

Estudio de la viscosidad de soluciones de LiClO_4 en solventes orgánicos apróticos a 298,15 K

Studies of Viscosities of Dilute Solutions of LiClO_4 in Non-Electrolyte Solvents at 298,15 K

Dr. Mavitidi Dilo¹; Dra. Magaly Casals-Hung²
dilomavitidi@hotmail.com; magalycasals@cnt.uo.edu.cu



¹Facultad de Ciencias, Universidad Agostinho Neto. Luanda, Angola; ²Facultad de Ciencias Naturales, Universidad de Oriente. Santiago de Cuba, Cuba

● Resumen

Se midieron las viscosidades η , de soluciones diluidas de LiClO_4 en dos solventes orgánicos apróticos: N, N dimetilformamida DMF y acetonitrilo AN a 298,15 K; dichos datos de viscosidad fueron analizados utilizando la ecuación de Jones-Dole y los parámetros A y B fueron interpretados en términos de interacciones soluto-soluto y soluto-solvente, respectivamente. La energía libre de Gibbs del flujo viscoso para las soluciones fueron calculadas y explicadas en términos de la teoría del estado de transición.

Palabras clave: densidad, coeficiente B de viscosidad, litio perclorato, solvente aprótico.

● Abstract

Viscosities η , of dilute solutions of LiClO_4 in two aprotic solvents: N, N dimethylformamide and acetonitrile at 298,15 K have been measured. The viscosity data were analyzed using the Jones-Dole equation, and the derived parameters A and B were interpreted in terms of solute-solute and solute-solvent interactions, respectively. The free energies of viscous flow for the solutions were also calculated and explained in terms of transition state theory.

Key words: density, viscosity B-coefficient, lithium perchlorates, aprotic solvent.

● Introducción

Las propiedades termodinámicas y de transporte de soluciones diluidas brindan informaciones útiles sobre las interacciones soluto-soluto y soluto-solvente y las mismas pueden ser utilizadas para el desarrollo de modelos moleculares que describan dichas propiedades termodinámicas.

Las baterías a base de iones litio, por ser las de mayor densidad de energía de todos los sistemas recargables, se mantienen siendo las más demandadas por la industria de telefonía celular y ordenadores portátiles. Para evitar la inestabilidad de las soluciones acuosas y minimizar las interacciones ion-ion se

utilizan aniones voluminosos y solventes orgánicos apróticos, garantizando con ello, además, una alta conductividad eléctrica /1-4/. Estudios precedentes de efectos de temperatura sobre la conductividad y constantes de asociación de LiClO_4 y tetrametilamonio en solventes apróticos /5, 6/ han contribuido a la comprensión de los efectos de solvente.

Como el comportamiento de la viscosidad en soluciones diluidas es muy sensible a la predicción de interacciones soluto-solvente /7/, en el presente trabajo reportamos el estudio de la viscosidad de soluciones de perclorato de litio en dos solventes apróticos: N, N dimetilformamida (DMF) y acetonitrilo (AN) a 298,15 K.

Aspectos Teóricos

Las interacciones ión-solvente pueden estudiarse mediante la ecuación de Jones-Doles que relaciona la viscosidad relativa con la concentración molar de la disolución (ecuación 1) /7/.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_o} = 1 + Ac^{1/2} + Bc \quad (1)$$

η_{rel} es la viscosidad relativa, c la concentración molar y η y η_o son las viscosidades absolutas de las soluciones y el solvente puro, respectivamente. A es el coeficiente que caracteriza a las interacciones soluto-soluto y B el coeficiente empírico de Jones-Dole, el cual ofrece una medida de las modificaciones estructurales inducidas por interacciones soluto-solvente. El coeficiente B o coeficiente empírico B de Jones-Dole, determinado por las interacciones soluto-solvente, puede ser obtenido del valor de la pendiente de la ecuación 2 al graficar

$$\frac{(\eta_{rel} - 1)}{c^{1/2}} \text{ vs } c^{1/2}$$

$$\frac{(\eta_{rel} - 1)}{c^{1/2}} = A + Bc^{1/2} \quad (2)$$

El mismo sirve como indicador acerca de la solvatación de los iones y sus efectos sobre la estructura del solvente en los alrededores de las partículas del soluto. El coeficiente A puede ser evaluado del intercepto.

La teoría del estado de transición de la viscosidad relativa propuesta por Feakins y colaboradores /8/ permite obtener el coeficiente B empírico de Jones-Dole de la siguiente relación:

$$B = \frac{1}{1000} \left[\left(\bar{V}_1 - \bar{V}_2 \right) + \frac{\bar{V}_1 (\Delta G_2^o - \Delta G_1^o)}{RT} \right] \quad (3)$$

donde R es la constante universal de los gases ideales, T la temperatura absoluta, \bar{V}_1 y \bar{V}_2 son los volúmenes parciales molares del solvente y soluto, respectivamente, ΔG_2^o es la contribución por mol de soluto a la energía libre de Gibbs del flujo viscoso de las soluciones y ΔG_1^o la variación de energía libre de Gibbs del flujo viscoso para el solvente puro.

La energía de activación del flujo viscoso puede obtenerse reorganizando la ecuación 4, donde η_o es la viscosidad absoluta del solvente puro, h la constante de Planck, N_A es la constante de Avogadro, y V_1^* es el volumen molar del solvente puro.

$$\Delta G_1^o = RT \ln \left(\frac{\eta_o V_1^*}{h N_A} \right) \quad (4)$$

Como el volumen parcial molar de un soluto en un solvente dado esta determinado por:

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (6)$$

y el volumen total es expresado como:

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2 \quad (7)$$

Podemos expresar dicha ecuación como función del volumen molar del solvente puro V_1^* ($n_2 \rightarrow 0$) a la misma presión y temperatura:

$$V = n_1 V_1^* + n_2 V_{\phi,2} \quad (8)$$

donde $V_{\phi,2}$ es el volumen molar aparente del soluto. El volumen parcial molar del soluto en términos del volumen molar aparente se expresa como sigue:

$$\bar{V}_2 = V_{\phi,2} + n_2 \left(\frac{\partial V_{\phi,2}}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1} \quad (9)$$

y a dilución infinita $\bar{V}_2 = V_{\phi,2}^\infty$

Luego ΔG_2^o puede ser evaluada reorganizando la ecuación 3 de la siguiente manera:

$$\Delta G_2^o = \Delta G_1^o + \frac{RT [1000B - (V_1^* - V_{\phi,2}^\infty)]}{V_1^*} \quad (10)$$

● Métodos experimentales

Materiales

Se utilizaron: perclorato de litio, (Riedel-de Haen) > 99 %, N, N dimetilformamida (Aldrich) > 99,5 % y acetonitrilo (Aldrich) > 99 %. Los mismos se hicieron pasar por flujo de nitrógeno y fueron colocados en desecadoras con silicagel y P₂O₅. No fue necesaria la purificación del perclorato de litio.

Preparación de las soluciones

Para cada sistema a estudiar se prepararon soluciones madre de LiClO₄ de concentración aproximada de 0,1 mol dm⁻³ con los solventes correspondientes. La concentración de la sal fue rigurosamente determinada y expresada en molaridad. La sal fue pesada y transferida de inmediato a un frasco volumétrico de 50 cm³ previamente tarado. A partir de cada solución madre se prepararon cinco soluciones diluidas de diferentes concentraciones. El intervalo de concentración utilizado fue de 1 · 10⁻² a 5,1 · 10⁻² mol dm⁻³.

Medidas de densidad ρ y viscosidad η

Las densidades de las soluciones fueron determinadas en un densímetro digital Mettler Toledo

DE40. Las viscosidades se midieron en un viscosímetro de Ubbelohde sumergido en baño termostatizado a 298, 15 K ± 0,05 K y se utilizó un cronómetro de precisión ± 0,1 s para determinar el tiempo de flujo tanto del solvente como de las soluciones a las diferentes concentraciones. La precisión en las medidas de la densidad y viscosidad fueron de ± 2 · 10⁻⁵ g · cm⁻³ y ± 0,003 mN s m⁻², respectivamente.

● Resultados y discusión

Los valores de las viscosidades relativas η_{rel} se obtuvieron por mediciones de densidades y tiempos de flujo de las soluciones y solvente puro, utilizando la siguiente ecuación:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_o} = \frac{\rho t}{\rho_o t_o} \quad (11)$$

donde ρ y ρ_o son las densidades de las soluciones y solvente puro, respectivamente; t y t_o los tiempos de flujo de las soluciones y el solvente puro, respectivamente.

Los valores de concentración molar, densidad, viscosidades relativas y otros parámetros ($V_{\phi,2}$ y η_{rel}^{-1}/\sqrt{c}) de las soluciones no acuosas de perclorato de litio a 298,15 K se muestran en las tablas 1 y 2, respectivamente (Solventes: N, N dimetilformamida (DMF) y acetonitrilo (AN)).

TABLA 1. CONCENTRACIONES MOLARES c , DENSIDADES ρ , VISCOSIDADES, VOLÚMENES MOLARES APARENTES Y DE SOLUCIONES DE LICLO₄ EN N, N DIMETILFORMAMIDA (DMF), A T= 298,15 K

LiClO ₄ en DMF a 298,15 K				
$\rho_o = 0,944\ 20\ \text{g/cm}^3$ $\eta_o = 0,794$ $M_1 = 73,094\ \text{g/mol}$ $M_2 = 106,389\ \text{g/mol}$				
$c\ (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$	$\rho_{sol}\ (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	η_{rel}	$V_{\phi,2} \times 10^6$ ($\text{m}^3\ \text{mol}^{-1}$)	η_{rel}^{-1}/\sqrt{c}
0,010 2	0,944 7	0,983	41,26	-0,164 0
0,020 3	0,945 4	0,986	41,45	-0,092 6
0,030 4	0,946 1	0,993	41,64	-0,037 8
0,040 0	0,946 7	1,001	41,82	0,006 2
0,050 0	0,947 4	1,010	42,01	0,046 8

V_1^* (N, N dimetilformamida) = $77,41 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. La densidad de la DMF a 298,15 K coincide con la reportada en /9/.

TABLA 2. CONCENTRACIONES MOLARES C, DENSIDADES R, VISCOSIDADES, VOLÚMENES MOLARES APARENTES Y DE SOLUCIONES DE LiClO_4 EN ACETONITRILO (AN), A T= 298,15 K

LiClO ₄ en AN a 298,15 K				
$\rho_o = 0,7764 \text{ g/cm}^3$ $\eta_o = 0,369$ $M_1 = 41,052 \text{ g/mol}$ $M_2 = 106,389 \text{ g/mol}$				
c (mol·dm ⁻³)	ρ_{sol} (g·cm ⁻³)	η_{rel}	$V_{\phi,2} \cdot 10^6$ (m ³ mol ⁻¹)	$\frac{\eta_{\text{rel}} - 1}{\sqrt{c}}$
0,010 0	0,777 1	0,978	50,74	-0,216 5
0,020 2	0,777 8	0,979	51,36	-0,145 4
0,030 5	0,778 4	0,984	51,99	-0,090 5
0,040 1	0,779 1	0,990	52,57	-0,047 3
0,050 0	0,779 7	0,998	53,18	-0,007 9

V_1^* (acetonitrilo) = $52,22 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

Los volúmenes molares aparentes $V_{\phi,2}$ fueron determinados por la ecuación 12, conociendo la dependencia de la densidad de las soluciones ρ en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ con la concentración molar c dada en $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. M_2 es la masa molar del soluto, c la concentración molar del LiClO_4 y ρ la densidad de las soluciones.

$$V_{\phi,2} = \frac{M_2 - 1000 \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{n_1}}{1000 \left[\rho - c \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{n_1} \right]} \quad (12)$$

La misma coincide con la ecuación reportada por Sinha y colaboradores /10/ (ecuación 13), válida para soluciones con concentraciones molares menores que $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

$$V_{\phi,2} = \frac{M_2}{1000 \rho_o} - \frac{(\rho - \rho_o)}{c \rho_o} \quad (13)$$

Los datos experimentales de la viscosidad de las soluciones diluidas de LiClO_4 en los solventes escogidos son analizados utilizando la ecuación de Jones–Dole (ecuación 1).

Los coeficientes A y B mostrados en la tabla 3 son obtenidos del intercepto y la pendiente, respectivamente, al graficar $\frac{(\eta_{\text{rel}} - 1)}{c^{1/2}}$ vs $c^{1/2}$ (figura 1).

El volumen parcial molar a dilución infinita $V_{\phi,2}^\infty$ se obtiene de graficar $V_{\phi,2}$ vs \sqrt{c} según la ecuación 14, donde c es la concentración molar y S_v la pendiente experimental.

$$V_{\phi,2} = V_{\phi,2}^\infty + S_v \sqrt{c} \quad (14)$$

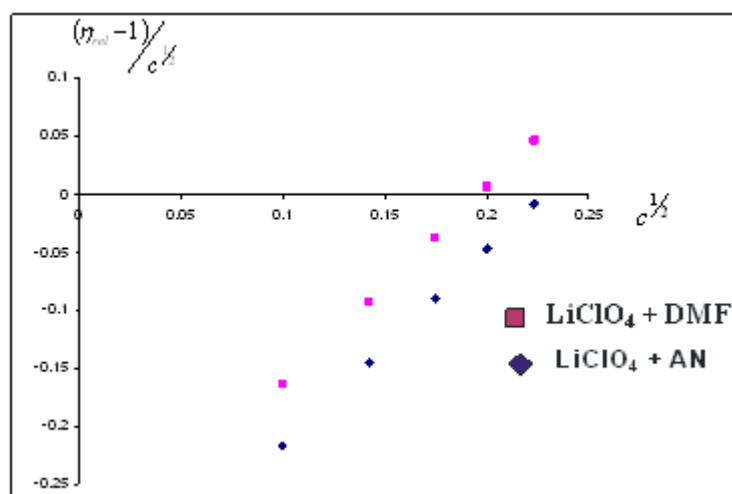


Fig.1 Variación de $(\eta_{rel} - 1)/c^{1/2}$ en función de $c^{1/2}$ de LiClO₄ en N,N dimetilformamida (DMF) y Acetonitrilo (AN).

TABLA 3. VALORES DE LOS COEFICIENTES A Y B DE JONES-DOLE Y V_1^* Y $V_{\phi,2}^\infty$

LiClO ₄ en DMF a 298,15 K				
$A \cdot 10^3$ $m^{3/2}mol^{-1/2}$	$B \cdot 10^3$ m^3mol^{-1}	$V_1^* \cdot 10^6$ $m^{-3} mol^{-1}$	$V_{\phi,2}^\infty \cdot 10^6$ $m^{-3} mol^{-1}$	S_v $(m^9 \cdot mol)^{1/2}$
-0,337 8	1,720 4	77,41	40,61	6,09
LiClO ₄ en AN a 298,15 K				
$A \cdot 10^3$ $m^{3/2}mol^{-1/2}$	$B \cdot 10^3$ m^3mol^{-1}	$V_1^* \cdot 10^6$ $m^{-3} mol^{-1}$	$V_{\phi,2}^\infty \cdot 10^6$ $m^{-3} mol^{-1}$	S_v $(m^9 \cdot mol)^{1/2}$
-0,385 3	1,687 5	52,22	48,65	19,7

TABLA 4. PARÁMETROS TERMODINÁMICOS DE ACTIVACIÓN

Sistema	ΔG_1° (KJmol ⁻¹)	ΔG_2° (KJmol ⁻¹)
LiClO ₄ + DMF	12,48	66,36
LiClO ₄ + AN	48,28	128,18

En los dos sistemas estudiados la viscosidad aumenta con el aumento de la concentración mostrando un comportamiento lineal. El coeficiente A es negativo mientras que los coeficientes B son positivos. Los valores positivos del coeficiente B son el resultado de una fuerte interacción soluto-solvente sobre la viscosidad de las soluciones, sugiriendo la formación de un estado de transición, el cual se acompaña por una ruptura y distorsión de las fuerzas intermoleculares en la estructura del solvente en ambos sistemas.

Los valores calculados para ΔG_1^o y ΔG_2^o muestran en los dos sistemas que $\Delta G_2^o > \Delta G_1^o$, lo que evidencia que el proceso del flujo viscoso se dificulta cuando se forman las soluciones de LiClO_4 tanto en Acetonitrilo (AN) como en N, N dimetilformamida (DMF). A mayor valor de ΔG_2^o , mayor es la tendencia a que el soluto ejerza un efecto formador sobre la estructura del solvente.



Conclusiones

Los valores de $V_{\phi,2}^\infty$ y B indican fuerte interacción soluto-solvente en los sistemas estudiados sugiriendo efecto formador sobre la estructura de los solventes por parte del soluto.



Bibliografía

1. D'APRANO, A.; SESTA, B.; MAURO, V.; SALOMON, M. "Interactions Between Tetra(trifluoromethylsulfonyl)-1,4,8,11-tetraazocyclotetradecane and Perchlorate Anion in Propylene Carbonate, Nitromethane, Acetonitrile, and Tetrahydrofuran". *J. Solution Chem.* 2000, 29, 11, p. 1075-1088.
2. BARTHEL, J.; GORES, H.-J.; NEUEDER, R.; SCHMID, A. "Electrolyte solutions for technology – new aspects and approaches". *Pure Appl. Chem.* 1999, 71, 9, p. 1705–1715.
3. BROUETTE, D.; PERRON, G.; DESNOYERS, J. E. "Apparent molar volume, heat capacity and conductance of lithium bis(trifluoromethylsulfone) imide in glymes and others aprotic solvents". *J. Solution Chem.* 1998, 27, 2, p. 151–182.
4. CÔTÉ, J.-F.; PERRON, G.; DESNOYERS, J. E. "Application of the Bjerrum Association Model to Electrolyte Solutions. III. Temperature and Pressure Dependencies of Association Constants". *J. Solution Chem.* 198, 27, 8, p. 707–718.
5. PHILIP, P. R.; DESNOYERS, J. E.; HADE, A. "Partial molal heat capacities of sodium perchlorate in N, N-dimethylformamide from 10 to 75° C". *Can. J. Chem.* 1973, 51, p. 187-193.
6. VIANA, C. A. N.; DILO, M.; SEGURADO, M. A. P. "Temperatura effects on Conductivities and Association Constants of Lithium and tetra-ethylammonium salts in six aprotic solvents of médium to high permittivities from -30°C to +10°C". *Port. Electrochim. Acta.* 2004, 22, p. 179-192.
7. SINGH, P. S.; SINGH, M. M.; Tikoo, P. K. "The Coefficients of the Jones-Dole Equation for the Viscosity of Solutions of Potassium Iodide in Mixtures of Water and Dimethylacetamide at 35°C". *Aust. J. Chem.* 1977, 30, p. 2303-2305.
8. FEAKINS, D.; FREEMANTLE, D. J.; LAWRENCE, K.G. "Transition state treatment of the relative viscosity of electrolyte solutions". *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* 1974, 70, p. 795–806.
9. PAÉZ, M. S.; LAFONT, J. J.; Alvis, A. "Densidades y Propiedades Volumétricas de Mezclas N, N-Dimetilformamida + Agua a Presión Constante de 98.93 kPa y a varias Temperaturas". *Información tecnológica.* 2009, 20, 5, p. 47-54.
10. SINHA, B.; ROY, P. K.; ROY, M. N. "Apparent Molar Volumes and Viscosity B-Coefficients of Glycine in Aqueous Silver Sulphate Solutions at $T=(298.15, 308.15, 318.15)$ K". *Acta Chim. Slov.* 2010, 57, p. 651–659.
11. ALI, A.; SAJAN, K. "Volumetric, Viscometric and Refractive Index Behavior of Some alfa-Amino Acids in Aqueous Tetrapropylammonium Bromide at Different Temperatures". *Journal of the Iranian Chemical Society.* 2006, 3, 4, p. 340-350.