

## PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE MISTURAS DE LÍQUIDOS. DIMETILFORMAMIDA-ÁGUA A DIFERENTES TEMPERATURAS

Assis Vicente BENEDETTI\*  
Mário CILENSE\*  
Dimas Roberto VOLLET\*  
Margarete MARQUES\*

**RESUMO:** Foram determinadas as densidades, viscosidades e entalpias de excesso para misturas de DMF-H<sub>2</sub>O ( $X = 0$  a  $1$ ), entre  $5$  e  $70^\circ\text{C}$ . Os resultados para viscosidade e densidade mostram um máximo para composições ao redor de  $X_2 = 0,33$  o qual diminui com o aumento da temperatura e as curvas  $H$  vs  $X_2$  apresentam um mínimo na mesma composição que se torna menos pronunciado com a temperatura. Estes dados foram interpretados considerando-se a natureza dos dois solventes e a forte interação entre as moléculas DMF-H<sub>2</sub>O.

**UNITERMOS:** Dimetilformamida; água; entalpias de misturas.

### INTRODUÇÃO

Medidas de entalpia da mistura dimetilformamida-água (DMF-H<sub>2</sub>O) foram feitas por PETERS & TAPPE (1) e CILENSE *et alii* (2) a  $27$  e  $25^\circ\text{C}$ , respectivamente. Ambos os trabalhos relatam um mínimo para a entalpia de excesso na fração molar de DMF ao redor de  $0,33$ . Medidas dilatométricas e térmicas feitas por GELLER (3) mostraram uma máxima compressão do sistema para  $X_{\text{DMF}} = 0,23-0,35$ . Este pesquisador sugeriu a formação de compostos lábeis do tipo HCON (Me)<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O, ou seja DMF.nH<sub>2</sub>O com  $n = 2$  a  $4$ . Medidas de densidade, tensão superficial, viscosidade e ponto de fusão sugerem a formação do composto DMF.2H<sub>2</sub>O (4), o qual funde a  $-50^\circ\text{C}$ . BENEDETTI *et alii* (5), medindo viscosidade deste sistema entre  $20$  e  $50^\circ\text{C}$ , obser-

varam um máximo nas curvas  $\eta$  vs.  $X_{\text{DMF}}$  e  $\eta^E$  vs.  $X_{\text{DMF}}$  para frações molares de DMF em torno de  $0,33$ , que foi interpretado como indicador de maior estruturação da mistura. Observaram também que o máximo diminui com o aumento da temperatura. Medidas de calor de evaporação e pressão osmótica, (6) constante dielétrica, (7,8) espectroscopia Raman (9) e velocidade de absorção de ultrassom (10,11) de soluções aquosas sugerem a formação de compostos lábeis de DMF-H<sub>2</sub>O.

A temperatura influi bastante na dimensão da DMF (12,13) e na estrutura da água (14). Isto sugere que as entalpias de mistura DMF-H<sub>2</sub>O devem variar consideravelmente com a temperatura, pois a interação C=O ... H<sub>2</sub>O é bastante afetada. Neste trabalho, serão apresentados dados de densidade, viscosidade e entalpias de excesso entre  $5$  e  $70^\circ\text{C}$ , os quais se-

\* Departamento de Físico-Química Instituto de Química — UNESP — 14.800 — Araraquara — SP.

rão comparadas aos resultados obtidos a 25°C.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Água destilada e desionizada em desionizador PERMUTION modelo 1.800, foi utilizada na calibração do viscosímetro e picnômetro, no preparo das soluções e nas medidas calorimétricas.

A dimetilformamida, DMF (Merck, p.a.) foi purificada conforme descrito na literatura (15). A DMF assim obtida contém 0,06% de água (v/v) conforme determinado pelo método de Karl Fischer. A DMF foi mantida sempre em peneiras moleculares de 4Å ativadas.

As medidas de densidade foram feitas com o auxílio de um picnômetro com vo-

lume aproximado de 20 ml, construído no próprio laboratório. As massas foram medidas em balança analítica Mettler H51. Para as medidas de viscosidade foi utilizado um viscosímetro de Ubbloehde construído no próprio laboratório e um cronômetro com precisão até 0,1s.

O procedimento para as medidas da entalpia de mistura, bem como a aparelhagem utilizada, encontram-se descritas na literatura (16).

#### RESULTADOS

A Fig. 1 mostra as viscosidades para o sistema DMF-H<sub>2</sub>O como uma função da composição da mistura e da temperatura.

A Tabela I apresenta os quocientes entre as densidades da solução e as densida-

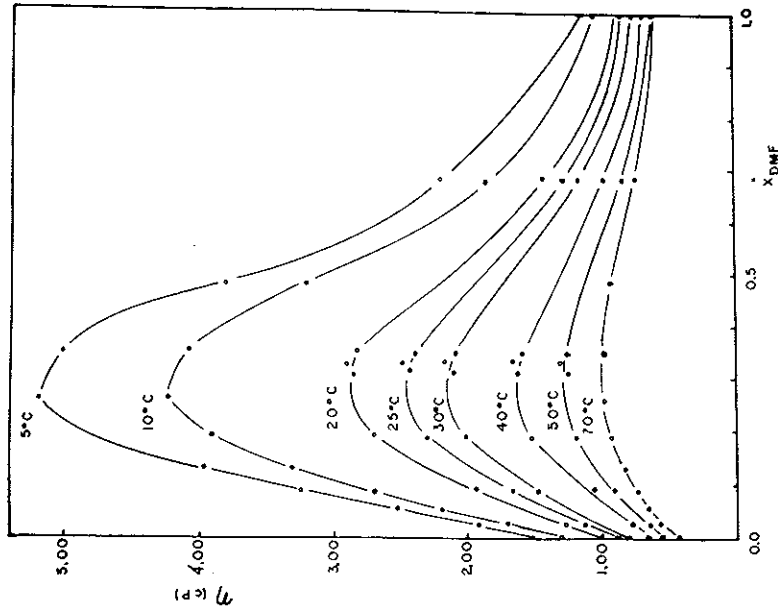


FIG. 1 — Viscosidades para o sistema DMF-H<sub>2</sub>O em função da composição e da temperatura.

des da solução ideal  $e_s/e_{id}$  onde  $e_{id} = X_1 P_1 + X_2 e_2$  e a viscosidade de excesso, todas em função da temperatura e da composição da mistura. As quantidades para solução ideal foram obtidas conforme descrito na literatura (5).

Na Fig. 2 estão representadas as entalpias de excesso por mol de solução para as misturas DMF-H<sub>2</sub>O vs  $X_{DMF} = X_2$  a diferentes temperaturas. A linha cheia representa as entalpias de excesso obtidas a partir do polinômio:

$$\bar{H}^{-E}(X) = X_1 X_2 [a_0 + a_1 (2X_2 - 1) + a_2 (2X_2 - 1)^2] \quad (\text{kJ})$$

Os coeficientes  $a_0$ ,  $a_1$  e  $a_2$  (v. tabela 2) foram calculados aplicando-se ao polinômio, o método dos mínimos quadrados.

Para a temperatura de 70°C não foi observada boa congruência na região do mínimo na curva  $\bar{H}^{-E}$  vs  $X_2$ , entre os valores experimentais e os calculados com o polinômio ajustado pelo método dos mínimos quadrados. Esta discrepância pode ser atribuída em parte aos problemas experimentalmente nesta temperatura e especialmente nestas composições, onde a relação (v/v) DMF/H<sub>2</sub>O é próxima da unidade.

As entalpias parciais molares de excesso para os dois componentes (Fig. 3) foram obtidas a partir da derivada do polinômio para  $\bar{H}^{-E}(X)$ , através das expressões:

$$\begin{aligned} \bar{H}_2^{-E}(X) &= \bar{H}^{-E}(X) + (1-X) \frac{d\bar{H}^{-E}(X)}{dX} \\ \bar{H}_1^{-E}(X) &= \bar{H}^{-E}(X) - X \frac{d\bar{H}^{-E}(X)}{dX} \end{aligned}$$

#### DISCUSSÃO

As medidas de viscosidade das soluções aquosas de DMF-H<sub>2</sub>O mostram um máximo para todas as temperaturas pró-

ximo a  $X_2 = 0,33$  e os valores dos quocientes  $e_s/e_{id}$ ,  $\eta_s/\eta_{id}$ , e de  $\eta^E$  são maiores ao redor desta mesma fração molar. Estes resultados indicam uma forte interação entre as moléculas deste sistema nesta proporção, podendo-se até sugerir a formação de compostos lábeis do tipo DMF.2H<sub>2</sub>O, conforme já sugerido na literatura (4). Para soluções de outras amidas em água, o máximo na curva  $\eta$  vs  $X_2$  (17) também foi atribuído à formação de compostos. Todos os dados mostram que o aumento da temperatura desloca o sistema em direção ao comportamento ideal.

As entalpias para mistura DMF-H<sub>2</sub>O são negativas em todo o intervalo de concentração e temperaturas (5 a 70°C). O valor da entalpia decresce com a adição de DMF em água atingindo um mínimo em fração molar ao redor de 0,33 de DMF e cresce em seguida até zero para  $X_2 = 1,0$ . Este comportamento sugere forte interação entre DMF e água. O mínimo na curva  $\bar{H}^{-E}(X)$  vs  $X_2$  foi atribuído à formação de compostos (18).

Resultados de outras propriedades físico-químicas foram interpretados como devidos à formação do composto DMF.2H<sub>2</sub>O (5,7). Já, medidas de velocidade e absorção do ultra-som (10,11), constante dielétrica (8), e diagramas de fusão (19) sugeriram a formação do composto DMF.3H<sub>2</sub>O. Outras interpretações, como a formação do composto DMF.2H<sub>2</sub>O até  $X_2 = 0,05$  e (DMF)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O acima de  $X_2 = 0,95$  e mistura de "clusters" de água e associações moleculares na região intermediária, também foram dadas (20). A espectroscopia Raman mostrou a formação de ligações C=O...H<sub>2</sub>O às custas das ligações água-água (9), indicando que a DMF atua como destruidora da estrutura da água (21).

Sabe-se que o aumento da temperatura quebra as ligações por ponte de hidrogênio na água aumentando a fração de água livre ou de pequenos clusters (14).

Alguns autores (22, 23) sugerem que a estrutura da água contém água totalmente ligada, parcialmente ligada e água com OH "livre" o qual está em equilíbrio com moléculas de água tendo um par de elétrons livre e com água do seio do líquido. Com base na estrutura da água (14), dados espectroscópicos (22,23) e resultados de MACDONALD *et alii* (24) as entalpias exotérmicas das misturas DMF-H<sub>2</sub>O nas diferentes temperaturas podem ser atribuídas:

(i) à polaridade e basicidade do grupo C=O que se associa fortemente com a água;  
 (ii) à interação repulsiva entre os grupos hidrofóbicos (CH<sub>2</sub>) e água fazendo com que a distribuição dos "clusters" tenda a formar "clusters" maiores ou, possivelmente, "clusters" de vida mais longa.

O primeiro fator causa liberação de energia, pois conforme demonstrado por PETERSEN (25), as pontes de hidrogênio DMF-H<sub>2</sub>O são mais fortes que as de

H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O e o segundo fator também produz efeito exotérmico.

A entalpia parcial molar ( $\overline{\Delta H}_2$ ), pode ser entendida considerando-se a reação, a T e X<sub>2</sub> constantes:

1 mol de X<sub>2</sub> puro. (líq.) → Solução (água-DMF)  $\Delta H_R = \Delta H_{X_2}$

A reação é realizada num processo limite de tal forma que a composição X<sub>2</sub> permanece inalterada. O  $\overline{\Delta H}_R$  da reação corresponde ao valor de  $\Delta H_{X_2}$

Quando X<sub>2</sub> = 0 o valor de  $\Delta H$  é igual ao valor da quantidade parcial molar de "2" à diluição infinita,  $\Delta \overline{H}_2^E$

Assim, por exemplo, temos:

a) para T = 25°C e X<sub>2</sub> = 0,33

1 mol de DMF pura (líq.) → solução (água-DMF, X<sub>2</sub> = 0,33)

$$\Delta H_R = \overline{H}_2^E = -2,03 \text{ kJ}$$

b) para T = 25°C e X<sub>2</sub> = 0

1 mol de DMF pura (líq.) → solução (água-DMF, X<sub>2</sub> = 0)

$$\Delta H_R = \Delta = \overline{H}_2^{\infty} = -14,77 \text{ kJ}$$

Assim, para tal reação o  $\overline{H}_2$  contém informação do balanço energético das "ligações" que o componente tem no seio da solução com relação ao seu estado puro. Um caso particular é o valor de  $\overline{H}_2^E$  (a diluição infinita) onde as "ligações de DMF

no seio da solução são somente do tipo água-DMF por causa da pequena probabilidade (X<sub>2</sub> → 0) de haver ligações DMF-DMF. Neste caso, o  $\Delta \overline{H}_2^E$  corresponde exatamente à diferença entre quebrar todas as "ligações" de DMF no estado puro e formar as novas "ligações" com água na solução. Se este valor for negativo então a soma das energias das "ligações" com água é maior do que aquela entre DMF. No caso da DMF-H<sub>2</sub>O,  $\Delta \overline{H}_2^E$  é negativo em todo intervalo de temperaturas estudado, mas seu valor absoluto diminui com T. Isto significa então, que uma molécula de DMF em diluição infinita está mais fortemente associada à água do que com DMF em DMF pura. Esta tendência diminui mas não desaparece com a temperatura (no intervalo de temperatura estudado).

Interessante é notar que para composições acima de X<sub>2</sub> = 0,5 os valores de  $\overline{H}_2^E$  são negativos e pequenos e que posteriormente, com o aumento da temperatura, passam para valores positivos e crescentes. Isto sugere que com o aumento da temperatura, para este intervalo de composição, as moléculas de DMF acrescentadas ficarão agora mais fracamente "ligadas" à solução do que ficariam em DMF pura.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Procs. n.ºs 300.965/83, 300.967/83 e 114.786/84) pelas bolsas concedidas.

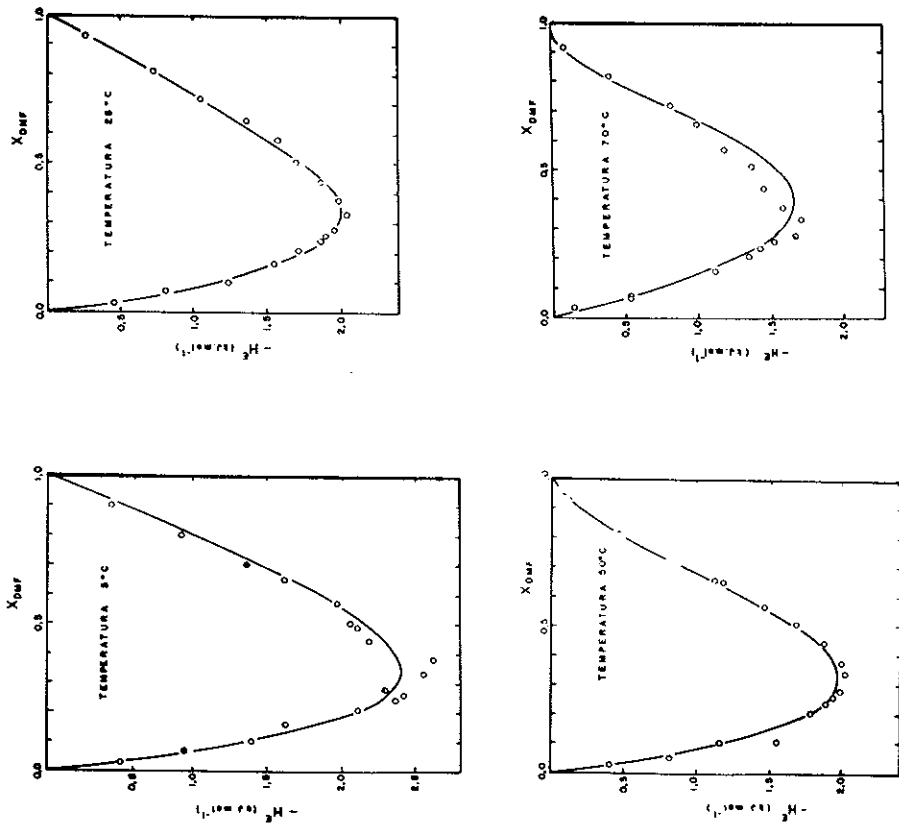


FIG. 2 — Entalpias de excesso por mol de solução para as misturas de DMF-H<sub>2</sub>O em função da fração molar de DMF nas diferentes temperaturas.

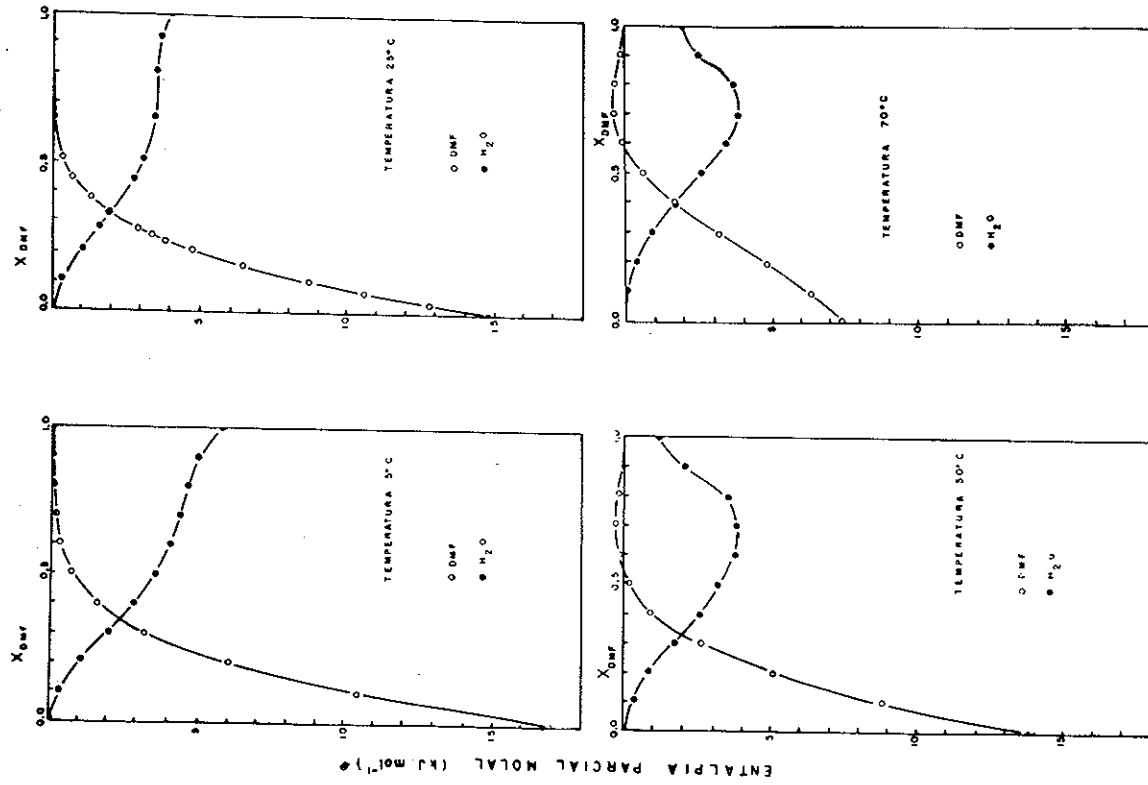


FIG. 3 — Entalpias parciais molares de excesso para os componentes DMF e H<sub>2</sub>O obtidas a partir da derivada do polinômio, a diferentes temperaturas.

TABELA 1 — Razão entre as densidades da solução e da solução ideal e viscosidades de excesso em cP, para misturas de DMF-H<sub>2</sub>O.

X <sub>DMF</sub>	ρ <sub>sol</sub> /ρ <sub>id</sub>		η <sup>E</sup>	
	ρ <sub>sol</sub> /ρ <sub>id</sub>	η <sup>E</sup>	ρ <sub>sol</sub> /ρ <sub>id</sub>	η <sup>E</sup>
0,253	1,0021	0,426	1,0015	0,408
0,0551	1,0058	1,038	1,0046	0,881
0,0910	1,0099	1,765	1,0085	1,429
0,1347	1,0145	2,516	1,0124	2,054
0,1894	1,0183	3,320	1,0156	2,639
0,2594	1,0203	3,821	1,0176	3,007
0,3120	1,0203	3,821	1,0119	1,887
0,3318	1,0192	3,657	1,0119	1,887
0,3526	1,0192	3,657	1,0115	1,885
0,4829	1,0158	2,469	1,0137	2,042
0,6775	1,0080	0,975	1,0071	0,722
1,0027	1,0027	0,531	1,0027	0,531
1,0017	1,0017	0,463	1,0017	0,463
1,0097	1,0097	1,531	1,0097	1,531
1,0098	1,0098	1,577	1,0098	1,577
1,0076	1,0076	1,389	1,0076	1,389
1,0066	1,0066	0,407	1,0066	0,407
1,0082	1,0082	1,326	1,0082	1,326
1,0044	1,0044	0,950	1,0044	0,950
1,0038	1,0038	0,953	1,0038	0,953
1,0045	1,0045	0,916	1,0045	0,916
0,9969	0,9969	0,269	0,9969	0,269
1,0012	1,0012	0,709	1,0012	0,709
1,0008	1,0008	0,739	1,0008	0,739
1,0016	1,0016	0,699	1,0016	0,699
0,9985	0,9985	0,102	0,9985	0,102
0,9993	0,9993	0,376	0,9993	0,376
1,0021	1,0021	0,644	1,0021	0,644
1,0050	1,0050	0,858	1,0050	0,858
1,0010	1,0010	0,478	1,0010	0,478
0,9991	0,9991	0,134	0,9991	0,134
0,9994	0,9994	0,185	0,9994	0,185
1,0027	1,0027	0,227	1,0027	0,227
0,9997	0,9997	0,227	0,9997	0,227
1,0038	1,0038	0,799	1,0038	0,799
1,0078	1,0078	1,223	1,0078	1,223
1,0082	1,0082	1,443	1,0082	1,443
1,0095	1,0095	1,443	1,0095	1,443
1,0110	1,0110	1,705	1,0110	1,705
1,0119	1,0119	1,887	1,0119	1,887
1,0119	1,0119	1,932	1,0119	1,932
1,0099	1,0099	1,615	1,0099	1,615
1,0076	1,0076	1,389	1,0076	1,389
1,0078	1,0078	1,309	1,0078	1,309
1,0045	1,0045	0,916	1,0045	0,916
0,9987	0,9987	0,311	0,9987	0,311
0,9968	0,9968	0,529	0,9968	0,529
0,9957	0,9957	0,446	0,9957	0,446
0,9949	0,9949	0,236	0,9949	0,236

TABELA 2 — Valores dos coeficientes  $a_0$ ,  $a_1$  e  $a_2$  do polinômio para as diferentes temperaturas.

coeficiente (°C)	5	25	50	70
$a_0$	-8,65	-6,95	-6,70	-6,21
$a_1$	5,60	5,38	6,28	4,06
$a_2$	-2,86	2,48	-0,76	+2,81

BENEDETTI, A. V. *et alii* — Thermodynamic properties of liquid mixtures. Dimethylformamide-water at different temperatures. *Ecl. Quim.*, São Paulo, 10:29-37, 1985.

**ABSTRACT:** The densities, viscosities and excess enthalpies for DMF-H<sub>2</sub>O ( $X = 0$  to 1) mixtures between 5 and 70°C were determined. The viscosity and density results showed a maximum for compositions about  $X_2 = 0,33$ , which decreases with the raise of temperatura and  $H$  vs.  $X_2$  curves showed a minimum at the same composition and it decreases with the temperature. These data were interpreted taking in account the nature of the two solvents and the interaction between the DMF-H<sub>2</sub>O molecules.

**KEY-WORDS:** Dimethylformamide; water; enthalpies of mixtures.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- PETERS, H. & TAPPE, E. — *Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss.*, 1967, 9, 692.
- CILENSE, M.; BENEDETTI, A. V. & VOLLET, D. R. — *Thermochim. Acta*, 1983, 63, 151.
- GELLER, B. E. — *Zh. Fiz. Khim.*, 1961, 35, 1105.
- BLANKENSHIP, F. & CLAMPIITT, B. — *Proc. Okad. Acad. Sci.*, 1950, 51, 106.
- BENEDETTI, A. V.; CILENSE, M. & FRUSHIO, E. H. — *Ecl. Quim.*, 1983, 8, 33.
- IVANOVA, T. M. & GELLER, B. E., *Zh. Fiz. Khim.*, 1961, 35, 1221.
- REYNAUD, R. — *C. R. Acad. Sci., Ser. C.*, 1968, 266, 489.
- VERTAKOV, E. S.; YATREMSKI, P. S.; KESSLER, Y. M.; GONCHAROV, V. V. & KOKOVIM, V. V. — *Zh. Strukt. Khim.*, 1980, 21, 91.
- RODGERS, G. E. & PLANE, R. A. — *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, 818.
- KAWAIZUMI, F.; OHNO, M. & MIYAHARA, Y. — *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 1977, 50, 2229.
- PETERS, H. & TAPPE, E. — *Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss.*, 1967, 9, 692.
- CILENSE, M.; BENEDETTI, A. V. & VOLLET, D. R. — *Thermochim. Acta*, 1983, 63, 151.
- GELLER, B. E. — *Zh. Fiz. Khim.*, 1961, 35, 1105.
- BLANKENSHIP, F. & CLAMPIITT, B. — *Proc. Okad. Acad. Sci.*, 1950, 51, 106.
- BENEDETTI, A. V.; CILENSE, M. & FRUSHIO, E. H. — *Ecl. Quim.*, 1983, 8, 33.
- IVANOVA, T. M. & GELLER, B. E., *Zh. Fiz. Khim.*, 1961, 35, 1221.
- REYNAUD, R. — *C. R. Acad. Sci., Ser. C.*, 1968, 266, 489.
- VERTAKOV, E. S.; YATREMSKI, P. S.; KESSLER, Y. M.; GONCHAROV, V. V. & KOKOVIM, V. V. — *Zh. Strukt. Khim.*, 1980, 21, 91.
- RODGERS, G. E. & PLANE, R. A. — *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, 818.
- KAWAIZUMI, F.; OHNO, M. & MIYAHARA, Y. — *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 1977, 50, 2229.
- PETERS, H. & TAPPE, E. — *Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss.*, 1967, 9, 692.
- CILENSE, M.; BENEDETTI, A. V. & VOLLET, D. R. — *Ecl. Quim.*, 1982, 7, 31.
- ASSARSSON, P. & EIRICH, F. R. — *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, 2710.

- ASSARSSON, P. & EIRICH, F. R. — *Adv. Chem. Ser.*, 1868, 84, 1.
- MISKUSTIN, A. I.; KESSLER, Yu. M.; ABAKUMOVA, N. A. & VAISMAN, I. I. — *Russ. J. Phys. Chem.*, 1981, 55, 1523.
- KESSLER, Yu. M.; ABAKUMOVA, N. A. & VAISMAN, I. I. — *Russ. J. Phys. Chem.*, 1981, 55, 1523.
- SWENSON, C. A. — *Arch. Biochem. Biophys.*, 1966, 117, 494.
- PAQUETTE, J. & IOLICOEUR, C. — *J. Solution Chem.*, 1977, 6, 403.
- SYMONS, M. C. R.; HARVEY, J. M. & JACKSON, S. E. — *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1980, 76, 256.
- MCDONALD, D. D.; ESTEP, M. E.; SMITH, M. D. & HYNE, J. B. — *J. Solution Chem.*, 1974, 3, 713.
- PETERSEN, R. C. — *J. Phys. Chem.*, 1960, 64, 184.

Recebido em 01.08.85