitzer, ya que las discrepancias están dentro de los límites del error experimental, como se verificó en el párrafo anterior.

Fig. 1: Volúmenes molares aparentes para [BMIN][OTF]+ agua, experimentales (▲) y calculados (●) mediante los parámetros de Pitzer a 303.15 K.

Por otra parte, la correlación de los datos de los volúmenes molares aparentes obtenidos a partir de la ecuación 20, y los obtenidos mediante la ecuación Pitzer (ecuación 17), dio como resultado los siguientes valores para el coeficiente de determinación R^2 y R^2 ajustado, a las diferentes temperaturas (ver Tabla 6):

Los resultados obtenidos para el coeficiente de determinación R^2 y R^2 ajustado permiten concluir que en el menor de los casos el 97% del volumen molar aparente calculado se explica por la relación lineal que existe con el volumen molar aparente experimental.

Tabla 6: Coeficiente de determinación R^2 y R^2 ajustado en el rango de temperatura de 283.15-318.15 K.

T/K	R^2 determinación	R^2 ajustado
283.15	0.9964	0.9961
288.15	0.9943	0.9938
293.15	0.9963	0.9960
298.15	0.9964	0.9961
303.15	0.9982	0.9980
308.15	0.9836	0.9823
313.15	0.9903	0.9896
318.15	0.9788	0.9772

En este trabajo también se correlacionó el término Y previamente definido en la ecuación 18 en función de la temperatura y la concentración mediante la ecuación

$$Y = \frac{1}{2RT} V_{\phi, MX} - \frac{A_V}{1.2} \ln \frac{1 + 1.2 \bar{v}}{1 + q_6 T + q_8 T^2 + q_7 m + q_9 m^2 + q_{10} T m} = \frac{q_0 + (q_1 + q_5)T + q_3 T^2 + q_2 m + q_4 m^2}{1 + q_6 T + q_8 T^2 + q_7 m + q_9 m^2 + q_{10} T m} \quad (22)$$

Los parámetros de esta correlación se muestran en la tabla 7.

Tabla 7: Parámetros de la ecuación 22.

Dependencia de los parámetros de Pitzer con temperatura		
$q_0 = 4.63 \cdot 10^{-3}$	$q_1 = -2.92 \cdot 10^{-5}$	$q_2 = 2.79 \cdot 10^{-4}$
$q_3 = 1.65 \cdot 10^{-6}$	$q_4 = -2.23 \cdot 10^{-5}$	$q_5 = -3.60 \cdot 10^{-7}$
$q_6 = -6.55 \cdot 10^{-3}$	$q_7 = 6.08 \cdot 10^{-2}$	$q_8 = 9.58 \cdot 10^{-6}$
$q_9 = -5.36 \cdot 10^{-3}$	$q_{10} = -7.46 \cdot 10^{-5}$	

De manera análoga a la correlación previa los resultados obtenidos para el volumen molar aparente, usando estos nuevos parámetros son similares a los resultados experimentales, ya que las discrepancias observadas están dentro de los límites del error experimental. Esto se pudo verificar realizando el análisis estadístico de datos apareados t -student, el cual dio como resultado una media $d=0,00002$, desviación estándar $Sd=0,0001$ y el valor absoluto de t calculado $t=1,38$. Debido a que el valor t calculado es menor que el valor de t crítico, se concluye que los dos métodos no presentan diferencias significativas con una confianza del 95 % para el cálculo del término Y de la ecuación 22.

CONCLUSIONES

En este trabajo se reportan las densidades y los volúmenes molares aparentes obtenidos a partir de las medidas de densidad del sistema binario [BMIN][OTF] + agua en el intervalo de concentración de (0.0101 a 1.0060) mol.kg⁻¹ a las temperaturas de 283.15-318.15 K. Los valores de b_v son negativos, y aumentan con temperatura lo que sugiere el aumento de las interacciones electrostáticas entre iones de [BMIN][OTF] a altas temperaturas.

Finalmente se obtienen los parámetros de la ecuación de Pitzer, β_{MX}^{0V} , β_{MX}^{1V} , C_{MX}^V a partir de las propiedades volumétricas, obteniéndose buenos resultados entre los volúmenes molares aparentes calculados a partir de los datos experimentales y los calculados mediante los parámetros de Pitzer, esto se pudo comprobar con la prueba t -student, y con los valores del coeficiente de determinación R^2 y R^2 ajustado. Adicionalmente se propone una ecuación de ajuste que expresa a la función Y en términos de la temperatura y la concentración; la validez de esta ecuación queda sustentada por los resultados de la prueba t student, al encontrarse que no existe diferencia significativa entre los valores de la función Y calculada y los valores evaluados experimentalmente.

NOTACIÓN

V_ϕ	Volúmenes molares aparentes	w_s	Kilogramos de disolvente
ϕ	Coefficiente osmótico	m	Molalidad del soluto
$\gamma_\pm$	Coefficiente de actividad iónico medio	$f(I)$	Función de la fuerza iónica
b_v	Parámetro de Redlich Mayer	$\lambda_{ij} I$	Representa las interacciones de corto alcance
$\beta_{MX}^{iV}, C_{MX}^V$	Parámetro iónicos de Pitzer	Λ_{ijk}	Parámetro de interacciones iónicas de tres cuerpos.
G	Energía libre de Gibbs total	I	Fuerza iónica de la solución
D	Constante dieléctrica	A_ϕ	Coefficiente de Debye-Hückel

N_A	Número de Avogadro	b, α_1, α_2	Coeficientes de Pitzer
n_s	Moles del solvente	ρ	Densidad
n_{MX}	Moles del soluto	q_i	Parámetros dependientes de temperatura
d	Desviación media	$V^\infty = V_\phi^0$	Volumen molar aparente a dilución infinita
S_d	Desviación estándar	ν	Número total de iones de la sal
G^{ex}	Energía libre de Gibbs de exceso de la solución.	ν_M, ν_X	Numero de cationes y aniones en la sal respectivamente
$V_{\phi, MX}$	Volumen molar aparente del soluto	R^2	Coeficiente de determinación y ajustado
V_1^0	Volumen molar aparente del solvente puro	A_v	Pendiente teórica de Debye-Hückel

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la universidad de Córdoba por el apoyo prestado para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

Amado, E.G., y L. Blanco, *Aplicación del modelo de interacción iónica de Pitzer a coeficientes osmóticos de soluciones de KCl en función de la temperatura*, Rev. Bistua, ISSN: 0120-4211(en línea), 2(1), 2004. <http://www.unipamplona.edu.co/.pdf> .Acceso: 11 de marzo (2013).

Arce, A., O. Rodríguez y A. Soto, *Tert-amyl ethyl ether separation from its mixtures with ethanol using the 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquid*, Ind. Eng Chem Res: 43, 8323-8327 (2004).

Cortés, E., A. Dondero., H. Aros y C. Carlesi, *Síntesis del líquido iónico Bmin⁺HSO⁻ mediante una sola etapa, para aplicaciones en hidrometalurgia*, Inf. Tecnol: 21(3), 67-76 (2010).

Deyhimi, F., y Z. Karimzadeh, *Pitzer and pitzer-simonson-clegg modeling approaches: ternary HCl + 1-propanol + water electrolyte system*, Fluid Phase Equilib: 287, 155–160(2010).

Galleguillos, H., A. Serreño y L. Cisternas, *Evaluación de parámetros de interacción iónica para modelos de disoluciones acuosas de electrolitos*, Inf. Tecnol: 9(6), 35-50 (1998).

Gardas, R., y otros cuatro autores, *Acoustic and volumetric properties of aqueous solutions of imidazolium based ionic liquids at 298.15 K*, J. Chem. Thermodynamics: 40, 695–701 (2008).

Ge, M., y otros cuatro autores, *Densities and viscosities of 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate + H₂O binary mixtures at T (303.15 to 343.15) K*, J. Chem. Eng. Data: 53, 2408–2411 (2008).

Gonzalez, E.J., A. Domínguez, y E. A. Macedo, *Physical and excess properties of eight binary mixtures containing water and ionic liquids*, J. Chem. Eng. Data: 57, 2165–2176 (2012).

Guajardo, N., J. Santana y C. Carlesi, *Uso de un líquido iónico como catalizador para la oxidación de alcoholes hidrofóbicos de alto peso molecular*, Inf. Tecnol: 21(3), 57-65 (2010).

Gutierrez, M., y otros cuatro autores, *Solute and solvent structure effects on the volume and compressibilities of some colloidal penicillins in aqueous solution*. Langmuir: 18, 3650-3654 (2002).

Hongkun, Z., y otros cuatro autores, *Calculation and correlation of the Na₂SO₄-NaCl-H₂O₂-H₂O system at the temperature 288.15 K using the extended Pitzer model*, Computer Coupling Ph. Diagrams Therm of phase diagrams and thermochemistry: 29, 97–102 (2005).

Iglesias, M., A. Torres., R. Gonzalez y D. Salvatierra, *Effect of temperature on mixing thermodynamics of a new ionic liquid: {2-Hydroxy ethylammoniumformate (2-HEAF) + short hydroxylic solvents}*, J. Chem. Thermodynamics: 40, 119–133 (2008).

- Klomfar, J., M. Součková y J. Pátek, *P-ρ-t measurements for 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids with tetrafluoroborate and a trifluoromethanesulfonate anion*, J. Chem. Eng. Data: 57 (3), 708–720 (2012).
- Krumgalz, B., R. Pogorelskii, A. Sokolov y K. Pitzer, *Volumetric ion interaction parameters for single-solute aqueous electrolyte solutions at various temperatures*, J. phys. Chem. Ref. Data: 29(5), 1123–1140 (2000).
- Miller, N.J y Miller, J. C, *Estadística y Quimiometría para química analítica*, 4ª edición, 40–50, Pearson Educación, Madrid, España (2002).
- Prausnitz, J., Lichtenthaler, R y Gómez, E, *Termodinámica molecular de los equilibrios de fases*, 3ª edición, 46–442, Prentice Hall Iberia, Madrid, España (2000).
- Rard, J., S. Clegg y R. Platford, *Thermodynamics of $\{z \text{ NaCl} + (1-z) \text{ Na}_2\text{SO}_4\}(\text{aq})$ from $T=278.15 \text{ K}$ to $T=318.15 \text{ K}$, and representation with an extended ion-interaction (Pitzer) model*, J. Chem. Thermodynamics: 35, 967–1008 (2003).
- Rowland, D., y P. M. May, *A Pitzer-based characterization of aqueous magnesium chloride, calcium chloride and potassium iodide solution densities to high temperature and pressure*, Fluid Phase Equilib: 338, 54–62 (2013).
- Sadeghi, R., H. Shekaari y R. Hosseini, *Effect of alkyl chain length and temperature on the thermodynamic properties of ionic liquids 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide in aqueous and non-aqueous solutions at different temperatures*, J. Chem. Thermodynamics: 41, 273–289 (2009).
- Shamsipur, M., y otros cuatro autores, *Physical and electrochemical properties of ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*, J. mol. liq :157, 43–50 (2010).
- Song G.J, *Properties of room temperature ionic liquid 3-ethyl-1-methylimidazolium ethyl sulfate*, ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ: 84(5c), 859–864 (2010).
- Wijesinghe, A y J. Rard, *Conversion and optimization of the parameters from an extended form of the ion-interaction model for $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ and $\text{NaNO}_3(\text{aq})$ to those of the standard Pitzer model, and an assessment of the accuracy of the parameter temperature representations*, J. Chem. Thermodynamics: 37, 1196–1218 (2005).
- Zhen, J., Y. Mei Lu, J Gui., W. Guo Xu y H. Wei Li, *Volumetric properties of room temperature ionic liquid 2 The concentrated aqueous solutions of $\{1\text{-methyl- 3-ethylimidazoliumethyl sulfate} + \text{water}\}$ in a temperature range of 278.2 K to 338.2 K*, J. Chem. Thermodynamics: 37, 1250–1255 (2005).