

# DENSIDADES Y PROPIEDADES VOLUMÉTRICAS DE LA MEZCLA N,N-DIMETILFORMAMIDA (DMF) + 1-BUTANOL A DIFERENTES TEMPERATURAS

## DENSITIES AND VOLUMETRIC PROPERTIES OF THE MIXTURE N,N-DIMETHYLFORMAMIDE (DMF) + 1-BUTANOL AT SEVERAL TEMPERATURES

MANUEL PÁEZ

*Dr.Sc, Grupo de Físicoquímica Orgánica, Universidad de Córdoba, Montería, Colombia. mspaezm@unal.edu.co*

EDINELDO LANS

*M.Sc. , Grupo de Físicoquímica Orgánica, Universidad de Córdoba, Montería, Colombia. edlans@sinu.unicordoba.edu.co*

PLINIO CANTERO

*Químico, Grupo de Físicoquímica Orgánica, Universidad de Córdoba, Montería, Colombia. pliniocantero@hotmail.com*

Recibido para revisar Abril 2 de 2012, aceptado Diciembre 6 de 2012, versión final Enero 10 de 2013

**RESUMEN:** Se determinaron las densidades de la mezcla binaria de N,N-Dimetilformamida (DMF) + 1-Butanol usando un densímetro de tubo vibrador DMA 5000, sobre todo el intervalo de fracciones molares en el intervalo de temperaturas de 283.15K a 313.15K y 1.011 bar. Se calcularon los volúmenes molares de exceso ( $V_m^E$ ), volúmenes molares parciales ( $\bar{V}_i$ ), volúmenes molares parciales a dilución infinita ( $\bar{V}_i^\infty$ ), volúmenes molares parciales de exceso ( $\bar{V}_i^E$ ) del soluto y del solvente. Los volúmenes molares de exceso se correlacionaron usando la ecuación de Redlich-Kister. Adicionalmente, se calcularon los coeficientes viriales (bv) de acuerdo a la teoría de McMillan-Mayer. Los valores obtenidos para estos parámetros fueron discutidos en términos de las interacciones presentes en solución.

**PALABRAS CLAVE:** Densidad, volúmenes molares de exceso, interacciones.

**ABSTRACT:** Densities of binary mixture of N, N-dimethylformamide (DMF) + 1-Butanol were determined using a vibrating-tube densimeter DMA 5000, over the entire range of molar fractions in the range temperatures from 283.15 K to 313.15 K and 1.011 bar. Excess molar volumes ( $V_m^E$ ), partial molar volumes ( $\bar{V}_i$ ), partial molar volumes at infinite dilution ( $\bar{V}_i^\infty$ ), excess partial molar volumes ( $\bar{V}_i^E$ ) of the solute and solvent were calculated. The excess molar volumes were correlated using the Redlich-Kister equation. Additionally, the virial coefficients (bv) were calculated according to the McMillan-Mayer theory. The values obtained for these parameters were discussed in terms of the interactions present in solution.

**KEYWORDS:** Density, Excess molar volumes, Interactions.

### 1. INTRODUCCIÓN

Las mezclas líquidas de diferentes compuestos dan origen a soluciones que generalmente no se comportan idealmente. Es por ello que la interpretación de la no idealidad es un área muy interesante y un número grande de contribuciones se han realizado durante la última década, especialmente mediante el estudio de las propiedades de exceso. De esta forma el conocimiento de las densidades de sistemas binarios permite obtener cantidades termodinámicas de exceso tales como los volúmenes molares de exceso, volúmenes molares parciales de exceso; los

cuales son útiles en el estudio de las interacciones moleculares y los efectos de empaquetamiento entre los componentes de sistemas binarios que contengan líquidos asociados, no asociados, polares, no polares, próticos o apróticos [1].

El estudio de interacciones moleculares mediante el uso de una propiedad termofísica como la densidad en un sistema amida + alcohol es de gran interés a nivel bioquímico debido a que este tipo de sistema constituye un modelo apropiado para el estudio de las interacciones entre péptidos y proteína-solvente [1,2]. Por tal motivo, en este trabajo se reportan las densidades ( $\rho$ ) para la mezcla binaria DMF

+ 1-Butanol a una presión atmosférica de 1.011bar, a las temperaturas de (293.15, 298.15, 303.15, 308.15 y 313.15) K en todo el intervalo de composición (expresado en fracción molar). Los valores experimentales de  $\rho$  fueron usados para calcular los volúmenes molares de exceso  $V_m^E$ , los coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso,  $V_m^E/\partial T$ , volúmenes molares parciales ( $\bar{V}_i$ ), volúmenes molares parciales de exceso ( $\bar{V}_i^E$ ), volúmenes molares parciales a dilución infinita ( $\bar{V}_i^\infty$ ). El comportamiento de estos parámetros con la concentración y la temperatura fue analizado en términos de las interacciones que ocurren a nivel de la solución.

**2. PARTE EXPERIMENTAL**

Los reactivos empleados fueron N,N-Dimetilformamida (99,9% de pureza), 1-Butanol (99,5% de pureza); los cuales fueron obtenidos de Merck. Se verificó la pureza de estas sustancias mediante la comparación de las densidades de estos compuestos con los datos reportados en la literatura a las temperaturas de (283,15; 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,15 y 313,15) K como se muestra en la tabla 1.

Las soluciones fueron preparadas gravimétricamente usando agua doblemente destilada y desionizada

(conductividad eléctrica menor de 2 $\mu$ S/cm), mediante una balanza (OHAUS modelo Explorer) con una sensibilidad de  $\pm 1 \times 10^{-4}$  g, en botellas herméticamente cerradas para evitar perdida por evaporación de alguno de los componentes. Las densidades de los líquidos puros y/o mezclas fueron determinadas usando un densímetro de tubo vibrador (Anton Paar, DMA 5000, Austria). La densidad del líquido puro y/o la solución problema ( $\rho$ ) está dada por:

$$\rho = A + B \tau^2 \tag{1}$$

Donde  $A$  y  $B$  son constantes internas del densímetro que dependen de la geometría de la celda que contiene la muestra,  $\tau$  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  $\pm 1 \times 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup>. Para la calibración del densímetro se usó agua bidestilada y desgasificada como líquido puro de referencia.

**3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Las densidades  $\rho$  para los compuestos 1-butanol y DMF puros, obtenidas en este trabajo se presentan en la Tabla 1 junto con los valores de literatura. Estas se encuentran en buen acuerdo con los valores reportados por otros investigadores.

**Tabla 1.** Valores experimentales de densidad para los los componentes puros junto con los valores de literatura a las temperaturas de (283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 y 313.15) K.

Líquido	$\rho / \text{gcm}^{-3}$					
	1- Butanol		DMF			
T / K	Experimental $\pm 0.00005$	Literatura	Referencia	Experimental $\pm 0.00005$	Literatura	Referen
283.15	0.81711			0.95817	0.956984	6
288.15	0.81333			0.95342	0.956055	6
					0.9530	7
293.15	0.80954	0.8097	3	0.94867	0.94873	3
		0.80979	9		0.948015	6
		0.80978	10		0.94895	8
		0.80917	12		0.9439	9
					0.94391	10
298.15	0.80573	0.806	3	0.94390	0.94397	3
		0.80554	12		0.94403	4
		0.80576	5		0.94421	8
					0.942915	6
					0.9435	7
					0.9445	11
303.15	0.80190	0.80204	10	0.93913	0.9412	3
		0.8019	12		0.938876	6
		0.80203	13		0.94114	10
		0.80194	14		0.93945	8
					0.9398	14
308.15	0.79803	0.79825	12	0.93434	0.933964	6
					0.9337	7
					0.9351	11
313.15	0.79412	0.7946	12	0.92955	0.929549	6
					0.92986	8
					0.9302	11

Los volúmenes molares fueron calculados a partir de las medidas de densidad a cada temperatura mediante la siguiente ecuación:

$$V_m = (x_1 M_1 + x_2 M_2) / \rho \quad (2)$$

Donde  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $x_1$ ,  $x_2$  y  $\rho$  son los pesos moleculares de los componentes puros, las fracciones molares de solvente (1) y del soluto (2) y la densidad de la solución respectivamente.

Los volúmenes molares parciales del 1-Butanol(2) se determinaron mediante la ecuación (3)

$$\bar{V}_2 = V_m + x_1 (\partial V_m / \partial x_2)_{T,P} \quad (3)$$

Donde  $V_m$  y  $\bar{V}_2$  es el volumen molar de la solución y el volumen molar parcial del soluto respectivamente.

Los volúmenes molares de exceso ( $V_m^E$ ) fueron calculados de acuerdo a la ecuación (4)

$$V_m^E = \left( \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} \right) - \left( \frac{x_1 M_1}{\rho_1^*} + \frac{x_2 M_2}{\rho_2^*} \right) \quad (4)$$

Donde  $\rho_1^*$ ,  $\rho_2^*$ ,  $\rho$  son las densidades de los componentes puros y la densidad de la solución a cada temperatura. Los datos experimentales para las densidades, los volúmenes molares, volúmenes molares parciales y volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria DMF + 1-Butanol en función de la fracción molar se presentan en la tabla 2 y en la figura 1.

La tabla 2 muestra que las densidades del sistema DMF +1-Butanol disminuyen con el incremento de la temperatura y la concentración del alcohol en la solución. De la figura 1 se infiere que los valores de los volúmenes molares de exceso son negativos en todo el intervalo de fracción molar y a todas las temperaturas investigadas para el sistema en estudio; este comportamiento refleja la no idealidad de la mezcla, lo que podría ser atribuido a interacciones entre los componentes presentes en la mezcla y/o a las contribuciones estructurales derivadas de la ubicación geométrica de un componente en el otro (efecto de empaquetamiento) [15]. De esta manera el signo negativo de  $V_m^E$  indica que a nivel de la solución están ocurriendo contracciones en el volumen de mezcla y podría atribuirse a la formación de enlaces

de hidrógeno entre componentes disimilares o a la asociación a través de fuerzas físicas débiles. La probabilidad de la formación de enlaces de hidrógeno podría originarse debido a que la adición de DMF al alcohol puro distorsiona la auto-asociación del alcohol total o parcialmente, formándose probablemente nuevos enlaces de hidrógeno entre el alcohol y la DMF; al mismo tiempo, también podría ocurrir la inclusión parcial de la DMF en los espacios vacíos dejados en la red estructural del 1-Butanol. La asociación por fuerzas físicas de carácter débil puede ocurrir probablemente por la presencia interacciones débiles dipolo-dipolo. Es por ello que estos dos factores principalmente pueden ser responsables del comportamiento negativo del volumen molar de exceso resultante de la mezcla: DMF + 1-Butanol. Por otra parte, se calcularon los coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso,  $\partial V_m^E / \partial T$ , para cada fracción molar y se muestran en la tabla 3. Observándose que estos son positivos y pequeños, lo que podría indicar un debilitamiento de las interacciones entre componentes disimilares con el aumento de la temperatura. Así los comportamientos de  $V_m^E$  y  $\partial V_m^E / \partial T$  son consistentes entre si [16].

Los valores de los volúmenes molares de exceso fueron ajustados a la ecuación polinomial de Redlich-Kister (5)

$$V_m^E = x_1 x_2 \sum_{j=0}^k A_j (x_2 - x_1)^j \quad (5)$$

Donde  $A_j$  son parámetros ajustables,  $k$  es el número de parámetros. El ajuste fue realizado utilizando el método de los mínimos cuadrados, donde la desviación estándar ( $\sigma$ ) viene dada por la ecuación (6) [17].

$$\sigma = \left( \sum_{i=1}^m \frac{(V_{m,exp,i}^E - V_{m,cal,i}^E)^2}{n - p} \right)^{1/2} \quad (6)$$

En esta ecuación  $V_{m,exp,i}^E$ ,  $V_{m,cal,i}^E$  son los volúmenes molares de exceso determinados a partir de los datos de densidad reportados en este artículo y calculados por la ecuación (4),  $n$  es el número de puntos experimentales,  $p$  es el número de parámetros ajustables. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.

Otra cantidad importante para efectos de analizar el tipo de interacciones predominantes en una solución

lo constituyen los volúmenes parciales de exceso derivados de la expresión (4), en la forma de las expresiones (7) y (8) para el componente 1 y 2.

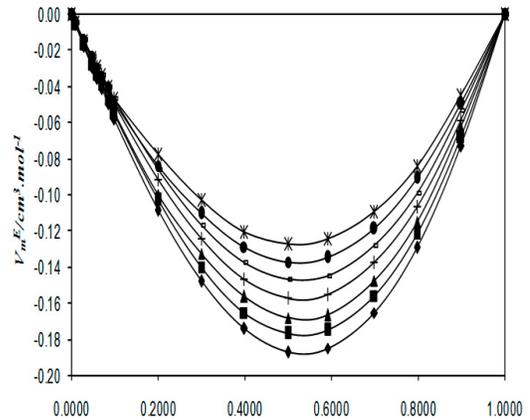
$$\bar{V}_1^E = \bar{V}_1 - V_1^\circ = x_2^2 \sum_{j=0}^n A_j (1-2x_2)^j + 2x_1x_2 \sum_{j=0}^n jA_j (1-2x_2)^{j-1} \quad (7)$$

$$\bar{V}_2^E = \bar{V}_2 - V_2^\circ = x_1^2 \sum_{j=0}^n A_j (1-2x_2)^j + 2x_1^2x_2 \sum_{j=0}^n jA_j (1-2x_2)^{j-1} \quad (8)$$

Los resultados obtenidos de los volúmenes molares parciales de exceso para el soluto y el solvente son presentados en la tabla 5.

El análisis de la tabla 5 permite inferir que los volúmenes molares parciales de exceso del soluto y del solvente muestran valores negativos en la gran mayoría de las isotermas y concentraciones de estudio, este comportamiento sugiere que los volúmenes molares para la DMF y el 1-butanol en la mezcla son menores que los volúmenes molares en estado puro, lo que podría indicar una contracción en el volumen

de la mezcla DMF + 1-Butanol, favoreciéndose así las interacciones soluto-solvente en este sistema así como en otros sistemas amida + alcohol[2,18].



**Figura 1.** Volumen molar de exceso,  $V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  en función de la fracción molar de 1-Butanol para el sistema de 1-Butanol(2) + DMF(1), a las temperaturas de ( + 283.15, ■ 288.15, ▲ 293.15, + 298.15, - 303.15, ● 308.15, \* 313.15) K .

**Tabla 2.** Densidades, volúmenes molares, volúmenes molares parciales, y volúmenes molares de exceso para las soluciones de 1-Butanol (2) + DMF(1) a (283.15, 285.15, 287.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 y 313.15) K.

DMF(1) + 1-Butanol(2)										
$x_2$	$\rho$	$V_m$	$V_m^E$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1$	$\rho$	$V_m$	$V_m^E$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1$
	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
T= 283.15 K						T= 288.15 K				
0.0000	0.95817	76.285	0.00	90.07	76.29	0.95342	76.665	0.00	90.54	76.67
0.0100	0.95657	76.424	-0.01	90.08	76.29	0.95183	76.805	-0.01	90.54	76.67
0.0300	0.95339	76.700	-0.02	90.10	76.29	0.94866	77.083	-0.02	90.56	76.67
0.0493	0.95034	76.967	-0.03	90.12	76.28	0.94562	77.351	-0.03	90.57	76.66
0.0601	0.94865	77.116	-0.04	90.13	76.28	0.94394	77.501	-0.03	90.58	76.66
0.0701	0.94708	77.255	-0.04	90.13	76.28	0.94238	77.640	-0.04	90.59	76.66
0.0850	0.94475	77.461	-0.05	90.14	76.28	0.94006	77.848	-0.05	90.59	76.66
0.0999	0.94243	77.668	-0.06	90.15	76.28	0.93776	78.055	-0.06	90.60	76.66
0.2000	0.92711	79.062	-0.11	90.20	76.28	0.92252	79.456	-0.10	90.65	76.66
0.3000	0.91222	80.466	-0.15	90.29	76.25	0.90771	80.866	-0.14	90.73	76.64
0.3997	0.89774	81.878	-0.17	90.38	76.22	0.89332	82.283	-0.17	90.82	76.60
0.5000	0.88352	83.312	-0.19	90.46	76.16	0.87919	83.723	-0.18	90.90	76.55
0.5920	0.87077	84.641	-0.19	90.54	76.09	0.86652	85.056	-0.18	90.97	76.48
0.6997	0.85616	86.214	-0.17	90.60	75.99	0.85203	86.632	-0.16	91.03	76.39
0.7980	0.84311	87.669	-0.13	90.66	75.86	0.83909	88.089	-0.12	91.08	76.27
0.9000	0.82985	89.196	-0.07	90.69	75.72	0.82594	89.618	-0.07	91.12	76.13
1.0000	0.81711	90.713	0.00	90.71	75.55	0.81333	91.134	0.00	91.13	75.98

DMF(1) + 1-Butanol(2)										
$x_2$	$\rho$	$V_m$	$V_m^E$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1$	$\rho$	$V_m$	$V_m^E$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1$
	$g \cdot cm^{-3}$	$cm^3 \cdot mol^{-1}$	$cm^3 \cdot mol^{-1}$	$cm^3 \cdot mol^{-1}$	$cm^3 \cdot mol^{-1}$	$g \cdot cm^{-3}$	$cm^3 \cdot mol^{-1}$	$cm^3 \cdot mol^{-1}$	$cm^3 \cdot mol^{-1}$	$cm^3 \cdot mol^{-1}$
T= 293.15 K						T= 298.15 K				
0.0000	0.94867	77.050	0.00	90.98	77.05	0.94390	77.439	0.00	91.46	77.44
0.0100	0.94708	77.189	-0.01	90.98	77.05	0.94232	77.579	-0.01	91.46	77.44
0.0300	0.94394	77.468	-0.02	91.00	77.05	0.93919	77.860	-0.02	91.47	77.44
0.0493	0.94092	77.738	-0.03	91.01	77.05	0.93618	78.131	-0.03	91.49	77.44
0.0601	0.93925	77.888	-0.03	91.01	77.05	0.93452	78.282	-0.03	91.50	77.44
0.0701	0.93769	78.028	-0.04	91.02	77.05	0.93297	78.423	-0.04	91.50	77.44
0.0850	0.93539	78.236	-0.05	91.02	77.05	0.93067	78.633	-0.04	91.51	77.44
0.0999	0.93310	78.445	-0.05	91.04	77.05	0.92839	78.843	-0.05	91.52	77.44
0.2000	0.91795	79.852	-0.10	91.10	77.04	0.91330	80.258	-0.09	91.56	77.43
0.3000	0.90319	81.270	-0.13	91.20	77.01	0.89866	81.680	-0.13	91.64	77.41
0.3997	0.88889	82.693	-0.16	91.26	76.99	0.88444	83.109	-0.15	91.71	77.38
0.5000	0.87486	84.137	-0.17	91.33	76.94	0.87050	84.559	-0.16	91.78	77.33
0.5920	0.86229	85.473	-0.17	91.40	76.87	0.85801	85.900	-0.16	91.85	77.27
0.6997	0.84790	87.054	-0.15	91.47	76.78	0.84374	87.484	-0.14	91.90	77.19
0.7980	0.83506	88.514	-0.12	91.51	76.67	0.83100	88.946	-0.11	91.95	77.08
0.9000	0.82202	90.046	-0.06	91.55	76.53	0.81809	90.478	-0.06	91.98	76.95
1.0000	0.80954	91.560	0.00	91.56	76.42	0.80573	91.993	0.00	91.99	76.85
T= 303.15 K						T= 308.15 K				
0.0000	0.93913	77.832	0.00	91.93	77.83	0.93434	78.231	0.00	92.35	78.23
0.0100	0.93756	77.974	-0.01	91.93	77.83	0.93278	78.372	-0.01	92.36	78.23
0.0300	0.93444	78.256	-0.01	91.94	77.83	0.92969	78.655	-0.02	92.37	78.23
0.0493	0.93144	78.529	-0.02	91.96	77.83	0.92672	78.929	-0.02	92.39	78.23
0.0601	0.92979	78.680	-0.03	91.96	77.83	0.92508	79.081	-0.03	92.40	78.23
0.0701	0.92825	78.822	-0.03	91.97	77.83	0.92355	79.223	-0.03	92.40	78.23
0.0850	0.92596	79.033	-0.04	91.98	77.83	0.92128	79.434	-0.04	92.41	78.23
0.0999	0.92369	79.244	-0.05	91.99	77.83	0.91903	79.646	-0.05	92.42	78.23
0.2000	0.90868	80.667	-0.09	92.03	77.82	0.90408	81.077	-0.08	92.51	78.22
0.3000	0.89411	82.096	-0.12	92.10	77.81	0.88956	82.516	-0.11	92.59	78.20
0.3997	0.87998	83.531	-0.14	92.17	77.78	0.87550	83.958	-0.13	92.64	78.18
0.5000	0.86612	84.986	-0.15	92.24	77.73	0.86173	85.419	-0.14	92.70	78.14
0.5920	0.85372	86.331	-0.15	92.30	77.67	0.84941	86.769	-0.13	92.76	78.08
0.6997	0.83955	87.920	-0.13	92.35	77.60	0.83535	88.362	-0.12	92.81	78.01
0.7980	0.82693	89.385	-0.10	92.39	77.50	0.82282	89.831	-0.09	92.85	77.91
0.9000	0.81412	90.919	-0.05	92.42	77.38	0.81014	91.366	-0.05	92.87	77.82
1.0000	0.80190	92.433	0.00	92.43	77.29	0.79803	92.881	0.00	92.88	77.73

DMF(1) + 1-Butanol(2)					
$x_2$	$\rho$	$V_m$	$V_m^E$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1$
	$g \cdot cm^{-3}$	$cm^3 \cdot mol^{-1}$	$cm^3 \cdot mol^{-1}$	$cm^3 \cdot mol^{-1}$	$cm^3 \cdot mol^{-1}$
0.0000	0.92955	78.634	0.00	92.81	78.63
0.0100	0.92800	78.776	-0.01	92.81	78.63
0.0300	0.92493	79.061	-0.02	92.83	78.63
0.0493	0.92198	79.335	-0.02	92.85	78.63
0.0601	0.92034	79.488	-0.03	92.87	78.63
0.0701	0.91882	79.631	-0.03	92.88	78.63
0.0850	0.91656	79.843	-0.04	92.89	78.63
0.0999	0.91432	80.056	-0.05	92.91	78.63
0.2000	0.89941	81.498	-0.08	93.01	78.62
0.3000	0.88499	82.942	-0.10	93.05	78.61
0.3997	0.87101	84.391	-0.12	93.12	78.58
0.5000	0.85732	85.859	-0.13	93.17	78.54
0.5920	0.84508	87.214	-0.13	93.23	78.49
0.6997	0.83112	88.812	-0.11	93.27	78.43
0.7980	0.81869	90.284	-0.08	93.31	78.34
0.9000	0.80611	91.823	-0.04	93.33	78.24
1.0000	0.79412	93.338	0.00	93.34	78.19

**Tabla 3.** Coeficientes de temperatura del volumen molar en exceso,  $\partial V_m^E/\partial T$ , como una función de la fracción molar,  $x_2$ , de 1-Butanol para la mezcla binaria de 1-Butanol (2) + DMF (1).

$x_2$	0.0100	0.0300	0.0493	0.0601	0.0701	0.0850	0.0999	0.2000
$X 10^3$ $(\partial V_m^E/\partial T)_p$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	0.040	0.100	0.206	0.234	0.251	0.318	0.400	1.000
$x_2$	0.3000	0.3997	0.5000	0.5920	0.6997	0.7980	0.9000	
$X 10^3$ $(\partial V_m^E/\partial T)_p$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	1.500	1.800	1.994	2.025	1.900	1.500	0.900	

**Tabla 4.** Parámetros  $A_j$  de la ecuación (2) y la correspondiente desviación estándar poblacional para el sistema binario 1-Butanol (2) + DMF (1).

$T/\text{K}$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$\sigma/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
283.15	-0.7493	0.1026	0.0215	-0.0001	0.0001
288.15	-0.7099	0.0946	0.0276	-0.0028	0.0001
293.15	-0.6737	0.0944	0.0246	-0.0466	0.0005
298.15	-0.6316	0.0799	0.0376	-0.0210	0.0002
303.15	-0.5898	0.0721	0.0383	-0.0291	0.0002
308.15	-0.5489	0.0584	0.0074	-0.0683	0.0003
313.15	-0.5101	0.056	0.0058	-0.1020	0.0005

Los volúmenes molares parciales a dilución infinita ( $\bar{V}_i^\infty$ ) del soluto y del solvente se obtienen como el límite de las ecuaciones (7) y (8) cuando la fracción molar del soluto tiende a cero [19], lo que permite describirlas en la forma

$$\bar{V}_1^\infty = V_1^\circ + \sum_{j=0}^n A_j (-1)^j \quad (9)$$

$$\bar{V}_2^\infty = V_2^\circ + \sum_{j=0}^n A_j \quad (10)$$

Donde  $V_1^\circ, V_2^\circ$  son los volúmenes molares de los componentes puros.

Los valores de los volúmenes molares a dilución infinita permitieron calcular los volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita por las expresiones (11) y (12)

$$\bar{V}_1^{E\infty} = \bar{V}_1^\infty - V_1^\circ \quad (11)$$

$$\bar{V}_2^{E\infty} = \bar{V}_2^\infty - V_2^\circ \quad (12)$$

**Tabla 5.** Volúmenes molares parciales de exceso de DMF(1) y 1-Butanol(2) a diferentes temperaturas

DMF (1) + 1-Butanol (2)														
$x_2$	$\bar{V}_2^E$	$\bar{V}_1^E$												
	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$													
	T= 283.15 K		T= 288.15 K		T= 293.15 K		T= 298.15 K		T= 303.15 K		T= 308.15 K		T= 313.15 K	
0.0000	-0.65	0.00	-0.59	0.00	-0.58	0.00	-0.54	0.00	-0.50	0.00	-0.53	0.00	-0.53	0.00
0.0100	-0.63	0.00	-0.59	0.00	-0.58	0.00	-0.54	0.00	-0.50	0.00	-0.53	0.00	-0.53	0.00
0.0300	-0.61	0.00	-0.57	0.00	-0.56	0.00	-0.52	0.00	-0.49	0.00	-0.51	0.00	-0.50	0.00
0.0493	-0.59	0.00	-0.56	0.00	-0.55	0.00	-0.50	0.00	-0.48	0.00	-0.49	0.00	-0.48	0.00
0.0601	-0.58	0.00	-0.55	0.00	-0.55	0.00	-0.50	0.00	-0.47	0.00	-0.48	0.00	-0.47	0.00
0.0701	-0.58	0.00	-0.55	0.00	-0.54	0.00	-0.49	0.00	-0.46	0.00	-0.48	0.00	-0.45	0.00
0.0850	-0.57	0.00	-0.54	0.00	-0.54	0.00	-0.48	0.00	-0.46	0.00	-0.47	0.00	-0.44	0.00

DMF (1) + 1-Butanol (2)														
$x_2$	$\bar{V}_2^E$	$\bar{V}_1^E$												
	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$													
	T= 283.15 K		T= 288.15 K		T= 293.15 K		T= 298.15 K		T= 303.15 K		T= 308.15 K		T= 313.15 K	
0.0999	-0.57	0.00	-0.53	0.00	-0.53	0.00	-0.47	0.00	-0.45	0.00	-0.46	0.00	-0.43	0.00
0.2000	-0.51	-0.01	-0.48	-0.01	-0.46	-0.01	-0.43	-0.01	-0.40	-0.01	-0.37	-0.01	-0.32	-0.02
0.3000	-0.42	-0.03	-0.40	-0.03	-0.36	-0.04	-0.36	-0.03	-0.33	-0.02	-0.30	-0.03	-0.28	-0.03
0.3997	-0.33	-0.07	-0.32	-0.06	-0.30	-0.06	-0.28	-0.06	-0.26	-0.06	-0.24	-0.06	-0.22	-0.05
0.5000	-0.25	-0.12	-0.24	-0.12	-0.23	-0.11	-0.21	-0.11	-0.19	-0.10	-0.18	-0.10	-0.16	-0.09
0.5920	-0.18	-0.20	-0.17	-0.19	-0.16	-0.18	-0.15	-0.17	-0.14	-0.16	-0.12	-0.15	-0.11	-0.14
0.6997	-0.11	-0.29	-0.10	-0.28	-0.09	-0.27	-0.09	-0.25	-0.08	-0.24	-0.08	-0.22	-0.07	-0.21
0.7980	-0.06	-0.42	-0.05	-0.40	-0.05	-0.38	-0.04	-0.36	-0.04	-0.34	-0.03	-0.32	-0.03	-0.29
0.9000	-0.02	-0.57	-0.02	-0.54	-0.01	-0.52	-0.01	-0.48	-0.01	-0.45	-0.01	-0.41	-0.01	-0.39
1.0000	0.00	-0.73	0.00	-0.69	0.00	-0.63	0.00	-0.59	0.00	-0.54	0.00	-0.50	0.00	-0.45

Los valores de los volúmenes molares parciales a dilución infinita, así como sus cantidades de exceso se muestran en la tabla 6. Los volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita de los dos componentes de la mezcla, son una medida de las interacciones soluto-solvente de los dos componentes en la mezcla. Los volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita ( $\bar{V}_i^\infty - V_i^\circ$ ) de la DMF (1) y el 1-Butanol (2) son negativos para todas las temperaturas de estudio, este comportamiento puede ser atribuido a que la contribución molar del 1-Butanol al volumen total del sistema es menor en solución que en el estado líquido puro; indicando que a nivel de la mezcla ocurre una contracción en el volumen y que las interacciones predominantes en la solución son las interacciones soluto-solvente. Resultado que es consistente con las tendencias observadas para los volúmenes molares de exceso y volúmenes molares parciales de exceso. Por otra parte, de acuerdo al criterio de Hepler (Hepler, 1969), valores negativos de la segunda derivada del volumen molar parcial a dilución infinita con temperatura ( $-0.00007 \pm 0.00010$ ) para el 1-Butanol, sugieren que este soluto actúa como un disruptor de la estructura de la DMF [20]. Los volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita ( $\bar{V}_i^\infty - V_i^\circ$ ) de la DMF (1) y el 1-Butanol (2) son negativos para todas las temperaturas de estudio, este comportamiento puede ser atribuido a que la contribución molar del 1-Butanol al volumen total del sistema es menor en solución que en el estado líquido puro; indicando que a nivel de la mezcla ocurre una contracción en el volumen y que las interacciones predominantes en la solución son las interacciones soluto-solvente. Resultado que es consistente con las tendencias observadas para los volúmenes molares de exceso y volúmenes molares parciales de exceso.

Adicionalmente, el volumen molar parcial de exceso para el soluto de una mezcla binaria en la región diluida puede ser expresado de acuerdo a la teoría de McMillan-Mayer por una ecuación de la forma (13)

$$\bar{V}_2 = \bar{V}_2^\infty + b_v m + b_{vv} m^2 \quad (13)$$

Donde  $\bar{V}_2^\infty$ ,  $m$ ,  $b_v$ , y  $b_{vv}$  es el volumen molar parcial del 1-Butanol a dilución infinita, la molalidad de la solución y los coeficientes viriales. Los valores obtenidos para este parámetro se muestran en la tabla 7.

**Tabla 6.** Volúmenes molares parciales a dilución infinita, volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita de DMF (1) +1- Butanol (2) a diferentes temperaturas.

T/K	$V_2^\circ$	$V_1^\circ$	$\bar{V}_2^\infty$	$\bar{V}_1^\infty$	$\bar{V}_2^\infty - V_2^\circ$
	$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$				
283.15	90.71	76.29	90.09	75.46	-0.63
288.15	91.13	76.67	90.54	75.89	-0.59
293.15	91.56	77.05	90.96	76.35	-0.60
298.15	91.99	77.44	91.46	76.79	-0.54
303.15	92.43	77.83	91.92	77.24	-0.51
308.15	92.88	78.23	92.33	77.70	-0.55
313.15	93.34	78.63	92.79	78.18	-0.55

**Tabla 7.** Parámetro  $b_v$  de la ecuación (13) a diferentes temperaturas.

T/K	283.15	288.15	293.15	298.15
$b_v$	0.090±0.002	0.048±0.003	0.038±0.006	0.037±0.007
T/K	303.15	308.15	313.15	
$b_v$	0.035±0.002	0.061±0.003	0.065±0.008	
Intervalo de concentración	(0.0000-1.3688) m			

Un análisis de la tabla 7, indica que los valores de  $b_v$  son positivos y pequeños en todas las isotermas de estudio. Basados en los modelos de solvatación de Wurzbürger [21] y McMillan – Mayer, es posible argumentar que las interacciones soluto-soluto se favorecen con el incremento de la concentración en la región considerada en la tabla anterior (es decir, el 1-Butanol(2) presenta una buena tendencia a formar clusters por auto-asociación con la DMF(1)). Por otro lado, los valores positivos de  $b_v$  a las temperaturas de estudio, indican que el 1-Butanol (2) presenta un pequeño efecto disruptor sobre la estructura del solvente [22].

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentan datos experimentales no reportados previamente para las densidades del sistema binario DMF (1)+1-Butanol (2) en todo el intervalo de composición y a las temperaturas de (293.15, 298.15, 303.15, 308.15 y 313.15) K.

#### LISTA DE SIMBOLOS

**Tabla 8.** Símbolos empleados

Lista de Símbolos	
$\rho$	Densidad (g. cm <sup>-3</sup> )
$x_i$	Fracción molar
$M_i$	Masa molecular (g mol <sup>-1</sup> )
$n$	número de puntos experimentales
$p$	Numero de parámetros ajustables
$m$	molalidad de la solución (mol Kg <sup>-1</sup> )
$A_j$	Parámetros Ajustables
$\bar{V}_i^E$	Volumen molar parcial de exceso (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\bar{V}_i^\infty$	Volumen molar parcial a dilución infinita (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$A_j$	Parámetros Ajustables
$V_i^\circ$	Volumen molar parcial para los componentes puros (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$b_v, b_{vv}$	Coefficientes viriales de acuerdo a la teoría de McMillan–Mayer
$A, B$	Constantes internas del densímetro
$\tau$	Periodo de oscilación del líquido y/o la solución problema
$V_m$	Volumen molar (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\bar{V}_i$	Volumen molar parcial (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$V_m^E$	Volumen molar de exceso (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$\partial V_m^E / \partial T$	Coefficientes de temperatura del volumen molar en exceso (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )

Los resultados para los volúmenes molares de exceso, volúmenes molares parciales de exceso, volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita son negativos en el intervalo de fracciones molares descrito y a las temperaturas de estudio, lo que podría ser atribuido a la formación de enlaces de hidrógeno entre componentes disimilares o también a la asociación a través de fuerzas físicas débiles; indicando a su vez que en la mezcla se favorecen las interacciones soluto-solvente. Resultado que es consistente con los valores obtenidos para los coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso,  $\partial V_m^E / \partial T$ . Adicionalmente el signo positivo del coeficiente  $b_v$ , indica que el 1-Butanol (2) presenta una tendencia a formar clusters por auto-asociación en presencia de la DMF(1) en la región diluida.

Finalmente el signo negativo de la segunda derivada del volumen molar parcial a dilución infinita con temperatura para el 1-Butanol(2) y el valor positivo del coeficiente  $b_v$  a lo largo de todas las isotermas de estudio, sugieren que este soluto actúa como un disruptor de la estructura de la DMF.

## AGRADECIMIENTOS

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

## REFERENCIAS

- [1] Kharat, S., Nikam, P., 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. Liquids.*, 131–132, 81–86, 2007.
- [2] Kumar, A., Molecular interactions in binary mixtures of formamide with 1-butanol, 2-butanol, 1,3-butanediol and 1,4-butanediol at different temperatures: An ultrasonic and viscometric study, *Fluid Phase Equilibria.*, 265, pp. 46–56, 2008.
- [3] Riddick, J., A. Bunger, W. B. and Sakano, T. K., *Organic solvents: Physical properties and methods of purification. Techniques of Chemistry*, 4<sup>th</sup> ed., Wiley – Interscience, New York, 1986.
- [4] Chun, T., Yao, J., Han, S., Excess Molar Volumes for the Ternary Mixture N,N-Dimethylformamide + Methanol + Water at the Temperature, *J. Chem. Eng.*, 44, pp. 491–496, 1999.
- [5] Segade, L., Domínguez, M., Cabeza, O., Cabanas, M., Jiménez, E., Density, Surface Tension, and Refractive Index of Octane + 1-Alkanol Mixtures at T = 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data.*, 48, pp. 1251–1255, 2003.
- [6] Scharlin, P., Steinby, U., Volumetric properties of binary mixtures of N,N-dimethylformamide with water or water-d2 at temperatures from 277.13 K to 318.15K, *Journal. Chem. Thermodynamics.*, 34, pp. 927–957, 2002.
- [7] Pura, S., 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 dimethylacetamiden, *J. Solution Chem.*, 37, pp. 351–364, 2008.
- [8] Yang, C., Sun, Y., He, Y., Ma, P., 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.*, 53, pp. 293–297, 2008.
- [9] Iloukhani, H., Ali, H., Excess Molar Enthalpies of N,N-Dimethylformamide + Alkan-1-ols, *J. Chem. Eng. Data.*, 47, pp. 195–197, 2002.
- [10] Iloukhani, H., Rostami, Z., Measurement of Some Thermodynamic and Acoustic Properties of Binary Solutions of N,N-Dimethylformamide with 1-Alkanols at 30 °C and Comparison with Theories, *Journal of Solution Chemistry.*, 32, pp. 451–463, 2003.
- [11] Sanjeevan, K., Pandharinath, N., 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. Liquids.*, 131–132, 81–86, 2007.
- [12] Anil, N., Densities and Volumetric Properties of Binary Mixtures of Formamide with 1-Butanol, 2-Butanol, 1,3-Butanediol and 1,4-Butanediol at Temperatures between 293,15 and 318,15 K, *J Solution Chem.*, 36, pp. 497–516, 2007.
- [13] Venkatesu, G., Chandra, S., Prabhakara, R. and Tadeusz, H., Excess molar volumes of N,N-dimethylformamide + 2-pentanone + alkan-1-ols mixed solvent systems at 303.15K, *Thermochimica Acta.*, 443, pp. 62–71, 2006.
- [14] Oswal, S., Desai, H., Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures 4. 1-Alkanol + tri-n-butylamine mixtures at 303,15 and 313,15 K, *Fluid Phase Equilibria.*, 204, pp. 281–294, 2003.
- [15] Magalhaes, J., Torres, R. and Volpe, P., Volumetric behaviour of binary mixtures of (trichloromethane + amines) at temperatures between T = 288.15 K and T = 303.15 K at p = 0.1 MPa, *Journal Chem. Thermodynamics.*, 40, pp. 139–146, 2008.
- [16] Bhuiyan, M., Uddin, M., Excess molar volumes and excess viscosities for mixtures of N,N-dimethylformamide with methanol, ethanol and 2-propanol at different temperatures, *J. Mol. Liquids.*, 138, pp. 139–146, 2008.
- [17] Kapadi, U., Hundiwale, D., Patil, N. and Lande, M. and Patil, P., Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures of propane-1,2 diol with water at various temperatures, *Fluid Phase Equilibria.*, 192, pp. 63–70, 2001.
- [18] Kumar, A., Densities and Volumetric Properties of Binary Mixtures of Formamide with 1-Butanol, 2-Butanol, 1,3-Butanediol and 1,4-Butanediol at Temperatures between 293.15 and 318.15 K, *J Solution Chem.*, 36, 497–516, 2007.
- [19] Agudelo, A. and Restrepo, O., Termodinámica y Diagramas de fase, *Dyna*, 72, pp. 13–21, 2005.
- [20] Páez, M., Lafont, J., Alvis, A., Densities and Volumetric Properties of Mixtures N,N-Dimethylformamide + Water at

Constant Pressure of 98.93 kPa and various Temperatures, Technological information., 20, pp. 47-54, 2009.

[21] Wurzbürger, S., Sartorio, R., Guarino, G., Nisi, M., Volumetric properties of aqueous solutions of polyols between 0.5 and 25 °C, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 84, pp. 2279–2287, 1988.

[22] Alvarado, J., Caldera, J., Ferrer, G., Michelena, E., Silva, P., Volumetric, Electric, and Magnetic Properties of Thioxanthen-9-one in Aprotic Solvents as Revealed by High-Precision Densitometry, High-Accuracy Refractometry and Magnetic Susceptibility Measurements and by DFT Calculations, Journal of Solution Chemistry., 35, pp. 29-48, 2006.