



Manuel S. Páez<sup>1,2</sup>, Dairo E. Pérez<sup>1</sup>, Oscar L. Julio<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de fisicoquímica de mezclas líquidas, Laboratorio de Termodinámica de soluciones,  
Facultad de Ciencias Básicas, Departamento de Química, Universidad de Córdoba.

Carrera 6 No. 76-103. Km 3. Vía Cereté. Córdoba. Colombia.

\*autor para correspondencia: mspaezm@gmail.edu.co

Recibido: 19 de Enero de 2016. Aceptado: 7 de Marzo de 2016.

## Interacciones moleculares de las soluciones acuosas diluidas de nitrato de sodio a partir de datos viscosimétricos

### Resumen

Se determinaron experimentalmente los tiempos de flujo de soluciones  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  en el intervalo de concentración molal 0,0000-0,9996 (mol/kg). Se usó un microviscosímetro automático Anton Paar®, modelo AMVn, a temperaturas desde 283,15 K hasta 318,15 K cada 5 K y presión atmosférica de 0,101 MPa. A partir de los datos obtenidos, se calcularon las viscosidades dinámicas ( $\eta$ ), los coeficientes de viscosidad  $A$ ,  $B$  y  $C$  de la ecuación de Jones-Dole,  $dB/dT$  y los parámetros de activación del flujo viscoso ( $\Delta G^{\text{act}}$ ,  $\Delta H^{\text{act}}$  y  $\Delta S^{\text{act}}$ ) a dilución infinita. Los coeficientes  $A$ ,  $B$  y  $C$  resultaron positivos al igual que  $dB/dT$ . De acuerdo con el análisis del signo de este último, el  $\text{NaNO}_3$  actúa como un soluto formador de la estructura del agua. Por otro lado, los parámetros de activación del flujo viscoso a dilución infinita ( $\Delta G^{\text{act}}$ ,  $\Delta H^{\text{act}}$  y  $\Delta S^{\text{act}}$ ) revelaron que el proceso de flujo viscoso es endotérmico con un claro predominio de las interacciones ión-solvente.

**Palabras clave:** mezclas binarias, viscosidad dinámica, parámetros de activación, Jones-Dole.

## Molecular interactions of aqueous sodium nitrate solutions from viscometric data

### Abstract

Flow times of aqueous sodium nitrate solutions in the molal concentration interval 0.0000 to 0.9996 (mol/kg) were determined by using an automatic microviscosimeter AMVn Anton Paar® at temperatures ranging from 283.15 K to 318.15 K every 5 K and atmospheric pressure of 0.101 MPa. From the data obtained, the dynamic viscosities ( $\eta$ ), the viscosity coefficients  $A$ ,  $B$ , and  $C$  from the Jones-Dole equation,  $dB/dT$  and the activation parameters of viscous flow ( $\Delta G^{\text{act}}$ ,  $\Delta H^{\text{act}}$  and  $\Delta S^{\text{act}}$ ) at infinite dilution were calculated. The coefficients  $A$ ,  $B$ , and  $C$  were positive as well as  $dB/dT$ . On the one hand, according to the sign analysis, sodium nitrate acts as a structure-forming solute of the water. On the other hand, the activation viscous flow parameters at infinite dilution ( $\Delta G^{\text{act}}$ ,  $\Delta H^{\text{act}}$  y  $\Delta S^{\text{act}}$ ) revealed that the viscous flow process is endothermic with a clear ion-solvent interactions predominance.

**Keywords:** binary mixtures, dynamic viscosity, activation parameters, Jones-Dole.

## Interações moleculares de soluções aquosas diluídas de nitrato de sódio a partir de dados viscosimétricos

### Resumo

Foram determinados experimentalmente os tempos de fluxo de soluções  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  na gama de concentração molal 0,0000-0,9996 (mol/kg). Foi utilizado um microviscosímetro automático Anton Paar® modelo AMVn, a temperaturas desde 283,15 K até 318,15 K cada 5 K e à pressão atmosférica de 0,101 MPa. A partir dos dados obtidos foram calculadas as viscosidades dinâmicas ( $\eta$ ), os coeficientes de viscosidade  $A$ ,  $B$ , e  $C$  da equação Jones-Dole,  $dB/dT$  e os parâmetros de activação de fluxo viscoso ( $\Delta G^{\text{act}}$ ,  $\Delta H^{\text{act}}$  e  $\Delta S^{\text{act}}$ ) a diluição infinita. Os coeficientes  $A$ ,  $B$ , e  $C$  foram positivos, como  $dB/dT$ . De acordo com a análise do signo deste último, o  $\text{NaNO}_3$  age como um soluto formador da estrutura da água. Além disso, os parâmetros de ativação do fluxo viscoso à diluição infinita ( $\Delta G^{\text{act}}$ ,  $\Delta H^{\text{act}}$  y  $\Delta S^{\text{act}}$ ) revelaram que o processo de fluxo viscoso é endotérmico com uma clara predominância de interações ión-solvente.

**Palavras-Chave:** misturas binárias, viscosidade dinâmica, parâmetros de ativação, Jones-Dole.

## Introducción

La viscosidad es una propiedad de transporte que consigue explicar otros fenómenos y, por tanto, posee numerosas aplicaciones. Las propiedades volumétricas y viscosimétricas de las soluciones, especialmente aquellas que involucran sistemas electrolíticos tales como la densidad, la viscosidad, el coeficiente B, así como los parámetros de activación del flujo viscoso  $\Delta G^{\ddagger}$ ,  $\Delta H^{\ddagger}$  y  $\Delta S^{\ddagger}$  a dilución infinita, juegan un papel sumamente importante en numerosos procesos industriales y farmacéuticos, debido a que su estudio proporciona información valiosa acerca de las interacciones soluto-solvente en la solución.

Por ejemplo, la viscosidad de una disolución de un polímero es un factor a considerar en la aplicación de un recubrimiento, dado que, si el recubrimiento se va aplicar con pistola de aspersión, se requiere menor viscosidad que en el caso de la aplicación con brocha. En ambos casos, es necesario que la viscosidad se incremente gradualmente y de forma adecuada a medida que el disolvente se evapora.

Del mismo modo, los resultados de los parámetros derivados de la viscosidad a menudo son usados en medicina y química farmacéutica para predecir la absorción y la permeabilidad de fármacos a través de membranas biológicas (1, 2). Es bien conocido que los datos viscosimétricos y otros datos termodinámicos proporcionan información valiosa con respecto a las interacciones moleculares en solución. Por tal razón, el estudio de las propiedades fisicoquímicas de mezclas líquidas es esencial para contribuir a un mejor entendimiento de la teoría del estado líquido.

La viscosidad es afectada por varios parámetros: la masa molecular, la forma y el tamaño de las moléculas, la concentración, la temperatura y las interacciones moleculares (hidrofílicas, hidrofóbicas, e interacciones iónicas), por tanto, el estudio de la viscosidad de soluciones acuosas de electrolitos en función de la temperatura y la composición podría ayudar a comprender las interacciones ión-ión e ión-solvente (3). Algunos investigadores han reportado viscosidades de electrólitos 1:1 y discuten los resultados en términos de interacciones usando la ecuación de Jones-Dole (4-6), de manera que se empleó esta ecuación como modelo.

El propósito de este estudio consistió en evaluar experimentalmente la viscosidad y calcular sus propiedades derivadas, a fin de examinar los cambios estructurales y discutirlos en términos de las interacciones moleculares dominantes en las condiciones de estudio: 0,101 MPa y temperaturas desde 283,15 K hasta 318,15 K.

## Materiales y métodos

Los reactivos empleados fueron nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) grado analítico (99%) Sigma-Aldrich. El agua usada para preparar las soluciones fue destilada dos veces y desgasificada hasta obtener una conductividad menor de 2,0  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

Las soluciones del sistema  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , fueron preparadas en la escala de molalidad 0,0000–0,9996 mol/kg, utilizando el método gravimétrico, en recipientes de vidrio con tapa hermética, tomando todas las precauciones necesarias para evitar la contaminación de las muestras y la pérdida de agua por evaporación. Todas las medidas de masa fueron realizadas en una balanza analítica marca Precisa ES 225 SM-DR con una incertidumbre de  $\pm 1 \times 10^{-5}$  g.

Las densidades experimentales en la región de trabajo de las soluciones acuosas de  $\text{NaNO}_3$  se midieron con un densímetro digital de tubo vibratorio Anton Paar<sup>®</sup> DMA 5000, en el intervalo de temperatura 283,15–318,15 K y a la presión atmosférica 0,101 MPa. La celda del DMA se calibró con aire seco y agua ultra pura a presión atmosférica (7). Las muestras fueron termostataadas y controladas a  $\pm 0,001$  K. La incertidumbre en el valor de la densidad determinada fue de  $\pm 0,2 \times 10^{-5}$  g/cm.

Las viscosidades de las diferentes mezclas binarias en la región de trabajo se determinaron con un Microviscosímetro Automático Anton Paar<sup>®</sup> (AMVn) a presión atmosférica 0,101 MPa, en el intervalo de temperaturas 283,15–318,15 K, cada 5 K. La temperatura en las mediciones se controló mediante un sensor Pt 100 con una resolución de  $\pm 0,01$  K. El principio de medición del viscosímetro es la ley de Stokes, ecuación [1] (8), que arroja los tiempos de flujo y calcula automáticamente la viscosidad absoluta, previa incorporación de la densidad de la muestra. La viscosidad se obtuvo con una incertidumbre de  $\pm 0,001$  mPa·s.

$$\eta = Kt(\rho_b - \rho) \quad [1]$$

En esta ecuación  $\rho_b = 7,73000$  g/cm<sup>3</sup> es la densidad de la esfera,  $t$  es el tiempo de flujo, y  $K$  es la constante de calibración (8), la cual se obtuvo usando agua como líquido de calibración y los datos de viscosidad reportados por Riddick y Bunger (9). Se trabajó con un ángulo de inclinación de 30° a todas las temperaturas.

## Resultados y discusión

Los datos experimentales de la densidad del sistema  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , fueron ajustados por un procedimiento de mínimos cuadrados conforme a la ecuación [2]

$$\rho = a + bm + \frac{c}{T} + \frac{d}{m^2} + \frac{e}{T^2} + \frac{fm}{T} + gm^3 + \frac{h}{T^3} + \frac{im}{T^2} + \frac{jm^2}{T} \quad [2]$$

Donde  $\rho$  es la densidad de la solución,  $m$  (mol/kg) es la molalidad del  $\text{NaNO}_3$  en la mezcla  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $T$  es la temperatura absoluta,  $\sigma$  es la desviación estándar y las letras minúsculas desde  $a$  hasta  $j$  son parámetros ajustables. Los resultados de este ajuste se muestran en la Tabla 1, estos permiten obtener densidades de la mezcla  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , con la desviación estándar ( $\sigma$ ) especificada en dicha tabla.

**Tabla 1.** Parámetros de las ecuaciones [2] y [4] para la densidad y la viscosidad dinámica del sistema  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , con su desviación estándar ( $\sigma$ ), válida en el intervalo de 0,0000–0,9996  $m$  (mol/kg) y a las temperaturas de 283,15; 288,15; 293,15; 298,15; 303,15; 308,15 y 313,15 K

	Parámetros	$a$	$b$	$c$	$d$	$e$	$f$	$g$	$h$	$i$	$j$	$\sigma$
Ec 2	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	0,19950541	0,13416800	$5,15133 \times 10^2$	$6,5295 \times 10^{-3}$	-101217,65800	-61,7970653	$-7,45650 \times 10^{-4}$	5524360	11369,482090	-2,218913220	$3,4305 \times 10^{-5}$
Ec 4	$\eta$ (mPa·s)	11,11454737	-0,01848566	$-1,07712 \times 10^{-1}$	$3,4269 \times 10^{-4}$	$-3,627100 \times 10^{-7}$	$-1,29189 \times 10^{-2}$	$3,36138 \times 10^{-3}$	$-3,917650 \times 10^{-3}$			$4,7608 \times 10^{-4}$

A partir de los datos generados con la ecuación [2], y con ayuda de la ecuación de la ley de Stokes (ecuación [1] (8)), se evaluó la viscosidad dinámica,  $\eta$  (mPa·s) del sistema  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , a diferentes temperaturas de trabajo, previa determinación de la constante de calibración  $K$  (mPa·cm<sup>3</sup>/g).

Los valores encontrados de  $K$  son reunidos en la ecuación [3].

$$K = 1,261209955 - 0,00691505T + 0,00000979937T^2 \quad [3]$$

con una incertidumbre de  $\sigma = \pm 0,00002482027$  (mPa·cm<sup>3</sup>/g).

La viscosidad dinámica de las soluciones acuosas de nitrato de sodio alcanzada ( $\eta$ ), concuerda satisfactoriamente con la tendencia obtenida por Isono (10)  $\eta = f(m)$ , en el intervalo de concentración 0,0500-8,0000 m (mol/kg). Sin embargo, este trabajo, a diferencia del elaborado por Isono (10), se enfocó de manera más precisa en el intervalo diluido 0,0000-0,99963 (mol/kg), para de esta forma poder analizar mejor las interacciones moleculares que ocurren en solución. De igual forma, los datos experimentales para la viscosidad dinámica del sistema  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , fueron ajustados por un procedimiento de mínimos cuadrados con ayuda de la ecuación [4].

$$\eta = \frac{a+bm+cT+dm^2+eT^3}{1+fm+gm^2+hT} \quad [4]$$

Donde  $\eta$  es la viscosidad dinámica de la solución,  $m$  (mol/kg) es la molaridad del  $\text{NaNO}_3$  en la mezcla  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $T$  es la temperatura absoluta,  $\sigma$  es la desviación estándar y las letras minúsculas desde  $a$  hasta  $h$  son parámetros ajustables. Los resultados de este ajuste se muestran en la Tabla 1, junto a los resultados de densidad y desviación estándar ( $\sigma$ ).

A partir de las viscosidades dinámicas de la solución obtenidas con la ecuación [4], se determinó la viscosidad relativa ( $\eta_r$ ) como la razón de la viscosidad dinámica de la solución respecto a la del solvente puro ( $\eta_0$ ). Estas viscosidades, a su vez, se ajustaron usando un procedimiento de mínimos cuadrados con la ecuación [5] de Jones-Dole para soluciones electrolíticas (11).

$$\eta_r = 1 + Ac^{1/2} + Bc + Cc^2 \quad [5]$$

Donde  $c$  es la molaridad (mol/L),  $A$ , también llamado coeficiente de Falkenhagen, es una constante positiva que mide las interacciones de largo alcance ion-ion (fuerzas de Coulomb),  $B$  es una constante que tiene en cuenta la interacción ion-solvente (12) y el coeficiente de  $C$  incluye todas las interacciones estructurales soluto-solvente y soluto-soluto que no se toman en cuenta en los términos  $Ac^{1/2}$  y  $Bc$  (11). Las constantes  $A$ ,  $B$  y  $C$  son parámetros de ajustables y  $T$  es la temperatura en Kelvin. Los resultados de este ajuste se muestran en la Tabla 2.

El hecho de que los coeficientes  $B$  y  $C$  sean mucho mayores que  $A$  demuestra que las interacciones ion-solvente dominan el comportamiento fisicoquímico de este sistema, mientras que, los valores no nulos del parámetro  $A$  indican que en estas soluciones también se encuentran otro tipo de interacciones, que si bien no son dominantes, juegan un papel determinante a la hora de definir las propiedades de este sistema.

**Tabla 2.** Coeficientes  $A$ ,  $B$  y  $C$  de viscosidad de la ecuación de Jones Dole y  $dB/dT$  de las soluciones binarias en función de la temperatura

T(K)	A (L <sup>1/2</sup> /mol <sup>1/2</sup> )	B (L/mol)	C (L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )	dB/dT
283,15	0,0003	0,0110	0,0289	0,00213
288,15	0,0004	0,0200	0,0279	0,00209
293,15	0,0021	0,0307	0,0251	0,00205
298,15	0,0038	0,0424	0,0205	0,00201
303,15	0,0051	0,0490	0,0233	0,00197
308,15	0,0067	0,0571	0,0176	0,00193
313,15	0,0094	0,0660	0,0168	0,00189
318,15	0,0106	0,0771	0,0091	0,00185

La dependencia del coeficiente  $B$  de viscosidad de la ecuación anterior, con respecto a la temperatura, fue expresada con una ecuación [6].

$$B = -2,591 + 0,0165T - 0,00003T^2 \quad [6]$$

Los resultados de este ajuste, igual que los de  $dB/dT$ , se muestran en la Tabla 2.

Debido a que el coeficiente  $B$  y  $dB/dT$  son positivos, podría indicarse que en la solución acuosa de nitrato de sodio se forman agregados hidrofóbicos y que el soluto está fuertemente hidratado (13), es decir, el  $\text{NaNO}_3$  se comporta como un soluto formador (cosmotrópico) de la estructura del agua (14, 15). Por otra parte, el valor positivo del coeficiente  $C$  podría indicar el favorecimiento de autointeracciones iónicas e interacciones entre iones de signo opuesto no contempladas en los términos  $Ac^{1/2}$   $Bc$  (16). Esto reafirma la interpretación previamente atribuida a los parámetros  $A$ ,  $B$  y  $C$ , analizados conjuntamente.

Los datos de viscosidad también fueron examinados a través de la teoría del estado de transición de Eyring, donde un líquido está compuesto por moléculas distribuidas al azar, separadas por espacios libres, que están divididas, a su vez, por un gran número de pequeñas unidades llamadas cavidades. Se supone que estas cavidades se mueven con el volumen del líquido y que el salto de las moléculas desde una cavidad hacia otra, bajo la acción de algún esfuerzo cortante, causa el flujo de los líquidos. Durante este proceso, una molécula sólo 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 (17). En este sentido, para un líquido puro se ha demostrado que se cumple la siguiente ecuación [7] (18).

$$\eta_0 = \left(\frac{hN_A}{V_1^0}\right) \exp(\Delta \mu_1^{0\neq} / RT) \quad [7]$$

Donde  $h$  es la constante de Planck,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $\eta_0$  es la viscosidad del solvente en Pa·s,  $V_1^0$  es el volumen molar del solvente puro en m<sup>3</sup>/mol,  $R$  es la constante de los gases y  $\Delta \mu_1^{0\neq}$  es la contribución por mol del solvente de la energía libre de activación del flujo viscoso de la solución.

Cuando una solución fluye, tanto el soluto como las moléculas del solvente se mueven bajo la fuerza de cizallamiento. Entonces, la energía de activación del flujo viscoso para la solución ( $\Delta G^{s\neq}$ ), cuando la concentración del soluto tiende a cero ( $m_2 \rightarrow 0$ ), se puede escribir conforme a la ecuación [8].

$$\Delta G^{\infty\neq} = X_1 \Delta \mu_1^{0\neq} + X_2 \Delta \mu_2^{\infty\neq} \quad [8]$$

Donde  $X_1$  y  $X_2$  son las fracciones molares del solvente y soluto, respectivamente.  $\Delta \mu_2^{\infty\neq}$  como se define en la ecuación anterior, incluye cualquier cambio en la energía libre de activación de las moléculas de disolvente causados por la presencia del soluto, así como la contribución del movimiento propia del soluto (19). De acuerdo con la teoría de Feakins (20), el coeficiente  $B$  de viscosidad está relacionado con  $\Delta \mu_2^{\infty\neq}$  por la ecuación [9].

$$B = \frac{V_1^0 - V_2^\infty}{1000} + \left(\frac{V_1^0}{1000}\right) \left(\frac{\Delta \mu_2^{\infty\neq} - \Delta \mu_1^{0\neq}}{RT}\right) \quad [9]$$

Esta puede ser reorganizada de la siguiente manera, ecuación [10].

$$\Delta \mu_2^{\infty\neq} = \Delta \mu_1^{0\neq} + \frac{RT}{V_1^0} [1000B - (V_1^0 - V_2^\infty)] \quad [10]$$

Donde  $V_1 = \sum x_i M_i / \rho$  es volumen molar parcial del solvente puro ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) y  $V_2^\infty$  es el volumen molar parcial estándar del soluto a dilución infinita. Los términos  $X_i$  y  $M_i$  denotan las fracciones molares y el peso molecular del  $\text{H}_2\text{O}$  ( $M_1$ ) y del  $\text{NaNO}_3$  ( $M_2$ ) respectivamente. Los valores calculados de  $\Delta \mu_1^{0\neq}$ ,  $\Delta \mu_2^{\infty\neq}$ ,  $V_1^0$  y  $V_2^\infty$  son dados en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Valores de energía libre de activación del solvente,  $\Delta \mu_1^{0\neq}$  y del soluto a dilución infinita,  $\Delta \mu_2^{\infty\neq}$ , volumen molar del agua,  $V_1^0$  y volumen molar parcial a dilución infinita del nitrato de sodio,  $V_2^\infty$

T (K)	$\Delta \mu_1^{0\neq}$ (kJ/mol)	$\Delta \mu_2^{\infty\neq}$ (kJ/mol)	$V_1^0$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$V_2^\infty$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
283,15	9,602	12,627	18,020	26,170
288,15	9,440	13,667	18,031	27,240
293,15	9,297	14,469	18,046	28,240
298,15	9,167	15,894	18,067	28,990
303,15	9,044	16,686	18,093	29,650
308,15	8,938	17,199	18,122	30,160
313,15	8,831	17,563	18,156	30,550
318,15	8,743	17,789	18,193	30,910

Se puede observar en la Tabla 3 que los valores de  $\Delta \mu_2^{\infty\neq}$  son positivos y más grandes que  $\Delta \mu_1^{0\neq}$ , lo que podría indicar que el nitrato de sodio se comporta como un soluto formador de la estructura del agua, como previamente se había concluido. Por otra parte, los grandes valores de  $\Delta \mu_2^{\infty\neq}$  podrían ser consecuencia de las fuertes interacciones ión-solvente en este sistema. En otras palabras, la formación del estado de transición es menos favorecida en presencia del nitrato de sodio, es decir, la formación del estado de transición podría estar acompañada por la ruptura y la distorsión de las fuerzas intermoleculares en la estructura del solvente. En los estudios de Rajagopal y Jayabalakrishnan (19) y Mishra y Gautam (21) se encuentran resultados similares para otros sistemas de estudio.

La energía libre de activación del flujo viscoso ( $\Delta G^{\infty\neq}$ ) para la solución cuando la concentración del soluto tiende a cero ( $m_2 \rightarrow 0$ ) fue calculada con ayuda de la ecuación [11].

$$\Delta G^{\infty\neq} = X_1 \Delta \mu_1^{0\neq} + X_2 \Delta \mu_2^{\infty\neq} \quad [11]$$

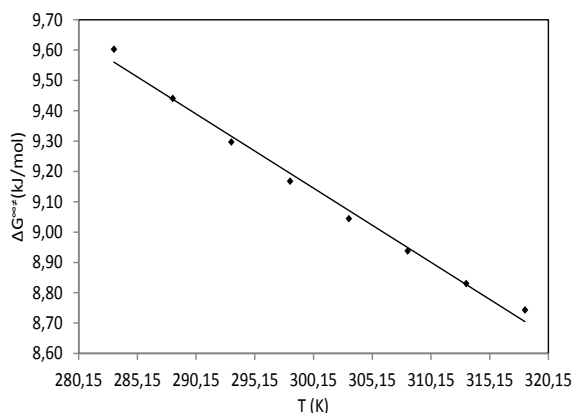
Los valores de la entalpía de activación ( $\Delta H^{\infty\neq}$ ) y la entropía de activación ( $\Delta S^{\infty\neq}$ ), cuando la concentración del soluto tiende a cero, fueron calculados usando la ecuación fundamental [12].

$$\Delta G^{\infty\neq} = \Delta H^{\infty\neq} - T \Delta S^{\infty\neq} \quad [12]$$

Aquí los valores de  $\Delta H^{\infty\neq}$  y  $\Delta S^{\infty\neq}$  fueron determinados usando un procedimiento de regresión lineal a partir de la Figura 1 de  $\Delta G^{\infty\neq}$  en función de  $T$ . Los resultados se muestran en la Tabla 4, e indican que estos parámetros son independientes de la temperatura.

Los valores de  $\Delta H^{\infty\neq}$ , para el sistema de estudio son positivos, lo que podría indicar que el proceso del flujo viscoso es endotérmico. Esto implica que dicho proceso no es favorable termodinámicamente y es necesario hacer un trabajo sobre el sistema para romper la barrera energética en el proceso de flujo.

Los valores positivos de la variación de entropía de activación  $\Delta S^{\infty\neq}$  muestran que las especies que forman el estado activado son más desordenadas que en el estado inicial, este último más estructurado. Este comportamiento se ha observado en otros sistemas de estudio (22-25).



**Figura 1.** Regresión lineal de  $\Delta G^{\infty\neq}$  en función de la temperatura (T)

**Tabla 4.** Parámetros de activación de flujo viscoso del  $\text{NaNO}_3$  a dilución infinita

T (K)	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15
$\Delta H^{\infty\neq}$ (kJ/mol)	16,482							
$\Delta S^{\infty\neq}$ (kJ/mol·K)	0,0244							
$R^2$	0,9918							

## Conclusiones

En este trabajo se reportan las viscosidades y densidades experimentales del sistema  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , en la región diluida (0,0000-0,9996 mol/kg), a las temperaturas desde 283,15 hasta 318,15 K, cada 5 K y a 0,101 MPa. Los coeficientes  $A$ ,  $B$  y  $C$  del sistema  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  son positivos en todo el intervalo de concentración a todas las temperaturas de estudio.



Los valores de los coeficientes  $B$  y  $C$  resultan ser mucho mayores que el coeficiente  $A$ , lo que indica un claro predominio de las interacciones ion-solvente. Adicionalmente los valores de  $dB/dT$  son positivos a lo largo de todas las isotermas y composiciones de  $\text{NaNO}_3$ , hecho que indica que el nitrato de sodio actúa como un soluto formador de la estructura del agua.

Por otro lado, cuando ( $m_2 \rightarrow 0$ ), los valores de los parámetros de activación son positivos. El signo de  $\Delta G^{s\ddagger}$  evidencia una dificultad mayor en el movimiento de los iones de la sal para desplazarse a través del disolvente, de ahí que se necesite mayor energía para saltar de una posición de equilibrio a la otra. Finalmente, el signo positivo de  $\Delta H^{s\ddagger}$  y  $\Delta S^{s\ddagger}$  implicaría que dicho proceso no es favorable termodinámicamente y además sugiere que las especies en el estado de transición presentan una estructura más desordenada que las especies en estado activado.

## Agradecimientos

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

## Referencias

- Iqbal, M. J.; Chaudhry, M.A. Thermodynamic study of three pharmacologically significant drugs: density, viscosity and refractive index measurements at different temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *41*, 221–226. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2008.09.016>.
- Tarlok S. B.; Harpreet, S.; Parampaul, K. B. Volumetric and viscometric properties of some sulphadiazine drugs in aqueous solutions of sodium chloride at  $T = (288.15 \text{ to } 318.15) \text{ K}$ . *J. Chem. Eng. Data.* **2010**, *55*, 3872–3881. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jc900798p>.
- Páez, M.; Cantero, P.; Peña, J. Viscosidades de la mezcla n,n-Dimetilformamida + I-Butanol a Diferentes Temperaturas. *Inf. Tecnol.* **2012**, *23* (3), 149-156. DOI: <http://dx.doi.org/10.4067/s0718-07642012000300018>.
- Masood, S.; Saeed, R.; Ashfaq, M.; Irfan, A. Ion-solvent and ion-ion interactions of NaCl aqueous and aqueous maltose solutions at 298–323 K on viscosity data. *Russ. J. Phys. Chem. A.* **2014**, *88* (12), 2102–2107. DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/s0036024414120346>.
- Saeed, R.; Uddin, F.; Fazal, A. Effect of electrolyte concentration on viscous flow of polymer solutions. *J. Chem. Eng. Data.* **2002**, *47* (6), 1359-1362. DOI: <http://dx.doi.org/10.1134/s0036024414120346>.
- Kharat, S. J. Density and viscosity studies of aqueous solutions of cesium trifluoroacetate at different temperatures. *J. Chem. Eng. Data.* **2008**, *53* (6), 1292-1294. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jc700703h>.
- Spieweck, F.; Bettin, H. Solid and liquid density determination. *Techn. Mess.* **1992**, *59* (6), 285-1292. DOI: <http://dx.doi.org/10.1524/teme.1992.59.6.237>.
- Instruction Manual AMVn Automated Microviscometer. Printed: Anton Paar, Austria, 2008, pp 43.
- Riddick, J. A.; Bunger, W. B. *Organic solvents*. 3rd ed.; Wiley & Sons: New York, 1970; Vol. 2, pp 67-68.
- Isono, T. Density, viscosity, and electrolytic conductivity of concentrated aqueous electrolyte solutions at several temperatures. Alkaline-earth chlorides, lanthanum chloride, sodium chloride, sodium nitrate, sodium bromide, potassium nitrate, potassium bromide, and cadmium nitrate. *J. Chem. Eng. Data.* **1984**, *29* (1), 45-52. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/jc00035a016>.
- Kaminsky, M. The concentration and temperature dependence of the viscosity of aqueous solutions of strong electrolytes. III. KCl,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{BeSO}_4$ , and  $\text{MgSO}_4$  solutions. *Z. Physik. Chem. Neue Folge.* **1957**, *12*, 206-231.
- Svorstol, I.; Sigvartsen, T.; Songstad, T.; Ernster, L.; Lönnberg, H.; Berg, J. E. *et al.* Solvent properties of dichloromethane. VII. Viscosity studies of electrolytes in dichloromethane. *Acta Chem. Scand.* **1988**, *42*, 133-144. DOI: <http://dx.doi.org/10.3891/acta.chem.scand.42b-0133>.
- Abdulagatov, I. M.; Zeinalova, A. B.; Azizov, N. D. Experimental viscosity B-coefficients of aqueous LiCl solutions. *J. Mol. Liq.* **2006**, *126* (1-3), 75-88. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2005.10.006>.
- Páez, M.; Alvis, A.; Arrazola, G. Efecto de la temperatura sobre la viscosidad de soluciones acuosas diluidas de Cloruro de 1-Butil-3-metilimidazolium  $[\text{Bmim}^+][\text{Cl}^-]$ . *Inf. Tecnol.* **2014**, *25* (3), 185-190. DOI: <http://dx.doi.org/10.4067/s0718-07642014000300021>.
- Motin, M. A.; Biswas, T. K.; Huque, E. M. Volumetric and viscosimetric studies on sodium nitrate and potassium nitrate in aqueous and  $\text{H}_2\text{O}$ -urea solutions. *Monatsh. Chem.* **2003**, *134* (4), 475-487. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00706-002-0480-0>.
- Zhao, H. Viscosity B-coefficients and standard partial molar volumes of amino acids, and their roles in interpreting the protein (enzyme) stabilization. *Biophys. Chem.* **2006**, *122* (3), 157–183. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bpc.2006.03.008>.
- Duangthongsuk, W.; Wongwises, S. Measurement of temperature-dependent thermal conductivity and viscosity of  $\text{T}_i\text{O}_2$ -water nanofluids. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **2009**, *33* (4), 706-714. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2009.01.005>.
- Shekaari, H.; Jebali, F. Solute-Solvent interactions of amino acids in aqueous 1-Propyl-3-Methylimidazolium bromide ionic liquid solutions at 298.15 K. *J. Solution Chem.* **2010**, *39* (10), 1409–1427. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10953-010-9597-719>.
- Rajagopal, K.; Jayabalakrishnan, S. S. A volumetric and viscometric study of 4-aminobutyric acid in aqueous solutions of metformin hydrochloride at 308.15, 313.15 and 318.15 K. *J. Serb. Chem. Soc.* **2011**, *76* (1), 129–142. DOI: <http://dx.doi.org/10.2298/jsc090616002r>.
- Glasstone, S.; Laidler, K.; Eyring, H. *The theory of rate processes*. McGraw Hill: New York, 1941; p. 477.
- Mishra, A. P.; Gautam, S. K. Viscometric and volumetric studies of some transition metal chlorides in glycine water solution. *Indian J. Chem.* **2001**, *40* (A), 100-104.
- Sinha, B.; Sarkar, A.; Kumar, P.; Brahman, D. Physicochemical properties of L-Alanine in aqueous silver sulphate solutions at (298.15, 308.15, and 318.15) K. *Int. J. Thermophys.* **2011**, *32* (10), 2062-2078. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10765-011-1060-523>.

23. Yan, Z.; Wang, J.; Lu, J. Viscosity behavior of some  $\alpha$ -amino acids and their groups in water-sodium acetate mixtures. *Biophys. Chem.* **2002**, *99* (3), 199-207. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0301-4622\(02\)00200-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0301-4622(02)00200-4).
24. Khanuja, P. Volumetric and viscometric study of interactions of amino acids in aqueous sucrose solution at different temperatures. *Chem. Sci. Trans.* **2013**, *2* (4), 1268-1275. DOI: <http://dx.doi.org/10.7598/cst2013.524>.
25. Farhad, H. M.; Kumar, B. T.; Islam, M. N.; Entazul, H. M. Volumetric and viscometric studies on dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous and in aqueous amino acid solutions in premicellar region. *Monatsh. Chem.* **2010**, *141* (12), 1297-1308. doi:10.1007/s00706-010-0402-5. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s00706-010-0402-5>.

**Article citation:**

Páez, M. S.; Pérez, D. E.; Julio, O. L. Interacciones moleculares de las soluciones acuosas diluidas de nitrato de sodio a partir de datos viscosimétricos. *Rev. Colomb. Quim.* **2016**, *45*(1), 21-26. DOI: <http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v45n1.57200>