

Propiedades volumétricas y viscosimétricas de las mezclas binarias de N,N- Dimetilformamida + 1-pentanol a varias temperaturas

Volumetric and viscometer properties binary mixtures of N,N-dimethylformamide + 1-pentanol at various temperatures

*Manuel S. Páez**, *Francisco J. Páez*, *Edineldo Lans*

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Córdoba. Carrera 6 No. 76-103, Km 3, vía Cereté. Montería, Colombia.

(Recibido el 28 de junio de 2013. Aprobado de 23 de enero de 2014)

Resumen

Se determinaron las densidades y viscosidades de las mezclas binarias de N,N-Dimetilformamida (DMF) + 1-pentanol sobre todo el intervalo de concentraciones a las temperaturas de (283,15, 288,15, 293,15, 298,15 y 313,15) K utilizando un densímetro de tubo vibratorio Anton Paar DMA 5000 y un viscosímetro Anton Paar AMVn respectivamente. Se calcularon los volúmenes molares de exceso, las desviaciones de viscosidad, los coeficientes *B* de viscosidad y los parámetros de activación del flujo viscoso. Se discutieron los efectos de la concentración del 1-pentanol y de la temperatura sobre los parámetros previamente mencionados. Los resultados fueron interpretados en términos de interacciones soluto-solvente en medios orgánicos. Los volúmenes molares de exceso resultaron ser negativos, y fueron atribuidos a la presencia de varios factores: fuerzas atractivas tipo puentes de hidrógeno soluto-solvente, fuerzas físicas más débiles como la fuerza bipolar o cualquier otra fuerza de este tipo; así como, al acomodamiento de las moléculas del alcohol en los espacios de las moléculas de la DMF. Las desviaciones de viscosidad son altas y negativas en todo el intervalo de concentraciones y se incrementan al aumentar la temperatura, lo cual podría indicar la presencia de interacciones específicas entre las moléculas de 1-pentanol y la DMF, mientras que los altos valores negativos se pueden interpretar considerando la fuerza de los enlaces de hidrógeno, la forma y el tamaño de las moléculas estudiadas.

----- *Palabras clave:* Propiedades viscosimétricas, interacciones soluto-solvente, N,N-Dimetilformamida, 1-pentanol

* Autor de correspondencia: teléfono: +57 +4 +7860151 ext: 261, fax: +57 +4 +786 0113, correo electrónico: mspaezm@gmail.com (M. Páez)

Abstract

Densities and viscosities of the binary mixtures of N,N-Dimethylformamide (DMF) + 1-pentanol were determined in the entire concentration interval at the following temperatures: (283,15, 288,15, 293,15, 298,15 y 313,15) K using an vibrating tube densimeter Anton Paar DMA 5000 and an viscosimeter Anton Paar AMVn respectively. The excess molar volumes , viscosity deviations , B viscosity coefficients and parameters of viscous flow activation were calculated. The effects of 1-pentanol concentration and temperature on parameters mentioned above were discussed. The results were interpreted in terms of the solute-solvent interactions in organic medias. The excess molar volumes were negative, which can mainly be explained by factors such as the solute-solvent intermolecular attractive forces as hydrogen bonding interactions, other weaker physical interactions as dipole forces, and any other similar forces; as well as the rearrange of the alcohol molecules into the spaces of the DMF ones. The viscosity deviations were high and negatives and increased with temperature in the entire concentration interval, what could indicate the presence of specific interactions between 1-pentanol and DMF molecules, the high negative values can specifically be interpreted considering the hydrogen bonding interactions in addition to the form and size of the studied molecules.

----- *Keywords:* Viscosimetric properties, solute-solvent interactions, N,N-Dimethylformamide, 1-pentanol

Introducción

Los estudios de propiedades termodinámicas y de transporte de los líquidos puros y sus mezclas son importantes para el entendimiento de las interacciones soluto-soluto y soluto-solvente y pueden ser utilizadas para el desarrollo de modelos moleculares que permitan describir el comportamiento molecular de las soluciones, además, son fundamentales en cálculos de fisicoquímica e ingeniería involucrados en procesos de diseño en la industria del petróleo y en otros problemas prácticos sobre el flujo de fluidos, transporte de masa y transporte de calor [1, 2]. La dependencia de la viscosidad con concentración y temperatura es esencial para la caracterización de sustancias como adhesivos, lubricantes, pinturas, etc. Además, el estudio de mezclas binarias que contienen alcoholes como uno de los componentes es de gran interés debido a la libre asociación del alcohol a través de los enlaces de hidrógeno y al efecto que puedan

sufrir estos debido a las interacciones con otro tipo de sustancias [1, 3, 4].

La DMF es un disolvente aprótico de gran importancia industrial que no presenta enlaces de hidrógeno, incoloro e inodoro, altamente volátil y altamente polar que presenta un olor característico. Además, puede servir como compuesto modelo de péptidos lo cual permite obtener información acerca de los sistemas proteicos [5]. Mientras que los alcoholes, en especial los de cadena corta como el 1-pentanol son compuestos orgánicos con una gran capacidad para donar protones y formar puentes de hidrogeno [6]. Lo cual lo hace sumamente interesante para el estudio de interacciones moleculares con la DMF, además, el 1-pentanol es una sustancia ampliamente utilizada en la industria química [1].

Hasta el momento, son muy pocos los trabajos reportados acerca de las propiedades volumétricas y viscosimétricas de la DMF con 1-alcoholes [5] entre los cuales se destacan estudios realizados

con metanol, etanol y 1-propanol [7-9]. Sin embargo, no existe en la literatura estudios en los cuales se presenten las propiedades volumétricas y viscosimétricas de mezclas binarias de N,N-Dimetilformamida con 1-pentanol a diferentes temperaturas. En este trabajo, se analizaron las interacciones presentes entre la DMF y el 1-pentanol a partir del estudio de las propiedades volumétricas y viscosimétricas de estas mezclas, vía la aplicación de modelos apropiados.

Experimentación

Los reactivos 1-Pentanol y DMF con grado de pureza GC 98,5 % y de 99,8 % respectivamente fueron adquiridos de la casa comercial MERCK. Los reactivos fueron desgasificados antes de su uso.

El agua empleada para la calibración de los equipos fue doblemente destilada, con una conductividad menor que $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Las soluciones fueron preparadas en la escala de fracción molar por el método gravimétrico, en frascos de vidrios con tapa y tomando todas las

precauciones necesarias para evitar la pérdida de componentes por evaporación. Todas las medidas de masa fueron realizadas en una balanza analítica Ohaus Explorer con una precisión de 0,1 mg.

Las medidas de densidad de los componentes puros y de sus soluciones fueron realizados en un densímetro digital de tubo vibratorio Anton Paar DMA 5000 [10] con una reproducibilidad de $1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ y con un control de temperatura de 0,001 K en el intervalo de temperatura estudiado.

Las medidas de viscosidad cinemática fueron llevadas a cabo en un viscosímetro digital Anton Paar AMVn [11] con un control de temperatura de 0,01 K. Los valores de viscosidad se determinaron con una incertidumbre de 0,004 mPa s.

Resultados y discusión

Los valores de las densidades y viscosidades de los líquidos puros obtenidos en este trabajo son reportados en la tabla 1, junto con los valores de literatura, observándose bastante grado de coincidencia entre ambos.

Tabla 1 Comparación de las densidades y viscosidades de los compuestos puros con los valores de literatura

	<i>T</i> (K)	ρ (g/cm ³)		η (mPa·s)	
		<i>Experimental</i>	<i>Literatura</i>	<i>Experimental</i>	<i>Literatura</i>
DMF	283,15	0,95841	0,956984 [12]	0,979	
	288,15	0,95366	0,9530 [13]	0,914	0,908 [13]
	293,15	0,94859	0,956055 [12]	0,856	0,9243 [14]
			0,94873 [14]		
	298,15	0,94390	0,94895 [15]	0,804	0,802 [14]
			0,94421 [15]		
	303,15	0,93938	0,94403 [16]	0,755	0,760 [14]
			0,93945 [15]		
	308,15	0,93484	0,933964 [12]	0,712	0,698 [13]
	313,15	0,93008	0,9351 [17]	0,672	0,673 [17]
0,9302 [17]					
		0,929549 [12]			
1-Pentanol	283,15	0,82182		5,356	
	288,15	0,81819	0,8189 [18]	4,593	
	293,15	0,81456	0,8147 [19]	3,936	
	298,15	0,81089	0,8109 [18]	3,396	3,495 [20]
	303,15	0,80721	0,80739 [21]	2,945	2,933 [22]
	308,15	0,80349		2,560	
	313,15	0,79975	0,79975 [23]	2,236	

Las densidades de las soluciones de DMF + 1-pentanol son mostrados en las tablas 2-5, evidenciándose una disminución de la densidad de las mezclas con el aumento tanto de la concentración del alcohol en la solución como de la temperatura. A partir de las densidades se determinaron los volúmenes molares de mezcla para las soluciones utilizando la ecuación (1).

$$V_m = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} \quad (1)$$

donde, M_1 , M_2 , son las masas moleculares de las sustancias puras DMF y el 1-pentanol respectivamente, x_1 y x_2 son las fracciones molares para ambos componentes y ρ es la densidad de la solución. Los valores de volúmenes molares de mezcla V_m son reportados en las tablas 2-5.

Tabla 2 Densidad, ρ , volumen molar V_m , volumen molar de exceso V_m^E y volúmenes molares parciales \bar{V}_2 , \bar{V}_1 para soluciones de 1-Pentanol en DMF a 283,15 y 288, 15 K

x_2	283,15 K					288,15 K				
	ρ g.cm ⁻³	V_m cm ³ mol ⁻¹	V_m^E cm ³ mol ⁻¹	\bar{V}_2 cm ³ mol ⁻¹	\bar{V}_1 cm ³ mol ⁻¹	ρ g.cm ⁻³	V_m cm ³ mol ⁻¹	V_m^E cm ³ mol ⁻¹	\bar{V}_2 cm ³ mol ⁻¹	\bar{V}_1 cm ³ mol ⁻¹
0,0000	0,95841	76,266	0,001	95,43	76,27	0,95366	76,646	0,001	96,43	76,65
0,0005	0,95839	76,276	-0,005	95,27	76,27	0,95363	76,656	-0,005	96,68	76,65
0,0010	0,95836	76,286	-0,011	96,27	76,27	0,95360	76,666	-0,010	97,11	76,65
0,0030	0,95823	76,328	-0,031	97,21	76,26	0,95347	76,709	-0,030	97,90	76,65
0,0051	0,95809	76,372	-0,052	97,32	76,26	0,95331	76,755	-0,049	98,37	76,64
0,0103	0,95766	76,488	-0,097	98,56	76,26	0,95287	76,873	-0,093	99,37	76,64
0,0130	0,95740	76,551	-0,118	99,59	76,25	0,95260	76,937	-0,113	100,33	76,63
0,0350	0,95473	77,112	-0,239	101,71	76,22	0,94991	77,503	-0,230	102,36	76,60
0,0560	0,95174	77,687	-0,315	103,52	76,15	0,94691	78,083	-0,304	104,12	76,54
0,0800	0,94824	78,354	-0,391	103,95	76,13	0,94341	78,755	-0,377	104,54	76,51
0,1690	0,93574	80,833	-0,671	103,98	76,13	0,93107	81,239	-0,661	104,43	76,52
0,1900	0,93279	81,427	-0,727	104,34	76,05	0,92818	81,832	-0,721	104,70	76,47
0,3700	0,90750	86,683	-1,051	105,08	75,88	0,90305	87,110	-1,039	105,58	76,26
0,4860	0,89159	90,188	-1,141	105,72	75,50	0,88728	90,626	-1,129	106,21	75,89
0,5870	0,87804	93,311	-1,148	106,08	75,16	0,87385	93,760	-1,136	106,57	75,55
0,6770	0,86615	96,157	-1,092	106,37	74,75	0,86206	96,613	-1,081	106,85	75,15
0,7450	0,85719	98,357	-1,000	106,61	74,26	0,85318	98,819	-0,989	107,09	74,65
0,8510	0,84304	101,900	-0,743	106,88	73,46	0,83917	102,369	-0,734	107,36	73,86
0,9360	0,83130	104,878	-0,398	107,12	72,08	0,82756	105,353	-0,393	107,60	72,50
1,0000	0,82182	107,260	0,000	107,26	70,04	0,81819	107,736	0,000	107,74	70,50

Tabla 3 Densidad ρ , volumen molar V_m , volumen molar de exceso V_m^E y volúmenes molares parciales \bar{V}_2 , \bar{V}_1 , para soluciones de 1-Pentanol en DMF a 293,15 y 298,15 K

X_2	293,15 K					298,15 K				
	ρ	V_m	V_m^E	\bar{V}_2	\bar{V}_1	ρ	V_m	V_m^E	\bar{V}_2	\bar{V}_1
	$g.cm^{-3}$	$cm^3.mol^{-1}$	$cm^3.mol^{-1}$	$cm^3.mol^{-1}$	$cm^3.mol^{-1}$	$g.cm^{-3}$	$cm^3.mol^{-1}$	$cm^3.mol^{-1}$	$cm^3.mol^{-1}$	$cm^3.mol^{-1}$
0,0000	0,94859	77,056	0,000	97,31	77,06	0,95366	76,646	0,0000	96,43	76,65
0,0005	0,94856	77,066	-0,006	97,35	77,06	0,95363	76,656	-0,0055	96,68	76,65
0,0010	0,94854	77,076	-0,011	97,39	77,06	0,95360	76,666	-0,0108	97,11	76,65
0,0030	0,94842	77,117	-0,033	97,54	77,06	0,95347	76,709	-0,0305	97,90	76,65
0,0051	0,94830	77,160	-0,055	97,68	77,06	0,95331	76,755	-0,0502	98,37	76,64
0,0103	0,94798	77,269	-0,108	97,96	77,05	0,95287	76,873	-0,0936	99,37	76,64
0,0130	0,94777	77,329	-0,132	99,32	77,04	0,95260	76,937	-0,1136	100,33	76,63
0,0350	0,94521	77,889	-0,258	102,42	77,00	0,94991	77,503	-0,2310	102,36	76,60
0,0560	0,94214	78,478	-0,323	104,98	76,91	0,94691	78,083	-0,3046	104,12	76,54
0,0800	0,93854	79,164	-0,385	105,45	76,88	0,94341	78,755	-0,3781	104,54	76,51
0,1690	0,92632	81,655	-0,667	104,92	76,92	0,93107	81,239	-0,6617	104,43	76,52
0,1900	0,92351	82,245	-0,731	105,02	76,90	0,92818	81,832	-0,7217	104,70	76,47
0,3700	0,89858	87,543	-1,042	106,08	76,65	0,90305	87,110	-1,0396	105,58	76,26
0,4860	0,88295	91,070	-1,129	106,70	76,29	0,88728	90,626	-1,1296	106,21	75,89
0,5870	0,86965	94,212	-1,135	107,06	75,95	0,87385	93,760	-1,1363	106,57	75,55
0,6770	0,85797	97,074	-1,077	107,35	75,54	0,86206	96,613	-1,0811	106,85	75,15
0,7450	0,84917	99,285	-0,985	107,58	75,06	0,85318	98,819	-0,9892	107,09	74,65
0,8510	0,83529	102,845	-0,728	107,85	74,27	0,83917	102,369	-0,7341	107,36	73,86
0,9360	0,82380	105,833	-0,389	108,08	72,93	0,82756	105,353	-0,3934	107,60	72,50
1,0000	0,81456	108,216	0,000	108,22	70,98	0,81819	107,736	0,0000	107,74	70,50

Tabla 4 Densidad ρ , volumen molar V_m , volumen molar de exceso V_m^E y volúmenes molares parciales \bar{V}_2 , \bar{V}_1 , para soluciones de 1-Pentanol en DMF a 303,15 y 308,15 K

X_2	303,15 K					308,15 K				
	ρ	V_m	V_m^E	\bar{V}_2	\bar{V}_1	ρ	V_m	V_m^E	\bar{V}_2	\bar{V}_1
	g,cm^{-3}	cm^3mol^{-1}	cm^3mol^{-1}	cm^3mol^{-1}	cm^3mol^{-1}	g,cm^{-3}	cm^3mol^{-1}	cm^3mol^{-1}	cm^3mol^{-1}	cm^3mol^{-1}
0,0000	0,93938	77,811	0,000	99,37	77,81	0,93484	78,189	-0,001	100,73	78,19
0,0005	0,93935	77,822	-0,005	99,44	77,81	0,93480	78,200	-0,005	100,86	78,19
0,0013	0,93929	77,839	-0,013	99,64	77,81	0,93476	78,212	-0,009	101,03	78,19
0,0027	0,93919	77,870	-0,026	99,81	77,81	0,93459	78,258	-0,026	101,46	78,19
0,0051	0,93901	77,924	-0,048	100,10	77,81	0,93440	78,308	-0,042	101,78	78,19
0,0103	0,93856	78,045	-0,090	101,08	77,81	0,93389	78,435	-0,079	102,64	78,18
0,0130	0,93829	78,110	-0,109	102,02	77,80	0,93360	78,503	-0,096	103,31	78,18
0,0350	0,93563	78,687	-0,224	103,97	77,77	0,93084	79,091	-0,201	104,90	78,16
0,0560	0,93264	79,278	-0,292	105,84	77,70	0,92786	79,686	-0,269	106,41	78,10
0,0800	0,92911	79,967	-0,356	106,40	77,67	0,92438	80,377	-0,334	106,86	78,07
0,1690	0,91692	82,492	-0,625	106,06	77,70	0,91224	82,915	-0,601	106,62	78,10
0,1900	0,91417	83,086	-0,690	106,02	77,71	0,90948	83,514	-0,663	106,63	78,09
0,3700	0,88963	88,424	-1,002	107,11	77,45	0,88515	88,871	-0,980	107,62	77,86
0,4860	0,87430	91,972	-1,096	107,69	77,11	0,86997	92,430	-1,077	108,20	77,52
0,5870	0,86126	95,129	-1,108	108,04	76,78	0,85703	95,599	-1,092	108,56	77,18
0,6770	0,84972	98,016	-1,047	108,37	76,30	0,84560	98,494	-1,033	108,88	76,72
0,7450	0,84112	100,235	-0,962	108,56	75,92	0,83706	100,722	-0,948	109,08	76,31
0,8510	0,82746	103,818	-0,707	108,85	75,05	0,82352	104,315	-0,695	109,37	75,46
0,9360	0,81622	106,816	-0,377	109,07	73,81	0,81240	107,319	-0,371	109,58	74,25
1,0000	0,80721	109,202	0,000	109,20	71,91	0,80349	109,707	0,000	109,71	72,39

Tabla 5 Densidad ρ , volumen molar V_m , volumen molar de exceso V_m^E y volúmenes molares parciales \bar{V}_2 , \bar{V}_1 , para soluciones de 1-Pentanol en DMF a 313,15 K

X_2	313,15 K				
	ρ	V_m	V_m^E	\bar{V}_2	\bar{V}_1
	g.cm^{-3}	$\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
0,0000	0,93008	78,589	0,000	101,68	78,59
0,0005	0,93004	78,601	-0,004	101,79	78,59
0,0010	0,92999	78,613	-0,008	101,93	78,59
0,0030	0,92982	78,660	-0,025	102,19	78,59
0,0051	0,92962	78,710	-0,041	102,62	78,59
0,0103	0,92910	78,839	-0,076	103,32	78,58
0,0130	0,92881	78,908	-0,093	103,99	78,58
0,0350	0,92605	79,500	-0,196	105,50	78,56
0,0560	0,92309	80,098	-0,263	106,95	78,50
0,0800	0,91964	80,791	-0,329	107,39	78,48
0,1690	0,90755	83,344	-0,592	107,17	78,50
0,1900	0,90480	83,946	-0,653	107,19	78,49
0,3700	0,88067	89,323	-0,970	108,14	78,27
0,4860	0,86561	92,895	-1,067	108,72	77,93
0,5870	0,85279	96,075	-1,083	109,08	77,59
0,6770	0,84145	98,980	-1,024	109,40	77,13
0,7450	0,83297	101,216	-0,939	109,60	76,72
0,8510	0,81956	104,820	-0,688	109,89	75,89
0,9360	0,80855	107,830	-0,367	110,10	74,68
1,0000	0,79975	110,221	0,000	110,22	72,86

A partir de los datos anteriores se determinaron los volúmenes molares de exceso de mezcla, usando la ecuación (2).

$$V_m^E = V_m - \left(\frac{x_1 M_1}{\rho_1^o} + \frac{x_2 M_2}{\rho_2^o} \right) \quad (2)$$

donde, ρ_1^o y ρ_2^o son las densidades de las sustancias puras DMF y 1-pentanol respectivamente. Los valores calculados para los volúmenes molares de exceso fueron reportados en la tabla 2-5. Los valores de V_m^E muestran una desviación negativa con respecto al comportamiento ideal para todos los valores de composición y temperatura presentando un mínimo alrededor de 0,6 y 0,7

en concentración del 1-pentanol; así mismo, de estos datos se puede inferir que los valores de V_m^E para las mezclas de DMF + 1-pentanol son poco sensibles a los cambios de temperatura. El signo de los volúmenes molares de exceso depende de la magnitud relativa de la expansión y contracción de los líquidos debido a la mezcla; el signo negativo indica una contracción [7]. Para nuestro caso, este comportamiento puede ser atribuido a varios factores entre los que se destacan: intensificación de fuerzas atractivas con formación de puentes de hidrógeno 1-pentanol-DMF. La DMF posee dos sitios aptos para la formación de los puentes de hidrógeno, el átomo de oxígeno que sobresale en

la molécula y el cual posee un par de electrones no compartidos y el átomo de nitrógeno que posee un par electrónico libre los cuales pueden ser fácilmente donados más aun debido a la presencia de los dos grupos CH₃ que se ubican al lado del nitrógeno [5]. En virtud a esta característica, al momento de mezclar la DMF con el 1-pentanol, al ser este un líquido con asociaciones tipo puentes de hidrógeno, estos se redistribuyen debido a la interacción con la DMF, al mismo tiempo que se modifican las interacciones dipolares predominantes en la DMF pura. De igual manera, el acomodamiento de las moléculas del alcohol en los espacios intersticiales de las moléculas de la DMF, dada la diferencia en tamaño y forma con el 1-pentanol también puede contribuir a los valores negativos encontrados en esta mezcla [7].

Por otra parte, el volumen molar parcial de un componente \bar{V}_i en una solución puede ser evaluado a partir de la derivada parcial del volumen total V con respecto a los moles del componente n_i en la mezcla, a temperatura T , presión p y número de moles del otro componente n_j constantes o a partir de la expresión análoga escrita a la derecha de la ecuación (3). Así, para una solución binaria se tiene que:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = V_m - x_j \left(\frac{\partial V_m}{\partial x_i} \right)_{p,T,n_j} \quad (3)$$

Los valores obtenidos para los volúmenes molares parciales para ambos componentes son mostrados en la tabla 2-5. En general, se puede observar una disminución del volumen molar parcial del soluto con la disminución de la concentración del mismo a todas las temperaturas de estudio. Este comportamiento podría ser resultado de los efectos de empaquetamiento de los componentes en la mezcla ocasionado por el reordenamiento espacial del 1-Pentanol en la red estructural de la DMF a causa de la redistribución de las fuerzas intermoleculares entre ambos componentes en la mezcla; como también al acomodamiento de las moléculas del 1-pentanol a los espacios intersticiales de al DMF [24, 25].

Los volúmenes molares parciales a dilución infinita, pueden ser obtenidos al remplazar en

la ecuación (3), el volumen molar en función del volumen molar de exceso y obteniéndose la expresión.

$$\bar{V}_i = V_m^E + V_i^\infty + x_j (\partial V_m^E / \partial x_i)_{p,T} \quad (4)$$

donde V_i^∞ es el volumen molar parcial a dilución infinita del componente i . Reordenando la ecuación (4) obtenemos

$$V_i^\infty = \bar{V}_i + V_m^E + x_j (\partial V_m^E / \partial x_i)_{p,T} \quad (5)$$

Los valores de los volúmenes molares parciales límites para la DMF y el 1-pentanol a las temperaturas de trabajo son mostrados en la tabla 6. El análisis de los datos de la tabla 6 muestra que los volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita $\bar{V}_i^\infty - V_i^0$ del 1-pentanol en (DMF), son negativos, ello indica que la contribución molar de ese soluto al volumen total del sistema es menor en solución que en el estado líquido puro lo que podría indicar una contracción en el volumen de la mezcla de estudio, favoreciéndose así las interacciones soluto-solvente [26].

Tabla 6 Volúmenes molares parciales límites \bar{V}_2^∞ , \bar{V}_1^∞ y volúmenes molares parciales de exceso límites $\bar{V}_2^\infty - \bar{V}_2^0$, $\bar{V}_1^\infty - \bar{V}_1^0$, para el 1-pentanol y la DMF a diferentes temperaturas

T	\bar{V}_2^∞	\bar{V}_1^∞	$\bar{V}_2^\infty - \bar{V}_2^0$	$\bar{V}_1^\infty - \bar{V}_1^0$
K	cm^3 mol^{-1}	cm^3 mol^{-1}	cm^3 mol^{-1}	cm^3 mol^{-1}
283,15	95,43	70,04	-11,83	-6,23
288,15	96,43	70,50	-11,31	-6,15
293,15	97,31	70,97	-10,90	-6,09
298,15	98,42	71,44	-10,28	-5,97
303,15	99,37	71,91	-9,83	-5,90
308,15	100,73	72,39	-8,97	-5,80
313,15	101,68	72,86	-8,54	-5,73

Las viscosidades dinámicas η se presentan en la tabla 7, evidenciándose un aumento de la viscosidad con el aumento de la concentración del alcohol en la mezcla y una disminución de esta con temperatura.

Tabla 7 Viscosidades dinámicas para las mezclas de 1-pentanol en DMF a las temperaturas de 283,15 hasta 313,15 K

x_2	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s} \pm 0,003$						
	T/K						
	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
0,0014	0,978	0,915	0,856	0,804	0,755	0,711	0,669
0,0030	0,981	0,917	0,858	0,805	0,757	0,712	0,670
0,0043	0,983	0,919	0,859	0,807	0,757	0,713	0,671
0,0307	1,021	0,953	0,889	0,832	0,779	0,733	0,692
0,0506	1,045	0,975	0,909	0,850	0,796	0,747	0,705
0,0541	1,050	0,979	0,912	0,853	0,799	0,750	0,707
0,0606	1,057	0,986	0,918	0,859	0,805	0,754	0,711
0,0715	1,070	0,998	0,929	0,868	0,814	0,762	0,718
0,1062	1,113	1,035	0,962	0,898	0,841	0,785	0,737
0,1593	1,175	1,088	1,009	0,938	0,875	0,816	0,761
0,1808	1,197	1,108	1,026	0,952	0,887	0,827	0,771
0,3502	1,359	1,251	1,150	1,062	0,984	0,913	0,848
0,3839	1,404	1,288	1,183	1,091	1,010	0,934	0,867
0,5900	1,773	1,607	1,459	1,331	1,217	1,116	1,032
0,6326	1,885	1,710	1,547	1,408	1,286	1,176	1,083
0,6682	2,007	1,818	1,640	1,490	1,357	1,237	1,133
0,7801	2,611	2,330	2,080	1,871	1,679	1,507	1,346
0,8990	3,532	3,108	2,735	2,420	2,148	1,910	1,720
1,0000	5,356	4,593	3,936	3,396	2,945	2,560	2,236

Las desviaciones de viscosidad fueron calculadas usando la ecuación (6).

$$\Delta\eta = \eta - (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \quad (6)$$

donde η es la viscosidad dinámica de la mezcla y η_1 y η_2 son la viscosidad de la DMF y 1-pentanol respectivamente. Los valores de η en función de la fracción molar del 1-pentanol a diferentes temperaturas se muestran en las curvas presentadas en la figura 1. Las desviaciones de viscosidad son significativamente altas lo cual es indicativo de grandes desviaciones de la idealidad y de fuertes interacciones entre el 1-pentanol y la DMF. Este tipo de comportamientos ha sido previamente detectado entre algunos alcoholes y la N,N-Dimetilacetamida[27]. Los altos valores de $\Delta\eta$ pueden ser interpretados cualitativamente

por la fuerza de los enlaces de hidrógeno, el tamaño y la forma de las moléculas, para nuestro caso, los datos podrían indicar la formación de solvatos [28].

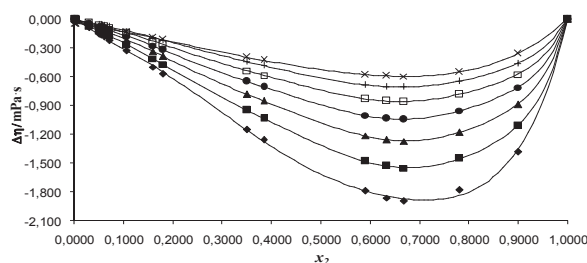


Figura 1 Desviaciones de viscosidad como función de la fracción molar de 1-pentanol para mezclas de 1-Pentanol en DMF a las temperaturas de ◆283,15; ■288,15; ▲ 293,15; ●298,15; □303,15, +308,15, x313,15 K.

De acuerdo con Herskovits y Kelly [29], los datos de viscosidad de no electrolitos y macromoléculas pueden ser analizados de acuerdo a la ecuación:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + Bm + Dm^2 \quad (7)$$

donde B y C son parámetros ajustables, B es el coeficiente de viscosidad y es una medida del tamaño hidrodinámico, efectos de la forma, solvatación y efectos estructurales; y D es un coeficiente que debe incluir todos las interacciones soluto-solvente y soluto-soluto que no se consideran en el coeficiente B . Los resultados obtenidos para el parámetro B y dB/dT son listados en la tabla 8, se observa que los valores de B son positivos y se disminuyen con el aumento de la temperatura, mientras que los valores de dB/dT son negativos. El signo positivo para el coeficiente B , podría indicar que el etanol se comporta como un soluto (kosmotropic) fuertemente solvatado y este grado de solvatación disminuye con el aumento de la temperatura; mientras que el signo negativo de dB/dT podría indicar que el soluto favorece la asociación que presentan las moléculas de la DMF alrededor de las moléculas de alcohol [30].

Tabla 8 Coeficiente B de viscosidad y para las mezclas de 1-pentanol en DMF.

/K	/Kg·mol ⁻¹	/Kg·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
	± 0,001	± 0,05
283,15	0,044	-
288,15	0,042	-5,40E-04
293,15	0,039	-6,00E-04
298,15	0,036	-5,18E-04
303,15	0,034	-4,65E-04
308,15	0,031	-5,50E-04
313,15	0,029	-4,39E-04

Por otro lado, la viscosidad dinámica η de un fluido Newtoniano puede ser estudiada desde la teoría de aproximación de Eyring [31] mediante la aplicación de la ecuación (8).

$$\eta = \frac{hN}{V_m} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{hN}{V_m} \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} - \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (8)$$

De acuerdo con la teoría de las cavidades de los líquidos, un líquido está compuesto por moléculas distribuidas al azar separadas por espacios libres. Las cavidades se mueven con el volumen del líquido y la mayoría de las propiedades físicas pueden ser mejor explicadas con la ayuda de este modelo. De esta manera, el flujo de los líquidos, se considera como el salto de las moléculas desde una cavidad hacia otra bajo la acción de algún esfuerzo cortante, de modo que la fluidez puede ser considerada como una función del número de cavidades en una cantidad dada de líquido. Mientras que la molécula solo puede moverse si está en la cercanía de una cavidad y posee un exceso de energía libre para pasar a ella. La viscosidad entonces es función del volumen y la temperatura tal como se precisó en la ecuación anterior. Dicha ecuación está basada en la suposición de la probabilidad de que dos moléculas se asocien es proporcional al factor exponencial [32]

Donde h es la constante de Planck, N es el número de Avogadro, V es el volumen molar del fluido, ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger son la energía libre molar de Gibbs, entalpía y entropía del flujo viscoso respectivamente, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. De acuerdo con esta teoría grandes valores positivos de ΔG^\ddagger podrían asociarse con la formación de complejos a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre moléculas similares y disimilares. Al graficar $(\ln \eta V_m / hN)$ contra $1/T$, se obtiene una curva donde la pendiente es igual a $\Delta H^\ddagger / R$ y el intercepto es igual a $\Delta S^\ddagger / R$ mientras que ΔG^\ddagger se puede obtener utilizando la ecuación (9).

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (9)$$

Los resultados obtenidos por este tratamiento se muestran en la tabla 9.

Tabla 9 Parámetros de activación del flujo viscoso ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger para las mezclas de 1-pentanol en DMF

X_2	1-pentanol + DMF		T/K									
	283,15		293,15		298,15		303,15		308,15		313,15	
	288,15											
	$\Delta H^\ddagger/kJmol^{-1}$	$\Delta S^\ddagger/Jmol^{-1}K^{-1}$	$\Delta G^\ddagger/kJ\cdot mol^{-1}$									
	$\pm 0,003$	$\pm 0,003$	$\pm 0,003$									
0,0000	8,531	13,367	12,316	12,382	12,449	12,518	12,581	12,650	12,718			
0,0014	8,526	13,390	12,316	12,384	12,449	12,519	12,584	12,650	12,718			
0,0030	8,573	13,245	12,321	12,391	12,454	12,522	12,588	12,653	12,720			
0,0043	8,593	13,190	12,325	12,395	12,458	12,525	12,593	12,655	12,722			
0,0307	8,879	12,577	12,437	12,507	12,567	12,631	12,683	12,757	12,818			
0,0506	8,970	12,491	12,505	12,571	12,631	12,693	12,759	12,817	12,882			
0,0541	9,049	12,270	12,518	12,587	12,645	12,708	12,770	12,826	12,890			
0,0606	9,117	12,124	12,547	12,612	12,669	12,732	12,794	12,851	12,912			
0,0715	9,176	12,068	12,588	12,655	12,711	12,776	12,837	12,896	12,948			
0,1062	9,503	11,353	12,715	12,776	12,830	12,888	12,948	13,000	13,057			
0,1593	9,795	10,815	12,855	12,914	12,966	13,020	13,076	13,128	13,180			
0,1808	9,965	10,530	12,945	13,001	13,051	13,104	13,157	13,210	13,262			
0,3502	11,032	8,311	13,384	13,429	13,468	13,508	13,554	13,593	13,634			
0,3839	10,927	8,972	13,465	13,513	13,554	13,602	13,647	13,690	13,736			
0,5900	12,731	5,169	14,192	14,222	14,245	14,272	14,299	14,322	14,348			
0,6326	13,124	4,414	14,371	14,398	14,416	14,439	14,462	14,483	14,506			
0,6682	13,287	4,453	14,541	14,576	14,590	14,615	14,639	14,657	14,678			
0,7801	15,283	0,076	15,253	15,261	15,261	15,271	15,265	15,252	15,252			
0,8990	17,198	4,008	16,057	16,046	16,024	16,006	15,986	15,961	15,938			
1,0000	20,819	13,045	17,120	17,065	16,995	16,931	16,867	16,798	16,731			

En la tabla 9, se observa que los valores de ΔH^\ddagger para la DMF y sus mezclas con 1-pentanol son positivos y en general se incrementan con la concentración del alcohol a todas las temperaturas, ello podría indicar que el proceso de flujo viscoso es endotérmico debido a la formación de interacciones moleculares tipo uniones hidrógeno entre 1-pentanol-DMF. La interpretación de estos resultados también pone en evidencia que la energía de Gibbs de activación ΔG^\ddagger , controla la velocidad de flujo en el líquido, la cual se rige por la capacidad de las moléculas de la mezcla para moverse en las cavidades y por la facilidad con que las cavidades están dispuestas en ella, ya que un incremento del

ΔG^\ddagger con la concentración del alcohol, resulta de una mayor dificultad en el movimiento de las moléculas. Finalmente, los valores positivos para la entropía de activación ΔS^\ddagger muestran que las especies que forman el estado activado son más desordenadas que el estado inicial

Conclusiones

En este trabajo se reportan las densidades y viscosidades de las mezclas binarias de N,N-Dimetilformamida (DMF) + 1-pentanol sobre todo el intervalo de concentraciones a las temperaturas de (283,15, 288,15, 293,15, 298,15 y 313,15) K. Los volúmenes molares de exceso

resultaron ser negativos y poco sensibles a los cambios de temperatura.

Se encontró que el volumen molar parcial del 1-pentanol disminuye al aumentar la concentración de la DMF a todas las temperaturas de estudio, este comportamiento podría ser resultado de los efectos de empaquetamiento de los componentes en la mezcla ocasionado por el reordenamiento espacial del 1-Pentanol en la red estructural de la N,N-Dimetilformamida. Así mismo, los volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita fueron negativos, lo que podría indicar un predominio de las interacciones soluto solvente.

Las desviaciones de viscosidad son altas y negativas en todo el intervalo de concentraciones y se incrementan al aumentar la temperatura, lo cual podría indicar la presencia de interacciones específicas entre las moléculas de 1-pentanol y la DMF, mientras que los altos valores negativos se pueden interpretar considerando la fuerza de los enlaces de hidrógeno, la forma y el tamaño de las moléculas estudiadas.

Los parámetros de activación de mezcla ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger son positivos en todo el intervalo de concentración a todas las temperaturas de estudio.

Referencias

1. F. Pang, C. Seng, T. Teng, M. Ibrahim. "Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K". *J. Mol. Liq.* Vol. 136. 2010. pp. 71-78.
2. S. Oswal, S. Ijardar, N. Malek. "Studies of viscosities of dilute solutions of alkylamine in non-electrolyte solvents. II. Haloalkanes and other polar solvents". *Thermochim. Acta.* Vol. 427. 2009. pp. 51-60.
3. L. Pikkarainen. "Densities and viscosities of binary mixtures of N, N-dimethylacetamide with aliphatic alcohols". *J. Chem. Eng. Data.* Vol. 28. 1983. pp. 344-347.
4. H. Kumar, M. Singla. "Viscometric studies of binary liquid mixtures of cyclopentane (1) + 2-propanol (2), + 1-butanol (2), and + 2-butanol (2) at T=(298.15 and 308.15) K". *J. Mol. Liq.* Vol. 158. 2011. pp. 182-186.
5. P. Venkatesu. "Thermophysical contribution of N, N-dimethylformamide in the molecular interactions with other solvents". *Fluid Phase Equilib.* Vol. 298. 2010. pp. 173-191.
6. M. Almasi, L. Mousavi. "Excess molar volumes of binary mixtures of aliphatic alcohols (C₁-C₃) with Nitromethane over the temperature range 293.15 to 308.15 K: Application of the ERAS model and cubic EOS". *J. Mol. Liq.* Vol. 163. 2011. pp. 46-52.
7. M. Bhuiyan, M. 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.* Vol. 138. 2008. pp. 139-146.
8. V. Aminabhavi, T. Balundgi. "Evaluation of excess parameters from densities and viscosities of binary mixtures of ethanol with anisole, N,N-dimethylformamide, carbon tetrachloride, and acetophenone from 298.15 to 313.15 K". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 29. 1990. pp. 2106-2111.
9. M. Saleh, M Uddin. "Viscosity and Thermodynamics of Viscous Flow of the Systems, 1-Propanol Formamide, N-Methylformamide, N,N-Dimethylformamide". *Phys. Chem. Liq.* Vol. 37. 1999. pp. 701-718.
10. J. Safarov, E. Hassel. "Thermodynamic properties of 1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate". *J. Mol. Liq.* Vol. 1153. 2010. pp. 153-158.
11. Y. Kao, C. Tu. "Densities, viscosities, refractive indices, and surface tensions for binary and ternary mixtures of 2-propanol, tetrahydropyran, and 2, 2, 4-trimethylpentane". *J. Chem. Thermodyn.* Vol. 43. 2011. pp. 216-226.
12. P. Scharlin. "Volumetric properties of binary mixtures of N,N-dimethylformamide with water or water-d2 at temperatures from 277.13 K to 318.15 K". *J. Chem. Thermodynamics.* Vol. 34. 2002. pp. 927-957.
13. S. Pura. "The Effect of Temperature on the Equivalent Conductivities and Ion-Association Constants of Some Tris-(ethylenediamine) chromium (III) Complexes in N, N-dimethylformamide and N, N-dimethylacetamide". *J. Solution Chem.* Vol. 37. 2008. pp. 351-364.
14. J. Riddick, W. Bunger. "Organic solvents: physical properties and methods of purification". *Techniques of chemistry.* 3rd ed. Ed. John Wiley & Sons. Hoboken, US. 1986. pp. 445-446.
15. C. Yang, Y. Sun, Y. He, P. Ma. "Volumetric properties and viscosities of binary mixtures of N, N-dimethylformamide with methanol and ethanol in the temperature range (293.15 to 333.15) K". *J. Chem. Eng. Data.* Vol. 53. 2007. pp. 293-297.

16. J. Tong. "Excess Molar Volumes for the Ternary Mixture N,N-Dimethylformamide + Methanol + Water at the Temperature". *J. Chem. Eng. Data*. Vol. 44. 1999. pp. 491-496.
17. S. Kharat, P. Nikam. "Density and viscosity studies of binary mixtures of aniline+ benzene and ternary mixtures of (aniline + benzene + N,N-dimethylformamide) at 298.15, 303.15, 308.15, and 313.15 K". *J. Mol. Liq.* Vol. 131-132. 2007. pp. 81-86.
18. N. Tsierkezos, I. Molinou. "Thermodynamic investigation of methyl salicylate/1-pentanol binary system in the temperature range from 278.15 K to 303.15 K". *J. Chem. Thermodynamics*. Vol. 39. 2007. pp. 1110-1117.
19. H. Iloukhani, Z. Rostami. "Measurement of some thermodynamic and acoustic properties of binary solutions of N, N-dimethylformamide with 1-alkanols at 30 C and comparison with theories". *J. Solution Chem*. Vol. 32. 2003. pp. 451-462.
20. A. Pal, R. Gaba. "Volumetric, acoustic, and viscometric studies of molecular interactions in binary mixtures of dipropylene glycol dimethyl ether with 1-alkanols at 298.15 K". *J. Chem. Thermodynamics*. Vol. 40. 2008. pp. 818-828.
21. B. Garcia, C. Herrera, J. Leal. "Shear viscosities of binary liquid mixtures: 2-pyrrolidinone with 1-alkanols". *J. Chem. Eng. Data*. Vol. 36. 1991. pp. 269-274.
22. A. Makowska, J. Szydowski. "Densities, viscosities, and speeds of sound of the nitromethane+ 1-pentanol system near the critical demixing temperature: effect of deuterium substitution". *J. Chem. Eng. Data*. Vol. 50. 2005. pp. 1365-1369.
23. P. Alfaro, E. Langa, J. Martínez, J. Urieta, A. Mainar. "Thermophysical properties of the binary mixtures (1,8-cineole + 1-alkanol) at $T = (298.15$ and $313.15)$ K and at atmospheric pressure". *J. Chem. Thermodynamics*. Vol. 42. 2010. pp. 291-303.
24. M. Páez, J. Lafont, A. Alvis. "Densidades y Propiedades Volumetricas de Mezclas N, N-Dimetilformamida+ Agua a Presión Constante de 98.93 kPa y a varias Temperaturas". *Technological information*. Vol. 20. 2009. pp. 47-54.
25. J. Jimenez, F. Martinez. "Study of some volumetric properties of 1, 2-propanediol+ water mixtures at several temperatures". *Rev. Colomb. Cienc. Quim. Farm.* Vol. 34. 2005. pp. 46-57.
26. M. Páez, M. Vergara, P. Cantero. "Propiedades volumétricas de la mezcla N,N Dimetilformamida + 1-propanol a diferentes temperaturas". *Rev. Colomb. Quím.* 2012. Vol. 41. pp. 75-88.
27. M. Saleh, O. Ahmed, M. Shamsuddin. "Excess molar volume, viscosity and thermodynamics of viscous flow of the system dimethylsulfoxide and acetic acid". *J. Mol. Liq.* Vol. 115. 2004. pp. 41-47.
28. U. Kapadi, D. Hundiware, N. Patil, M. Lande, P. Patil. "Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures of propane-1, 2 diol with water at various temperatures". *Fluid Phase Equilib.* Vol. 192. 2001. pp. 63-70.
29. T. Herskovits, T. Kelly. "Viscosity studies of aqueous solutions of alcohols, ureas, and amides". *J. Phys. Chem.* Vol. 77. 1973. pp. 381-388.
30. H. Zhao. "Viscosity B-coefficients and standard partial molar volumes of amino acids, and their roles in interpreting the protein (enzyme) stabilization". *Biophys. Chem.* Vol. 122. 2006. pp. 157-183.
31. S. Glasstone, H. Eyring. *The Theory of Rate Process*. 1st ed. Ed. McGraw-Hill. New York, USA. 1941. pp. 516.
32. T. Qreshi. *Studies in the variation of free energy of mixing and temperatures derivatives of viscosity, density and refractive index for liquids and binary solutions*. Thesis submitted for degree of doctor of philosophy in the facultad of science. University of Karachi. Karachi, Pakistan. 1971. pp. 5-7.