Densidades y Propiedades Volumétricas de Mezclas N,N-Dimetilformamida + Agua a Presión Constante de 98.93 kPa y a varias Temperaturas

Manuel S. Páez^{1*}, Jennifer J. Lafont¹ y Armando Alvis²

Universidad de Córdoba, (1) Facultad de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Química.
(2) Facultad de Ciencias Agrícolas, Departamento de Ingeniería de Alimentos, Carrera 6 No 76-103,
Montería, Córdoba-Colombia (e-mail: mspaezm@unal.edu.co)

*autor a quien debe ser dirigida la correspondencia

Resumen

Este trabajo proporciona un conjunto de datos volumétricos para evaluar la influencia de la concentración y la temperatura sobre las interacciones moleculares entre N, N-Dimetilformamida (DMF) y agua. Con este propósito se midió la densidad de mezclas acuosas binarias de DMF sobre el rango completo de concentración, a la presión de 98.93 kPa y a temperaturas desde 293,15K a 313,15K usando un densímetro de tubo vibratorio. Se calculó los volúmenes molares de exceso, volúmenes molares parciales y volúmenes molares parciales a dilución infinita. Los volúmenes molares parciales a dilución infinita de DMF en solución acuosa fueron obtenidos por extrapolación a cada temperatura. Los volúmenes molares de exceso fueron calculados a partir de los datos de densidad y correlacionados usando la ecuación polinomial de Redlich-Kister. La DMF presenta un comportamiento hidrofóbico similar a otros solutos orgánicos en medio acuoso, como alcoholes y polioles.

Palabras clave: densidad, propiedades volumétricas, soluciones acuosas, interacciones moleculares

Densities and Volumetric Properties of Mixtures N,N-Dimethylformamide + Water at Constant Pressure of 98.93 kPa and various Temperatures

Abstract

This work provides a set of volumetric data to evaluate the influence of the concentration and the temperature on the molecular interactions between N, N-Dimetilformamida (DMF) and water. Densities of binary aqueous mixtures of N, N-Dimethylformamide (DMF) were measured over the entire composition range at constant pressure of 98.93 kPa and at temperatures from 293,15K and 313,15K using a vibrating-tube densimeter. Excess molar volumes and partial molar volume at infinite dilution were also calculated. The partial molar volumes at infinite dilution of DMF in aqueous solution were obtained by extrapolation at each temperature. The excess molar volumes were calculated from density data and fitted to the Redlich-Kister polynomial equation. The DMF presents a hydrophobic behavior similar to other organic solutes in water such alcohols and polyols.

Keywords: density, volumetric properties, aqueous solutions, molecular interactions

INTRODUCCIÓN

Las mezclas líquidas frecuentemente aparecen en investigaciones químicas. La mayoría de las mezclas líquidas son no ideales y muestran comportamientos peculiares. La interpretación de la no idealidad es un área fascinante y un gran número de contribuciones fue realizado en la década pasada (Li y Huang., 1994; Hu et al., 1991; Shukla, 1991; Sheng y Lu, 1990). La teoría de la solución todavía está lejos de dar una adecuada explicación para la no idealidad de la solución en términos de las propiedades de las moléculas constituyentes. Los datos experimentales sobre propiedades macroscópicas tales como volúmenes molares de exceso, viscosidades de exceso, tensión superficial, e índice de refracción proporcionan a menudo una valiosa información para el entendimiento de la naturaleza de las interacciones moleculares. El conocimiento de los principales factores involucrados en la no idealidad de las mezclas líquidas es fundamental para un mejor entendimiento de los volúmenes molares de exceso (Bhuiyan y Uddin., 2008; Bai et al., 1998; Zielkiewicz, 2008; Awwad et al., 2008).

Muchos estudios muestran que las propiedades volumétricas son muy sensibles a las interacciones soluto-solvente. Los volúmenes molares parciales dependen de varios factores que incluyen el tamaño relativo y la forma molecular de las moléculas del soluto así como las interacciones soluto-solvente y soluto-soluto. La dependencia de los volúmenes molares parciales con la concentración da información útil sobre las interacciones soluto-soluto, mientras los volúmenes molares parciales a dilución infinita proporcionan información sobre las interacciones soluto-solvente. Algunos de los estudios consideran que el volumen molar parcial es una combinación de contribuciones volumétricas que incluyen el volumen intrínseco del soluto y contribuciones debido a su interacción con el solvente. En todos los casos, las propiedades de las moléculas de agua en la esfera de hidratación dependen de la naturaleza de las moléculas del soluto y sus interacciones con el agua (Franks, 2000; Pierotti, 1976; Frenkel et al., 1988).

A menudo se ha usado, la influencia de la temperatura sobre el comportamiento de las propiedades volumétricas de las soluciones acuosas para obtener información acerca de los efectos estructurales del soluto sobre la estructura del agua. La dependencia con temperatura del volumen molar parcial a dilución infinita es discutida en términos de la hidratación del soluto y del balance entre las interacciones hidrófobas e hidrófilas entre el soluto y el agua (Bhuiyan y Uddin., 2008; Hyncica et al., 2004; Romero y Páez., 2007; Cibulka et al., 2007; Geyer et al., 2001; Yang et al., 2004; Romero et al., 2007; Romero et al., 2008; Frank y Evans, 1945).

El objetivo de este trabajo consiste en proporcionar un conjunto de datos volumétricos en orden a evaluar la influencia de la concentración y la temperatura sobre las interacciones moleculares entre la DMF y el agua, de tal forma que estos, puedan ser usados en la aplicación de la teoría de las soluciones de Kirkwood-Buff. La aplicación de esta teoría requiere del conocimiento de la dependencia con concentración de algunas cantidades termodinámicas como el potencial químico, volúmenes molares parciales y la compresibilidad isotérmica.

MATERIALES Y MÉTODOS

La DMF (pureza del 99.6% mol), fue obtenido de Carlo Erba (casa comercial). Las densidades de los líquidos puros y sus mezclas binarias fueron medidas con un densímetro digital DMA 5000 (Anton Paar) la temperatura de la celda fue controlada automáticamente con una incertidumbre de ± 0.01 K.

La densidad de la DMF pura fue medida a $T = (283.15, 285.15, 287.15, 289.15, 291.15, 293.15, 295.15, 297.15, 299.15, 301.15, 303.15, 305.15, 307.15, 309.15, 311.15 \text{ y } 313.15)$ K y se reportan en la Tabla 1, junto con los datos de literatura (^aEste trabajo; ^aCRC., 2004-2005; ^bTorres et al., 2006; ^cBhuiyan y Uddin., 2008; ^dNikam y Kharat., 2003; ^eXu et al., 2006; ^fPapanastasiou y Ziogas., 1992). Los valores obtenidos en este trabajo están en buen acuerdo con los valores de literatura. Todas las soluciones fueron preparadas usando una balanza Ohaus, modelo Explorer con una precisión de ± 0.1 mg, a la temperatura más baja de trabajo 283.15K. Una vez preparada cada solución se inyecta en la celda del densímetro, se programan las temperaturas de trabajo y se procede con el barrido de las densidades, iniciando con la temperatura más baja. La repetibilidad de las medidas de densidad y

temperatura del densímetro son respectivamente $\pm 1\cdot10^{-6}$ g.cm⁻³, $\pm 1\cdot10^{-3}$ K. Mientras que la incertidumbre en la determinación de la densidad es de $\pm 2\cdot10^{-5}$ cm³.mol⁻¹. La exactitud experimental en la fracción molar es mejor que $\pm 1\cdot10^{-4}$.

Tabla 1: Densidades de DMF pura comparados con valores de literatura en el rango de (283.15-313.15) K.

T / K	ρ / g.cm ⁻³	
	N,N-Dimetilformamida*	Literatura
283.15	0.95850±2.10 ⁻⁵	
285.15	0.95660±2.10 ⁻⁵	
287.15	0.95467±2.10 ⁻⁵	
289.15	0.95280±2.10 ⁻⁵	
291.15	0.95089±2.10 ⁻⁵	
293.15	0.94899±2.10 ⁻⁵	0.9445 ^a , 0.94917 ^b
295.15	0.94709±2.10 ⁻⁵	
297.15	0.94519±2.10 ⁻⁵	
299.15	0.94328±2.10 ⁻⁵	
301.15	0.94137±2.10 ⁻⁵	
303.15	0.93946±2.10 ⁻⁵	0.9394 ^c ,0.9398 ^d , 0.93793 ^e
305.15	0.93755±2.10 ⁻⁵	
307.15	0.93563±2.10 ⁻⁵	
309.15	0.93372±2.10 ⁻⁵	
311.15	0.93180±2.10 ⁻⁵	
313.15	0.92988±2.10 ⁻⁵	0.9301 ^c , 0.9302 ^d , 0.92653 ^e , 0.93098 ^f

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La evaluación del volumen molar de mezcla, el volumen molar parcial y el volumen molar de exceso, se realizó desde las medidas de densidad obtenidas experimentalmente a cada temperatura, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$V_m = (X_1M_1 + X_2M_2) / \rho$$

(1)

$$\bar{V}_i = V_m + (1 - X_i)(\partial V_m / \partial X_i) \text{ con } i = 1, 2$$

(2)

$$V_m^E = (X_1M_1 + X_2M_2) / \rho + (X_1M_1) / \rho_1^* + (X_2M_2) / \rho_2^*$$

(3)

Donde M_1 y M_2 son las masas molares de los componentes puros, ρ_1^* y ρ_2^* son las densidades de los componentes puros, ρ es la densidad de la solución, V_m es el volumen molar de la solución, $\bar{V}_j$ es el volumen molar parcial del j -ésimo componente y X_i representa las fracciones molares de los componentes.

En la tabla 2, se muestran sin embargo, sólo los datos experimentales de las densidades y los volúmenes molares de exceso para las mezclas acuosas binarias de DMF como una función de la fracción molar a cada temperatura de trabajo.

El análisis de los datos permite inferir que en general, el comportamiento de la densidad con temperatura resulta bastante complejo, en primer lugar, se observan dos tendencias bien diferenciadas: una ocurre entre (0.0000 y 0.1000) en fracción molar la cual es bien descrita por una

ecuación de segundo orden, mientras que hacia la región concentrada la tendencia resulta ser lineal. Adicionalmente, cuando estas tendencias son examinadas de manera simultanea, se observan cambios inesperados, específicamente a partir de la composición 0.1512 en fracción molar donde el comportamiento de la densidad con temperatura se invierte; en segundo lugar, también se observa que a bajas temperaturas y bajas concentraciones, la densidad se incrementa con el incremento de la fracción molar hasta alcanzar un máximo. Este máximo se atenúa al aumentar la temperatura. A concentraciones más altas el comportamiento de la densidad es más predecible y se observa una disminución de esta propiedad con el aumento de la concentración.

Tabla 2: Densidades y volúmenes molares de exceso para las soluciones acuosas de DMF desde (293.15 hasta 313.15) K.

N,N-Dimetilformamida + Agua														
283.15 K					285.15 K		287.15 K		289.15 K		291.15 K		293.15 K	
X_2	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$
0.00010	0.99969	-0.0001	0.99950	-0.0004	0.99925	-0.0004	0.99895	-0.0004	0.99860	-0.0004	0.99821	-0.0004	0.99821	-0.0004
0.00070	0.99968	-0.0019	0.99949	-0.0022	0.99923	-0.0022	0.99893	-0.0022	0.99857	-0.0022	0.99818	-0.0022	0.99818	-0.0022
0.00302	0.99968	-0.0093	0.99947	-0.0095	0.99919	-0.0095	0.99886	-0.0094	0.99849	-0.0093	0.99808	-0.0093	0.99808	-0.0093
0.00490	0.99969	-0.0154	0.99946	-0.0155	0.99916	-0.0154	0.99882	-0.0154	0.99844	-0.0153	0.99801	-0.0152	0.99801	-0.0152
0.00660	0.99971	-0.0210	0.99946	-0.0211	0.99915	-0.0210	0.99879	-0.0209	0.99839	-0.0208	0.99796	-0.0207	0.99796	-0.0207
0.01002	0.99976	-0.0329	0.99947	-0.0328	0.99914	-0.0326	0.99876	-0.0324	0.99833	-0.0323	0.99787	-0.0322	0.99787	-0.0322
0.01703	0.99998	-0.0594	0.99963	-0.0589	0.99923	-0.0585	0.99879	-0.0582	0.99832	-0.0579	0.99780	-0.0577	0.99780	-0.0577
0.03002	1.00062	-0.1136	1.00015	-0.1125	0.99964	-0.1114	0.99909	-0.1105	0.99851	-0.1098	0.99789	-0.1091	0.99789	-0.1091
0.05014	1.00192	-0.2056	1.00127	-0.2032	1.00059	-0.2011	0.99987	-0.1991	0.99913	-0.1974	0.99835	-0.1957	0.99835	-0.1957
0.07001	1.00328	-0.3010	1.00247	-0.2973	1.00162	-0.2939	1.00076	-0.2907	0.99986	-0.2879	0.99895	-0.2852	0.99895	-0.2852
0.10000	1.00514	-0.4457	1.00410	-0.4401	1.00305	-0.4349	1.00197	-0.4300	1.00088	-0.4255	0.99977	-0.4213	0.99977	-0.4213
0.15012	1.00697	-0.6682	1.00527	-0.6498	1.00404	-0.6448	1.00281	-0.6401	1.00081	-0.6162	0.99966	-0.6152	0.99966	-0.6152
0.20002	1.00736	-0.8583	1.00577	-0.8459	1.00371	-0.8208	1.00229	-0.8147	1.00003	-0.7849	0.99839	-0.7737	0.99839	-0.7737
0.30000	1.00346	-1.0842	1.00195	-1.0808	0.99966	-1.0506	0.99769	-1.0320	0.99542	-1.0033	0.99409	-1.0081	0.99409	-1.0081
0.39990	0.99730	-1.1743	0.99507	-1.1472	0.99311	-1.1312	0.99118	-1.1173	0.98929	-1.1053	0.98741	-1.0942	0.98741	-1.0942
0.50000	0.98998	-1.1385	0.98815	-1.1310	0.98632	-1.1237	0.98428	-1.1071	0.98215	-1.0862	0.98046	-1.0872	0.98046	-1.0872
0.60005	0.98231	-0.9949	0.98046	-0.9890	0.97861	-0.9836	0.97684	-0.9832	0.97489	-0.9731	0.97334	-0.9852	0.97334	-0.9852
0.70000	0.97563	-0.8150	0.97373	-0.8090	0.97138	-0.7760	0.96956	-0.7755	0.96826	-0.8070	0.96651	-0.8110	0.96651	-0.8110
0.79961	0.96897	-0.5522	0.96709	-0.5497	0.96521	-0.5472	0.96333	-0.5449	0.96144	-0.5427	0.95985	-0.5602	0.95985	-0.5602
0.90000	0.96321	-0.2713	0.96132	-0.2703	0.95943	-0.2695	0.95754	-0.2681	0.95566	-0.2679	0.95377	-0.2672	0.95377	-0.2672
1.00000	0.95850	0.0000	0.95660	0.0000	0.95470	0.0000	0.95280	0.0000	0.95089	0.0000	0.94899	0.0000	0.94899	0.0000

295.15 K			297.15 K			299.15 K			301.15 K			303.15 K			305.15 K		
X_2	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	
0.00010	0.99777	-0.0006	0.99730	-0.0004	0.99679	-0.0004	0.99624	-0.0004	0.99565	-0.0004	0.99503	-0.0004	0.99503	-0.0004			
0.00070	0.99774	-0.0024	0.99726	-0.0022	0.99675	-0.0022	0.99619	-0.0022	0.99560	-0.0022	0.99498	-0.0022	0.99498	-0.0022			
0.00302	0.99763	-0.0095	0.99713	-0.0093	0.99660	-0.0093	0.99603	-0.0093	0.99543	-0.0093	0.99478	-0.0092	0.99478	-0.0092			
0.00490	0.99755	-0.0154	0.99704	-0.0152	0.99649	-0.0152	0.99591	-0.0152	0.99530	-0.0152	0.99464	-0.0150	0.99464	-0.0150			
0.00660	0.99748	-0.0209	0.99696	-0.0206	0.99640	-0.0206	0.99581	-0.0206	0.99519	-0.0207	0.99452	-0.0205	0.99452	-0.0205			
0.01002	0.99737	-0.0324	0.99683	-0.0321	0.99625	-0.0321	0.99564	-0.0320	0.99500	-0.0321	0.99429	-0.0318	0.99429	-0.0318			
0.01703	0.99727	-0.0580	0.99667	-0.0575	0.99604	-0.0574	0.99539	-0.0575	0.99471	-0.0575	0.99396	-0.0569	0.99396	-0.0569			
0.03002	0.99724	-0.1087	0.99656	-0.1080	0.99584	-0.1075	0.99509	-0.1071	0.99432	-0.1068	0.99351	-0.1065	0.99351	-0.1065			
0.05014	0.99755	-0.1944	0.99672	-0.1929	0.99587	-0.1917	0.99496	-0.1900	0.99408	-0.1896	0.99314	-0.1886	0.99314	-0.1886			
0.07001	0.99801	-0.2829	0.99704	-0.2805	0.99606	-0.2784	0.99505	-0.2765	0.99401	-0.2746	0.99296	-0.2729	0.99296	-0.2729			
0.10000	0.99865	-0.4175	0.99750	-0.4136	0.99634	-0.4101	0.99516	-0.4068	0.99405	-0.4059	0.99274	-0.4008	0.99274	-0.4008			
0.15012	0.99901	-0.6282	0.99771	-0.6246	0.99640	-0.6214	0.99507	-0.6184	0.99373	-0.6156	0.99208	-0.6051	0.99208	-0.6051			
0.20002	0.99736	-0.7812	0.99595	-0.7781	0.99454	-0.7755	0.99320	-0.7756	0.99164	-0.7700	0.99037	-0.7734	0.99037	-0.7734			
0.30000	0.99352	-1.0406	0.99166	-1.0281	0.98993	-1.0206	0.98825	-1.0155	0.98600	-0.9906	0.98470	-0.9999	0.98470	-0.9999			
0.39990	0.98642	-1.1203	0.98471	-1.1174	0.98183	-1.0657	0.98019	-1.0663	0.97838	-1.0603	0.97684	-1.0664	0.97684	-1.0664			
0.50000	0.97894	-1.0964	0.97734	-1.1026	0.97452	-1.0503	0.97268	-1.0453	0.97083	-1.0403	0.96907	-1.0402	0.96907	-1.0402			
0.60005	0.97115	-0.9628	0.97005	-1.0004	0.96739	-0.9529	0.96551	-0.9481	0.96362	-0.9434	0.96172	-0.9387	0.96172	-0.9387			
0.70000	0.96451	-0.8001	0.96333	-0.8406	0.96070	-0.7915	0.95885	-0.7910	0.95736	-0.8129	0.95508	-0.7860	0.95508	-0.7860			
0.79961	0.95805	-0.5642	0.95679	-0.6056	0.95409	-0.5481	0.95198	-0.5315	0.95073	-0.5744	0.94877	-0.5694	0.94877	-0.5694			
0.90000	0.95233	-0.3003	0.95065	-0.3165	0.94809	-0.2652	0.94598	-0.2482	0.94429	-0.2642	0.94239	-0.2638	0.94239	-0.2638			
1.00000	0.94709	0.0000	0.94519	0.0000	0.94328	0.0000	0.94137	0.0000	0.93946	0.0000	0.93755	0.0000	0.93755	0.0000			

307.15 K			309.15 K			311.15 K			313.15 K			
X_2	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$	$\rho / g \cdot cm^{-3}$	$V_m^E / cm^3 \cdot mol^{-1}$
0.00010	0.99437	-0.0003	0.99368	-0.0003	0.99296	-0.0003	0.99221	-0.0003	0.99221	-0.0003		
0.00070	0.99431	-0.0021	0.99362	-0.0020	0.99290	-0.0021	0.99214	-0.0021	0.99214	-0.0020		
0.00302	0.99410	-0.0091	0.99339	-0.0087	0.99266	-0.0090	0.99188	-0.0088	0.99188	-0.0088		
0.00490	0.99395	-0.0149	0.99321	-0.0145	0.99248	-0.0147	0.99169	-0.0145	0.99169	-0.0145		
0.00660	0.99381	-0.0202	0.99306	-0.0198	0.99232	-0.0201	0.99152	-0.0198	0.99152	-0.0198		
0.01002	0.99357	-0.0315	0.99279	-0.0308	0.99203	-0.0313	0.99121	-0.0309	0.99121	-0.0309		
0.01703	0.99318	-0.0565	0.99233	-0.0553	0.99156	-0.0561	0.99069	-0.0555	0.99069	-0.0555		
0.03002	0.99268	-0.1062	0.99167	-0.1032	0.99087	-0.1047	0.98988	-0.1031	0.98988	-0.1031		
0.05014	0.99218	-0.1878	0.99110	-0.1848	0.99019	-0.1862	0.98903	-0.1829	0.98903	-0.1829		
0.07001	0.99188	-0.2713	0.99080	-0.2702	0.98966	-0.2684	0.98838	-0.2640	0.98838	-0.2640		
0.10000	0.99150	-0.3980	0.99024	-0.3953	0.98897	-0.3927	0.98768	-0.3903	0.98768	-0.3903		
0.15012	0.99100	-0.6105	0.98962	-0.6082	0.98822	-0.6060	0.98626	-0.5893	0.98626	-0.5893		
0.20002	0.98955	-0.7905	0.98774	-0.7791	0.98567	-0.7602	0.98445	-0.7670	0.98445	-0.7670		
0.30000	0.98314	-1.0009	0.98141	-0.9959	0.97953	-0.9859	0.97757	-0.9734	0.97757	-0.9734		
0.39990	0.97505	-1.0624	0.97321	-1.0564	0.97150	-1.0564	0.96945	-1.0424	0.96945	-1.0424		
0.50000	0.96722	-1.0362	0.96514	-1.0213	0.96346	-1.0262	0.96149	-1.0174	0.96149	-1.0174		
0.60005	0.96009	-0.9491	0.95791	-0.9296	0.95600	-0.9249	0.95408	-0.9202	0.95408	-0.9202		
0.70000	0.95354	-0.8059	0.95134	-0.7850	0.94938	-0.7790	0.94760	-0.7849	0.94760	-0.7849		
0.79961	0.94689	-0.5691	0.94488	-0.5603	0.94276	-0.5442	0.94099	-0.5529	0.94099	-0.5529		
0.90000	0.94033	-0.2511	0.93836	-0.2462	0.93646	-0.2462	0.93476	-0.2625	0.93476	-0.2625		
1.00000	0.93563	0.0000	0.93372	0.0000	0.93180	0.0000	0.92988	0.0000	0.92988	0.0000		

Como era de esperar, la complejidad mencionada también se evidencia cuando se examina el comportamiento del volumen molar parcial de la DMF en la región diluida, el cual disminuye cuando se incrementa la concentración y la solución exhibe un mínimo en la región rica en agua a cada temperatura de trabajo (ver figura 1 a, sólo se presentan cuatro tendencias). Esta misma tendencia se ha observado en otros solutos con comportamientos sumamente complejos en medio acuoso,

como alcoholes y polioles (Romero et al., 2007; Romero et al., 2008; Frank y Evans., 1945). En efecto, los grandes valores negativos, para los V_m^E evidencian una fuerte interacción molecular entre los dos componentes. El V_m^E negativo puede ser el resultado de la contribución de los siguientes factores (Bhuiyan y Uddin, 2008): La interacción química entre las moléculas constituyentes tales como la asociación heteromolecular a través de la formación de enlaces de hidrógeno; asociación a través de las fuerzas físicas más débiles como la fuerza dipolar o cualquier otra fuerza de este tipo; el acomodamiento de moléculas de un componente en posiciones intersticiales de la red estructural de moléculas del otro componente y el favorecimiento de la geometría de la estructura molecular de las moléculas componentes.

Fig. 1: a) Dependencia del volumen molar parcial de DMF con la concentración b) Volumen molar parcial a dilución infinita de DMF en agua en función de la temperatura.

El comportamiento previamente descrito por las distintas tendencias mencionadas es consecuencia de que a bajas temperaturas, disminuye la agitación térmica molecular y las asociaciones o interacciones contribuyen a un empaquetamiento molecular más fuerte. En la región rica en agua, el efecto de temperatura es escasamente notable para las mezclas H₂O(1)+DMF(2). El efecto de temperatura varía con el contenido de agua.

Tabla 3: Volumen molar parcial a dilución infinita, volumen molar parcial de exceso y pendiente límite para la DMF a diferentes temperaturas.

T/K	$\bar{V}_2^\infty / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_2^\infty - \bar{V}_2^0 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$(\partial \bar{V}_2 / \partial X_2)_{X_2 \rightarrow 0} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
283.15	74.102	-3.050	-42.014
285.15	74.293	-3.012	-41.235
287.15	74.467	-2.992	-40.832
289.15	74.634	-2.980	-40.478
291.15	74.802	-2.967	-40.151
293.15	74.972	-2.953	-39.756
295.15	75.114	-2.967	-39.594
297.15	75.291	-2.948	-39.461
299.15	75.450	-2.947	-39.209
301.15	75.605	-2.951	-39.055
303.15	75.759	-2.956	-38.919
305.15	75.954	-2.922	-38.806
307.15	76.136	-2.901	-38.701
309.15	76.367	-2.833	-38.738
311.15	76.485	-2.878	-39.022
313.15	76.691	-2.836	-39.483

El efecto de la temperatura sobre el volumen molar parcial a dilución infinita de la DMF considerado en este trabajo se muestra en la Figura 1 b. Este muestra un ligero aumento del volumen molar

parcial a dilución infinita con la temperatura. Los volúmenes molares parciales a dilución infinita fueron obtenidos por un método de extrapolación lineal de los volúmenes molares parciales. Los resultados a cada temperatura, se muestran en la Tabla 3. Las propiedades del soluto a dilución infinita reflejan, con buena aproximación, cómo el soluto actúa recíprocamente con el solvente. El efecto de temperatura sobre el volumen molar parcial a dilución infinita de DMF en solución acuosa es bien descrito por una ecuación polinomial de segundo orden. De acuerdo con el criterio de Hepler (Hepler, 1969) el valor positivo ($0.00017 \pm 7.6 \cdot 10^{-5}$) de la segunda derivada del volumen molar parcial a dilución infinita con la temperatura, para la DMF sugiere que este soluto tiene un efecto formador sobre la estructura del agua.

Este hecho es consistente con los valores negativos encontrados para las pendientes límites $(\partial \bar{V}_2 / \partial X_2)_{X_2 \rightarrow 0}$, que se muestran en la tabla 3. Este comportamiento puede ser atribuido a la interacción hidrófoba que ocurre en la región rica en agua. Los volúmenes molares parciales de exceso de la DMF a dilución infinita $\bar{V}_2^\infty - \bar{V}_2^*$ son negativos, ellos dependen del tamaño de la molécula de soluto como de su configuración, sus valores podrían indicar que la contribución molar de este soluto al volumen total del sistema es menor en soluciones acuosas que en el estado liquido puro.

La Tabla 4, muestra los parámetros de Redlich–Kister para los volúmenes molares de exceso V_m^E de cada mezcla, obtenidos por un ajuste polinomial mediante un análisis de regresión no lineal multiparámetro (Redlich y Kister., 1948), usando las ecuaciones.

$$V_m^E = X_2(1 - X_2) \sum_{j=0}^m A_j(1 - 2X_2)$$

(4)

$$\sigma = \left[\sum (V_m^{E(\text{exp})} - V_m^{E(\text{calc})}) / (n - m) \right]^{1/2}$$

(5)

Donde X_2 es la fracción molar de la DMF, A_j son parámetros ajustables, n es el número total de puntos experimentales, m es el número de parámetros y σ es la desviaciones estándar.

En cada caso, el número óptimo de coeficientes A_i fue determinado de un examen de la variación de la desviación estándar dada por la ecuación (5).

Tabla 4: Coeficientes A_j de la ecuación de Redlich–Kister para soluciones acuosas de DMF a diferentes temperaturas.

T / K	$A_0 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_1 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_2 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_3 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_4 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\sigma / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
283.15	-4.516	-1.879	-0.508	1.027	2.237	0.006
285.15	-4.469	-1.806	-0.510	0.973	2.241	0.007
287.15	-4.428	-1.779	-0.026	1.031	1.438	0.008
289.15	-4.381	-1.547	-0.348	0.634	1.956	0.007
291.15	-4.330	-1.348	-0.177	0.441	1.688	0.007
293.15	-4.330	-1.225	-0.324	0.307	1.931	0.005
295.15	-4.358	-1.668	-0.219	1.372	1.362	0.006
297.15	-4.399	-1.277	-0.564	0.958	1.820	0.005
299.15	-4.189	-1.394	-0.997	0.555	2.730	0.006
301.15	-4.178	-1.378	-0.976	0.355	2.948	0.006
303.15	-4.140	-1.137	-1.402	0.247	3.231	0.004
305.15	-4.146	-1.347	-1.133	0.654	2.840	0.002
307.15	-4.138	-1.207	-1.631	0.227	3.786	0.002
309.15	-4.082	-1.313	-1.579	0.410	3.656	0.002
311.15	-4.097	-1.322	-1.068	0.444	2.962	0.003
313.15	-4.055	-1.261	-1.271	0.549	3.047	0.003

CONCLUSIONES

En este artículo, se reportan densidades de la DMF pura y del sistema H₂O(1)+DMF(2), cubriendo temperaturas en algunos casos no reportadas, usando un densímetro de tubo vibratorio en todo el rango de concentración. El análisis de la pendiente límite $(\partial \bar{V}_2 / \partial X_2)_{X_2 \rightarrow 0}$ y el mínimo pronunciado

en la curva $\bar{V}_2(X_2)$, reveló que la DMF presenta un comportamiento hidrofóbico similar al de otros solutos mixtos, tales como alcoholes y polioles. Finalmente, el valor positivo de la segunda derivada del volumen molar parcial a dilución infinita con la temperatura, para la DMF sugiere que este soluto ejerce un efecto formador sobre la estructura del agua.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Córdoba por el apoyo brindado, a través de la Oficina de Investigaciones, para la realización del presente trabajo.

REFERENCIAS

- Awwad, A.M., M.A. Hatem., A.A.D. Malyuba y A.J. Kifah; *Densities and volumetric properties of (N-(2-hydroxyethyl)morpholine + ethanol, + 1-propanol, + 2-propanol, + 1-butanol, and + 2-butanol) at (293.15, 298.15, 303.15, 313.15, and 323.15) K*, J. Chem. Thermodynamics.: 40, 592–598 (2008).
- Bai, T.C., J. Yao y S.J. Han; *Excess molar volumes for ternary mixture (N,N-dimethylformamide + 1-propanol + water) at the temperature*, Fluid Phase Equilib.: 152, 283–298 (1998).
- Bhuiyan, M.M.H. y M.H. Uddin; *Excess molar volumes and excess viscosities for mixtures of N,N-dimethylformamide with methanol, ethanol and 2-propanol at different temperatures*, J. Mol. Liq.: 138, 139–146 (2008).
- Cibulka, I., L. Hnedkovsky y P. Hynčica; *Standard partial molar volumes in water of mono- and polyhydric aliphatic alcohols in wide ranges of temperature and pressure*, J. Mol. Liq.: 131-132 206-215 (2007) .
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Ed., CRC Press, Boca Raton, FL (2004–2005).
- Frank, H.S. y M.W. Evans; *Free volume and entropy in condensed systems. III. Entropy in binary liquid mixtures; partial molal entropy in dilute solutions; structure and thermodynamics in aqueous electrolytes*, J. Chem. Physics.: 13, 507-532 (1945).
- Franks, F; *Water: A Matrix of Life*, 2nd ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge (2000).
- Frenkel, M. y otros cuatro autores; *Thermodynamic Properties of Organic Compound and their Mixtures*, Subvolume G, Densities of Alcohols. Group IV: Physical Chemistry. Volume 8. Edited by K.R. Hall and K.N. Marsh, Springer, Berlin-Verlag (1998).
- Geyer, H. y otros cuatro autores; *Measurement of densities and excess molar volumes for (1,2-propanediol, or 1,2-butanediol + water) at the temperatures (288.15, 298.15, and 308.15) K and at the pressures (0.1, 20, 40, and 60) Mpa*, J. Chem. Thermodyn.: 33, 987–997 (2001).
- Hepler, L.G; *Thermal expansion and structure in water and aqueous solutions*, Can. J. Chem.: 47, 4613-4616 (1969)
- Hynčica, P., L.Hnedkovsky y I. Cibulka; *Partial molar volumes of organic solutes in water. XII. Methanol(aq), ethanol(aq), 1-propanol(aq), and 2-propanol(aq) at T = (298 to 573) K and at pressures up to 30 Mpa*, J. Chem. Thermodyn.: 36, 1095-1103 (2004).

Hu, Y., H. Liu, D.S. Soane y J.M. Prausnitz; *Binary liquid-liquid equilibria from a double - lattice model*, Fluid Phase Equilib.: 67, 65-86 (1991).

Li, M.H y F.N. Huang; *Application of generalized van der Waals theory and approximations of radial distribution functions to the development of mixing rules*, Fluid Phase Equilib.: 96, 155-172 (1994).

Shukla, K.P.; *Phase equilibria of simple real fluid mixtures from perturbation theory*, Fluid Phase Equilib.: 67, 273-282 (1991).

Sheng, W. y B.C.Y. Lu; *A simplified perturbed hard chain theory equation of state for phase equilibrium calculations for polar fluid mixtures*, Fluid Phase Equilib.: 54, 167-189 (1990).

Nikam, P.S. y S. J. Kharat; *Densities and Viscosities of Binary Mixtures of N,N-Dimethylformamide with Benzyl Alcohol and Acetophenone at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K*, J. Chem. Eng. Data.: 48(5), 1291-1295 (2003).

Papanastasiou, G.E. y I.I. Ziogas; *Physical behavior of some reaction media. 3. Density, viscosity, dielectric constant, and refractive index changes of methanol + dioxane mixtures at several temperatures*, J. Chem. Eng. Data.: 37(2), 167-172 (1992).

Pierotti, R.A; *A scaled particle theory of aqueous and nonaqueous solutions*, Chem. Rev.: 76, 717-726 (1976).

Redlich O. y A.T. Kister; *Algebraic Representation of Properties and the Classification of Solutions*, Ind. Eng. Chem.: 40(2), 345-348 (1948).

Romero, C. ., J.M .Lozano y G.I.Giraldo; *Effect of temperature on partial molar volumes and viscosities of dilute aqueous solutions of 1-butanol, 1,2-butanediol, 1,4-butanediol, 1,2,4-butanetriol, and butanetetrol*, Phys. Chem. Liq.: 46, 78-85 (2008).

Romero, C.M. y otros cuatro autores; *Effect of temperature on the volumetric properties of dilute aqueous solutions of 1,2-hexanediol, 1,5-hexanediol, 1,6-hexanediol, and 2,5-hexanediol*, J. Chem. Thermodyn.: 39, 1101-1109 (2007).

Romero, C.M. y M. Páez; *Volumetric Properties of Aqueous Binary Mixtures of 1-Butanol, Butanediols, 1,2,4-Butanetriol and Butanetetrol at 298.15K*, J. Solution Chem.: 36, 237-245 (2007).

Torres, R.B., A.C.M. Marchiore y P.L.O.Volpe; *Volumetric properties of binary mixtures of (water + organic solvents) at temperatures between $T = 288.15$ K and $T = 303.15$ K at $p = 0.1$ Mpa*, J. Chem Thermodynamics.: 38, 526-541 (2006).

Xu, L. y otros cuatro autores; *Densities and volumetric properties of 2-chloroethanol with N,N-dimethylformamide and water at different temperatures*, J. Mol. Liq.: 123(2-3), 130-133 (2006).

Yang, C., P. Ma y Q. Zhou; *Excess Molar Volume, Viscosity, and Heat Capacity for the Mixtures of 1,4 Butanediol + Water at Different Temperatures*, J. Chem. Eng. Data.: 49, 582-587 (2004).

Zielkiewicz, J.; *Excess volumes of mixing in (N,N-dimethylacetamide + methanol + water) and (N,N-dimethylacetamide + ethanol + water) at the temperature 313.15K*, J. Chem. Thermodynamics.: 40, 431-436 (2008).