

PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE MISTURAS DE LÍQUIDOS.
IV. DIMETILACETAMIDA-ÁGUA

Maria P.P. Formariz, Mário Cilense, Assis V. Benedetti, Dimas R. Vollet e
Romeu Magnani

Instituto de Química — UNESP; Caixa Postal 174; 14800 — Araraquara (SP)

Recebido em 28/07/88

ABSTRACT

Densities and excess enthalpies, ΔH_m , for dimethylacetamide-water ($X = 0$ to 1) mixtures at several temperatures were determined. Volume variations, ΔV_m , and ΔH_m values are negatives in all compositions studied. ΔV_m and ΔH_m vs. X curves showed a minimum at about $X = 0.40$ and 0.33 , respectively. These data were basically interpreted taking in account the nature of the two solvents and the interaction between dma- H_2O molecules, and suggest the formation of the stoichiometric hydrate dma- $2H_2O$. The negative volume variation can be also interpreted by considering geometrical factors.

INTRODUÇÃO

O comportamento termoquímico de misturas de solventes com interesse na eletroquímica e na química de complexos tem sido objeto de estudo neste laboratório¹⁻⁴. A literatura não registra dados de entalpia de misturas de dimetilacetamida-água em todo o intervalo de concentrações. Os dados de viscosidade deste sistema a 25°C mostram um máximo na viscosidade para fração molar de água ~ 0.75 , atingindo um valor cerca de quatro vezes maior que a dos componentes puros, e um máximo de contração do volume da mistura em torno de 0,60 da fração molar de água. A água é altamente estruturada⁶ e a dimetilacetamida (dma) apresenta-se como um equilíbrio entre as formas monômeras e dímeras⁷. A dimetilacetamida interage também com outras amidas monossustituídas formando compostos lábeis⁸. Estudos de NMR mostram que, quando em quantidade suficiente, três moléculas de dma se "ligam" a uma molécula de água em solução⁹. Os efeitos destas interações podem ser estudados diretamente das entalpias das misturas dos dois solventes e indiretamente através das variações de volume no processo de mistura. Neste trabalho, as entalpias e as densidades de misturas do sistema dma-água são medidas em várias temperaturas no intervalo 0-1 de frações molares.

PARTE EXPERIMENTAL

Água tri-destilada foi utilizada na calibração do picnômetro (10 cm³), no preparo das soluções e nas medidas calorimétricas. N, N-dimetilacetamida (Merck, p.a.) foi purificada por destilação à pressão reduzida e mantida sobre peneiras moleculares de 4Å ativadas. As massas foram medidas em balança analítica METTLER H51 e as medidas de entalpia foram feitas conforme descrito na literatura¹. Os dados utilizados nos cálculos representam a média de no mínimo três medidas.

RESULTADOS

Aos valores das entalpias de misturas (ΔH_m) em função da fração molar de dma em água (X) foi ajustado, através do método dos mínimos quadrados, um polinômio do tipo:

$$\Delta H_m(X) = X(1-X) [a_0 + a_1(2X-1) + a_2(2X-1)^2] \quad (1)$$

para cada temperatura estudada. As variações de entalpias parciais molares dos dois componentes, $\Delta \bar{H}_{dma}$ e $\Delta \bar{H}_{H_2O}$, foram obtidas a partir do polinômio, através das expressões:

$$\Delta \bar{H}_{dma} = \bar{H}_{dma} - \bar{H}_{dma}^0 = \Delta H_m(X) + \frac{d\Delta H_m(X)}{dX} \quad (2)$$

e

$$\Delta \bar{H}_{H_2O} = \bar{H}_{H_2O} - \bar{H}_{H_2O}^0 = \Delta H_m(X) - X \frac{d\Delta H_m(X)}{dX} \quad (3)$$

onde \bar{H}_i^0 e \bar{H}_i são as entalpias parciais molares do componente i puro e na mistura, respectivamente.

As variações de volume das misturas (ΔV_m) com relação aos componentes puros foram obtidas a partir das medidas de densidade ρ_m , através das expressões:

$$\Delta V_m = \{ [X M_{dma} + (1-X) M_{H_2O}] / \rho_m \} - X \bar{V}_{dma}^0 - (1-X) \bar{V}_{H_2O}^0 \quad (4)$$

onde M_i e \bar{V}_i^0 são, respectivamente, a massa molecular e o volume molar do componente i puro.

Similarmente, aos dados de ΔV_m em função de X ajustou-se, para cada temperatura, um polinômio semelhante ao da equação (1):

$$\Delta V_m(X) = X(1-X) [b_0 + b_1(2X-1) + b_2(2X-1)^2] \quad (5)$$

e as variações dos volumes parciais molares dos dois componentes, $\Delta \bar{V}_{dma}$ e $\Delta \bar{V}_{H_2O}$, foram obtidas a partir do polinômio através de:

$$\Delta \bar{V}_{dma} = \bar{V}_{dma} - \bar{V}_{dma}^0 = \Delta V_m(X) + (1-X) d\Delta V_m(X)/dX \quad (6)$$

$$\Delta \bar{V}_{H_2O} = \bar{V}_{H_2O} - \bar{V}_{H_2O}^0 = \Delta V_m(X) - X d\Delta V_m(X)/dX \quad (7)$$

onde \bar{V}_i é o volume parcial molar do componente i na mistura. ΔH_m e ΔV_m experimentais estão nas tabelas I e II para as várias temperaturas e composições estudadas. Os coeficientes dos polinômios (a_0, a_1, a_2 e b_0, b_1 e b_2) para as várias temperaturas estudadas estão na tabela III.

A figura 1 mostra os dados experimentais de ΔH_m , as curvas dos polinômios ajustados e as variações de entalpias parciais molares das duas componentes, nas várias temperaturas estudadas. A figura 2 mostra as quantidades análogas referentes aos dados de ΔV_m nas várias temperaturas.

DISCUSSÃO

Os resultados apresentados nas tabelas I e II e ilustrados nas Figs. 1 e 2 mostram que as entalpias de mistura,

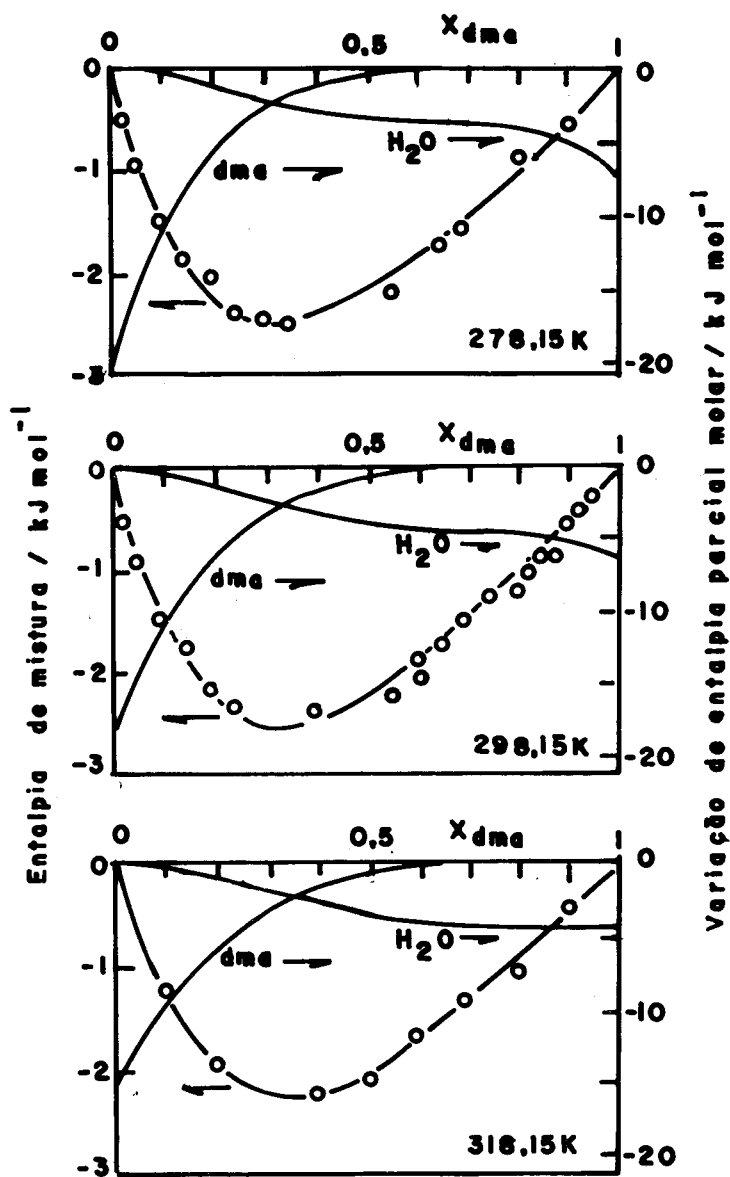


Figura 1. Dados de entalpia para o sistema dma-H₂O em função da fração molar de dma: (O) pontos experimentais; (—) calculado a partir das equações (1), (2) e (3).

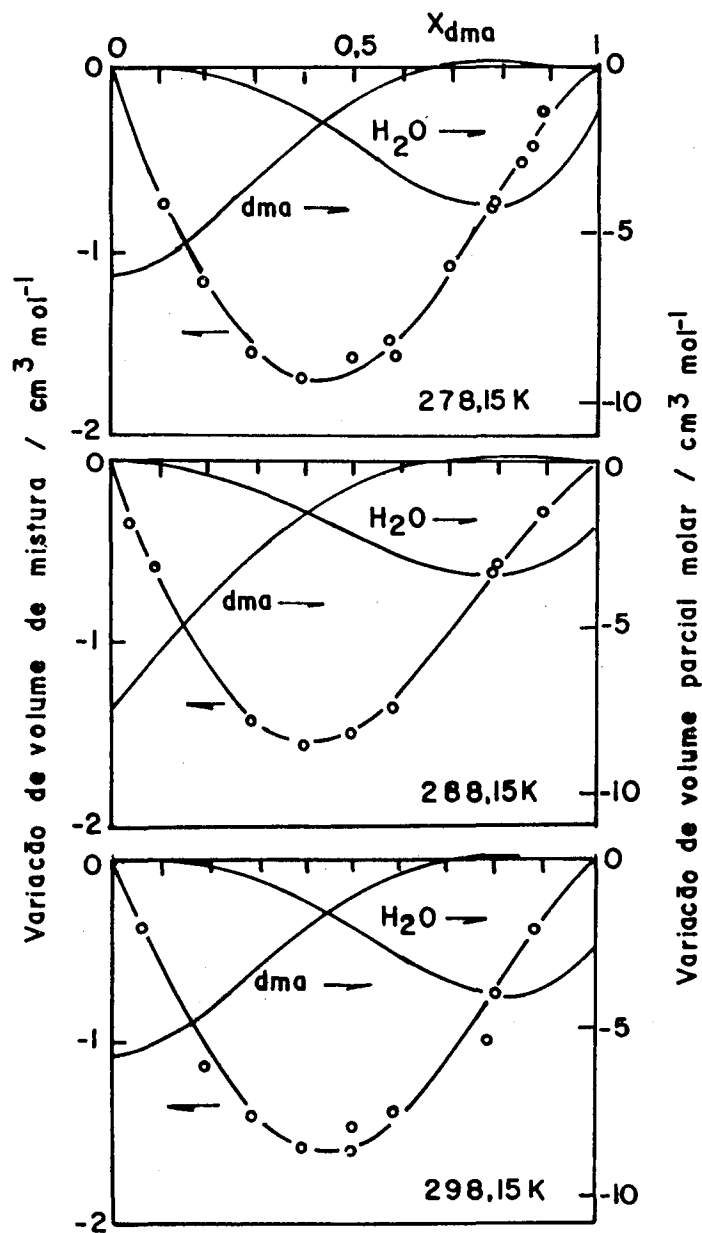


Figura 2. Variações de volume para o sistema dma-H₂O em função da fração molar de dma: (O) pontos experimentais; (—) calculado a partir das equações (5), (6) e (7).

ΔH_m , de dimetilacetamida-água (dma-H₂O) bem como as variações de volume de mistura, ΔV_m , são negativos em todo o intervalo de concentrações estudado. Os valores de entalpia decrescem até cerca de $-2,4 \text{ kJmol}^{-1}$ para $X = 0,33$ aumentando até zero para $X = 1$. Os maiores decréscimos de volume, cerca de $-1,6 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$, foram observados para frações molares de dma $X = 0,4$.

Consideremos inicialmente as quantidades molares parciais. Um caso particular e de grande interesse de $\Delta \bar{V}_i = \bar{V}_i - \bar{V}_i^0$ ocorre nos extremos de composição, ou a diluição infinita, isto é: $\Delta \bar{V}_{\text{dma}}^\infty$ para $X \rightarrow 0$ e $\Delta \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^\infty$ para $X \rightarrow 1$. $\Delta \bar{V}_i^\infty$ contém a informação da variação volumétrica de uma molécula de i quando transferida do seu estado puro (ligada só com moléculas da sua espécie) para

um meio onde só estará coordenada a moléculas de outra espécie (à diluição infinita). A tabela IV mostra estas quantidades obtidas para dma e H₂O juntamente com outros dados de interesse nas várias temperaturas estudadas.

Valores negativos de $\Delta \bar{V}_i^\infty$ significam que a molécula tem um espaço disponível menor quando está à diluição infinita do que quando no estado puro. Por exemplo, consideremos os dados a $298,15^\circ\text{C}$ da tabela IV. O volume molar da dma pura conduz a um volume disponível por molécula igual a $154,5 \text{ \AA}^3$ enquanto que à diluição infinita este valor é $144,8 \text{ \AA}^3$ ($-6,3\%$). Esta aparente redução no tamanho da molécula não está necessariamente relacionada com contrações nas suas dimensões, como se discutirá adiante. Valores negativos de ΔV

Tabela I. Entalpia de misturas do sistema dimetilacetamida -água em diferentes temperaturas / kJ mol^{-1}

X	$-\Delta H_m$	X	$-\Delta H_m$	X	$-\Delta H_m$
278,15 K					
0,025	0,50	0,250	2,32	0,689	1,54
0,050	0,93	0,300	2,41	0,699	1,54
0,100	1,48	0,350	2,44	0,800	0,84
0,150	1,85	0,550	2,17	0,900	0,52
0,200	1,98	0,650	1,70	—	—
298,15 K					
0,025	0,49	0,550	2,17	0,826	1,02
0,050	0,87	0,601	1,85	0,850	0,85
0,100	1,42	0,601	2,00	0,876	0,84
0,150	1,69	0,650	1,68	0,900	0,51
0,200	2,09	0,699	1,43	0,925	0,36
0,250	2,26	0,750	1,22	0,925	0,35
0,400	2,30	0,800	1,19	0,949	0,24
318,15 K					
0,100	1,24	0,500	2,04	0,800	1,00
0,200	1,91	0,601	1,61	0,900	0,42
0,400	2,19	0,699	1,31	—	—

Tabela II. Variação de volume de mistura do sistema dimetilacetamida-água em diferentes temperaturas / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$

278,15 K		288,15 K		298,15 K	
X	$-\Delta V_m$	X	$-\Delta V_m$	X	$-\Delta V_m$
0,119	0,751	0,044	0,347	0,068	0,367
0,196	1,012	0,099	0,573	0,199	1,140
0,291	1,557	0,292	1,429	0,291	1,428
0,397	1,692	0,395	1,543	0,396	1,579
0,504	1,570	0,498	1,490	0,492	1,599
0,577	1,473	0,586	1,341	0,499	1,461
0,588	1,583	0,790	0,613	0,583	1,377
0,697	1,075	0,806	0,557	0,781	0,980
0,789	0,777	0,899	0,281	0,797	0,718
0,792	0,739	—	—	0,876	0,370
0,845	0,524	—	—	—	—
0,864	0,435	—	—	—	—
0,889	0,236	—	—	—	—

Tabela III. Coeficientes dos polinômios ajustados para ΔH_m (a) e ΔV_m (b) nas temperaturas estudadas.

T/K	a_0	a_1	a_2	b_0	b_1	b_2
278,15	-8,35	6,35	-5,40	-6,670	2,358	2,833
288,15	—	—	—	-5,859	2,795	1,095
298,15	-8,80	6,33	-3,75	-6,368	1,695	2,240
318,15	-7,97	4,62	-1,90	—	—	—

Tabela IV. Variação de volume e entalpia parcial molar à diluição infinita.

T/K	cm ³ mol ⁻¹			kJ mol ⁻¹		
	$\bar{V}_{\text{dma}}^{\circ}$	$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}$	$\Delta\bar{V}_{\text{dma}}^{\infty}$	$\Delta\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty}$	$\Delta\bar{H}_{\text{dma}}^{\infty}$	$\Delta\bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}^{\infty}$
278,15	91,3457	18,0206	-6,20	-1,48	-20,1	-7,4
288,15	91,9681	18,0543	-7,56	-1,97	-	-
298,15	93,0155	18,0734	-5,83	-2,44	-18,9	-6,2
318,15	-	-	-	-	-15,5	-4,3

são, quase sempre, uma indicação de interações mais fortes que na mistura ideal, entre solvente e soluto, originando valores negativos de calores de misturas, boa solubilidade e menores valores para entropias de misturas com relação à mistura ideal.

A variação de entalpia parcial molar ($\Delta\bar{H}_i = \bar{H}_i - \bar{H}_i^{\circ}$) pode ser entendida considerando-se a reação, a T e X constantes:

1 mol de i puro (T) → solução (X = cte, T) $\Delta H = \Delta\bar{H}_i$.

A reação é realizada num processo limite tal que a composição X permanece inalterada. Quando X → 0, o valor de ΔH é igual ao valor da variação da entalpia parcial molar de i à diluição infinita ($\Delta\bar{H}_i^{\infty}$). Assim, por exemplo, para T = 298,15 K:

1 mol dma pura → solução [água-dma, X = 0 (dil. infinita)] $\Delta H = \Delta\bar{H}_{\text{dma}}^{\infty} = -18,9 \text{ kJmol}^{-1}$

$\Delta\bar{H}_{\text{dma}}^{\infty}$ contém informação do balanço energético das "ligações" que o componente tem no seio da solução com relação ao seu estado puro. No caso da diluição infinita as "ligações" de dma na solução são somente do tipo água-dma por causa da pequena probabilidade (X → 0) de haver ligações dma-dma. Neste caso, $\Delta\bar{H}_{\text{dma}}^{\infty}$ corresponde exatamente à diferença de energia entre quebrar todas as "ligações" de dma no estado puro e formar as novas "ligações" com água na solução. Se este calor for negativo então a soma das energias das "ligações" com a água é maior do que aquela entre dma. $\Delta\bar{H}_i^{\infty}$ para as várias temperaturas estudadas estão na tabela IV. Os valores negativos de $\Delta\bar{H}_{\text{dma}}^{\infty}$ em todo o intervalo de temperaturas estudado indicam que uma molécula de dma à diluição infinita em água está mais fortemente associada às moléculas de água do que às moléculas de dma quando no estado puro.

Vários mecanismos de interações entre solvente (água) e soluto (amidas) têm sido propostos que poderiam produzir entalpias menores e variações negativas de entropia. Entre eles, se poderia destacar camadas de solvatação, estruturação do solvente perto do soluto e formação de "clusters" por aprisionamento de grupos hidrofóbicos e formação de hidratos.

Alguns autores^{11,12} sugeriram que a estrutura da água contém água totalmente ligada, parcialmente ligada e água com OH "livre", que por sua vez está em equilíbrio com moléculas de água tendo um par de elétrons livres e com água do seio do líquido. Por outro lado, sabe-se que as amidas podem estar parcialmente associadas entre si formando dímeros⁷. Além disso, a interação água-carbonila (C = O ... H₂O) foi observada por espectroscopia Raman e ocorre às custas das ligações água-água¹³, sugerindo que a amida atua como destruidora da estrutura da água. Com base na estrutura da água⁶, dados espectroscópicos^{11,12} e resultados de MacDonald et al.¹⁴, as entalpias negativas para as misturas dma-H₂O e suas variações de volume podem ser associadas: (I) à polaridade e basicidade do grupo carbonila que se associa fortemente com a água; (II) à interação repulsiva entre os grupos hidrofóbicos (CH₃) e água fazendo com que os "clusters" tendam a se agrupar ou ter vida mais longa. Ambos os fatores causam liberação de energia e diminuição de volume nas misturas dma-H₂O em todo o intervalo de composições. Sob este ponto de vista, ao considerar as moléculas de dma e de dmf (dimetilformamida), os efeitos entálpicos e de variação de volume devem ser maiores no caso da dma, que apresenta maior polaridade e basicidade em sua carbonila, e por isso deve ter maior efeito repulsivo, pois possui três grupos CH₃ contra dois da dmf. Os dados de entalpia deste trabalho e da literatura⁴ (para a dmf) confirmam tais previsões.

Os estudos de misturas de água com substâncias orgânicas contendo grupos C=O, S=O e OH descritos na literatura, mostram que as pontes de hidrogênio se constituem na principal interação intermolecular. Vários pesquisadores^{4,5,10,15-19} atribuíram os extremos em função da composição, das propriedades: entalpia de misturas, viscosidade, densidade, tempo de relaxação spin-rede bem como as mudanças na capacidade calorífica e inibição de formação de micelas, à formação de hidratos estequiométricos.

Considerando o acima exposto, o mínimo observado para $\Delta H_m = f(X)$ em torno de 0,33, nas várias temperaturas estudadas nesse trabalho, sugere a formação do hidrato dma.2H₂O.

As variações negativas de volume não são sozinhas uma indicação de mecanismos especiais de formação de "clusters" ou de formação de pontes de hidrogênio. Assarson e Eirich⁵ apontaram uma causa mais fundamental que proporcionam os valores negativos de $\Delta \bar{V}_i$ baseada em considerações puramente geométricas. O volume vazio nos líquidos, compostos de moléculas empacotadas, abrange uma fração considerável do volume total. Quando moléculas pequenas são dissolvidas num fluido de grandes moléculas elas podem ocupar os espaços vazios deixados pelas grandes, e a possibilidade de uma variação negativa do volume é evidente. Este efeito é também evidente para misturas diluídas de grandes moléculas envolvidas por pequenas. Considerando esféricas as moléculas de amida e água, sendo o raio R da primeira o dobro do da segunda, Assarson e Eirich⁵ avaliaram as quantidades \bar{V}_{dma}^0 e $\Delta \bar{V}_{dma}^\infty$ em função do raio R.

$$\bar{V}_{dma}^0 = [(4\pi/3)R^3 + 1,59 R^3] N \quad (8)$$

$$\Delta \bar{V}_{dma}^\infty = [-0,51 R^3] N \quad (9)$$

onde N é o número de Avogadro. A equação (8) permite a avaliação de R quando \bar{V}_{dma}^0 é conhecido. O valor médio de \bar{V}_{dma}^0 nas três temperaturas (v. tabela IV) é 92,110 cm³mol⁻¹ o que conduz a $R = 3,0 \times 10^{-8}$ cm. Substituindo em (9), obtém-se $\Delta \bar{V}_{dma}^\infty = -8,6$ cm³mol⁻¹. O resultado desse cálculo na literatura⁵ é $-7,0$ cm³mol⁻¹ enquanto que o valor experimental é $-4,2$ cm³mol⁻¹. No presente trabalho o valor médio experimental (tabela IV) é $-6,5$ cm³mol⁻¹, em razoável concordância com o valor calculado com base em considerações geométricas. Isto corrobora a idéia de que mecanismos especiais de solvatação não podem ser inferidos somente com base em medidas de variações volumétricas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico — CNPq pelas bolsas concedidas e à CAPES-PADCT pelo suporte financeiro recebido.

REFERÊNCIAS

- Cilense, M.; Benedetti, A.V.; Vollet, D.R., *Ecl. Quím.* (1982) 7, 31.
- Benedetti, A.V.; Cilense, M.; Vollet, D.R.; Montagne, R.C., *Termochim. Acta* (1983) 66, 219.
- Cilense, M.; Benedetti, A.V.; Vollet, D.R., *Termochim. Acta* (1983) 63, 151.
- Benedetti, A.V.; Cilense, M.; Vollet, D.R.; Marques, M., *Ecl. Quím.* (1985) 10, 29.
- Assarsson, P.; Eirich, F.R., *J. Phys. Chem.* (1968) 72, 2710.
- Frank, F., "Water Comprehensive Treatise", Plenum, N. York, 1972; Eisemberg, D. e Kanzmann, W., "The structure and Properties of water", Oxford, V.P., N.Y. 1969. Walrofen, G.E., *J. Solution Chem.* (1973) 2, 159; Jackson, S.E.; Symons, M.C.R., *Chem. Phys. Lett.* (1976) 37, 551; Luck, W.A.P., *Angew. Chem.* (1980) 19, 28; Sceats, M.G.; Rice, S.A., *J. Chem. Phys.* (1980) 72, 3248 e 3260.
- Neuman Jr., R.C.; Woolfenden, W.R.; Jonas, V., *J. Phys. Chem.* (1969) 73, 3177.
- Spencer, J.N.; Garrett, R.C.; Mayer, F.J.; Merkle, J.E.; Powell, C.R.; Tran, M.T.; Berger, S.K., *Can. J. Chem.* (1980) 58, 1372.
- Takahashi, F.; Li, N.C., *J. Am. Chem. Soc.* (1966) 88, 1117.
- Assarsson, P.; Eirich, F.R., *Adv. Chem. Ser.* (1968) 84, 1.
- Paquette, J.; Jolicoleur, C., *J. Solution Chem.* (1977) 6, 403.
- Symons, M.C.R.; Harvery, J.M.; Jackson, S.E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* (1980) 76, 256.
- Rodgers, G.E.; Plane, R.A., *J. Chem. Phys.* (1975) 63, 818.
- MacDonald, D.D.; Estep, M.E.; Smith, M.D.; Hyne, J.B., *J. Solution Chem.* (1974) 3, 713.
- Cowie, J.M.G.; Toporowski, P.M., *Can. J. Chem.* (1961) 39, 2240.
- Bougard, J.; Jadot, R., *J. Chem. Thermodyn.* (1975) 7, 1185.
- Tokuhiro, T.; Menafra, L.; Szmant, H.H., *J. Chem. Phys.* (1974) 61, 2275.
- Ionescu, L.G.; de Souza, V.E.; Mastella, C.R.L., *Arq. Biol. Tecnol.* (1986) 29, 138.
- Ionescu, L.G.; Tokuhiro, T.; Czerniawski, B.J., *Bull. Chem. Soc. Japan* (1979) 52, 922.