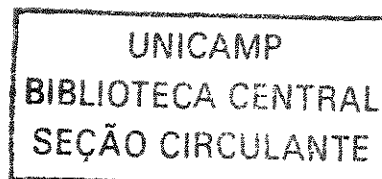


Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Química

Área de Concentração:

Sistemas de Processos Químicos e Informática



Estudo experimental e modelagem da entalpia em excesso de soluções líquidas binárias contendo 1-heptanol/acetonitrila e 1-octanol/acetonitrila a 298,15 , 313,15 , 323,15K e pressão atmosférica.

Autora: Luciane D'Agostini

Orientador: Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

Tese de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo
Junho 2003

2003 26732

UNIDADE	BE
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	D134e
V	EX
TOMBO BCI	55078
PROC.	16-124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	07/08/03
Nº CPD	

CM00187262-1

BIBID. 297404

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

D134e

D'Agostini, Luciane

Estudo experimental e modelagem da entalpia em excesso de soluções líquidas binárias contendo 1-heptanol/acetonitrila e 1-octanol/acetonitrila a 298,15k, 313, 15k, 323 e pressão atmosférica / Luciane D'Agostini.--Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientador: Artur Zaghini Frascosconi.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

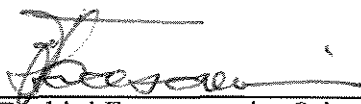
1. Entalpia. 2. Solução (Química). 3. Calorimetria. 4. Modelagem de dados. I. Frascosconi, Artur Zaghini. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

“Estudo experimental e modelagem da entalpia em excesso de soluções líquidas binárias contendo 1-heptanol/acetonitrila e 1-octanol/acetonitrila à 298,15, 313,15, 323,15K e pressão atmosférica.”

Autora: Luciane D’Agostini

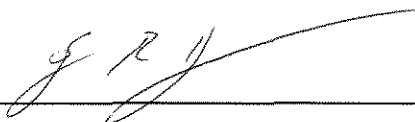
Tese defendida e aprovada em 04 de junho de 2003, pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi – Orientador
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

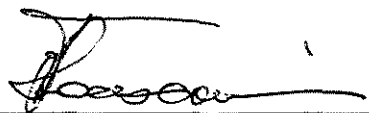


Prof. Dr. Pedro Luiz Onófrio Volpe
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Esta versão corresponde à redação final da tese de mestrado defendida por Luciane D'Agostini e aprovada pela comissão julgadora em 04 de junho de 2003.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Zaghini', is positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi pelas orientações e por toda a atenção dispensada.

A CAPES pelo apoio financeiro.

ABSTRACT

The aim of this work was to obtain experimental data of the excess enthalpies versus composition at several temperature for binary solutions of alcohol + acetonitrile, and to apply the solution model ERAS. The behavior of excess enthalpy was analyzed according to intermolecular forces.

The studied system were 1-heptanol/acetonitrile and 1-octanol/acetonitrile under atmosphere pressure and at 298.15 313.15 and 323.15K. The data of excess enthalpy were obtained using an adiabatic calorimeter.

The curves of excess enthalpy plotted against mole fraction show positive values over the whole composition range in the temperature range studied, and also it was observed that the excess enthalpies increased with the length of the alcohol chain and with increasing the temperature.

The model is able to describe well main features behavior of the curves of excess enthalpy for the studied systems.

RESUMO

O objetivo deste trabalho consistiu no levantamento de dados experimentais da entalpia em excesso em função da composição a diversas temperaturas de soluções binárias do tipo álcool + acetonitrila, e na aplicação do modelo de soluções ERAS para correlacionar os dados obtidos experimentalmente. O comportamento da entalpia em excesso foi analisado segundo as forças intermoleculares presentes nas soluções líquidas.

Os sistemas estudados foram 1-heptanol/acetonitrila e 1-octanol/acetonitrila à pressão atmosférica e às temperaturas de 298,15, 313,15 e 323,15K. Os dados da entalpia em excesso foram obtidos por meio de um calorímetro adiabático.

As curvas da entalpia em excesso em função da fração molar apresentam valores positivos em toda a faixa de composição nas temperaturas estudadas, e observou-se também que a entalpia em excesso aumenta com o comprimento da cadeia hidrocarbônica do álcool e com o aumento da temperatura.

O modelo ERAS é capaz de descrever qualitativamente as principais características do comportamento das curvas da entalpia em excesso para os sistemas estudados.

SUMÁRIO

	pag.
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Trabalhos realizados para V^E	3
2.2 Trabalhos realizados para G^E e H^E	5
3. FORMALISMO TERMODINÂMICO	7
3.1 Definições.....	7
3.2 Relações análogas com as funções em excesso	8
4. CALORIMETRIA.....	10
4.1 História e evolução da calorimetria	10
4.2 Classificação dos calorímetros.....	11
4.2.1 Compensação do efeito térmico.....	11
4.2.1.1 Compensação através da mudança de fase	12
4.2.1.2 Compensação através de efeitos elétricos	12
4.2.1.3 Compensação pelo calor de reação química.....	13
4.2.2 Medição das diferenças de temperatura.....	13
4.2.2.1 Medição da diferença de temperatura dependente do tempo	13
4.2.2.2 Medição da diferenças de temperatura local	14
4.2.3 Modo de operação.....	14
4.2.3.1 Operação Isotérmica	14
4.2.3.2 Operação isoperibólica	15
4.2.3.3 Operação adiabática.....	15
4.2.3.4 Operação de temperatura exploratória.....	16
4.3 Critérios para avaliação de um calorímetro	17
4.3.1 Considerações gerais	17
4.3.2 Mistura de líquidos.....	17
4.3.3 Precisão.....	17
4.3.4 Exatidão	18
4.3.5 Limite de Detecção e Sensibilidade	18
4.3.6 Linha base	18
4.4 Calibração do calorímetro e processos testes.....	19
4.4.1 Calibração do circuito eletrônico	19
4.5 Registrador e Termograma	20
5. MODELAGEM.....	23
5.1 Modelos.....	23
5.2 Modelo ERAS.....	24
5.3 Método de Nath e Bender	31
6. PARTE EXPERIMENTAL.....	33
6.1 Metodologia utilizada.....	33

6.2 Reagentes	33
6.3 Descrição do equipamento	34
6.4 Procedimento experimental.....	35
6.4.1 Procedimento de ajuste das escalas do registrador	35
6.4.2 Procedimentos na calibração	36
6.4.3 Procedimentos na calorimetria e na calorimetria reversa.....	36
6.5 Determinação de h^E	38
7. <i>RESULTADOS EXPERIMENTAIS</i>	42
7.1 Calibração do calorímetro	42
7.2 Volume dos reagentes e resultados experimentais.....	43
7.2.1 - Sistema água/etanol.....	44
7.2.1.1 Comparação com os dados da literatura	46
7.2.3 Sistema acetonitrila/1-octanol	54
7.3 Propagação de incertezas.....	63
7.3.1 Propagação de incertezas da calibração	63
7.3.2 Propagação de incertezas na capacidade calorífica.....	64
7.3.3 Propagação de incertezas em h^E	66
8 - <i>MODELAGEM DE h^E</i>	67
8.1 Modelo ERAS.....	67
8.2 Equação de Redlich-Kister	69
8.3 Cálculo do desvio padrão.....	70
8.4 Comparação com os dados da literatura.....	82
9 - <i>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</i>	84
9.1 Sistema Etanol-Água a 298,15K.....	84
9.2 Sistemas Acetonitrila – Alcoois	84
10 - <i>CONCLUSÃO</i>	87
<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	88

NOMENCLATURA

Δh^* = entalpia de associação.
 Δv^* = volume de reação de associação.
 A = área superficial da molécula, parâmetro da equação de Redlich-Kister, constante de calibração.
 B = constante de calibração.
 C = concentração, capacidade calorífica, constante de calibração.
 c_p = capacidade calorífica molar.
 C_v = capacidade calorífica do vaso.
 D = constante de calibração.
 d = densidade.
 F = grandeza, função a ser minimizada.
 g = energia livre de Gibbs molar.
 G = energia livre de Gibbs.
 H = entalpia.
 h = entalpia molar.
 K = constante de associação.
 k = número de parâmetros da equação de Redlich-Kister.
 m = indica função termodinâmica, número de monômeros associados, parâmetro auxiliar, número de parâmetros da equação de Redlich-Kister.
 M = massa molar.
 n = indica quantidade de matéria, número de componentes da solução, número de monômeros associados, número de pontos experimentais.
 n_D = índice de refração.
 p = pressão, ponto experimental.
 Q = energia fornecida pela resistência.
 R = constante universal dos gases.
 r = resistência.
 s = entropia molar, relação área/volume da molécula.
 S = entropia total.
 T = temperatura.
 T_0 = temperatura de referência inicial.
 T_r = temperatura de referência.
 U = energia interna total.
 v = volume molar, volume do segmento (ERAS).
 V = volume total, volume molar (ERAS), volume da esfera.
 x = indica fração molar, variável.
 X = logaritmo natural da resistência.
 y = variável.

LETRAS GREGAS

α = fator de proporcionalidade, coeficiente de expansão térmica.

χ = parâmetro de interação física.

δ = incerteza ou desvio.

ϕ = fração volumétrica.

γ = coeficiente de atividade.

φ = fração volumétrica do monômero isolado.

κ = coeficiente de compressibilidade.

θ = fração superficial.

σ = desvio padrão.

Δ = incremento na função, variação da função devido à associação.

ÍNDICE INFERIOR

0 = inicialmente no vaso Dewar, antes da mistura.

A = oligômero "A", componente "A".

A0 = grandeza de "A" referente a T₀.

A1 = monômero "A" isolado.

AB = oligômero "AB".

ass = efeito das associações das moléculas.

B = oligômero "B", componente "B".

b = ebulição normal.

B1 = monômero "B" isolado.

bid = ebulição ideal.

c = correlação de Redlich-Kister.

calc = valor calculado.

chem = contribuição química.

i = componente "i".

i,0 = componente "i" inicialmente no vaso Dewar antes da mistura.

id = ideal.

j = o componente "j".

j,0 = o componente "j" inicialmente no vaso Dewar antes da mistura.

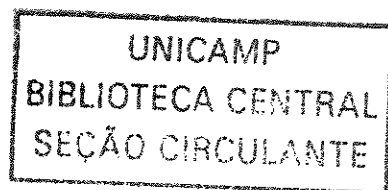
l = líquido.

M = referente à solução.

phys = contribuição física.

polar = efeito da polaridade da molécula.

v = vapor



ÍNDICE SUPERIOR

$\bar{}$ = grandeza molar parcial.
 \sim = grandeza reduzida.
 $*$ = grandeza característica.
 E = grandeza em excesso.
ideal = comportamento ideal.
 o = componente puro.
 s = vapor saturado
 v = vaporização.

1. INTRODUÇÃO

Soluções líquidas podem apresentar grandezas termodinâmicas cujos valores numéricos multiplicados pela concentração sejam diferentes da soma dos valores numéricos das grandezas dos componentes puros. O estudo dessas soluções líquidas pode ser realizado através das grandezas em excesso, as quais medem o desvio do comportamento real da solução em relação ao modelo de solução idealizada. Uma dessas grandezas é a energia livre de Gibbs em excesso G^E , a qual é muito importante no estudo do equilíbrio termodinâmico em soluções líquidas não ideais, pois está relacionada com o coeficiente de atividade γ_i . Uma outra grandeza em excesso de grande interesse é a entalpia em excesso H^E .

Uma relação exata entre essas duas grandezas pode ser estabelecida desde que se conheça a sua dependência com a temperatura. Essa relação exata entre duas grandezas termodinâmicas H^E e G^E é muito útil, pois através dela é teoricamente possível o cálculo de H^E a partir de dados de equilíbrio e vice-versa.

Na engenharia o conhecimento de dados de H^E e G^E são muito importantes, pois com eles é possível realizar balanços de energia em colunas de destilação e a otimização energética em processos de separação. A otimização energética para projetos de unidades de separação é um fator predominante na redução de custos para as indústrias.

Muitos trabalhos foram desenvolvidos com o propósito de otimização energética de diversos processos de separação (extração, destilação e torres de absorção). Cita-se como referência os trabalhos de Nascimento, L.M. (1994), Oliveira, C.C. (1996), Hubinger, D. M. (1994).

Além da sua aplicação na engenharia o estudo do comportamento de H^E em soluções líquidas contribui para a interpretação da natureza de forças intermoleculares que atuam entre as moléculas do mesmo componente e entre moléculas distintas, presentes nas soluções líquidas.

Paralelamente a análise dos valores da entalpia em excesso é útil para a formulação de novos modelos de soluções líquidas e testar modelos já existentes. Muitos desses modelos de solução desenvolvidos predizem a entalpia em excesso de diversas soluções líquidas binárias e assim possibilitam a compreensão da natureza das interações intermoleculares presentes nessas soluções.

A escolha por este tema de tese é motivado pela inexistência de dados na literatura de valores de H^E para os sistemas acetonitrila/1-heptanol e acetonitrila/1-octanol nas temperaturas de 298,15, 313,15 e 323,15K, fato esse constatado no trabalho de Pina (1996) até a data deste trabalho. Com a determinação de dados experimentais de H^E para estes sistemas, será possível ajustar o parâmetro X_{AB} (parâmetro de interação física presente no modelo ERAS) através desses dados e comparar com os valores obtidos através do ajuste dos dados experimentais de V^E .

Cita-se, também, como motivação do trabalho a existência na literatura de dados de G^E (Dohnal, Veseley e Holub, 1977), V^E (Aznarez e Postigo, 1998) e H^E (Nagata e Tamura, 1988) para sistemas do tipo acetonitrila-álcool, sendo que no caso de dados de H^E , os sistemas estudados restringem-se a sistemas acetonitrila com álcoois de cadeia mais curta (metanol-butanol).

Vale ressaltar que sistemas contendo compostos fortemente polares têm sido alvo de muitos estudos, pois permitem analisar a influência da magnitude dos momentos dipolares sobre as grandezas em excesso. O sistema do tipo acetonitrila-álcool estudado neste trabalho é um exemplo típico de um sistema formado por substâncias fortemente polares, e que apresenta grande importância devido ao seu uso freqüente como solvente na indústria química (Berthel et al., 1983).

O objetivo deste trabalho consiste na determinação experimental de dados da entalpia em excesso através de um calorímetro adiabático para os sistemas 1-heptanol/acetonitrila e 1-octanol/acetonitrila, variando todo o intervalo de concentração nas temperaturas de 298,15, 313,15 e 323,15K à pressão atmosférica, com o intuito de analisar o comportamento da entalpia em excesso em relação à composição, ao comprimento da cadeia hidrocarbônica do álcool e ao efeito da temperatura.

Um modelo de solução adequado ERAS (Extended Real Associated Solution Model) será aplicado para correlacionar os dados experimentais. O estudo desses sistemas constituídos por moléculas polares possibilita testar a aplicabilidade do modelo de solução ERAS a sistemas polares, dando assim continuidade a vários trabalhos realizados sobre entalpia em excesso para sistemas formado por moléculas polares (Nagata e Tamura, 1988, 1997 e 2000) e (Nagata e Gotoh, 1996).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica faz uma descrição histórica e cronológica dos estudos das grandezas em excesso para diversas soluções líquidas binárias polares. Esta revisão levou em conta trabalhos experimentais e teóricos (modelagem).

O estudo do comportamento das grandezas em excesso em soluções líquidas contribui para a interpretação da natureza das forças intermoleculares que atuam na solução, importância esta já ressaltada no capítulo anterior. Baseando-se neste fato muitos trabalhos experimentais e teóricos do estudo do comportamento das grandezas em excesso em soluções líquidas foram realizados com a finalidade de uma melhor compreensão da natureza das forças intermoleculares presentes em soluções líquidas.

Muitos trabalhos foram realizados para a determinação e estudo do comportamento do volume em excesso, da energia livre de Gibbs em excesso e outros para entalpia em excesso. Neste trabalho ressaltar-se-á os estudos de V^E , G^E e de H^E para sistemas líquidos binários polares do tipo acetonitrila-álcool.

2.1 Trabalhos realizados para V^E

Cibulka (1984) estudou o volume molar em excesso de uma solução contendo álcool alifático + acetonitrila a 298,15 e 308,15K. Verificou-se que V^E aumentava com o aumento da cadeia de álcool e com o aumento da temperatura. Os álcoois variaram do metanol ao hexanol.

Dewan e Mehta (1985) estudaram o volume em excesso de n-octanol + acetonitrila, + butironitrila. V^E apresentou valores positivos tanto para a mistura n-octanol + acetonitrila como para butironitrila, e estes valores diminuíram na sequência butironitrila>acetonitrila. É bem conhecido que os álcoois são fortemente associados, e que o grau de associação depende do comprimento da cadeia, da posição do grupo alquil e da temperatura. Devido ao efeito indutivo eletro-doador do grupo alquil, a força das ligações intermoleculares nos álcoois diminui com o aumento do comprimento da cadeia, implicando que o álcool de cadeia longa tem menor capacidade de doar prótons. O efeito da adição da acetonitrila ou butironitrila ao n-octanol parece ser a despolimerização do álcool agregado resultando na contribuição positiva do volume em excesso.

Narayanaswamy, Dharmaraju e Raman (1986) mediram o volume em excesso para acetonitrila + n-propanol a 303,15K. Os valores positivos de V^E levam a crer que a interação específica entre acetonitrila e álcool é bastante pequena, ou até mesmo inexistente.

Sandhu et al (1986) mediram o volume em excesso de misturas binárias de álcoois alifáticos com acetonitrila. Os valores do volume em excesso aumentaram linearmente com o aumento no número de átomos de carbonos na cadeia de álcool. Os álcoois variaram do metanol ao heptanol.

Kaur et al (1991) mediram o volume molar em excesso para soluções binárias de n-propanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol com n-octano, n-decano e n-dodecano. Verificou-se que para um n-alcano fixo o valor de V^E decresce com o aumento do número de grupos CH_2 no álcool. Para um álcool fixo o valor torna-se mais positivo com o aumento do comprimento da cadeia do n-alcano.

No caso de soluções com n-alcano, a quebra das ligações de hidrogênio entre as moléculas de álcool pela diluição com n-alcano leva a expansões do volume ($V^E > 0$).

Saha, Das e Hazra (1995) mediram os valores da viscosidades e os volume em excesso para misturas binárias de acetonitrila/metanol em função da fração molar do álcool nas temperaturas de 298,15, 308,15 e 318,15K. Os valores de V^E mostram-se negativos para todas as temperaturas investigadas.

Pina (1996) realizou um estudo experimental do volume em excesso de soluções de 1-heptanol/acetonitrila e 1-octanol/acetonitrila nas temperatura de 293,15, 298,15 e 313,15K. Os valores experimentais do volume em excesso foram positivos, aumentando sua magnitude a medida que a cadeia de álcool aumenta e também com o aumento da temperatura. Analisando o comportamento de V^E segundo as várias contribuições, percebe-se que há um prevalecimento dos efeitos físicos.

Aznarez e Postigo (1998) mediram o volume molar em excesso para sistemas de acetonitrila com dez álcoois (metanol – decanol) a 298,15K e pressão atmosférica. Os valores de V^E para o sistema acetonitrila + metanol são negativos em todo o intervalo de frações molares. Para os demais álcoois V^E apresentou valores positivos para todo o intervalo de composição.

2.2 Trabalhos realizados para G^E e H^E

Mato e Coca (1969) mediram o calor de mistura para mistura binárias de acetonitrila + etanol, + metanol, + propanol, + iso-propanol, + iso-butanol a 298,15K. H^E apresentou valores positivos em todo o intervalo de frações molares para todos os sistemas.

Dohnal, Veseley e Holub (1977) determinaram dados de equilíbrio vapor-líquido e de entalpia de mistura para o sistema acetonitrila + etanol. As medidas de equilíbrio líquido-vapor foram realizadas à 340,2, 423,4, 521,3 e 645,5 torr e os dados de entalpia de mistura foram obtidos para as temperaturas de 298,5, 303,15 e 318,15K. Os dados obtidos apresentaram valores positivos de H^E e de G^E para todo intervalo de composição e nas temperaturas estudadas. Os dados experimentais foram correlacionados satisfatoriamente através da equação de Wilson

Dohnal et al (1982) obtiveram dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema acetonitrila-etanol. As medidas de equilíbrio líquido-vapor foram realizadas a pressão de 43,35, 56,44, 69,48 e 86,05 kPa. Os dados obtidos para a função em excesso G^E , no intervalo de temperatura de 50K, foram correlacionados com sucesso pela equação de Wilson.

Nagata e Tamura (1985) desenvolveram um modelo de associação para analisar as funções termodinâmicas de misturas de acetonitrila + metanol e acetonitrila + etanol em termos da associação dos componentes puros e da solvatação entre moléculas diferentes. O modelo foi estendido para misturas ternárias contendo acetonitrila, um álcool e um componente não associante. Os resultados calculados mostraram a capacidade do modelo em correlacionar dados de equilíbrio binário vapor-líquido e dados de entalpia em excesso e prever dados de equilíbrio vapor-líquido, líquido-líquido, e entalpia em excesso para sistemas ternários a partir de dados dos sistemas binários.

Nagata e Tamura (1988) correlacionaram os dados de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido de soluções binárias contendo acetonitrila e 1-butanol com o modelo de associação desenvolvido por eles anteriormente. Os resultados mostraram boa correlação com o modelo de associação de Nagata e Tamura.

Pathak e Pradhan (1991) determinaram a entalpia de mistura para quatro isômeros de butanol com acetonitrila a 298,15K. Para os quatro sistemas H^E apresentou valores

positivos. Os resultados mostraram que a força da ligação do 1-butanol com a acetonitrila é muito mais forte do que para os outros três isômeros.

Nagata, Tamura e Gotoh (1996) elaboraram um novo modelo de associação para soluções líquidas e correlacionaram os valores de H^E de soluções (álcool + acetonitrila) com este novo modelo. As constantes de solvatação foram estimadas pelo ajuste do modelo com os dados da entalpia molar em excesso, e ela diminui com o aumento do comprimento da cadeia do álcool. Sistemas estudados: 1-propanol/acetonitrila, 2-propanol/acetonitrila, 1-butanol/acetonitrila e iso-butanol/acetonitrila.

Nagata e Tamura (1996) mediram o equilíbrio líquido-vapor para sistemas de (metanol + 2-butanol + acetonitrila + benzeno) e para o sistema (etanol + 2-butanol + acetonitrila + benzeno) à temperatura de 333,15K. Os resultados experimentais foram analisados usando o formalismo UNIQUAC com somente parâmetros binários.

Nagata e Tamura (2000) estudaram H^E para o sistema 1-propanol + acetonitrila + 1,1 dimetil-metil éter e 2-propanol + acetonitrila + 1,1 dimetil-metil éter a temperatura de 298,15K a pressão atmosférica. Os resultados mostraram boa concordância das entalpias molares em excesso medidas com as calculadas pelo modelo proposto.

Neste novo modelo a constante de equilíbrio é definida em termos de frações segmentares modificadas das espécies químicas.

Dando continuidade aos trabalhos já realizados para sistemas polares do tipo acetonitrila-álcool, realizou-se neste trabalho o estudo calorimétrico de sistemas contendo acetonitrila e álcoois de cadeia longa (1-heptanol e 1-octanol) nas temperaturas de 298,15, 313,15 e 323,15K.

3. FORMALISMO TERMODINÂMICO

As expressões e definições presentes neste capítulo são dadas por Praunitz, et al (1986).

3.1 Definições

Uma grandeza em excesso é definida como a diferença entre o valor da grandeza numa solução em estudo e o valor da grandeza, nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição, para uma solução ideal.

Então por definição:

$$M^E(T, P, n_1, \dots, n_m) = M(T, P, n_1, \dots, n_m) - M^{id}(T, P, n_1, \dots, n_m), \quad (3.1)$$

em que:

M^E : grandeza em excesso da solução

M : valor da grandeza numa solução em estudo

M^{id} : valor da grandeza numa solução ideal

Pode-se escrever então para a entalpia em excesso:

$$H^E(T, P, n_1, \dots, n_m) = H(T, P, n_1, \dots, n_m) - H^{id}(T, P, n_1, \dots, n_m), \quad (3.2)$$

Em base molar:

$$\bar{h}_i^E(T, P, x_1, \dots, x_m) = \bar{h}_i(T, P, x_1, \dots, x_m) - \bar{h}_i^{id}(T, P, x_1, \dots, x_m), \quad (3.3)$$

em que:

\bar{h}_i^E = entalpia molar em excesso do componente “i” na solução.

\bar{h}_i = entalpia molar do componente “i” na solução real.

\bar{h}_i^{id} = entalpia molar do componente “i” na solução ideal.

No caso de H^E vale a seguinte relação:

$$H^E = \Delta H_{mix}, \quad (3.4)$$

em que:

H^E = entalpia em excesso.

ΔH_{Mix} = entalpia de mistura.

3.2 Relações análogas com as funções em excesso

A função em excesso, como foi definida, pode ser aplicada a qualquer grandeza termodinâmica, com exceção da pressão, temperatura e composição. Há funções termodinâmicas que mantêm relações análogas com as suas funções em excesso correspondentes, como por exemplo:

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (3.5)$$

em que:

c_p : capacidade calorífica da solução ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

h : entalpia da solução ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

T : temperatura da solução (K)

e

$$c_p^{\text{ideal}} = \left(\frac{\partial h^{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (3.6)$$

Em termos de grandezas em excesso, tem-se:

$$c_p^E = c_p - c_p^{\text{ideal}} \quad (3.7)$$

então:

$$c_p^E = \left(\frac{\partial (h - h^{\text{ideal}})}{\partial T} \right)_{p,x} = \left(\frac{\partial h^E}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (3.8)$$

Há, portanto, uma relação análoga, devido a linearidade que c_p mantém com h .

Existem relações análogas para todas as grandezas extensivas, tais como:

$$G = H - TS \rightarrow G^E = H^E - TS^E \quad (3.9)$$

Da expressão acima, tem-se:

$$\frac{G^E}{T} = \frac{H^E}{T} - S^E \quad (3.10)$$

E derivando em relação a T, obtém-se:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G^E}{T} \right)}{\partial T} \right)_{p,x} = -\frac{H^E}{T^2} \quad (3.11)$$

Essa expressão é importante, pois mostra a relação entre uma grandeza estreitamente relacionada com o equilíbrio de fases, G^E , e a entalpia em excesso H^E .

Pode-se demonstrar que a grandeza parcial molar correspondente a G^E é dada pela expressão:

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (3.12)$$

Por outro lado, a dependência do coeficiente de atividade γ_i com a temperatura é dada pela expressão:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{p,x} = -\frac{\bar{h}_i^E}{R.T^2} \quad (3.13)$$

A expressão mostra que a dependência do coeficiente de atividade de um componente com a temperatura depende da entalpia em excesso parcial molar do componente i.

4. CALORIMETRIA

4.1 História e evolução da calorimetria

A calorimetria é uma técnica experimental empregada para a medição do fluxo de calor. Sua aplicação tem uma grande extensão, como por exemplo, no controle de qualidade de processos de fluxo em indústrias químicas, na pesquisa de novos medicamentos para a indústria farmacêutica, e nos estudos das taxas metabólicas em sistemas biológicos (animais e pessoas).

O desenvolvimento de um instrumento para medir a quantidade de energia envolvida no processo ou do calor específico de uma substância, foi um passo importante na história da ciência. A evolução do calorímetro permitiu o surgimento de várias teorias, bem como a ocorrência de descobertas importantes sobre a natureza de substâncias e reações químicas.

Em meados do século XVIII, Joseph Black estabeleceu a diferença entre o calor e temperatura e desenvolveu o conceito de calor específico e calor latente, utilizando para suas medidas um bloco de gelo. Usando um calorímetro de água, Cavendish determinou, na mesma época, o calor latente de vaporização da água.

Lavoisier e Laplace em 1784 construíram um calorímetro mais sofisticado, o calorímetro de gelo, que foi o primeiro calorímetro capaz de medir o calor de reação (combustão e respiração animal), além do calor específico. Apesar das limitações desse calorímetro, Lavoisier e Laplace foram considerados os fundadores da termoquímica. As primeiras medidas de calor específico de gases foram feitas por Crawford (1779) que utilizou calorímetros de água.

Em 1850 Favre e Silbermann apresentaram dois novos tipos de calorímetros: o calorímetro de camisa isotérmica e o de mercúrio. O trabalho de Joule (1840), foi de grande importância para a calorimetria porque revelou a possibilidade de conversão entre as várias formas de energia, de onde surgiu a calibração elétrica dos calorímetros, usada até hoje.

Até o início do século XIX os calorímetros eram do tipo conhecido atualmente como isotérmico, uma exceção é o calorímetro isoperibólico de Crawford. Os calorímetros adiabáticos apareceram mais tarde com os trabalhos de Person (1849), Berthelot (1885) e Richards (1905). Berthold construiu a primeira bomba calorimétrica, de extrema

importância para o avanço da calorimetria de reação. Esse equipamento foi aperfeiçoado por Dickinson em 1915.

Mais recentemente, com o avanço dos dispositivos eletrônicos e de controle, a calorimetria tomou uma nova dimensão, permitindo o desenvolvimento de novos calorímetros e possibilitando ao operador a coleta dos dados e manutenção das amostras dentro de condições que anteriormente não eram possíveis.

A história e a evolução da calorimetria apresentadas neste capítulo fazem parte dos trabalhos de Daumas e Leicester (1950), Hemminger e Holne (1984) e Hudson (1992)

4.2 Classificação dos calorímetros

Os calorímetros podem ser classificados segundo uma variedade de critérios. A escolha de uma classificação em particular é uma questão de conveniência. Cada classificação é empregada para descrever calorímetros que possuam características específicas. Portanto cada classificação precisa ser consistente e prover uma definição clara do princípio de medição e do modo de operação de um dado grupo de calorímetros.

Os calorímetros classificados em termos do princípio de medição são: compensação pela transição de fases, compensação por efeitos termoeletricos, medição de uma diferença de temperatura dependente do tempo, medição de uma diferença de temperatura local. Essa classificação é sugerida por Hemminger e Holne (1984).

4.2.1 Compensação do efeito térmico

A energia liberada de uma amostra flui para o calorímetro e pode causar uma mudança de temperatura desse calorímetro. Para a realização da medição, este efeito térmico é continuamente suprimido pela compensação do fluxo de calor em função do tempo.

Vários procedimentos são usados para compensação do efeito térmico. Isto inclui o uso de um calor latente devido a uma mudança de fase, de um efeito termoeletrico e do calor de reação química.

4.2.1.1 Compensação através da mudança de fase

O princípio deste método baseia-se no fato de que a quantidade de energia, Q , trocada com o calorímetro causa uma mudança de fase em uma substância calorimétrica. Se o calor latente, c_L , é conhecido, a energia liberada pode ser determinada, desde que seja proporcional a massa da substância transformada, Δm :

$$Q = c_L \cdot \Delta m, (4.1)$$

A massa da substância transformada é determinada diretamente através de pesagem ou indiretamente (medição da diferença entre as densidades das duas fases).

4.2.1.2 Compensação através de efeitos elétricos

Este método foi aplicado pela primeira vez por Steinwehr e Brönsted (1906). Este procedimento de medição é melhor ilustrado pelo experimento de Brönsted. Este experimento servia para medir o calor de solução de um sal em água. Uma quantidade de sal dissolvido em um vaso de Dewar contendo água e em permanente agitação. Um aquecedor elétrico estava acoplado ao vaso, e este aquecedor estava regulado de forma a fornecer energia necessária para que não ocorresse mudanças de temperatura na solução. Se a voltagem $U(t)$ e a corrente $I(t)$ eram constantemente registradas, então $Q = \int u(t) \cdot I(t)$ (energia compensatória) seria igual ao calor de solução do sal.

Calorímetros envolvendo uma compensação elétrica do efeito térmico podem ser vantajosos devido ao fato de não necessitarem da calibração do calorímetro e pela precisão obtida nas medidas das quantidades elétricas. Uma desvantagem na operação automática destes calorímetros está no alto custo dos controles eletrônicos.

4.2.1.3 Compensação pelo calor de reação química

Devido ao fato do método de compensação do efeito térmico pelo calor de reação química não apresentar vantagens comparado a outros métodos mais convenientes, a sua aplicação fica restrita a casos individuais. Atualmente este método não apresenta importância prática, sendo relatado neste trabalho apenas como exemplo histórico.

Regnault (1870) descreveu um procedimento calorimétrico que se baseava no método de compensação. Em contato com o vaso calorimétrico, no qual seria medida a energia liberada, havia um segundo vaso feito de um material que possuía alta condutividade térmica. Este segundo vaso continha um líquido que era capaz de reagir com um outro líquido apropriado, ao ser despejado dentro desse segundo vaso. O calor de reação compensaria o calor a ser medido (endotérmico ou exotérmico) na vizinhança do vaso. Um termômetro servia como indicador zero.

4.2.2 Medição das diferenças de temperatura

A medição das quantidades de energia podem ser reduzidas a medição das diferenças de temperatura como uma função do tempo, $\Delta T = T(t_1) - T(t_2)$, ou da posição, $\Delta T = T(x_1) - T(x_2)$. Há também casos nos quais a diferença de temperatura dependente do tempo é medida depois da introdução de uma quantidade de energia conhecida (calorimetria reversa).

4.2.2.1 Medição da diferença de temperatura dependente do tempo

Em todos os calorímetros baseados neste princípio, a troca de calor entre a amostra e a substância calorimétrica irá alterar a temperatura desta última de $T(t_0) = T_0$ para $T(t_1) = T_M$. A variação de temperatura $\Delta T = T_M - T_0$ será medida. A quantidade de energia a ser determinada será $Q = C_K \cdot \Delta T$. A capacidade calorífica C_K do calorímetro, a qual corresponde a soma da capacidade calorífica da substância calorimétrica e das capacidades caloríficas dos outros componentes, acarretando uma maior ou menor extensão na variação da temperatura ΔT (agitador, termômetro, vaso), precisam ser conhecidas. Esta capacidade calorífica é um fator associado ao equipamento e que pode assumir uma variedade de valores dependendo das condições experimentais. Sendo assim, há a necessidade de uma

calibração do calorímetro, que consiste na introdução de uma quantidade conhecida de energia ΔQ , resultando numa variação de temperatura ΔT que será medida.

A vantagem deste calorímetro está na sua construção simples. E uma desvantagem está no fato da exigência de se realizar a calibração elétrica do calorímetro sob condições idênticas às experimentais.

4.2.2.2 Medição da diferenças de temperatura local

Este método consiste em medir simultaneamente a temperatura em duas posições, x_1 e x_2 . É um método utilizado em calorímetros de fluxo e de fluxo de calor.

4.2.3 Modo de operação

Os calorímetros classificados em termos do princípio de operação são: isotérmicos, isoperibólicos, adiabáticos, de temperatura exploratória e isotérmico de condução de calor. Essa classificação é sugerida por Hemminger e Holne (1984).

4.2.3.1 Operação Isotérmica

Em uma operação isotérmica, a vizinhança (T_f) e o sistema a ser medido (T_m), tem a mesma temperatura, a qual é constante, $T_f = T_m = \text{constante}$. Para se obter um estado estacionário, a operação isotérmica necessita de uma compensação do fluxo de calor desprendido da amostra. Isto pode ser obtido por uma transição de fase ou por efeitos termoelétricos. Sob condições isotérmicas rigorosas T_f e T_m precisam permanecer constantes no tempo e no espaço, sendo assim não haveria fluxo de calor.

A temperatura constante no tempo e no espaço não pode ser esperada, pois qualquer transporte de calor da amostra para a substância calorimétrica passando pela transição de fase seria impossível na ausência da diferença de temperatura. A magnitude da diferença da temperatura depende da quantidade de energia transmitida por unidade de tempo pela superfície da amostra (materiais do vaso), e sua geometria. Em calorímetros envolvendo compensação elétrica, o isolamento dos sensores de temperatura e dos elementos de aquecimento ou resfriamento causam diferenças de temperatura local.

Apesar destas limitações a designação isotérmico é comumente usado com relação a calorímetros onde $T_f = T_m = \text{constante}$.

4.2.3.2 Operação isoperibólica

O termo operação isoperibólica refere-se ao uso de um calorímetro constituído por um vaso de reação tipo Dewar e pela temperatura constante na vizinhança que é estabelecida através de um banho termostático de água. O vaso de reação é projetado de forma que as trocas de calor entre o ambiente e as paredes do vaso sejam pequenas (a parede não é nem adiabática e nem diatérmica). Devido a existência de uma resistência térmica finita e definida entre o sistema medido e a vizinhança, a troca de calor depende somente dos valores de T_m (sistema medido) e T_f (vizinhança). Como o valor de T_f é constante, em uma operação isoperibólica, o fluxo de calor será uma função de T_m somente. Esta relação é geralmente linear, e pode ser determinada por calibração. Algumas correções são necessárias para efeitos de calor que não são provenientes das reações e das perdas de calor.

4.2.3.3 Operação adiabática

Os calorímetros também podem ser operados de uma maneira adiabática. Nesse caso, sob circunstâncias ideais, não há troca de calor entre o sistema em estudo e a vizinhança. Há três maneiras de satisfazer estas condições:

1. A reação realiza-se muito rapidamente.
2. O sistema a ser medido é separado da vizinhança por um resistência térmica infinitamente grande.
3. A temperatura da vizinhança é tão controlada que pode ser sempre igual a do sistema medido, $T_f(t) = T_m(t)$.

Somente a terceira possibilidade pode ser considerada para calorímetros nos quais taxas de transferência são medidas.

Em geral, a temperatura da vizinhança precisa ser igual à do sistema medido. Essa igualdade pode ser obtida facilmente se a energia for liberada a taxas lentas ou moderadas. Entretanto, as dificuldades aumentam na presença de vizinhanças de grande área superficial, e em casos de variações bruscas na temperatura do sistema medido. Com o propósito de eliminar qualquer gradiente de temperatura entre o sistema medido e a sua vizinhança, Jamin (1870) usou vizinhanças aquecidas eletricamente (jaqueta d'água) para uma calorimetria quasiadiabática, Richards et al (1905 e 1907) criaram condições adiabáticas usando um líquido calorimétrico com uma jaqueta contendo NaOH o qual eles adicionaram H_2SO_4 , liberando assim a quantidade necessária de energia química de reação para estabelecer condições adiabáticas. O controle eletrônico do banho termostático é o único método usado atualmente para estabelecer condições adiabáticas.

A quantidade de energia liberada ou absorvida em um experimento calorimétrico adiabático é em um caso ideal igual ao produto entre a variação de temperatura, ΔT , e a capacidade calorífica do vaso calorimétrico (incluindo seus componentes), C_v :

$$Q = C_v \cdot \Delta T \quad (4.2)$$

4.2.3.4 Operação de temperatura exploratória

O termo operação de temperatura exploratória é aplicado a aqueles casos onde a temperatura da vizinhança ou do sistema medido é mudada para uma extensão predeterminada de uma maneira linear em relação ao tempo.

Se a energia é fornecida para as vizinhanças, o sistema a ser medido segue este aumento de temperatura com um atraso de tempo, desde que a troca de calor com a vizinhança se realiza através de uma resistência termal R_{th} . Assim $T_f = T_{f0} + \alpha t$ (T_f temperatura da vizinhança, T_{f0} temperatura inicial da vizinhança, α taxa de calor, t tempo).

Este tipo de operação de temperatura exploratória é comumente usada nos calorímetros de fluxo para a determinação de propriedades físicas e constantes tais como a capacidade calorífica específica, entropias de fusão, e outras mudanças de fases as quais ocorrem com mudanças na temperatura ou pressão.

Neste trabalho utilizou-se um calorímetro cujo princípio de medição baseia-se na diferença de temperatura dependente do tempo e modo de operação adiabático. A escolha

por esse tipo de calorímetro atende as determinações do sistema a ser estudado, ou seja, é o mais apropriado para se trabalhar com os reagentes álcool e acetonitrila e para a determinação da entalpia em excesso resultante da mistura desses reagentes em diferentes temperaturas, segundo Reed e Christensen (1983).

4.3 Critérios para avaliação de um calorímetro

4.3.1 Considerações gerais

Os princípios calorimétricos empregados devem sempre ser relatados quando um calorímetro é descrito, segundo Beezer et al., 1999. A descrição física do equipamento, incluindo os materiais usados no vaso e dispositivos de injeção, deve ser relatada em detalhes. Neste trabalho a descrição física do equipamento é relatada no item 6.3 do capítulo 6. O intervalo de temperatura do equipamento e a estabilidade da temperatura das vizinhanças do calorímetro devem ser relatados, como a constante de tempo, em particular para calorímetros de condução. Todos os dados numéricos devem estar no sistema SI de unidades.

4.3.2 Mistura de líquidos

Um vaso calorimétrico está freqüentemente adaptado a um dispositivo de injeção, ou com outros meios para se obter uma mistura entre fluidos. O sinal calorimétrico observado após o início de um processo rápido em um vaso calorimétrico pode ser usado para monitorar o processo de mistura, dado que este é mais lento comparando-se a constante de tempo. Geralmente é conveniente conduzir experimentos de mistura usando um vaso postiço transparente com a mesma geometria do vaso calorimétrico real, obtendo visualmente uma estimativa do tempo de mistura depois da injeção de uma solução colorida.

4.3.3 Precisão

Precisão é uma medida da dispersão em uma série de resultados em relação a um valor médio, e é expresso em termos de desvio padrão. Os valores precisos são obtidos através de uma série de experimentos de calibração elétrica. Os resultados de experimentos de calibração elétrica são freqüentemente mais precisos do que aqueles obtidos através de

experimentos químicos realizados com o mesmo equipamento. Diferentes valores de precisão podem ser obtidos para diferentes processos testes. Portanto é desejável que a precisão dos valores seja relatada para diferentes tipos de processos testes.

A precisão das medidas para os sistemas estudados neste trabalho são relatadas na tabela 8.12 do capítulo 8.

4.3.4 Exatidão

Exatidão é a uma quantidade que se refere a diferença entre a média de uma série de resultados ou um resultado individual e o valor o qual é aceito como verdadeiro ou correto para a quantidade medida. A exatidão no resultado de uma série de medidas é freqüentemente obtida, combinando valores para precisão e erros sistemáticos estimados. A exatidão de uma medida calorimétrica é caracterizada através da comparação entre os resultados obtidos através de processos testes padronizados e os valores recomendados correspondentes. A exatidão das medidas de h^E para os sistemas estudados neste trabalho são relatadas nas tabelas 7.8, 7.10, 7.12, 7.14, 7.16 e 7.18 juntamente com valores respectivos dos dados experimentais de h^E .

4.3.5 Limite de Detecção e Sensibilidade

Em um calorímetro o termo “limite de detecção” é a menor quantidade de energia (Q_{lim}) que pode ser determinada com uma razoável certeza, em um experimento prático conduzido sob condições específicas. Sensibilidade (S) é freqüentemente usada erroneamente para denotar “limite de detecção”. Em geral, sensibilidade é definida como a inclinação de uma curva analítica de calibração, e no presente contexto a sensibilidade é assim igual ao inverso da constante de calibração, $S = \xi^{-1}$.

4.3.6 Linha base

A linha base de um calorímetro é definida como o valor registrado para o sinal calorimétrico na ausência de energias térmicas no vaso de reação. Pode fazer também parte do valor da linha base, contribuições de reações químicas as quais fornecem uma energia térmica constante.

4.4 Calibração do calorímetro e processos testes

Quando um calorímetro é calibrado, o sinal calorimétrico é padronizado pela liberação de uma quantidade de energia conhecida, (Q). O resultado de um experimento de calibração é geralmente expresso em termos de uma constante de calibração, ϵ , válida para equipamentos sob algumas condições específicas. O significado físico da constante de calibração depende do princípio de medição empregado.

Qualquer processo que possa ser conduzido em um calorímetro sob condições padronizadas e que possua funções termodinâmicas bem conhecidas pode ser usado como um processo teste ou um processo de calibração. É importante que tais processos tenham um larga aceitação, e os reagentes químicos usados na maioria destes processos teste ou processos de calibração estejam prontamente disponíveis em um qualidade a qual não requer purificação extensiva e análise prévia. Deve-se evitar quando possível, reagentes caros, nocivos e instáveis.

Em uma comissão sobre Termodinâmica e Termoquímica organizada pela IUPAC em 1970, foi recomendada a utilização do sistema ciclohexano/n-hexano para teste de entalpia de solução em calorímetros. Sendo apenas uma recomendação e, dessa forma, não sendo imperativa a utilização do sistema ciclohexano/n-hexano para testes de calorímetros, optou-se neste trabalho por empregar em seu lugar o sistema água/etanol, cujos custos dos reagentes são bem inferiores, e cujos dados na literatura são abundantes.

4.4.1 Calibração do circuito eletrônico

A calibração do circuito eletrônico refere-se ao calorímetro adiabático utilizado neste trabalho.

As medidas de temperatura são realizadas pelo termômetro Parr 1672, acoplado ao calorímetro. Seu sensor de temperatura consiste de um termistor cuja resistência tem uma relação não linear com a temperatura, dada pelo polinômio (presente no processador do termômetro do calorímetro) abaixo:

$$T = \frac{1}{A - BX - CX^2 - DX^3} - 273,15, \quad (4.4)$$

em que:
 $X = \ln r$,
 r = resistência (ohm).

As constantes A,B,C,D e D são obtidas utilizando-se quatro padrões de diferentes temperaturas. O termistor é submetido a esses padrões, e os valores de resistência do termistor lidas a cada uma dessas temperaturas no próprio mostrador do aparelho.

O ajuste do polinômio é então feito sobre esses quatro pontos, e os valores das constantes assim obtidas, instaladas no processador do termômetro. A segunda calibração envolve o circuito eletrônico do termômetro. Este circuito recebe as informações do termistor na forma de corrente elétrica, e as converte em sinais digitais das resistências correspondentes. Esta conversão é feita admitindo-se uma relação linear da corrente elétrica com a resistência. A calibração deve ser feita de modo a obter essa relação, e a forma de fazê-la é por meio de dois pontos padrões de resistências conhecidas (0 ohms com incerteza de 0,3 ohms e de 11953,3 ohms \pm 0,002%, ambos com um coeficiente de temperatura de 5 ppm/ °C). Estes fixam os dois pontos e estabelecem uma relação linear para as demais resistências. Esses dois pontos já existem no próprio aparelho, e essas calibrações são realizadas de forma automática em pequenos intervalos devido as mudanças nas condições experimentais. Os sinais digitais de resistência são então processados e transformados em sinais de temperatura pelo polinômio já citado anteriormente, e convertidas em sinais analógicos para serem enviados ao registrador.

4.5 Registrador e Termograma

A leitura da temperatura é feita em uma carta apropriada, gerada pelo registrador, e denominada termograma. Existe um termograma característico para cada modo de operação.

Nos termogramas apresentados a seguir T_M e T_R se referem a temperatura da vizinhança e do sistema medido, respectivamente.

Nos termogramas a região I indica o pré-período, região na qual os reagentes ainda não foram misturados. Na região II ocorre a mistura dos reagentes, indicada pela variação da temperatura (aumento de temperatura para sistemas exotérmicos e diminuição de temperatura para sistemas endotérmicos). A região III (pós-período) é a faixa em que os

reagentes já estão completamente misturados e é marcada por uma regularidade da temperatura.

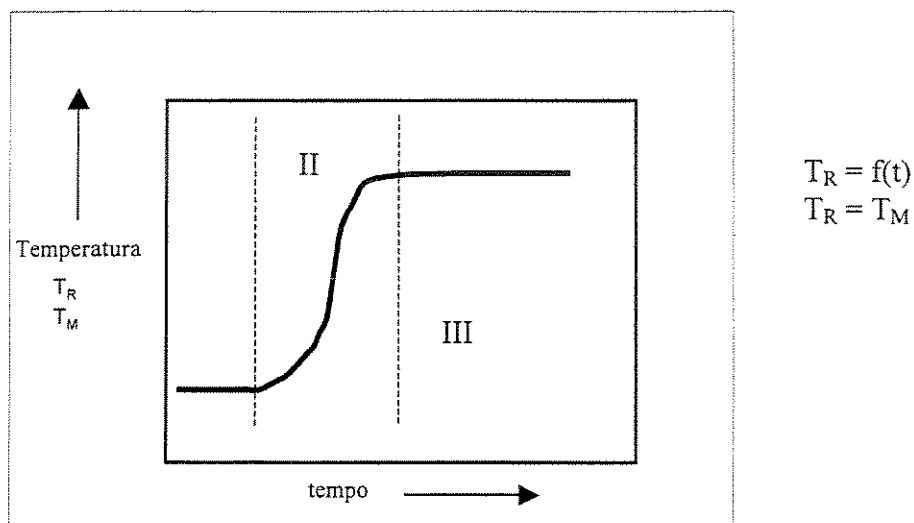


Figura 4.1 – Termograma registrado por um calorímetro isoperibólico

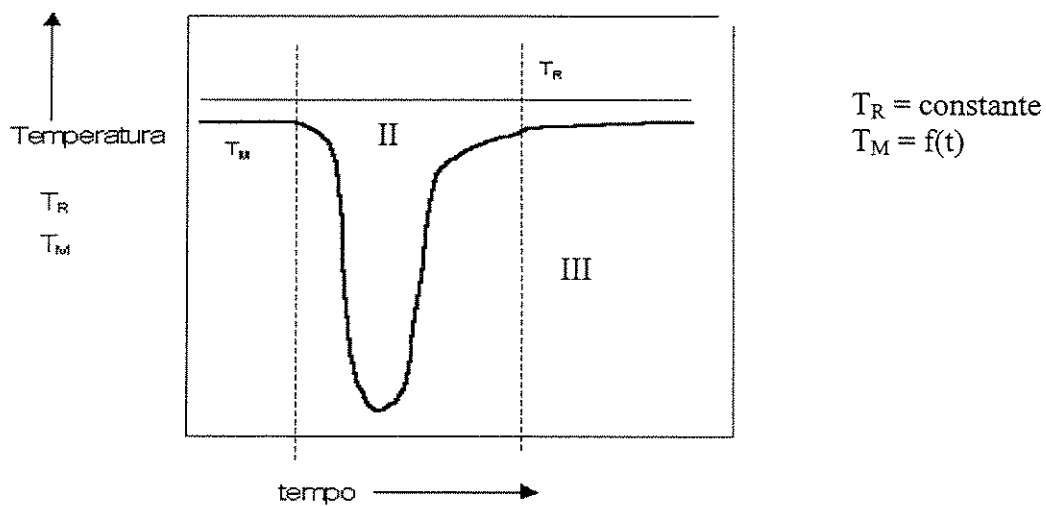


Figura 4.2 – Termograma registrado por um calorímetro isotérmico

O termograma abaixo corresponde ao ensaio da fração molar de heptanol $x_2 = 0,2$ para o sistema acetona/ 1-heptanol a 25°C.

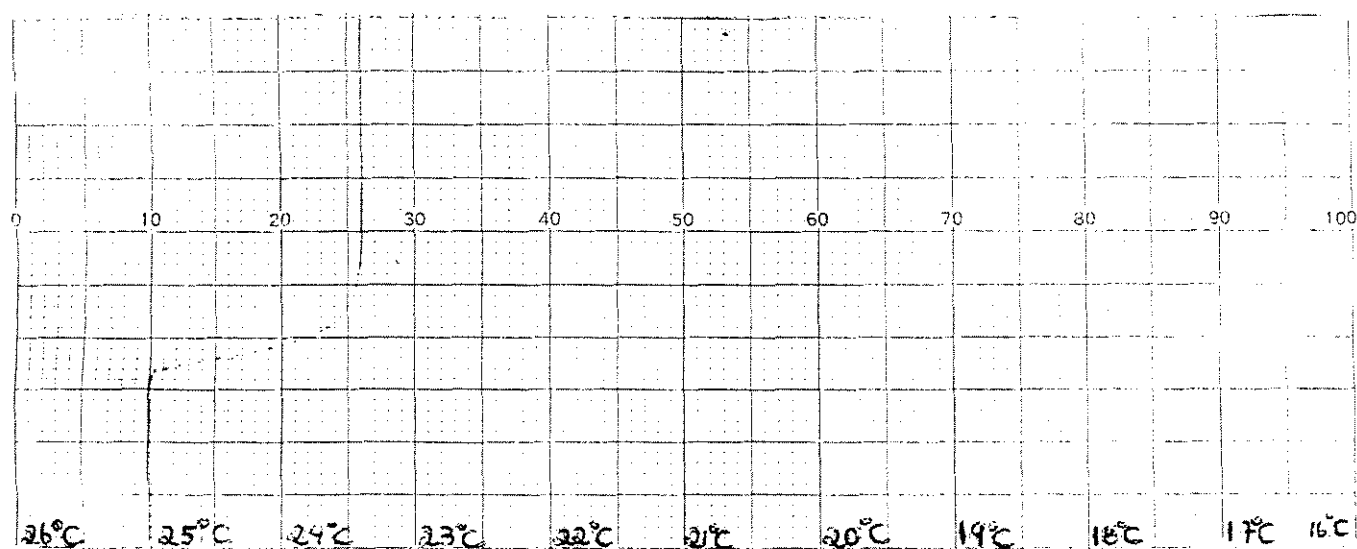


Figura 4.3 – Termograma registrado pelo calorímetro adiabático utilizado neste trabalho

5. MODELAGEM

5.1 Modelos

As teorias de soluções expressam as grandezas termodinâmicas de uma solução líquida em termos de forças intermoleculares e da estrutura da solução líquida.

Uma abordagem muito empregada pelas teorias de soluções para o estudo da fase líquida consiste em admitir a sua semelhança com a fase sólida e utilizar algumas de suas teorias. Características geométricas, como a forma e o tamanho das moléculas devem ser consideradas nesses estudos, devido à importância que elas assumem em grandezas volumétricas, como o volume em excesso V^E . Alguns estudos bem sucedidos nesse sentido tentam descrever a fase líquida da mesma forma que é feita com a fase gasosa, ou seja, através de equações de estado. É o caso da equação de Flory, na qual o empacotamento de moléculas de diferentes formas e tamanhos (ou seja, o volume livre) e as forças de interação são considerados. Porém, esses modelos físicos alcançaram sucessos limitados, quando aplicados na descrição matemática da não-idealidade das soluções em que ocorrem associações químicas, tendo sido necessária a adoção de novas abordagens específicas para essas soluções. Um modelo de associação termodinamicamente consistente foi introduzido por Kretschmer e Wiebe (1954), e posteriormente desenvolvida por Renon-Prausnitz (1967) e Kehiaian (1968), separadamente, tendo sido denominado modelo para soluções associadas reais, o qual se baseia no modelo do reticulado de Flory.

Embora estes modelos sejam úteis para descrever a energia livre de Gibbs e a entalpia em excesso, eles não são aplicáveis ao volume em excesso, devido a sua aderência a teoria do reticulado rígido, a qual não permite uma variação do volume de mistura.

A utilização de equações de estado dão maior flexibilidade ao modelo quanto as variações volumétricas e de temperatura, mas não são aplicáveis a misturas líquidas fortemente polares. Dessa forma, a combinação dessas equações de estado com modelos de solução associada oferecem uma solução para esse problema, permitindo assim estender a sua aplicação a soluções fortemente polares. Alguns modelos combinados foram introduzidos por Brandani-Prausnitz (1981), Aguirre-Ode (1983) e Wenzel (1982). Em 1985, Heintz combinou a equação de Flory com o modelo de solução associada de Kretschmer-Wiebe, criando assim o modelo de soluções associadas reais estendidas

(ERAS). O modelo ERAS é capaz de correlacionar a energia livre de Gibbs em excesso, a entalpia em excesso e o volume em excesso simultaneamente.

O modelo Prigogine - Flory - Patterson é um modelo que explica o comportamento termodinâmico de soluções líquidas em termos de três contribuições: i) um termo de interação, o qual é proporcional ao parâmetro (χ_{AB}), ii) a contribuição volume livre, a qual surge da dependência do volume reduzido sobre a temperatura reduzida como resultado da diferença entre o grau de expansão de dois componentes e iii) a contribuição (P^*), a qual depende das diferenças de pressões internas e das diferenças dos volumes reduzidos dos componentes. Nesse modelo a influência das grandezas (P, V, T) de soluções líquidas na grandeza H^E é expressa por uma equação de estado (Prausnitz, 1986). Essa equação admite as grandezas características de um fluido formado por segmentos ao invés das grandezas críticas do fluido real. Esse procedimento permite elaborar uma regra de mistura fisicamente consistente, baseada nos efeitos dos volumes livres ou empacotamento de moléculas de diferentes formas e tamanho e nas interações físicas.

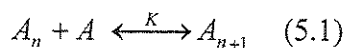
A teoria Prigogine-Flory-Patterson tem sido muito utilizada para analisar as funções em excesso de diferentes tipos de misturas líquidas, incluindo componentes polares (Dewan, Sharma e Metha, 1988 e Letcher e Baxter, 1989).

5.2 Modelo ERAS

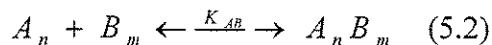
O modelo ERAS combina a equação de estado de Flory com o modelo de solução associada de Kretschmer-Wiebe. Inicialmente este modelo foi desenvolvido para a descrição das grandezas termodinâmicas em excesso de soluções binárias de álcoois ou aminas com alcanos, e recentemente algumas modificações foram introduzidas por Funke e Heintz (1989), para torná-lo aplicável a sistemas nos quais dois componentes formam complexo de solvatação, além de serem auto-associantes, como no caso de álcoois com aminas.

As equações obtidas para as grandezas em excesso são compostas por duas parcelas, uma de natureza física devido as interações não polares de van der Waals incluindo os efeitos de volume livre na mistura e outra de natureza química envolvendo associação e solvatação. Somente uma associação linear consecutiva é assumida, a qual é

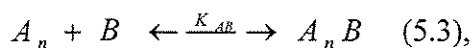
descrita por uma constante de equilíbrio químico K , que é independente do comprimento da cadeia, de acordo com a equação:



Para a aplicação do modelo a sistemas em que ocorrem solvatação, tal como o caso de álcoois com nitrilas, torna-se necessário estendê-lo a esses novos sistemas. Porém, as inúmeras possibilidades de combinações de n monômeros de A com M monômeros de B , para formar o multímero $A_n B_m$, tornam impraticável a descrição dessas reações, e portanto, também a definição de sua constante de equilíbrio. Uma das possibilidades, é a associação de dois blocos de multímeros, A_n e B_m para formar o multímero $A_n B_m$, e assim:



Essa possibilidade foi introduzida consistentemente por Nath e Bender (1981), denominada modelo de dois blocos, e é aplicável a sistemas nos quais um dos componentes possui uma constante de associação baixa, e bem inferior ao do outro componente, como é o caso do sistema nitrila com álcool. Nessa situação, boa parte do componente B estará dissociada na forma de seu monômero, e assim $m = 1$, e o modelo se reduzirá à forma:



em que a constante de solvatação K_{AB} é definida por:

$$K_{AB} = \frac{C_{A_n B}}{C_{A_n} C_B} \quad (5.4)$$

Para a entalpia molar em excesso vale a relação:

$$h^E = h^E_{phys} + h^E_{chem} \quad (5.5)$$

O índice inferior “phys” representa a contribuição física e o índice inferior “chem” representa a contribuição química.

$$h^E_{phys} = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) \cdot \left(\frac{\phi_A P_A^*}{\tilde{V}_A} + \frac{\phi_B P_B^*}{\tilde{V}_B} + \frac{P_M^*}{\tilde{V}_M} \right) \quad (5.6)$$

em que:

V_A^* e V_B^* : volumes característicos dos componentes A e B puros,
 ϕ_A e ϕ_B : frações volumétricas dos componentes A e B, respectivamente,
 P_A^* , P_B^* e P_M^* : pressões características dos componentes A e B, e da solução, respectivamente,

\tilde{V}_A , \tilde{V}_B e \tilde{V}_M : volumes reduzidos dos componentes A e B, e da solução, respectivamente.

A expressão da contribuição química para a entalpia em excesso para uma solução binária composta de A e B, supondo-se que A e B se associam e que A e B formam um complexo de solvatação AB é dada abaixo:

$$h^E_{chem} = x_A K_A \Delta h_A^* (\varphi_{A1} - \varphi_{A1}^0) + x_B K_B \Delta h_B^* (\varphi_{B1} - \varphi_{B1}^0) + \\ + x_A K_{AB} \Delta h_{AB}^* \frac{\varphi_{B1} (1 - K_A \varphi_{A1})}{(V_B / V_A) (1 - K_B \varphi_{B1}) + K_{AB} \varphi_{B1}} - \frac{P_M^* V_{chem}^E}{\tilde{V}_M^2} \quad (5.7)$$

em que:

K_A e K_B : constantes de associação dos componentes A e B puros,
 Δh_A^* e Δh_B^* : entalpias de associação dos componentes A e B puros,
 Δh_{AB}^* : entalpia de associação cruzada (solvatação),
 φ_{A1} e φ_{B1} : frações volumétricas do monômero A e do monômero B na solução,
 φ_{A1}^0 e φ_{B1}^0 : frações volumétricas dos monômeros A e B nos líquidos puros A e B, respectivamente,
 V_A e V_B : volumes molares dos componentes A e B,
 K_{AB} : constante de associação cruzada (solvatação),
 V_{chem}^E : contribuição química para o volume em excesso.

A expressão da contribuição química para o volume em excesso V_{chem}^E para uma solução binária composta e A e B, supondo-se que A e B se associam e que A e B formam um complexo de solvatação AB é dada abaixo:

$$V_{chem}^E = x_A K_A \Delta v_A^* \tilde{V}_M (\varphi_{A1} - \varphi_{A1}^0) + x_B K_B \Delta v_B^* \tilde{V}_M (\varphi_{B1} - \varphi_{B1}^0) + x_A K_{AB} \Delta v_{AB}^* \tilde{V}_M \frac{\varphi_{B1}(1 - K_A \varphi_{A1})}{(V_A/V_B)(1 - K_B \varphi_{B1}) + K_{AB} \varphi_{B1}} \quad (5.8)$$

Para os sistemas estudados, supôs-se que somente A (álcool) se associa e que A e B (acetonitrila) formam um complexo de solvatação. Assim, as expressões das contribuições químicas para a entalpia em excesso e para o volume em excesso, reduzem-se às equações abaixo:

$$h_{chem}^E = x_A K_A \Delta h_A^* (\varphi_{A1} - \varphi_{A1}^0) + x_A K_{AB} \Delta h_{AB}^* \frac{\varphi_{B1}(1 - K_A \varphi_{A1})}{(V_B/V_A)(1 - K_B \varphi_{B1}) + K_{AB} \varphi_{B1}} - \frac{P_M^* V_{chem}^E}{\tilde{V}_M^2} \quad (5.9)$$

$$V_{chem}^E = x_A K_A \Delta v_A^* \tilde{V}_M (\varphi_{A1} - \varphi_{A1}^0) + x_A K_{AB} \Delta v_{AB}^* \tilde{V}_M \frac{\varphi_{B1}(1 - K_A \varphi_{A1})}{(V_A/V_B)(1 - K_B \varphi_{B1}) + K_{AB} \varphi_{B1}} \quad (5.10)$$

As frações volumétricas do monômero A, φ_{A1} , e do monômero B, φ_{B1} , são obtidas pela resolução simultânea do sistema abaixo de duas equações.

$$\phi_A = \frac{\varphi_{A1}}{(1 - K_A \varphi_{A1})^2} \left[1 + \frac{V_A K_{AB} \varphi_{B1}}{V_B (1 - K_B \varphi_{B1})} \right] \quad (5.11)$$

$$\phi_B = \frac{\varphi_{B1}}{(1 - K_B \varphi_{B1})^2} \left[1 + \frac{K_{AB} \varphi_{A1}}{(1 - K_A \varphi_{A1})} \right] \quad (5.12)$$

A fração volumétrica do monômero A no líquido puro A, φ_{A1}^0 , deve ser obtida da equação (5.9) e (5.10) fazendo-se, $\phi_A = 1$ e $\phi_B = 0$.

A fração volumétrica do componente A num sistema binário é expressa em termos das frações molares e dos volumes característicos dos dois componentes, e é dada por:

$$\phi_A = \frac{x_A V_A^*}{x_A V_A^* + x_B V_B^*} = 1 - \phi_B, \quad (5.13)$$

Os volumes característicos podem ser calculados a partir de dados dos coeficientes de expansão térmica α_i das substâncias puras, de acordo com as seguintes equações:

$$V_i^* = \left[\frac{1 + (\alpha_i - \alpha_i^*)T}{1 + 4/3(\alpha_i - \alpha_i^*)T} \right]^3 V_i \quad (5.14)$$

em que V_i é o volume molar e α_i^* é a contribuição devido aos efeitos de associação, sendo que:

$$\alpha_i^* = \Delta h_i^* \Delta v_i^* \left[\frac{(4K_i + 1)^{1/2} - 2K_i(4K_i + 1)^{-1/2} - 1}{2K_i RT^2 V_i^*} \right] \quad (5.15)$$

em que:

R: constante universal dos gases,

T: temperatura de ensaio,

Δv_i^* : volume de reação de associação

A partir da definição das grandezas reduzidas:

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*} \quad (5.16)$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (5.17)$$

$$\tilde{V} = \frac{V}{V^*} \quad (5.18)$$

e de posse dos volumes reduzidos $\tilde{V}_A = \frac{V_A}{V_A^*}$ e $\tilde{V}_B = \frac{V_B}{V_B^*}$, os valores de P_A^* e P_B^* são calculados a partir de dados da compressibilidade isotérmica κ_i , do coeficiente de expansão térmica α_i e do volume reduzido \tilde{V}_i dos componentes puros através de:

$$P_i^* = \frac{\alpha_i - \alpha_i^*}{\left(\kappa_i - \alpha_i^* T \frac{\Delta v_i^*}{\Delta h_i^*} \right)} T \tilde{V}_i^2 \quad (5.19)$$

Da equação de Flory reduzida, válida a baixas pressões, e da definição das grandezas reduzidas, calcula-se a temperatura característica T_i^* :

$$T_i^* = T \frac{\tilde{V}_i^{4/3}}{\left(\tilde{V}_i^{1/3} - 1 \right)} \quad (5.20)$$

O valor do volume reduzido da mistura \tilde{V}_M pode ser obtido pela solução interativa da equação acima fazendo-se as seguintes substituições: $T_i^* = T_M^*$ e $\tilde{V}_i = \tilde{V}_M$. O valor de T_M^* é obtido pela equação:

$$T_M^* = \frac{P_M^*}{\frac{P_A^* \cdot \phi_A}{T_A^*} + \frac{P_B^* \cdot \phi_B}{T_B^*}} \quad (5.21)$$

em que P_M^* é obtido pelo uso da regra de mistura:

$$P_M^* = P_A^* \phi_A + P_B^* \phi_B - \phi_A \theta_B \chi_{AB} \quad (5.22)$$

em que χ_{AB} é um parâmetro de interação ajustável e θ_B é a fração de superfície do componente B na solução, e é definida por:

$$\theta_B = 1 - \theta_A = \frac{\left(\frac{S_B}{S_A} \right) \phi_B}{\left(\frac{S_B}{S_A} \right) \phi_B + \phi_A} \quad (5.23)$$

em que:

S_A e S_B : relação da área superficial pelo volume da molécula de álcool e da acetonitrila, estimadas pelo método de Bondi.

Essa relação é definida por:

$$S_i = A_i/V_i \quad (5.24)$$

em que:

A_i : área superficial da molécula,

V_i : volume da molécula.

Nas equações do modelo, as quantidades χ_{AB} , K_{AB} , Δh_{AB}^* e Δv_{AB}^* , são parâmetros relacionados com as interações e as associações entre as moléculas não semelhantes, e são obtidas por ajuste a dados da grandeza excesso em estudo. As variáveis K_A , K_B , Δh_A^* , Δh_B^* , Δv_A^* e Δv_B^* estão relacionados com as auto-associações dos componentes puros, sendo as quatro primeiras obtidas a partir de dados da entalpia molar de vaporização e da temperatura de ebulição normal pelo método de Nath e Bender (1981), e as duas últimas estimadas através de dados de sistemas semelhantes ou ajustados a dados experimentais de H^E ou V^E .

5.3 Método de Nath e Bender

Este método tem por finalidade a obtenção de dados da constante de associação (K) e da entalpia de associação (Δh^*) a partir de dados da entalpia molar de vaporização (Δh^v) e da temperatura de ebulição normal (T_{bid}) das substâncias puras.

Neste método a entalpia devido aos efeitos da polaridade das moléculas e a entalpia devido ao efeito das associações das moléculas na fase gasosa são desprezadas, sendo a entalpia de vaporização dada pela equação:

$$\Delta h^v = \Delta h_{id}^v - \Delta h^* \quad (5.25)$$

em que:

Δh^* : entalpia de associação,

Δh_{id}^v : entalpia molar de vaporização ideal.

A entalpia molar de vaporização ideal é dada por:

$$\Delta h_{id}^v = \Delta s_{id}^v \cdot T_{bid}, \quad (5.26)$$

O valor de Δs_{id}^v é estimado pela expressão abaixo:

$$\Delta s_{id}^v = R \cdot [4,41 + \ln(T_{bid})], \quad (5.27)$$

em que:

R = constante universal dos gases

T_{bid} = temperatura de ebulição ideal

A temperatura de ebulição ideal (T_{bid}) relaciona-se com a massa molar M, pela expressão:

$$T_{bid} = [263M]^{0,581}, \quad (5.28)$$

em que:

M: massa molar da substância pura.

A entalpia de associação pode ser então calculada, substituindo-se os valores obtidos nas expressões (5.28) e (5.27) na equação (5.26) e essa na expressão (5.25).

A constante de associação é dada por:

$$K = \exp \left[\frac{\Delta s^*}{R} + 1 - \frac{\Delta h^*}{R.T_{bid}} \right], \quad (5.29)$$

em que a entropia de associação é dada por:

$$\Delta s^* = \Delta s_{id}^v - \Delta s^v, \quad (5.30)$$

E a entropia de vaporização é dada pela equação:

$$\Delta s^v = \frac{\Delta h^v}{T_{bid}} \quad (5.31)$$

A constante de associação pode ser relacionada com a temperatura pela expressão de vant'Hoff:

$$K(T) = K(T_0) \exp \left[-\frac{\Delta h^*}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (5.32)$$

em que:

$K(T_0)$: constante de associação à temperatura T_0 ;

R : constante universal dos gases;

Δh^* : entalpia de associação à temperatura T .

Os detalhes das considerações e suposições utilizadas estão em Nath e Bender (1981). A tabela 5.1 apresenta os valores (T_{bid} , Δh^v e M) utilizados para a obtenção de dados da constante de associação K e da entalpia de associação Δh^* .

Tabela 5.1 – Temperatura normal de ebulição, entalpia de vaporização e massa molar das substâncias puras utilizadas neste trabalho (Wilhoit e Zwolinski, 1973).

reagente	T_{bid} (K)	Δh^v (KJ.mol ⁻¹)	M (g.mol ⁻¹)
acetonitrila	354,75	32,84	41,05
heptanol	448,95	51,00	116,20
octanol	467,65	52,00	130,20

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Metodologia utilizada

Os valores da entalpia em excesso foram determinados utilizando-se um calorímetro de mistura adiabático Paar 1455 modificado, cujo modo de operação e o princípio no qual se baseiam as medidas já foram descritos no item 4.2.2.1 e 4.2.3.3 do capítulo 4. As modificações implementadas neste calorímetro fazem parte do trabalho de Nagamachi (1996).

6.2 Reagentes

A medição das quantidades dos reagentes a serem utilizadas em cada ensaio é feita através da volumetria a 20°C, e os instrumentos empregados para tal fim foram duas buretas de 50 e 100 mL, calibradas a 20°C. As estimativas das incertezas nas leituras da buretas de 50 e 100 mL foram de $\pm 0,05\text{mL}$ e $\pm 0,1\text{mL}$, respectivamente.

A tabela (6.1) apresenta os valores da densidade e do índice de refração dos reagentes (etanol, acetonitrila, 1-heptanol e 1-octanol). A água utilizada foi obtida no próprio laboratório por destilação. As medidas de densidade foram realizadas utilizando-se um densímetro do tipo oscilador mecânico Anton Paar (modelo DMA 55, faixa de temperatura 263,15 - 333,15K), e os índices de refração por refratômetro da Atago (modelo 3T, faixa de temperatura 273,15 - 323,15K), com incertezas de $\pm 1.10^{-5} \text{ gcm}^{-3}$ e $\pm 0,0001$, respectivamente. Os reagentes acetonitrila, 1-heptanol e 1-octanol foram tratados com peneira molecular de tamanho 3Å para garantir um maior grau de pureza dos reagentes.

Tabela 6.1 – Densidade (ρ) e índice de refração (η) do etanol, acetonitrila, 1-heptanol e 1-octanol à 293,15K

Reagentes	Densidade ρ (g.cm^{-3})		Índice de refração η		Fornecedores
	Literatura ^(a)	Experimental	Literatura ^(a)	Experimental	
Etanol	0,7893	0,79102	1,3611	1,3625	Merck S.A
Acetonitrila	0,7857	0,78458	1,3442	1,3441	Sigma company
1-Heptanol	0,8224	0,82258	1,4249	1,4245	Research Chemicals Ltda
1-Octanol	0,8253	0,82580	1,4295	1,4293	Research Chemicals Ltda

(a) Lide, (1991).

6.3 Descrição do equipamento

O equipamento utilizado neste trabalho é uma versão modificada do calorímetro de mistura modelo Parr 1455, da Parr Instrument Company. A figura (1) mostra um esquema do equipamento.

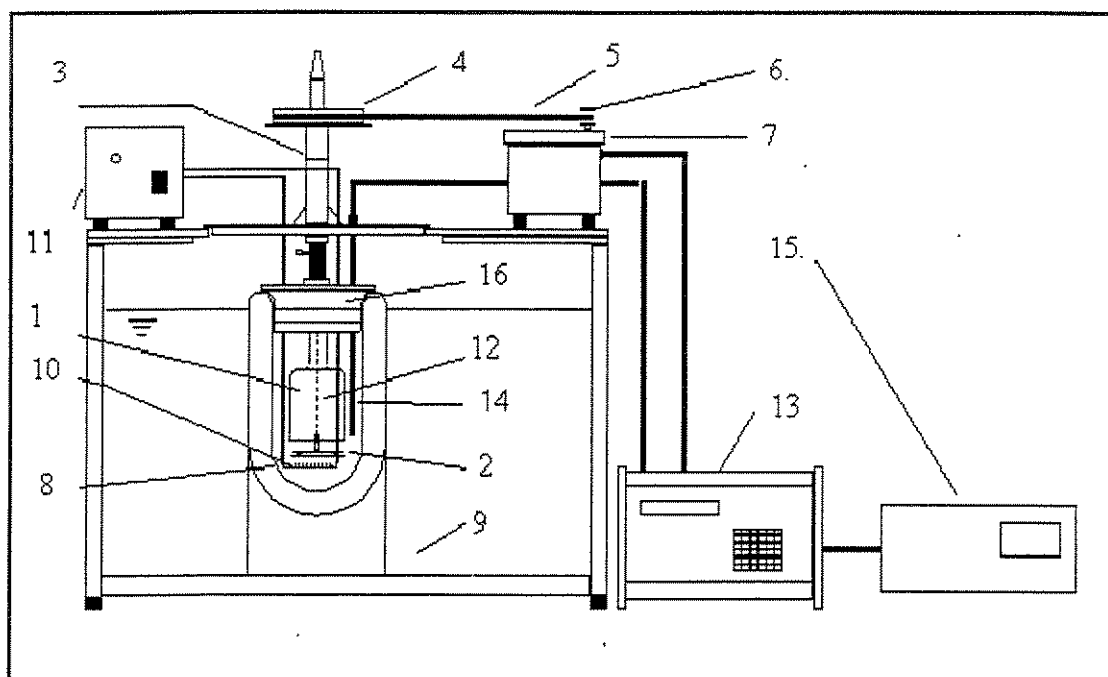


Figura 1 - Esquema do calorímetro: 1-célula de vidro, 2-disco de Teflon, 3-eixo, 4-polia, 5-correia, 6-polia motora, 7-motor elétrico, 8-vaso Dewar, 9-banho termostático, 10-resistência, 11-fonte de tensão, 12-haste de vidro, 13-unidade microprocessadora, 14-termistor, 15-registrador, 16-tampa do vaso Dewar.

Um dos reagentes é introduzido no interior da célula de vidro (1), cuja abertura fica na parte inferior, a qual possui uma tampa de Teflon em forma de disco para sua vedação (2). O outro reagente é colocado no interior do vaso Dewar (8) e mantido separado do outro reagente, porém termicamente em contato com o reagente na célula. A célula de vidro é então imersa no vaso Dewar que por sua vez fica imerso no banho termostático (9), cuja temperatura é ajustada para a temperatura de ensaio. A célula de vidro e o disco são mantidos em movimento rotativo durante o ensaio por estarem acoplados ao eixo (3), o qual é movimentado pelas polias (4) e (6) e pela correia (5) acionadas pelo motor elétrico (7). Dessa forma, a célula e o disco funcionam também como agitadores. O líquido no interior do vaso Dewar é aquecido através da resistência (10), que é alimentada pela fonte

de tensão (11), até atingir a temperatura de ensaio. Mantém-se a agitação até estabelecer-se um equilíbrio térmico entre os reagentes e a parte interna do vaso, e então a haste de vidro (12), interna ao eixo (3), é empurrada para baixo levando consigo o disco de Teflon acoplado a ele, destampando a célula de vidro e permitindo a mistura dos dois reagentes. Essa mistura ocorre com efeito térmico, (aumento da temperatura nos processos exotérmicos, e diminuição da temperatura nos processos endotérmicos). Esses efeitos são medidos pelo termistor (faixa de trabalho 0 - 70°C) (14) cujo sinal elétrico é enviado à unidade microprocessadora (13), a qual converte o sinal recebido em temperatura. A temperatura é então convertida em sinal elétrico, o qual é transmitido a um registrador (15) de duplo canal (sinais de temperatura 0 - 10V), que gera uma carta apropriada denominada termograma, através da qual é possível realizar a leitura da variação de temperatura.

6.4 Procedimento experimental

Os procedimentos utilizados nos ensaios para os sistemas água/etanol, 1-heptanol/acetonitrila e 1-octanol/acetonitrila são praticamente os mesmos; assim a descrição desses procedimentos será feita de forma genérica.

6.4.1 Procedimento de ajuste das escalas do registrador

1 – Registra-se a temperatura inicial “ T_0 ”, ou seja, a escala zero do registrador no termômetro através do comando * 124 seguido do valor dessa temperatura no painel de controle do calorímetro.

2 – Registra-se a temperatura “ T_c ”, ou seja, a escala cheia do registrador no termômetro através do comando *122. Porém, neste caso, seguido da diferença “ $T_c - T_0$ ”, e não da temperatura “ T_c ” diretamente.

3 – Aciona-se o comando *120 seguido da opção 3 para selecionar o comando manual como fonte de saída dos sinais.

4 – Com o comando *126 seguido de “ T_0 ” envia-se o sinal dessa temperatura para o registrador e ajusta-se a sua escala zero.

5 – Ajusta-se com o botão “zero” a escala inferior da carta (escala zero).

6 – Novamente, utiliza-se o comando *126 seguido de “ T_c ” e envia-se o sinal dessa temperatura para o registrador e ajusta-se a sua escala cheia.

7 – Com o botão de sensibilidade ajusta-se a escala superior da carta (escala cheia).

Aciona-se o comando *120 seguido da opção 1 para retornar a fonte de saída dos sinais para o termistor.

6.4.2 Procedimentos na calibração

1- Com o auxílio da bureta de 100mL, preenche-se o vaso Dewar com 100mL de um dos reagentes que possuem o valor de c_p conhecido na literatura, no caso água ou etanol.

2 – Monta-se o aparelho e liga-se o agitador por cerca de 1 minuto.

3 –Ajustam-se as escalas da carta de acordo com a temperatura de ensaio. A temperatura da escala zero deve ser um pouco inferior à temperatura de ensaio, enquanto que a temperatura da escala cheia deve ser pelo menos 2°C maior.

4 – Aciona-se a resistência por 30 segundos, e deixa-se agitar até consolidar uma curva bem definida do pós-período no termograma.

5 – Repete-se novamente o procedimento anterior por mais duas vezes.

6 – Desliga-se a agitação e efetua-se a leitura do termograma (ΔT_{wc} ou ΔT_{ec}).

7 – Os procedimentos 1-6 são novamente repetidos com o outro reagente (água ou etanol).

8 – Com os dados dos dois reagentes (água e etanol) e as leituras dos dois termogramas, realiza-se os cálculos para a determinação de Q e Cv utilizando-se as equações (6.10) e (6.11).

6.4.3 Procedimentos na calorimetria e na calorimetria reversa

A calorimetria visa a determinação da entalpia em excesso e a calorimetria reversa visa determinar as capacidades caloríficas das soluções.

1 – Com o auxílio de buretas apropriadas preenche-se o vaso Dewar e a célula de vidro com os reagentes.

2 – Monta-se o aparelho e liga-se o agitador por cerca de 1 minuto.

3 - Ajustam-se as escalas da carta de acordo com a temperatura de ensaio. A temperatura da escala zero deve ser um pouco inferior à temperatura de ensaio, enquanto que a temperatura da escala cheia deve ser estabelecida através da estimativa do calor envolvido no ensaio.

4 – Libera-se o líquido no interior da célula empurrando-se a haste de vidro para baixo. A mistura dos líquidos provoca uma variação da temperatura da solução que é registrada no termograma.

5 – Deixa-se agitando até que se forme uma curva bem definida no pós-período.

6 – Desliga-se a agitação e faz-se a leitura do termograma (ΔT_{calor}).

Calorimetria reversa:

Após a realização dos procedimentos 1-6 acima, segue-se:

7 –Ajustam-se as escalas da carta de acordo com a temperatura de ensaio. A temperatura da escala zero deve ser um pouco inferior à temperatura de ensaio, enquanto que a temperatura da escala cheia deve ser pelo menos 2°C maior.

8 – Aciona-se a resistência por 30 segundos, e deixa-se agitar até consolidar uma curva bem definida do pós-período no termograma.

9 – Repete-se novamente o procedimento anterior por mais duas vezes.

10 – Desliga-se a agitação e efetua-se a leitura do termograma.

11- Com a leitura do termograma (ΔT_{rever}), juntamente com os dados de Q e Cv obtidos na calibração, calcula-se a capacidade calorífica da solução (c_p) através da equação (6.9).

12 – Repetem-se os procedimentos 7-12 para cada solução.

De posse dos valores de C_V , c_p e ΔT_{calor} obtidos nos procedimentos de calibração, calorimetria e calorimetria reversa respectivamente, calcula-se a entalpia em excesso através da equação (6.2).

As equações utilizadas para o cálculo de h^E serão descritas em detalhes no próximo item (6.5)

6.5 Determinação de h^E

O roteiro de cálculos para a determinação de h^E é o mesmo adotado por Nagamachi (1996).

A variação térmica ΔT_{calor} resultante da mistura dos reagentes é obtida graficamente, através da leitura no termograma da variação da temperatura registrada durante a mistura dos reagentes. O valor da variação térmica relaciona-se com a entalpia molar em excesso h^E através da expressão:

$$h^E = \left(c_p + \frac{C_V}{n} \right) \cdot \Delta T_{\text{calor}}, \quad (6.1)$$

em que.

n : é a quantidade de substância da solução de ensaio(mol),

c_p : capacidade calorífica molar da solução ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

C_V : capacidade calorífica do vaso de Dewar ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$).

A fim de minimizar o efeito da evaporação o volume total da solução deve ser de 100 mL para se manter um espaço reduzido entre a parte inferior da tampa (16) e a superfície da solução dentro do vaso Dewar. O volume do reagente no interior da célula de vidro é de no máximo 20 mL, devido ao tamanho da célula, e com isto a determinação direta da entalpia em excesso a partir da mistura dos reagentes puros limita-se as faixas extremas de composição. Para determinar a entalpia em excesso nas faixas intermediárias, utiliza-se o método da diluição. Este método consiste em se utilizar, no vaso calorimétrico, uma solução cuja entalpia em excesso possa ser previamente obtida, no lugar do reagente puro. O ensaio nessas condições fornece a entalpia de diluição, que juntamente com a entalpia em excesso (conhecida) da solução inicial no vaso, permitem calcular a entalpia em excesso da solução final (de composição intermediária) através da expressão:

entalpia em excesso (conhecida) da solução inicial no vaso, permitem calcular a entalpia em excesso da solução final (de composição intermediária) através da expressão:

$$h^E = \left(c_p + \frac{C_v}{n} \right) \cdot \Delta T_{calor.} + \frac{n_o}{n} \cdot h_o^E, \quad (6.2)$$

em que:

n_o : quantidade de substância da solução inicial no vaso Dewar (mol) ,

h_o^E : entalpia molar em excesso da solução inicial no vaso Dewar (J/mol).

Os valores de n e n_o são expressos pelas equações abaixo:

$$n = \frac{(V_{1,0} + V_1) \cdot d_1}{M_1} + \frac{(V_{2,0} + V_2) \cdot d_2}{M_2}, \quad (6.3)$$

$$n_o = \frac{V_{1,0} \cdot d_1}{M_1} + \frac{V_{2,0} \cdot d_2}{M_2}, \quad (6.4)$$

em que:

V_1 : volume de solvente no interior da célula de vidro depois da mistura (mL),

$V_{1,0}$: volume de solvente no interior do vaso Dewar antes da mistura (mL),

V_2 : volume de soluto no interior da célula de vidro depois da mistura (mL),

$V_{2,0}$: volume de soluto no interior do vaso Dewar antes da mistura (mL),

d_2 : densidade do soluto ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),

d_1 : densidade do solvente ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Os valores $V_{1,0}$, $V_{2,0}$, V_1 e V_2 são dados pelas equações abaixo:

$$V_{1,0} = \frac{100}{\left[\frac{M_2 d_1 x_2}{M_1 d_2 (1 - x_2)} + 1 \right]} \quad (6.5)$$

$$V_{2,0} = \frac{M_2 d_1 x_{2,0}}{M_1 d_2 (1 - x_{2,0})} V_{1,0} \quad (6.6) \quad V_1 \text{ ou } V_2 = 100 - (V_{1,0} + V_{2,0}) \quad (6.7)$$

em que:

x_2 : fração molar de álcool depois da mistura,

$x_{2,0}$: fração molar de álcool antes da mistura,

M_2 : massa molar do álcool ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$),

M_1 : massa molar do solvente ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Na calorimetria, é necessário conhecer além da capacidade calorífica dos reagentes a capacidade calorífica da solução. A capacidade calorífica dos reagentes pode ser facilmente obtida da literatura, enquanto que dados da capacidade calorífica da solução praticamente inexistem na literatura, sendo necessário a obtenção experimental através da calorimetria reversa.

Na calorimetria reversa a capacidade calorífica da solução é determinada a partir de uma quantidade de energia conhecida que é introduzida na solução e do efeito térmico provocado. Essa quantidade de energia é fornecida pela resistência e pela fonte de tensão presentes no equipamento. A quantidade de energia e o efeito térmico ($\Delta T_{\text{rever.}}$) são relacionados pela expressão abaixo:

$$Q = \left(c_p + \frac{C_v}{n} \right) \cdot \Delta T_{\text{rever.}} \quad (6.8)$$

A quantidade de energia Q não pode ser determinada através de medidas elétricas, pois C_v é uma quantidade desconhecida, e com isso seria necessário uma calibração inicial utilizando um líquido de c_p conhecido. Portanto a determinação de C_v e Q será feita utilizando-se dois líquidos com os valores das capacidades caloríficas conhecidas na literatura, a água pura e etanol puro. Aplicando-se a equação (6.8) para a água e o etanol tem-se:

$$Q = \left(c_{p_w} + \frac{C_v}{n_w} \right) \cdot \Delta T_{wc} \quad (6.9)$$

$$Q = \left(c_{p_e} + \frac{C_v}{n_e} \right) \cdot \Delta T_{ec}, \quad (6.10)$$

em que:

c_{pw} : capacidades caloríficas molar da água na temperatura de ensaio ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

c_{pe} : capacidade calorífica molar do etanol na temperatura de ensaio ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$),

n_w : quantidade do reagente água expressa em mol,

n_e : quantidade do reagente etanol, expressa em mol,

ΔT_{wc} : efeito térmico causado pela troca de uma quantidade de energia Q na água, na temperatura de ensaio

ΔT_{ec} : efeito térmico causado pela troca de uma quantidade de energia Q no etanol puro, na temperatura de ensaio.

Utilizando-se as equações (6.9) e (6.10) obtém-se uma equação para a determinação da capacidade calorífica do vaso(C_v) dada por:

$$C_v = \frac{V}{(\Delta T_{ec} - \Delta T_{wc})} \cdot \left(\frac{d_w \cdot c_{pw} \cdot \Delta T_{wc}}{M_w} - \frac{d_e \cdot c_{pe} \cdot \Delta T_{ec}}{M_e} \right), \quad (6.11)$$

em que:

d_w : densidade da água pura a temperatura de ensaio (g/mL),

d_e : densidade do etanol puro a temperatura de ensaio(g/mL),

M_w : massa molar da água pura (g/mol),

M_e : massa molar do etanol puro (g/mol).

A determinação de Q e C_v deve ser realizada para todas as temperaturas de ensaio.

A obtenção do valor de Q é necessária para a determinação de c_p da *solução de ensaio*.

Após a obtenção do termograma resultante da mistura dos reagentes, aguarda-se até a solução atingir novamente um equilíbrio térmico, e então fornece-se uma quantidade de calor Q igual à fornecida na calibração, provocando um efeito térmico ΔT_{rever} no sistema. Esta operação é repetida por mais três vezes a fim de obter-se um valor médio do efeito térmico ΔT_{rever} e então, pode-se determinar o valor de c_p através da expressão:

$$c_p = \frac{Q}{n \cdot \Delta T_{rever}} - \frac{C_v}{n}, \quad (6.12)$$

em que:

n : é a quantidade de matéria da solução de ensaio (mol).

C_v : capacidade calorífica do vaso de Dewar (J/K),

Q : quantidade de calor fornecida ao sistema (J).

7. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste trabalho foram obtidos experimentalmente os valores de h^E em função da fração molar para o sistema água/etanol a 298,15K e para os sistemas acetonitrila/1-heptanol e acetonitrila/1-octanol a 298,15, 313,15 e 323,15K através da metodologia experimental descrita no capítulo 6.

7.1 Calibração do calorímetro

A calibração do calorímetro consiste na determinação da quantidade da energia fornecida pela resistência em 30 segundos (Q), e da capacidade calorífica do vaso (C_v) nas temperaturas de interesse, a partir das variações de temperatura da água pura e do etanol puro, conforme descrito no item 6.4.2 da parte experimental. Os dados dos componentes puros necessários para os cálculos são apresentados na tabela 7.1 e os resultados obtidos na calibração são apresentados na tabela 7.2.

Tabela 7.1 Massa molar M_i , densidade d_i e capacidade calorífica molar c_{pi} dos componentes puros água e etanol obtidos da literatura (Lide, 1991 e Yaws, 1977).

Componente	T (K)	M_i (g mol ⁻¹)	d_i (g cm ⁻³)	c_{pi} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
água	298,15	18,05	0,99567	75,18
	313,15	18,05	0,99224	75,16
	323,15	18,05	0,98807	75,20
etanol	298,15	46,069	0,79013	111,7
	313,15	46,069	0,78504	116,8
	323,15	46,069	0,78005	120,7

Tabela 7.2 – Resultados dos ensaios de calibração do calorímetro: variação da temperatura devido ao calor fornecido à água ΔT_w , variação da temperatura devido ao calor fornecido ao etanol ΔT_e , capacidade calorífica do vaso C_v , quantidade de energia fornecida pela resistência Q , e as respectivas incertezas nas medidas.

Temperatura (K)	ΔT_w (K)	ΔT_e (K)	C_v (J.K ⁻¹)	Q (J)
298,15	0,390	0,680	100 ±2	196 ±1
	0,380	0,665		
	0,370	0,665		
313,15	0,375	0,625	112 ±2	192 ±1
	0,365	0,615		
	0,360	0,610		
323,15	0,365	0,590	121 ±3	190 ±1
	0,355	0,580		
	0,350	0,570		

As incertezas nas medidas de C_v e Q foram calculadas através das equações (7.5) e (7.10) respectivamente, conforme o roteiro de cálculo do item 7.3 deste capítulo.

7.2 Volume dos reagentes e resultados experimentais

Neste trabalho fixou-se a fração molar do álcool por conveniência e a partir dessa fração e dos valores das densidades e das massas molares respectivas calculou-se os volumes dos reagentes. As tabelas 7.4, 7.7, 7.9, 7.11, 7.13, 7.15 e 7.17 mostram os volumes de reagentes utilizados nos ensaios para cada sistema em estudo. As tabelas 7.8, 7.10, 7.12, 7.14, 7.16 e 7.18 mostram os resultados experimentais obtidos para cada sistema em estudo.

A tabela 7.3 fornece os valores das massas molares e das densidades dos componentes puros. Os valores das densidades foram obtidos experimentalmente usando-se um densímetro do tipo oscilador mecânico Anton Parr (modelo DMA 55, faixa de temperatura 263,15 – 333,15K) com incerteza de $\pm 1.10^{-5}$ gcm⁻³.

Tabela 7.3 – Massas molares M_i e densidade d_i dos componentes puros acetonitrila, 1-heptanol e 1-octanol (Lide, 1991).

Componente	M_i (gmol ⁻¹)	d_i (298,15K)	d_i (313,15K)	d_i (323,15K)
acetonitrila	41,05	0,77766	0,76120	0,75039
1-heptanol	116,20	0,81944	0,80868	0,80168
1-octanol	130,22	0,82230	0,81165	0,80458

7.2.1 - Sistema água/etanol

Os valores de n , n_0 , $V_{1,0}$, $V_{2,0}$, V_1 e V_2 foram calculados através das equações 6.3, 6.4, 6.5 e 6.6 respectivamente, conforme o roteiro de cálculo do item 6.5 do capítulo 6.

As incertezas de n e n_0 foram obtidas através das equações 7.14 e 7.16 do roteiro de cálculo do item 7.3 deste capítulo. Para os volumes $V_{1,0}$, $V_{2,0}$, V_1 e V_2 as incertezas nas leituras foram estabelecidas como sendo metade da menor escala da bureta utilizada para a medição.

Tabela 7.4 - Sistema água(1)/etanol(2) a 298,15 K e pressão atmosférica: fração molar de álcool após a mistura x_2 , quantidade de matéria da solução inicial no vaso Dewar n_0 , quantidade de matéria da solução final n , volume do reagente 1 contido inicialmente no vaso Dewar $V_{1,0}$, volume do reagente 2 contido inicialmente no vaso Dewar $V_{2,0}$, volume do reagente 1 contido na célula de vidro V_1 e volume do reagente 2 contido na célula de vidro V_2 e as respectivas incertezas nas medidas.

Ensaio	x_2	n_0 (mol)	n (mol)	$V_{1,0}$ (mL)	$V_{2,0}$ (mL)	V_1 (mL)	V_2 (mL)
1	0,0582 $\pm 0,0001$	0,000	4,870 $\pm 0,006$	83,3 $\pm 0,1$	0,00	0,00	16,67 $\pm 0,05$
2	0,1198 $\pm 0,0002$	4,085 $\pm 0,006$	4,351 $\pm 0,006$	69,4 $\pm 0,1$	13,89 $\pm 0,05$	0,00	16,67 $\pm 0,05$
3	0,1500 $\pm 0,0003$	3,860 $\pm 0,006$	4,152 $\pm 0,006$	63,7 $\pm 0,1$	19,57 $\pm 0,05$	0,00	16,67 $\pm 0,05$
4	0,1837 $\pm 0,0003$	3,620 $\pm 0,006$	3,901 $\pm 0,006$	57,9 $\pm 0,1$	25,43 $\pm 0,05$	0,00	16,67 $\pm 0,05$
5	0,2500 $\pm 0,0004$	3,270 $\pm 0,006$	3,550 $\pm 0,006$	48,2 $\pm 0,1$	35,09 $\pm 0,05$	0,00	16,67 $\pm 0,05$
6	0,2981 $\pm 0,0006$	2,390 $\pm 0,003$	3,325 $\pm 0,003$	25,46 $\pm 0,05$	57,9 $\pm 0,1$	16,67 $\pm 0,05$	0,00
7	0,4127 $\pm 0,0007$	1,960 $\pm 0,003$	2,872 $\pm 0,003$	13,89 $\pm 0,05$	69,4 $\pm 0,1$	16,67 $\pm 0,05$	0,00
8	0,5000 $\pm 0,0009$	2,145 $\pm 0,003$	2,602 $\pm 0,003$	15,28 $\pm 0,05$	76,4 $\pm 0,1$	8,33 $\pm 0,05$	0,00
9	0,607 $\pm 0,001$	0,000	2,341 $\pm 0,003$	0,00	83,3 $\pm 0,1$	16,67 $\pm 0,05$	0,00
10	0,701 $\pm 0,001$	0,000	2,153 $\pm 0,003$	0,00	88,3 $\pm 0,1$	11,67 $\pm 0,05$	0,00
11	0,812 $\pm 0,001$	0,000	1,951 $\pm 0,003$	0,00	93,3 $\pm 0,1$	6,67 $\pm 0,05$	0,00
12	0,900 $\pm 0,002$	0,000	1,830 $\pm 0,003$	0,00	96,7 $\pm 0,1$	3,33 $\pm 0,05$	0,00

Os valores de c_p e h^E foram calculados através das equações 6.12 e 6.2, conforme o roteiro de cálculo do item 6.5 do capítulo 6. Os valores de ΔT_R e ΔT foram obtidos da leitura do termograma. As incertezas de c_p e h^E foram obtidas através das equações 7.19 e 7.2 do roteiro de cálculo do item 7.3 deste capítulo. As incertezas nas medidas de ΔT_R e ΔT foram estimadas como sendo metade da menor escala do termograma, para uma faixa de variação de temperatura (ΔT) de 0 - 10°C.

Tabela 7.5 - Sistema água (1) / etanol (2) a 298,15 K e pressão atmosférica: fração molar do componente 2 x_2 , variação térmica ocasionada pela calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da solução c_p , variação térmica devido a entalpia de mistura ΔT , entalpia molar em excesso h^E e as respectivas incertezas nas medidas.

Ensaio	x_2	ΔT_R (K)	c_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔT (K)	h^E (J.mol ⁻¹)
1	0,0582	0,385	84,0	4,701	-492
	±0,0001	±0,005	±0,3	±0,005	±4
2	0,1198	0,375	97,2	2,400	-747
	±0,0002	±0,005	±0,4	±0,005	±2
3	0,1500	0,385	98,6	1,500	-770
	±0,0003	±0,005	±0,4	±0,005	±2
4	0,1837	0,400	99,9	0,592	-767
	±0,0003	±0,005	±0,5	±0,005	±3
5	0,2500	0,436	101,8	1,800	-702
	±0,0004	±0,005	±0,6	±0,005	±3
6	0,2981	0,445	103,1	2,105	-649
	±0,0006	±0,005	±0,6	±0,005	±2
7	0,4127	0,412	105,9	2,081	-501
	±0,0007	±0,005	±0,9	±0,005	±2
8	0,5000	0,520	106,4	1,040	-391
	±0,0009	±0,005	±0,9	±0,005	±1
9	0,607	0,558	107	2,150	-323
	±0,001	±0,005	±1,0	±0,005	±3
10	0,701	0,701	109	1,741	-271
	±0,001	±0,005	±1,0	±0,005	±3
11	0,812	0,625	109	1,270	-206
	±0,001	±0,005	±1,0	±0,005	±2
12	0,900	0,650	109	0,900	-148
	±0,002	±0,005	±1,0	±0,005	±1

7.2.1.1 Comparação com os dados da literatura

Os dados experimentais da entalpia em excesso obtidos para o sistema água/etanol foram comparados com os dados de Lama e Lu (1965), Boyne e Williamson (1967), Nagamachi (1996) e com os dados obtidos pela correlação de Redlich-Kister segundo o roteiro de cálculo do item 8.2 do capítulo 8. Os resultados são apresentados na figura 7.1.

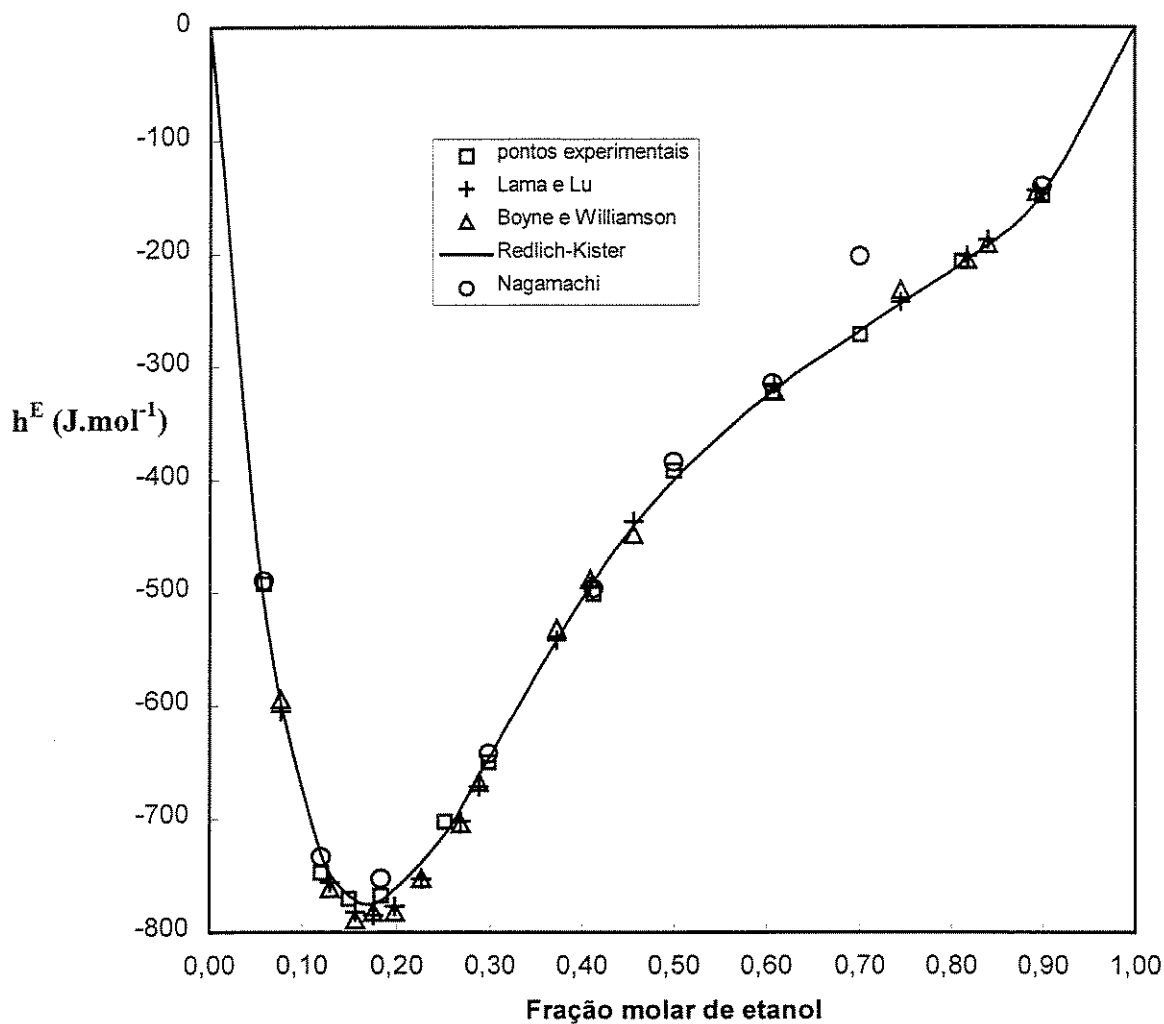


Figura 7.1 - Entalpia molar em excesso h^E para o sistema água(1)/etanol(2) a 298,15K e pressão atmosférica.

Os valores de n , n_0 , $V_{1,0}$, $V_{2,0}$, V_1 e V_2 foram calculados através das equações 6.3, 6.4, 6.5 e 6.6 respectivamente, conforme o roteiro de cálculo do item 6.5 do capítulo 6. As incertezas de n e n_0 foram obtidas através das equações 7.14 e 7.16 do roteiro de cálculo do item 7.3 deste capítulo. Para os volumes $V_{1,0}$, $V_{2,0}$, V_1 e V_2 as incertezas nas leituras foram estabelecidas como sendo metade da menor escala da bureta utilizada para a medição.

Os valores de c_p e h^E foram calculados através das equações 6.12 e 6.2, conforme o roteiro de cálculo do item 6.5 do capítulo 6 e os valores de ΔT_R e ΔT foram obtidos da leitura do termograma. As incertezas de c_p e h^E foram obtidas através das equações 7.19 e 7.2 do roteiro de cálculo do item 7.3 deste capítulo. As incertezas nas medidas de ΔT_R e ΔT foram estimadas como sendo metade da menor escala do termograma, para uma faixa de variação de temperatura (ΔT) de 0 - 10°C.

7.2.2 Sistema acetonitrila/1-heptanol

Tabela 7.7 - Sistema acetonitrila(1)/1-heptanol(2) a 298,15 K e pressão atmosférica: fração molar de álcool após a mistura x_2 , quantidade de matéria da solução inicial no vaso Dewar n_0 , quantidade de matéria da solução final n , volume do reagente 1 contido inicialmente no vaso Dewar $V_{1,0}$, volume do reagente 2 contido inicialmente no vaso Dewar $V_{2,0}$, volume do reagente 1 contido na célula de vidro V_1 e volume do reagente 2 contido na célula de vidro V_2 e as respectivas incertezas nas medidas.

Ensaio	x_2	n_0 (mol)	n (mol)	$V_{1,0}$ (ml)	$V_{2,0}$ (ml)	V_1 (ml)	V_2 (ml)
1	0,0500 $\pm 0,0002$	0,00	1,746 $\pm 0,002$	87,7 $\pm 0,1$	0,00	0,00	12,28 $\pm 0,05$
2	0,1000 $\pm 0,0002$	1,531 $\pm 0,002$	1,620 $\pm 0,002$	76,9 $\pm 0,1$	10,88 $\pm 0,05$	0,00 \pm	12,20 $\pm 0,05$
3	0,15 $\pm 0,0003$	1,421 $\pm 0,002$	1,510 $\pm 0,002$	67,8 $\pm 0,1$	20,24 $\pm 0,05$	0,00	11,96 $\pm 0,05$
4	0,2000 $\pm 0,0003$	1,332 $\pm 0,002$	1,410 $\pm 0,002$	59,9 $\pm 0,1$	28,38 $\pm 0,05$	0,00	11,74 $\pm 0,05$
5	0,2500 $\pm 0,0004$	1,250 $\pm 0,002$	1,330 $\pm 0,002$	52,9 $\pm 0,1$	35,63 $\pm 0,05$	0,00	11,46 $\pm 0,05$
6	0,3000 $\pm 0,0006$	1,173 $\pm 0,001$	1,260 $\pm 0,001$	46,51 $\pm 0,05$	41,6 $\pm 0,1$	0,00	11,8 $\pm 0,1$
7	0,4000 $\pm 0,0007$	0,900 $\pm 0,001$	1,130 $\pm 0,001$	23,95 $\pm 0,05$	64,1 $\pm 0,1$	11,54 $\pm 0,05$	0,00
8	0,5000 $\pm 0,0009$	0,861 $\pm 0,001$	1,020 $\pm 0,001$	18,11 $\pm 0,05$	73,0 $\pm 0,1$	8,89 $\pm 0,05$	0,00
9	0,6000 $\pm 0,0010$	0,00	0,944 $\pm 0,001$	0,00	80,0 $\pm 0,1$	20,00 $\pm 0,05$	0,00
10	0,7000 $\pm 0,0010$	0,00	0,870 $\pm 0,001$	0,00	86,2 $\pm 0,1$	13,80 $\pm 0,05$	0,00
11	0,8000 $\pm 0,0010$	0,00	0,805 $\pm 0,001$	0,00	91,5 $\pm 0,1$	8,48 $\pm 0,05$	0,00
12	0,9000 $\pm 0,0010$	0,00	0,755 $\pm 0,001$	0,00	96,0 $\pm 0,1$	3,94 $\pm 0,05$	0,00

A tabela 7.8 mostra os resultados experimentais para sistema 1-heptanol/acetonitrila a 298,15K e pressão atmosférica.

Tabela 7.8 – Sistema acetonitrila(1)/1-heptanol(2) a 298,15K e pressão atmosférica: fração molar do componente 2 x_2 , variação térmica devido ao calor de mistura ΔT , variação térmica ocasionada pela calorimetria reversa ΔT_R , e a capacidade calorífica molar da solução c_p , entalpia molar em excesso h^E e as respectivas incertezas nas medidas.

Ensaio	x_2	ΔT (K)	ΔT_R (K)	c_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	h^E (J.mol ⁻¹)
1	0,0500	4,250	0,800	82	597
	$\pm 0,0002$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 8	± 8
2	0,1000	2,371	0,780	87	919
	$\pm 0,0002$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 5	± 5
3	0,15	2,400	0,800	95	1255
	$\pm 0,0003$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 6	± 6
4	0,2000	1,605	0,730	113	1480
	$\pm 0,0003$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 5	± 5
5	0,2500	1,420	0,700	135	1690
	$\pm 0,0004$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 5	± 5
6	0,3000	1,320	0,680	149	1872
	$\pm 0,0006$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 4	± 4
7	0,4000	1,730	0,730	150	2143
	$\pm 0,0007$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 6	± 6
8	0,5000	1,620	0,700	177	2179
	$\pm 0,0009$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 6	± 6
9	0,6000	7,000	0,700	106	2050
	$\pm 0,0010$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	± 7	± 11
10	0,7000	5,851	0,800	190	1749
	$\pm 0,0010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 7	± 11
11	0,8000	4,000	0,700	201	1308
	$\pm 0,0010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 8	± 12
12	0,9000	2,000	0,750	213	693
	$\pm 0,0010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 9	± 9

Tabela 7.9 - Sistema acetonitrila(1)/1-heptanol(2) a 313,15 K e pressão de 1 atm: fração molar de álcool após a mistura x_2 , quantidade de matéria da solução inicial no vaso Dewar n_0 , quantidade de matéria da solução final n , volume do reagente 1 contido inicialmente no vaso Dewar $V_{1,0}$, volume do reagente 2 contido inicialmente no vaso Dewar $V_{2,0}$, volume do reagente 1 contido na célula de vidro V_1 e volume do reagente 2 contido na célula de vidro V_2 e as respectivas incertezas nas medidas.

Ensaio	x_2	n_0 (mol)	n (mol)	$V_{1,0}$ (ml)	$V_{2,0}$ (ml)	V_1 (ml)	V_2 (ml)
1	0,0500 $\pm 0,0002$	0,00	1,696 $\pm 0,002$	86,2 $\pm 0,1$	0,00	0,00	13,80 $\pm 0,05$
2	0,1000 $\pm 0,0002$	1,486 $\pm 0,002$	1,566 $\pm 0,002$	75,2 $\pm 0,1$	13,24 $\pm 0,05$	0,00	11,57 $\pm 0,05$
3	0,1500 $\pm 0,0003$	1,360 $\pm 0,002$	1,450 $\pm 0,002$	65,4 $\pm 0,1$	21,84 $\pm 0,05$	0,00	12,80 $\pm 0,05$
4	0,2000 $\pm 0,0004$	1,270 $\pm 0,002$	1,360 $\pm 0,002$	57,1 $\pm 0,1$	30,32 $\pm 0,05$	0,00	12,54 $\pm 0,05$
5	0,2500 $\pm 0,0005$	1,190 $\pm 0,002$	1,275 $\pm 0,002$	50,0 $\pm 0,1$	37,59 $\pm 0,05$	0,00	12,41 $\pm 0,05$
6	0,3000 $\pm 0,0006$	1,115 $\pm 0,001$	1,200 $\pm 0,001$	43,67 $\pm 0,05$	43,8 $\pm 0,1$	0,00	12,5 $\pm 0,1$
7	0,4000 $\pm 0,0008$	0,875 $\pm 0,001$	1,084 $\pm 0,001$	22,17 $\pm 0,05$	66,6 $\pm 0,1$	11,17 $\pm 0,05$	0,00
8	0,5000 $\pm 0,0009$	0,830 $\pm 0,001$	0,981 $\pm 0,001$	16,67 $\pm 0,05$	75,2 $\pm 0,1$	8,14 $\pm 0,05$	0,00
9	0,6000 $\pm 0,0010$	0,00	0,927 $\pm 0,001$	0,00	80,0 $\pm 0,1$	20,00 $\pm 0,05$	0,00
10	0,7000 $\pm 0,0010$	0,00	0,856 $\pm 0,001$	0,00	86,2 $\pm 0,1$	13,80 $\pm 0,05$	0,00
11	0,8000 $\pm 0,0010$	0,00	0,790 $\pm 0,001$	0,00	91,7 $\pm 0,1$	8,26 $\pm 0,05$	0,00
12	0,9000 $\pm 0,0020$	0,00	0,741 $\pm 0,01$	0,00	96,1 $\pm 0,1$	3,85 $\pm 0,05$	0,00

A tabela 7.10 mostra os resultados experimentais para sistema 1-heptanol/acetonitrila a 313,15K e pressão atmosférica.

Tabela 7.10 – Sistema acetonitrila(1)/1-heptanol(2) a 313,15K e pressão atmosférica: fração molar do componente 2 x_2 , variação térmica devido ao calor de mistura ΔT , variação térmica ocasionada pela calorimetria reversa ΔT_R , e a capacidade calorífica molar da solução c_p , entalpia molar em excesso h^E e as respectivas incertezas nas medidas.

Ensaio	x_2	ΔT (K)	ΔT_R (K)	c_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	h^E (J.mol ⁻¹)
1	0,0500	4,320	0,760	83	645
	$\pm 0,0002$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 9	± 9
2	0,1000	2,650	0,700	104	1079
	$\pm 0,0002$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 6	± 6
3	0,1500	2,500	0,670	121	1509
	$\pm 0,0003$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 6	± 6
4	0,2000	1,971	0,690	122	1813
	$\pm 0,0004$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 6	± 6
5	0,2500	1,680	0,680	134	2065
	$\pm 0,0005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 6	± 6
6	0,3000	1,400	0,680	142	2250
	$\pm 0,0006$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 5	± 5
7	0,4000	1,791	0,671	157	2549
	$\pm 0,0008$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 7	± 7
8	0,5000	2,250	0,650	187	2578
	$\pm 0,0009$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 9	± 9
9	0,6000	7,000	0,650	198	2240
	$\pm 0,0010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 9	± 10
10	0,7000	5,600	0,660	209	1910
	$\pm 0,0010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 9	± 11
11	0,8000	3,851	0,660	228	1427
	$\pm 0,0010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 9	± 9
12	0,9000	1,920	0,670	237	747
	$\pm 0,0020$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 9	± 9

Tabela 7.11 - Sistema acetonitrila(1)/1-heptanol(2) a 323,15 K e pressão atmosférica: fração molar de álcool após a mistura x_2 , quantidade de matéria da solução inicial no vaso Dewar n_0 , quantidade de matéria da solução final n , volume do reagente 1 contido inicialmente no vaso Dewar $V_{1,0}$, volume do reagente 2 contido inicialmente no vaso Dewar $V_{2,0}$, volume do reagente 1 contido na célula de vidro V_1 e volume do reagente 2 contido na célula de vidro V_2 e as respectivas incertezas nas medidas.

Ensaio	x_2	n_0 (mol)	n (mol)	$V_{1,0}$ (ml)	$V_{2,0}$ (ml)	V_1 (ml)	V_2 (ml)
1	0,0500 $\pm 0,0002$	0,00	1,682 $\pm 0,002$	87,7 $\pm 0,1$	0,00	0,00	12,28 $\pm 0,05$
2	0,1000 $\pm 0,0002$	1,491 $\pm 0,002$	1,571 $\pm 0,002$	77,5 $\pm 0,1$	10,82 $\pm 0,05$	0,00	11,66 $\pm 0,05$
3	0,1500 $\pm 0,0003$	1,380 $\pm 0,002$	1,461 $\pm 0,002$	68,0 $\pm 0,1$	20,03 $\pm 0,05$	0,00	11,94 $\pm 0,05$
4	0,2000 $\pm 0,0004$	1,292 $\pm 0,002$	1,372 $\pm 0,002$	60,2 $\pm 0,1$	28,18 $\pm 0,05$	0,00	11,58 $\pm 0,05$
5	0,2500 $\pm 0,0005$	1,250 $\pm 0,002$	1,310 $\pm 0,002$	54,6 $\pm 0,1$	36,20 $\pm 0,05$	0,00	19,15 $\pm 0,05$
6	0,3000 $\pm 0,0006$	1,131 $\pm 0,001$	1,220 $\pm 0,001$	46,72 $\pm 0,05$	41,3 $\pm 0,1$	0,00	12,0 $\pm 0,1$
7	0,4000 $\pm 0,0007$	0,890 $\pm 0,001$	1,100 $\pm 0,001$	24,18 $\pm 0,05$	64,1 $\pm 0,1$	11,72 $\pm 0,05$	0,00
8	0,5000 $\pm 0,0009$	0,831 $\pm 0,001$	1,000 $\pm 0,001$	18,24 $\pm 0,05$	72,4 $\pm 0,1$	9,30 $\pm 0,05$	0,00
9	0,6000 $\pm 0,0010$	0,00	0,916 $\pm 0,001$	0,00	80,0 $\pm 0,1$	20,00 $\pm 0,05$	0,00
10	0,7000 $\pm 0,0010$	0,00	0,844 $\pm 0,001$	0,00	86,2 $\pm 0,1$	13,80 $\pm 0,05$	0,00
11	0,8000 $\pm 0,0010$	0,00	0,782 $\pm 0,001$	0,00	91,7 $\pm 0,1$	8,26 $\pm 0,05$	0,00
12	0,9000 $\pm 0,0020$	0,00	0,731 $\pm 0,001$	0,00	96,1 $\pm 0,1$	3,85 $\pm 0,05$	0,00

A tabela 7.12 mostra os resultados experimentais para sistema 1-heptanol/acetonitrila a 323,15K e pressão atmosférica.

Tabela 7.12 – Sistema acetonitrila(1)/1-heptanol(2) a 323,15K e pressão atmosférica: fração molar do componente 2 x_2 , variação térmica devido ao calor de mistura ΔT , variação térmica ocasionada pela calorimetria reversa ΔT_R , e a capacidade calorífica molar da solução c_p , entalpia molar em excesso h^E e as respectivas incertezas nas medidas.

Ensaio	x_2	ΔT (K)	ΔT_R (K)	c_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	h^E (J.mol ⁻¹)
1	0,0500	4,100	0,700	90	667
	$\pm 0,0002$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 10	± 10
2	0,1000	3,780	0,700	91	1272
	$\pm 0,0002$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 10	± 10
3	0,1500	2,321	0,740	93	1611
	$\pm 0,0003$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 7	± 7
4	0,2000	2,000	0,680	116	1927
	$\pm 0,0004$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 7	± 7
5	0,2500	1,730	0,700	119	2205
	$\pm 0,0005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 6	± 6
6	0,3000	1,441	0,651	133	2377
	$\pm 0,0006$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 5	± 5
7	0,4000	1,830	0,680	144	2662
	$\pm 0,0007$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 8	± 8
8	0,5000	2,580	0,680	159	2713
	$\pm 0,0009$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 11	± 11
9	0,6000	7,500	0,680	187	2398
	$\pm 0,0010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 11	± 13
10	0,7000	5,900	0,700	209	2082
	$\pm 0,0010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 12	± 13
11	0,8000	4,200	0,640	226	1601
	$\pm 0,0010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 12	± 12
12	0,9000	2,100	0,630	267	909
	$\pm 0,0020$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 12	± 12

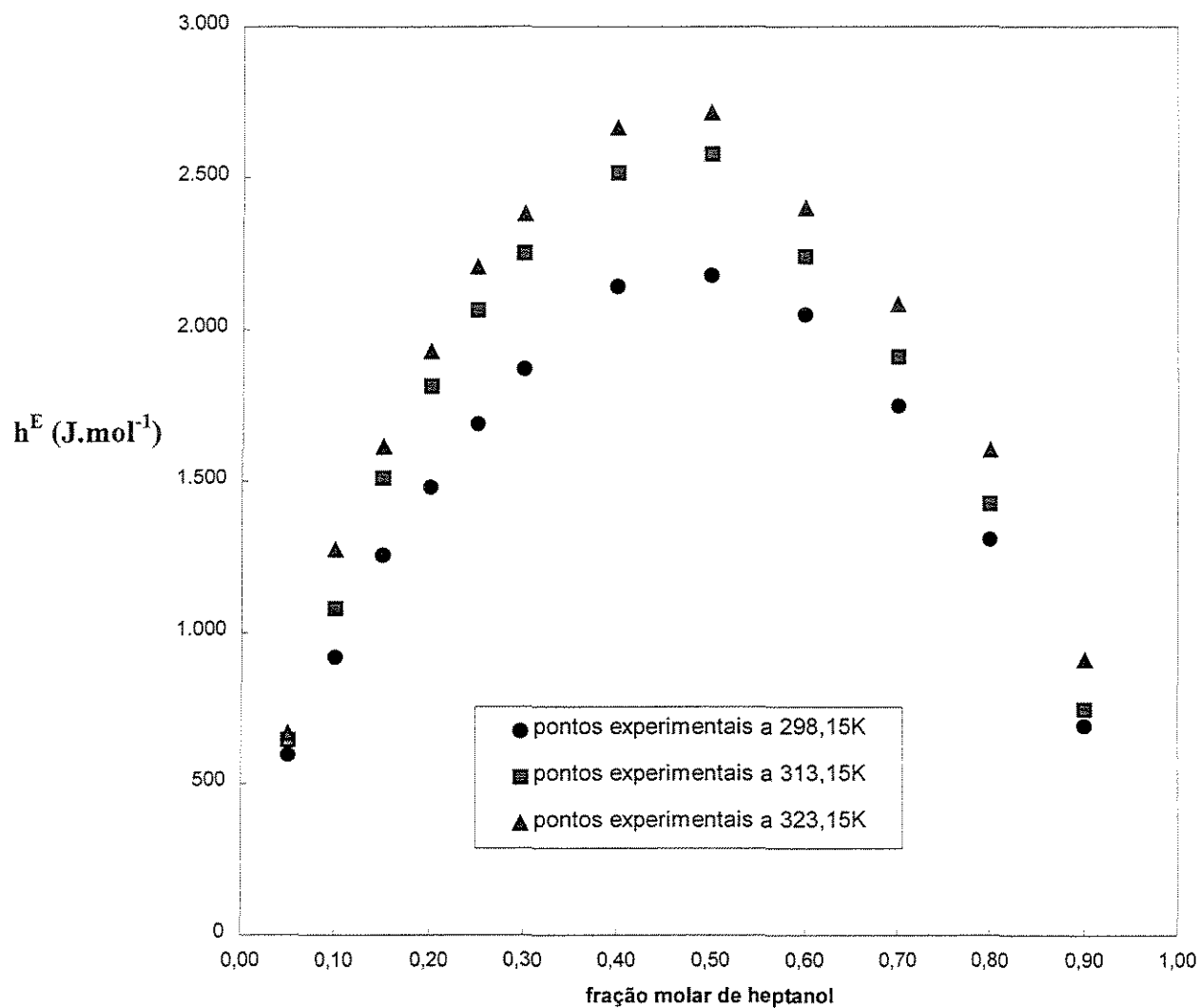


Figura 7.2 – Valores de h^E para o sistema 1-heptanol/acetonitrila a 298,15, 313,15 e 323,15K.

7.2.3 Sistema acetonitrila/1-octanol

Tabela 7.13 - Sistema acetonitrila(1)/1-octanol(2) a 298,15 K e pressão atmosférica: fração molar de álcool após a mistura x_2 , quantidade de matéria da solução inicial no vaso Dewar n_0 , quantidade de matéria da solução final n , volume do reagente 1 contido inicialmente no vaso Dewar $V_{1,0}$, volume do reagente 2 contido inicialmente no vaso Dewar $V_{2,0}$, volume do reagente 1 contido na célula de vidro V_1 e volume do reagente 2 contido na célula de vidro V_2 e as respectivas incertezas nas medidas.

Ensaio	x_2	n_0 (mol)	n (mol)	$V_{1,0}$ (ml)	$V_{2,0}$ (ml)	V_1 (ml)	V_2 (ml)
1	0,0639 $\pm 0,0002$	0,00	1,680 $\pm 0,002$	83,0 $\pm 0,1$	0,00	0,00	17,00 $\pm 0,05$
2	0,1300 $\pm 0,0003$	1,395 $\pm 0,002$	1,503 $\pm 0,002$	69,0 $\pm 0,1$	14,00 $\pm 0,05$	0,00	17,00 $\pm 0,05$
3	0,2000 $\pm 0,0003$	1,265 $\pm 0,002$	1,364 $\pm 0,002$	58,0 $\pm 0,1$	25,00 $\pm 0,05$	0,00	17,00 $\pm 0,05$
4	0,2500 $\pm 0,0004$	1,18 $\pm 0,002$	1,261 $\pm 0,002$	50,0 $\pm 0,1$	37,50 $\pm 0,05$	0,00	12,50 $\pm 0,05$
5	0,3000 $\pm 0,0005$	1,10 $\pm 0,002$	1,180 $\pm 0,002$	43,74 $\pm 0,05$	43,7 $\pm 0,1$	0,00	12,5 $\pm 0,1$
6	0,4000 $\pm 0,0008$	0,84 $\pm 0,001$	1,050 $\pm 0,001$	22,22 $\pm 0,05$	66,6 $\pm 0,1$	11,12 $\pm 0,05$	0,00
7	0,5000 $\pm 0,0009$	0,79 $\pm 0,001$	0,945 $\pm 0,001$	16,70 $\pm 0,05$	75,2 $\pm 0,1$	8,12 $\pm 0,05$	0,00
8	0,6000 $\pm 0,0010$	0,00	0,862 $\pm 0,001$	0,00	81,9 $\pm 0,1$	18,04 $\pm 0,05$	0,00
9	0,7000 $\pm 0,0010$	0,00	0,791 $\pm 0,001$	0,00	87,5 $\pm 0,1$	12,44 $\pm 0,05$	0,00
10	0,8000 $\pm 0,0010$	0,00	0,724 $\pm 0,001$	0,00	92,5 $\pm 0,1$	7,48 $\pm 0,05$	0,00
11	0,9000 $\pm 0,0020$	0,00	0,676 $\pm 0,001$	0,00	96,5 $\pm 0,1$	3,48 $\pm 0,05$	0,00

A tabela 7.14 mostra os resultados experimentais para sistema 1-octanol/acetonitrila a 298,15K e pressão atmosférica.

Tabela 7.14 – Sistema acetonitrila(1)/1-octanol(2) a 298,15K e pressão atmosférica: fração molar do componente 2 x_2 , variação térmica devido ao calor de mistura ΔT , variação térmica ocasionada pela calorimetria reversa ΔT_R , e a capacidade calorífica molar da solução c_p , entalpia molar em excesso h^E e as respectivas incertezas nas medidas.

Ensaio	x_2	ΔT (K)	ΔT_R (K)	c_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	h^E (J.mol ⁻¹)
1	0,0639	5,950	0,840	79	828
	$\pm 0,0002$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 1	± 10
2	0,1300	3,740	0,800	96	1381
	$\pm 0,0003$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 1	± 7
3	0,2000	2,720	0,800	106	1761
	$\pm 0,0003$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 1	± 6
4	0,2500	1,580	0,731	133	1986
	$\pm 0,0004$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 2	± 5
5	0,3000	1,131	0,750	135	2102
	$\pm 0,0005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 2	± 5
6	0,4000	1,600	0,700	169	2279
	$\pm 0,0008$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 2	± 6
7	0,5000	1,681	0,720	181	2317
	$\pm 0,0009$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 2	± 6
8	0,6000	6,700	0,700	209	2192
	$\pm 0,0010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 3	± 7
9	0,7000	5,300	0,730	213	1806
	$\pm 0,0010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 3	± 7
10	0,8000	3,500	0,700	248	1355
	$\pm 0,0010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 3	± 8
11	0,9000	1,700	0,700	268	710
	$\pm 0,0020$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 3	± 8

Tabela 7.15 - Sistema acetonitrila(1)/1-octanol(2) a 313,15 K e pressão atmosférica: fração molar de álcool após a mistura x_2 , quantidade de matéria da solução inicial no vaso Dewar n_0 , quantidade de matéria da solução final n , volume do reagente 1 contido inicialmente no vaso Dewar $V_{1,0}$, volume do reagente 2 contido inicialmente no vaso Dewar $V_{2,0}$, volume do reagente 1 contido na célula de vidro V_1 e volume do reagente 2 contido na célula de vidro V_2 e as respectivas incertezas nas medidas.

Ensaio	x_2	n_0 (mol)	n (mol)	$V_{1,0}$ (ml)	$V_{2,0}$ (ml)	V_1 (ml)	V_2 (ml)
1	0,0500 $\pm 0,0002$	0,00	1,670 $\pm 0,002$	84,9 $\pm 0,1$	0,00	0,00	15,11 $\pm 0,05$
2	0,1000 $\pm 0,0002$	1,427 $\pm 0,002$	1,517 $\pm 0,002$	72,6 $\pm 0,1$	12,94 $\pm 0,05$	0,00	14,39 $\pm 0,05$
3	0,1500 $\pm 0,0003$	1,307 $\pm 0,002$	1,390 $\pm 0,002$	62,9 $\pm 0,1$	23,64 $\pm 0,05$	0,00	13,47 $\pm 0,05$
4	0,2000 $\pm 0,0004$	1,202 $\pm 0,002$	1,280 $\pm 0,002$	54,3 $\pm 0,1$	32,44 $\pm 0,05$	0,00	13,21 $\pm 0,05$
5	0,2500 $\pm 0,0005$	1,120 $\pm 0,002$	1,200 $\pm 0,002$	46,95 $\pm 0,05$	39,7 $\pm 0,1$	0,00	13,3 $\pm 0,1$
6	0,3000 $\pm 0,0006$	1,041 $\pm 0,001$	1,125 $\pm 0,001$	40,81 $\pm 0,05$	46,0 $\pm 0,1$	0,00	13,2 $\pm 0,1$
7	0,4000 $\pm 0,0008$	0,800 $\pm 0,001$	0,998 $\pm 0,001$	20,53 $\pm 0,05$	69,4 $\pm 0,1$	10,03	0,00
8	0,5000 $\pm 0,0009$	0,706 $\pm 0,001$	0,905 $\pm 0,001$	12,20 $\pm 0,05$	77,1 $\pm 0,1$	10,64 $\pm 0,05$	0,00
9	0,6000 $\pm 0,0010$	0,00	0,831 $\pm 0,001$	0,00	83,3 $\pm 0,1$	16,68 $\pm 0,05$	0,00
10	0,7000 $\pm 0,0010$	0,00	0,760 $\pm 0,001$	0,00	88,8 $\pm 0,1$	11,20 $\pm 0,05$	0,00
11	0,8000 $\pm 0,0020$	0,00	0,700 $\pm 0,001$	0,00	93,4 $\pm 0,1$	6,54 $\pm 0,05$	0,00
12	0,9000 $\pm 0,0020$	0,00	0,662 $\pm 0,001$	0,00	97,0 $\pm 0,1$	2,92 $\pm 0,05$	0,00

A tabela 7.16 mostra os resultados experimentais para sistema 1-octanol/acetonitrila a 313,15K e pressão atmosférica.

Tabela 7.16 – Sistema acetonitrila(1)/1-octanol(2) a 313,15K e pressão atmosférica: fração molar do componente 2 x_2 , variação térmica devido ao calor de mistura ΔT , variação térmica ocasionada pela calorimetria reversa ΔT_R , e a capacidade calorífica molar da solução c_p , entalpia molar em excesso h^E e as respectivas incertezas nas medidas.

Ensaio	x_2	ΔT (K)	ΔT_R (K)	c_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	h^E (J.mol ⁻¹)
1	0,0500	4,800	1,670	95	780
	$\pm 0,0002$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 1	± 10
2	0,1000	3,450	0,661	118	1400
	$\pm 0,0002$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 2	± 8
3	0,1500	2,460	0,670	124	1820
	$\pm 0,0003$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 2	± 7
4	0,2000	1,800	0,700	127	2097
	$\pm 0,0004$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 2	± 6
5	0,2500	1,580	0,705	134	2317
	$\pm 0,0005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 2	± 6
6	0,3000	1,281	0,682	151	2465
	$\pm 0,0006$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 2	± 5
7	0,4000	1,691	0,650	184	2764
	$\pm 0,0008$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 3	± 7
8	0,5000	2,640	0,650	204	2787
	$\pm 0,0009$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 3	± 11
9	0,6000	6,840	0,650	221	244
	$\pm 0,0010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 3	± 11
10	0,7000	5,050	0,660	237,44	1947
	$\pm 0,0010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 3	± 10
11	0,8000	3,500	0,650	261,95	1479
	$\pm 0,0020$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 4	± 9
12	0,9000	1,720	0,650	278,81	773
	$\pm 0,0020$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 4	± 9

Tabela 7.17 - Sistema acetonitrila(1)/1-octanol(2) a 323,15 K e pressão atmosférica: fração molar de álcool após a mistura x_2 , quantidade de matéria da solução inicial no vaso Dewar n_0 , quantidade de matéria da solução final n , volume do reagente 1 contido inicialmente no vaso Dewar $V_{1,0}$, volume do reagente 2 contido inicialmente no vaso Dewar $V_{2,0}$, volume do reagente 1 contido na célula de vidro V_1 e volume do reagente 2 contido na célula de vidro V_2 e as respectivas incertezas nas medidas.

Ensaio	x_2	n_0 (mol)	n (mol)	$V_{1,0}$ (ml)	$V_{2,0}$ (ml)	V_1 (ml)	V_2 (ml)
1	0,0500 $\pm 0,0002$	0,00	1,661 $\pm 0,002$	86,5 $\pm 0,1$	0,00	0,00	13,50 $\pm 0,05$
2	0,1000 $\pm 0,0002$	1,446 $\pm 0,002$	1,530 $\pm 0,002$	75,2 $\pm 0,1$	11,71 $\pm 0,05$	0,00	13,10 $\pm 0,05$
3	0,1500 $\pm 0,0003$	1,330 $\pm 0,002$	1,411 $\pm 0,002$	65,8 $\pm 0,1$	21,63 $\pm 0,05$	0,00	12,58 $\pm 0,05$
4	0,2000 $\pm 0,0004$	1,235 $\pm 0,002$	1,312 $\pm 0,002$	57,5 $\pm 0,1$	30,00 $\pm 0,05$	0,00	12,52 $\pm 0,05$
5	0,2500 $\pm 0,0004$	1,150 $\pm 0,002$	1,230 $\pm 0,002$	50,2 $\pm 0,1$	37,17 $\pm 0,05$	0,00	12,58 $\pm 0,05$
6	0,3000 $\pm 0,0006$	1,071 $\pm 0,001$	1,150 $\pm 0,001$	44,05 $\pm 0,05$	43,4 $\pm 0,1$	0,00	12,5 $\pm 0,1$
7	0,4000 $\pm 0,0007$	0,820 $\pm 0,001$	1,021 $\pm 0,001$	22,53 $\pm 0,05$	66,6 $\pm 0,1$	10,80 $\pm 0,05$	0,00
8	0,5000 $\pm 0,0009$	0,767 $\pm 0,001$	0,920 $\pm 0,001$	16,82 $\pm 0,05$	74,6 $\pm 0,1$	8,56 $\pm 0,05$	0,00
9	0,6000 $\pm 0,0010$	0,00	0,836 $\pm 0,001$	0,00	81,9 $\pm 0,1$	18,03 $\pm 0,05$	0,00
10	0,7000 $\pm 0,0010$	0,00	0,770 $\pm 0,001$	0,00	87,7 $\pm 0,1$	12,28 $\pm 0,05$	0,00
11	0,8000 $\pm 0,0010$	0,00	0,710 $\pm 0,001$	0,00	92,6 $\pm 0,1$	7,40 $\pm 0,05$	0,00
12	0,9000 $\pm 0,0020$	0,00	0,665 $\pm 0,001$	0,00	96,1 $\pm 0,1$	3,85 $\pm 0,05$	0,00

A tabela 7.18 mostra os resultados experimentais para sistema 1-octanol/acetonitrila a 323,15K e pressão atmosférica.

Tabela 7.18 – Sistema acetonitrila(1)/1-octanol(2) a 323,15K e pressão atmosférica: fração molar do componente 2 x_2 , variação térmica devido ao calor de mistura ΔT , variação térmica ocasionada pela calorimetria reversa ΔT_R , e a capacidade calorífica molar da solução c_p , entalpia molar em excesso h^E e as respectivas incertezas nas medidas.

Ensaio	x_2	ΔT (K)	ΔT_R (K)	c_p (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	h^E (J.mol ⁻¹)
1	0,0500	5,300	0,720	85	841
	$\pm 0,0002$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 2	± 13
2	0,1000	4,300	0,800	91	1528
	$\pm 0,0002$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 2	± 10
3	0,1500	2,600	0,741	97	1914
	$\pm 0,0003$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 2	± 8
4	0,2000	1,982	0,730	108	2202
	$\pm 0,0004$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 2	± 7
5	0,2500	1,600	0,700	123	2413
	$\pm 0,0004$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 2	± 7
6	0,3000	1,361	0,680	139	2578
	$\pm 0,0006$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 2	± 6
7	0,4000	2,000	0,700	149	2943
	$\pm 0,0007$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 3	± 9
8	0,5000	2,741	0,650	188	2993
	$\pm 0,0009$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 3	± 13
9	0,6000	7,130	0,631	211	2540
	$\pm 0,0010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 3	± 13
10	0,7000	5,321	0,650	231	2073
	$\pm 0,0010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 4	± 13
11	0,8000	3,900	0,680	236	1588
	$\pm 0,0010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 4	± 13
12	0,9000	2,130	0,680	251	922
	$\pm 0,0020$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	± 4	± 13

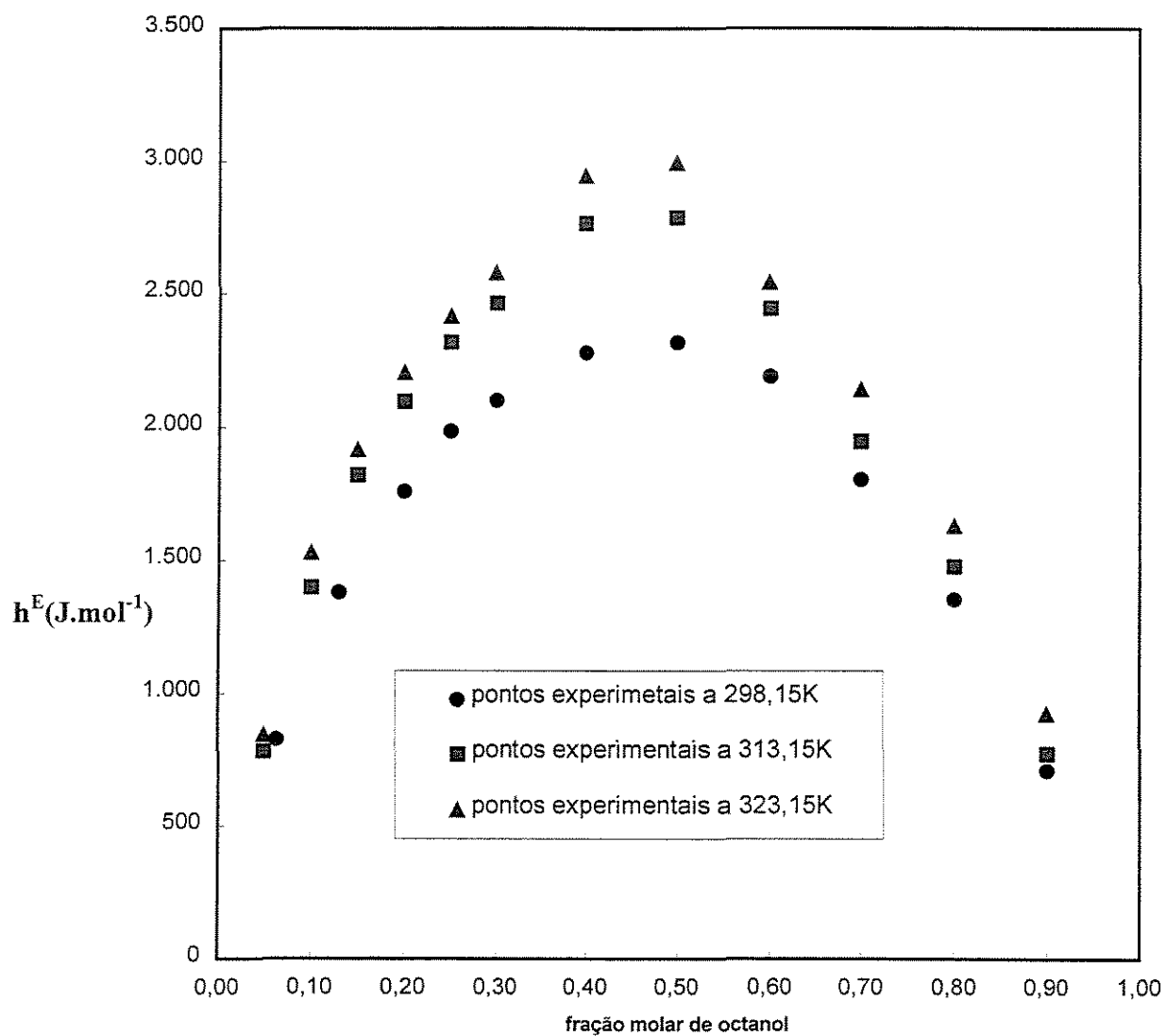


Figura 7.3 – Valores de h^E para o sistema 1-octanol/acetonitrila a 298,15, 313,15 e 323,15K.

As figuras 7.4, 7.5 e 7.6 mostram os resultados de h^E em função do comprimento da cadeia do álcool.

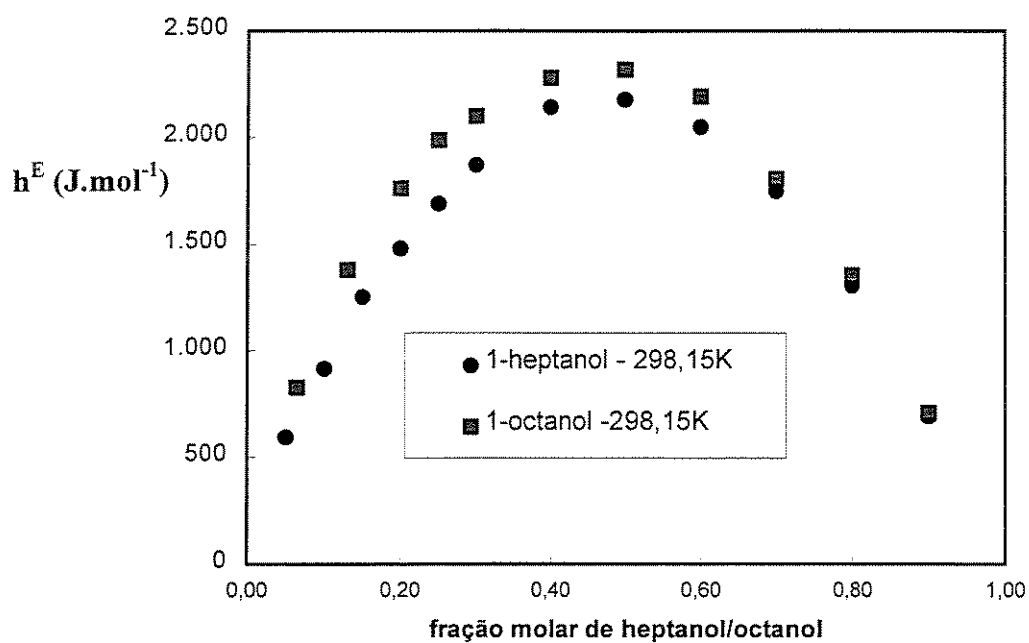


Figura 7.4 – Valores de h^E para o sistema acetonitrila/heptanol e acetonitrila/octanol a 298,15K.

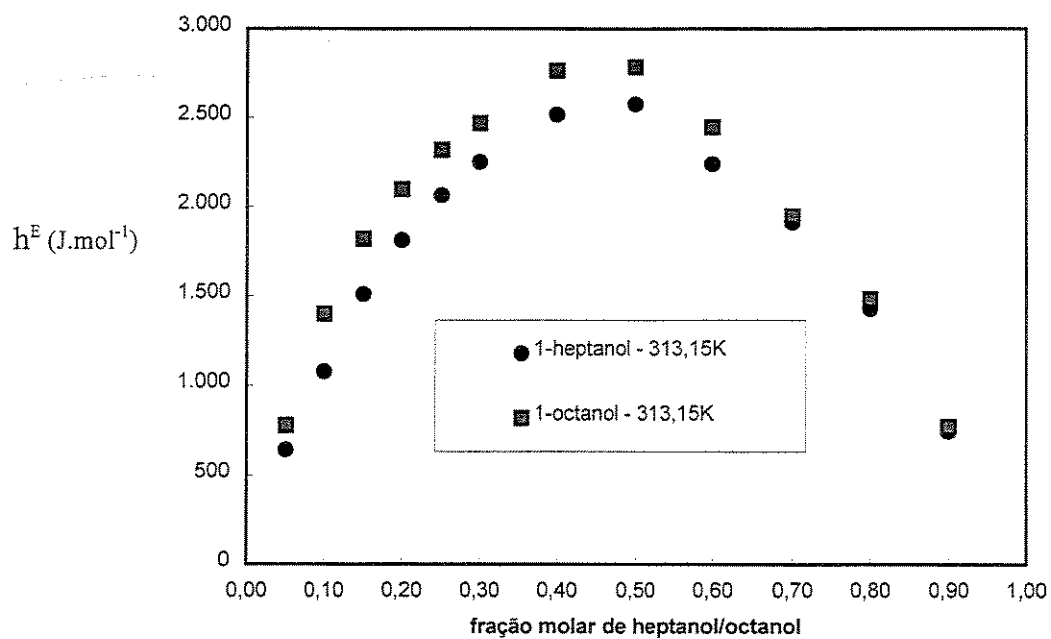


Figura 7.5 – Valores de h^E para o sistema acetonitrila/heptanol e acetonitrila/octanol a 313,15K.

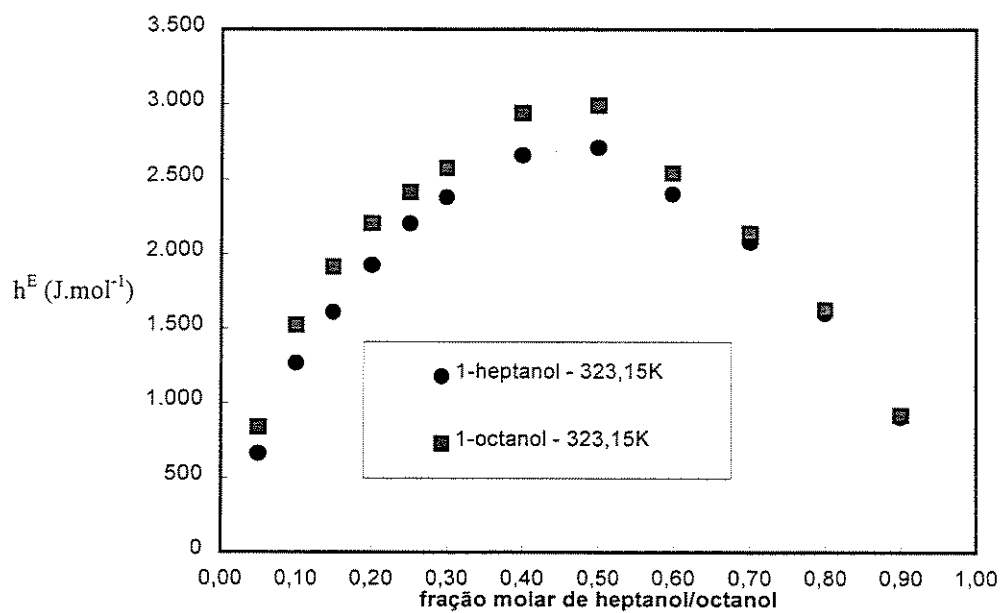


Figura 7.6 – Valores de h^E para o sistema acetonitrila/heptanol e acetonitrila/octanol a 323,15K.

7.3 Propagação de incertezas

A partir das grandezas experimentais obtidas através do equipamento (calorímetro) obtém-se as grandezas calculadas. Sendo 'F' uma grandeza calculada a partir das grandezas experimentais x,y, ..., ou seja, $F=(x,y,...)$, as suas incertezas serão calculadas por propagação através da fórmula (Pugh e Winslow, 1966):

$$\delta F = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 \cdot (\delta x)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 \cdot (\delta y)^2 + \dots} \quad (7.1)$$

em que:

δF : incerteza da grandeza a ser calculada

δx e δy : incertezas das medidas experimentais

7.3.1 Propagação de incertezas da calibração

Quantidade de matéria (n_i)

$$\delta n_i = \sqrt{\left(\frac{\partial n_i}{\partial V_i}\right)^2 \cdot (\delta V_i)^2} \quad (7.2)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial V_i} = \frac{d_i}{M_i} \quad (7.3)$$

Capacidade calorífica do vaso (C_v)

$$\delta C_v = \sqrt{\left(\frac{\partial C_v}{\partial n_1}\right)^2 \cdot (\delta n_1)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial n_2}\right)^2 \cdot (\delta n_2)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_1}\right)^2 \cdot (\delta \Delta T_1)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_2}\right)^2 \cdot (\delta \Delta T_2)^2} \quad (7.4)$$

Da derivada da equação 6.11 têm-se:

$$\frac{\partial C_v}{\partial n_1} = \frac{c_{p1} \cdot \Delta T_1}{\Delta T_2 - \Delta T_1} \quad (7.5)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial n_2} = -\frac{c_{p2} \cdot \Delta T_2}{\Delta T_2 - \Delta T_1} \quad (7.6)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_1} = \frac{(n_1 \cdot c_{p1} - n_2 \cdot c_{p2}) \cdot \Delta T_2}{(\Delta T_2 - \Delta T_1)^2} \quad (7.7)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_2} = - \frac{(n_1 \cdot cp_1 - n_2 \cdot cp_2) \cdot \Delta T_1}{(\Delta T_2 - \Delta T_1)^2} \quad (7.8)$$

Energia fornecida pela resistencia (Q)

$$\delta Q = \sqrt{\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_1}\right)^2 \cdot (\delta n_1)^2 + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial C_v}\right)^2 \cdot (\delta C_v)^2 + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial \Delta T_1}\right)^2 \cdot (\delta \Delta T_1)^2} \quad (7.9)$$

Da derivada da equação 6.9 tem-se:

$$\frac{\partial Q}{\partial n_1} = cp_1 \cdot \Delta T_1 \quad (7.10)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial C_v} = \Delta T_1 \quad (7.11)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \Delta T_1} = n_1 \cdot cp_1 + C_v \quad (7.12)$$

7.3.2 Propagação de incertezas na capacidade calorífica

Quantidade de matéria (n)

$$\delta n = \sqrt{\sum_i \left(\frac{\partial n}{\partial n_i}\right)^2 \cdot (\delta n_i)^2} \quad (7.13)$$

$$\frac{\partial n}{\partial n_i} = 1 \quad (7.14)$$

Fração molar do componente 2 (x₂)

$$\delta x_2 = \sqrt{\left(\frac{\partial x_2}{\partial n_2}\right)^2 (\delta n_2)^2 + \left(\frac{\partial x_2}{\partial n}\right)^2 (\delta n)^2} \quad (7.15)$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial n_2} = \frac{1}{n} \quad (7.16)$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial n} = -\frac{n_2}{n^2} \quad (7.17)$$

Capacidade calorífica molar da solução (c_p)

$$\delta c_p = \sqrt{\left(\frac{\partial c_p}{\partial Q}\right)^2 \cdot (\delta Q)^2 + \left(\frac{\partial c_p}{\partial \Delta T_{rever}}\right)^2 \cdot (\delta \Delta T_{rever})^2 + \left(\frac{\partial c_p}{\partial C_v}\right)^2 \cdot (\delta C_v)^2 + \left(\frac{\partial c_p}{\partial n}\right)^2 \cdot (\delta n)^2} \quad (7.18)$$

Da derivada da equação 6.12 tem-se:

$$\frac{\partial c_p}{\partial Q} = \frac{1}{n \cdot \Delta T_{rever}} \quad (7.19)$$

$$\frac{\partial c_p}{\partial \Delta T_{rever}} = -\frac{Q}{n \cdot \Delta T_{rever}^2} \quad (7.20)$$

$$\frac{\partial c_p}{\partial C_v} = -\frac{1}{n} \quad (7.21)$$

$$\frac{\partial c_p}{\partial n} = -\left(\frac{Q}{\Delta T_{rever}} - C_v\right) \cdot \frac{1}{n^2} \quad (7.22)$$

7.3.3 Propagação de incertezas em h^E

Aplicando-se a equação (7.1) na equação de h^E (6.2) tem-se:

$$\delta h^E = \sqrt{\left(\frac{\partial h^E}{\partial c_p}\right)^2 \cdot (\delta c_p)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial C_v}\right)^2 \cdot (\delta C_v)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial \Delta T}\right)^2 \cdot (\delta \Delta T)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial n}\right)^2 \cdot (\delta n)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial n_0}\right)^2 \cdot (\delta n_0)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial h_0^E}\right)^2 \cdot (\delta h_0^E)^2} \quad (7.23)$$

Da derivada da equação 6.2 tem-se:

$$\frac{\partial h^E}{\partial c_p} = \Delta T_{calor} \quad (7.24)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial C_v} = \frac{\Delta T_{calor}}{n} \quad (7.25)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial \Delta T_{calor}} = c_p + \frac{C_v}{n} \quad (7.26)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial n} = \frac{-n_0 h_0^E + C_v \Delta T}{n^2} \quad (7.27)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial n_0} = \frac{h_0^E}{n} \quad (7.28)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial h_0^E} = \frac{n_0}{n} \quad (7.29)$$

Os resultados dos cálculos das incertezas são apresentados juntamente com os valores dos dados experimentais respectivos. As incertezas em Q e C_v são apresentadas na tabela 7.2, as incertezas em x_2 e n são apresentadas nas tabelas 7.4, 7.7, 7.9, 7.11, 7.13, 7.15 e 7.17 e as incertezas em c_p e h^E nas tabelas 7.5, 7.8, 7.10, 7.12, 7.14, 7.16 e 7.18.

8 - MODELAGEM DE h^E

8.1 Modelo ERAS

Os valores de α , κ das substâncias puras foram obtidos da literatura, Funke e Heintz (1989), e em alguns casos estes dados foram interpolados ou extrapolados ou estimados. Para a entalpia de associação dos álcoois considerou-se $\Delta h^* = -25,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e o volume de reação $\Delta v^* = -5,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$, baseando-se em Heintz (1985). Os valores da constante de equilíbrio K foram obtidos através do método de Nath e Bender (1971).

Os valores de V^{mol} foram calculados a partir dos dados na literatura para a massa molecular dos reagentes e dos valores das densidades obtidas experimentalmente segundo o item 6.2 do capítulo 6 para os sistemas estudados ($V^{\text{mol}} = M/\rho_{\text{exp}}$). A tabela 8.1 apresenta estes valores.

Tabela 8.1 – Dados das constantes de associação K , volume molar V^{mol} , compressibilidade isotérmica κ , coeficiente de expansão térmica α , entalpia de associação Δh^* e volume de reação Δv^* para o 1-heptanol, 1-octanol e acetonitrila nas temperaturas dos experimentos.

Reagente	T(K)	K	V^{mol} ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)	κ ($\times 10^4 \text{MPa}^{-1}$)	α ($\times 10^4 \text{K}^{-1}$)	$-\Delta h^*$ (kJ.mol^{-1})	$-\Delta v^*$ ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)
Heptanol-1	298,15	69	141,81	7,6 ^(a)	8,2 ^(a)	25,1	5,6
	313,15	50	143,69	8,3 ^(a)	9,2 ^(a)	25,1	5,6
	323,15	45	144,98	8,8 ^(d)	9,9 ^(d)	25,1	5,6
Octanol-1	298,15	51	158,36	7,75 ^(b)	8,52 ^(b)	25,1	5,6
	313,15	39	160,45	8,50 ^(f)	9,50 ^(f)	25,1	5,6
	323,15	35	161,84	9,00 ^(f)	10,20 ^(f)	25,1	5,6
Acetonitrila	298,15	-	52,78	10,70 ^(c)	13,68 ^(c)	-	-
	313,15	-	53,93	12,11 ^(e)	13,89 ^(e)	-	-
	323,15	-	54,70	13,05 ^(e)	14,03 ^(e)	-	-

(a) Reimann e Heintz (1991) (b) Funke e Heintz (1989) (c) estimado (d) Schaefer et al (1990) (e) extrapolado (f) interpolado

Os valores de K , $-\Delta h^*$ e $-\Delta v^*$ para a acetonitrila não foram calculados pois considerou-se que a acetonitrila não apresenta autoassociação.

X_{AB} , medida para diferença de interações intermoleculares dos componentes na solução, é um parâmetro ajustável e é obtido juntamente com os parâmetros K_{AB} , Δh_{AB} e Δv_{AB} através do método dos mínimos quadrados conjuntamente com o método de Levenberg-Marquart. A função objetivo utilizada foi o somatório do quadrado das diferenças entre os valores calculados e os valores da literatura de h^E , dada pela expressão:

$$F = \frac{1}{2} \cdot \left[\sum_k (h_{k,calc}^E - h_{k,lit}^E)^2 \right] \quad (8.1)$$

A tabela 8.2 apresenta estes valores. A razão volumétrica S_{AB} teve seu valor estimado através de sistemas semelhantes (Bondi,1968).

Tabela 8.2 – Parâmetros otimizados através do modelo ERAS, nas temperaturas dos experimentos.

Sistema	T(K)	X_{AB} (J.cm ⁻³)	X_{AB} (Pina,1996) (J.cm ⁻³)	K_{AB}	Δh_{AB} (kJ.mol ⁻¹)	Δv_{AB} (cm ³ .mol ⁻¹)
1-Octanol/acetonitrila	293,15	-	12,5	-	-	-
	298,15	13,7	13,7	35	-10,0	-5,6
	313,15	18,9	18,5	37	-9,0	-5,6
	323,15	20,8	-	29	-7,5	-5,6
1-Heptanol/acetonitrila	293,15	-	10,5	-	-	-
	298,15	12,5	13,0	55	-11,5	-5,6
	313,15	18,6	18,4	43	-10,0	-5,6
	323,15	20,6	-	40	-9,5	-5,6

Os valores de X_{AB} foram obtidos por Pina (1996) através do ajuste aos dados experimentais de V^E , devido a ausência de dados de H^E na literatura para os sistemas estudados. Com a determinação experimental de H^E para os sistemas estudados, foi possível obter neste trabalho os valores de X_{AB} ajustados aos valores experimentais de entalpia em excesso. Os valores de X_{AB} deste trabalho e os obtidos por Pina (1996) mostram valores muito próximos.

Tabela 8.3 – Dados dos parâmetros característicos calculados pelo modelo ERAS

Reagentes	T(K)	T [*] (K)	α^* (10 ⁴ /K)	V [*] (cm ³ mol ⁻¹)	P [*] (J.cm ⁻³)
1-Heptanol	298,15	6271,08	0,8636	119,10	424,30
	313,15	5941,92	0,9110	117,70	485,20
	323,15	5762,30	0,9426	116,70	509,60
1-Octanol	298,15	6136,84	0,8863	131,70	439,00
	313,15	5818,55	0,9108	132,21	437,29
	323,15	565,70	0,9271	132,55	436,15
Acetonitrila	298,15	5189,98	-	40,03	662,70
	313,15	5068,46	-	40,39	637,20
	323,15	5016,79	-	40,75	620,20

8.2 Equação de Redlich-Kister

A equação de correlação de Redlich-Kister para a entalpia em excesso é dada pela expressão:

$$h_C^E = x.(1-x) \sum_{j=0}^m A_j . (1-2.x)^j \quad (8.2)$$

em que:

A_j: parâmetros a serem determinados;

x: fração molar do componente;

m+1: número de parâmetros.

A determinação destes parâmetros é feita através do ajuste da equação aos dados experimentais das entalpias em excesso pelo método dos mínimos quadrados, minimizando a função:

$$F(A_i) = \sum_{p=1}^n (h_c^E(p) - h^E(p))^2 \quad (8.3)$$

em que:

n: número de pontos experimentais,

h^E: valor obtido experimentalmente em cada ponto “p”,

h_c^E: valor obtido pela correlação.

Da minimização da função obtemos a seguinte expressão:

$$\sum_{p=1}^n \sum_{j=0}^m A_j \cdot x_{(p)}^2 \cdot (1 - x_{(p)})^2 \cdot (1 - 2x_{(p)})^{i+j} = \sum_{p=1}^n h^E(p) \cdot x_{(p)} (1 - x_{(p)}) \cdot (1 - 2x_{(p)})^i \quad (8.4)$$

O sistema linear de i linhas, j colunas e m+1 parâmetros é resolvido através de métodos de resoluções de sistemas lineares.

8.3 Cálculo do desvio padrão

O desvio padrão das medidas experimentais da entalpia em excesso em relação aos valores calculados pela correlação de Redlich-Kister é calculado pela expressão:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum_{p=1}^n |h_{\text{exp}}^E(p) - h_c^E(p)|^2}{n - m}} \quad (8.5)$$

Tabela 8.4 – Parâmetros da equação de Redlich-Kister para h^E .

Sistemas	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
1-heptanol/acetonitrila (298,15K)	8767	399	-1592	1937	3563
1-heptanol/acetonitrila (313,15K)	10087	2113	-1360	281	3000
1-heptanol/acetonitrila (323,15K)	10667	1920	-763	114	4370
1-octanol/acetonitrila (298,15K)	9266	1144	472	3059	2089
1-octanol/acetonitrila (313,15K)	10959	2808	-2489	1924	6817
1-octanol/acetonitrila (323,15K)	11662	2741	-3337	1407	9905
água/etanol (298,15K)	-1602	-1735	-3197	-3109	-2364

Tabela 8.5 – Tabela com os parâmetros da equação de Redlich-Kister obtidos para o sistema água/etanol a 298,15K.

	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
este trabalho	-1602	-1735	-3197	-3109	-2364
Lama e Lu	-1594	-1787	-3174	-2933	-1906
Boyne e Williamson	-1580	-1785	-3487	-3187	-1957
Nagamachi	-1576	-1797	-3167	-2952	-2248

Tabela 8.6 -Valores de h^E experimentais, calculados pelo modelo ERAS e pela correlação de Redlich-Kister à temperatura de 298,15K para o sistema 1-heptanol/acetonitrila.

x_2	$h^E \text{ exp}$ (J.mol ⁻¹)	$h^E \text{ correl}$ (J.mol ⁻¹)	$h^E \text{ eras}$ (J.mol ⁻¹)
0,05	597	552	573
0,10	919	949	1051
0,15	1255	1251	1442
0,20	1480	1493	1753
0,25	1690	1696	1991
0,30	1872	1868	2138
0,40	2143	2113	2361
0,50	2179	2191	2211
0,60	2050	2067	1917
0,70	1749	1748	1456
0,80	1308	1282	895
0,90	693	713	354

Tabela 8.7 - Valores de h^E experimentais, calculados pelo modelo ERAS e pela correlação de Redlich-Kister à temperatura de 313,15K para o sistema 1-heptanol/acetonitrila.

x_2	$h^E \text{ exp}$ (J.mol ⁻¹)	$h^E \text{ correl}$ (J.mol ⁻¹)	$h^E \text{ eras}$ (J.mol ⁻¹)
0,05	645	620	659
0,10	1079	1105	1212
0,15	1509	1493	1666
0,20	1813	1810	2029
0,25	2065	2067	2306
0,30	2250	2270	2504
0,40	2515	2511	2676
0,50	2578	2521	2578
0,60	2240	2307	2246
0,70	1910	1907	1727
0,80	1427	1385	1097
0,90	747	774	474

Tabela 8.8 - Valores de h^E experimentais, calculados pelo modelo ERAS e pela correlação de Redlich-Kister à temperatura de 323,15K para o sistema 1-heptanol/acetonitrila.

x_2	$h^E \text{ exp}$ (J.mol ⁻¹)	$h^E \text{ correl}$ (J.mol ⁻¹)	$h^E \text{ eras}$ (J.mol ⁻¹)
0,05	667	699	687
0,10	1272	1220	1266
0,15	1611	1622	1741
0,20	1927	1941	2124
0,25	2205	2198	2417
0,30	2377	2400	2627
0,40	2662	2647	2811
0,50	2713	2666	2712
0,60	2398	2462	2365
0,70	2082	2075	1828
0,80	1601	1565	1172
0,90	909	933	521

Tabela 8.9 - Valores de h^E experimentais, calculados pelo modelo ERAS e pela correlação de Redlich-Kister à temperatura de 298,15K para o sistema 1-octanol/acetonitrila.

x_2	$h^E \text{ exp}$ (J.mol ⁻¹)	$h^E \text{ correl}$ (J.mol ⁻¹)	$h^E \text{ eras}$ (J.mol ⁻¹)
0,064	828	827	788
0,13	1381	1384	1393
0,20	1761	1768	1882
0,25	1986	1963	2122
0,30	2102	2110	2290
0,40	2279	2290	2423
0,50	2317	2316	2319
0,60	2192	2168	2013
0,70	1806	1835	1547
0,80	1355	1337	985
0,90	710	714	427

Tabela 8.10 - Valores de h^E experimentais, calculados pelo modelo ERAS e pela correlação de Redlich-Kister à temperatura de 313,15K para o sistema 1-octanol/acetonitrila.

x_2	$h^E \text{ exp}$ (J.mol ⁻¹)	$h^E \text{ correl}$ (J.mol ⁻¹)	$h^E \text{ eras}$ (J.mol ⁻¹)
0,05	780	823	704
0,10	1400	1385	1297
0,15	1820	1785	1788
0,20	2097	2087	2182
0,25	2317	2326	2485
0,30	2465	2516	2701
0,40	2764	2747	2878
0,50	2787	2739	2787
0,60	2444	2470	2428
0,70	1947	1992	1871
0,80	1479	1415	1202
0,90	773	803	538

Tabela 8.11 - Valores de h^E experimentais, calculados pelo modelo ERAS e pela correlação de Redlich-Kister à temperatura de 323,15K para o sistema 1-octanol/acetonitrila.

x_2	$h^E \text{ exp}$ (J.mol ⁻¹)	$h^E \text{ correl}$ (J.mol ⁻¹)	$h^E \text{ eras}$ (J.mol ⁻¹)
0,05	841	900	772
0,10	1528	1484	1414
0,15	1914	1887	1939
0,20	2202	2190	2356
0,25	2413	2436	2674
0,30	2577	2639	2900
0,40	2943	2905	3098
0,50	2993	2915	2993
0,60	2540	2630	2627
0,70	2139	2141	2057
0,80	1629	1567	1357
0,90	922	960	637

Tabela 8.12 – Desvios padrões das medidas de entalpia em excesso em relação à correlação de Redlich-Kister.

Sistema	σ (298,15K) (J.mol ⁻¹)	σ (313,15K) (J.mol ⁻¹)	σ (323,15K) (J.mol ⁻¹)
1-heptanol/acetonitrila	10	15	13
1-octanol/acetonitrila	10	25	22
Água/etanol	1	-	-

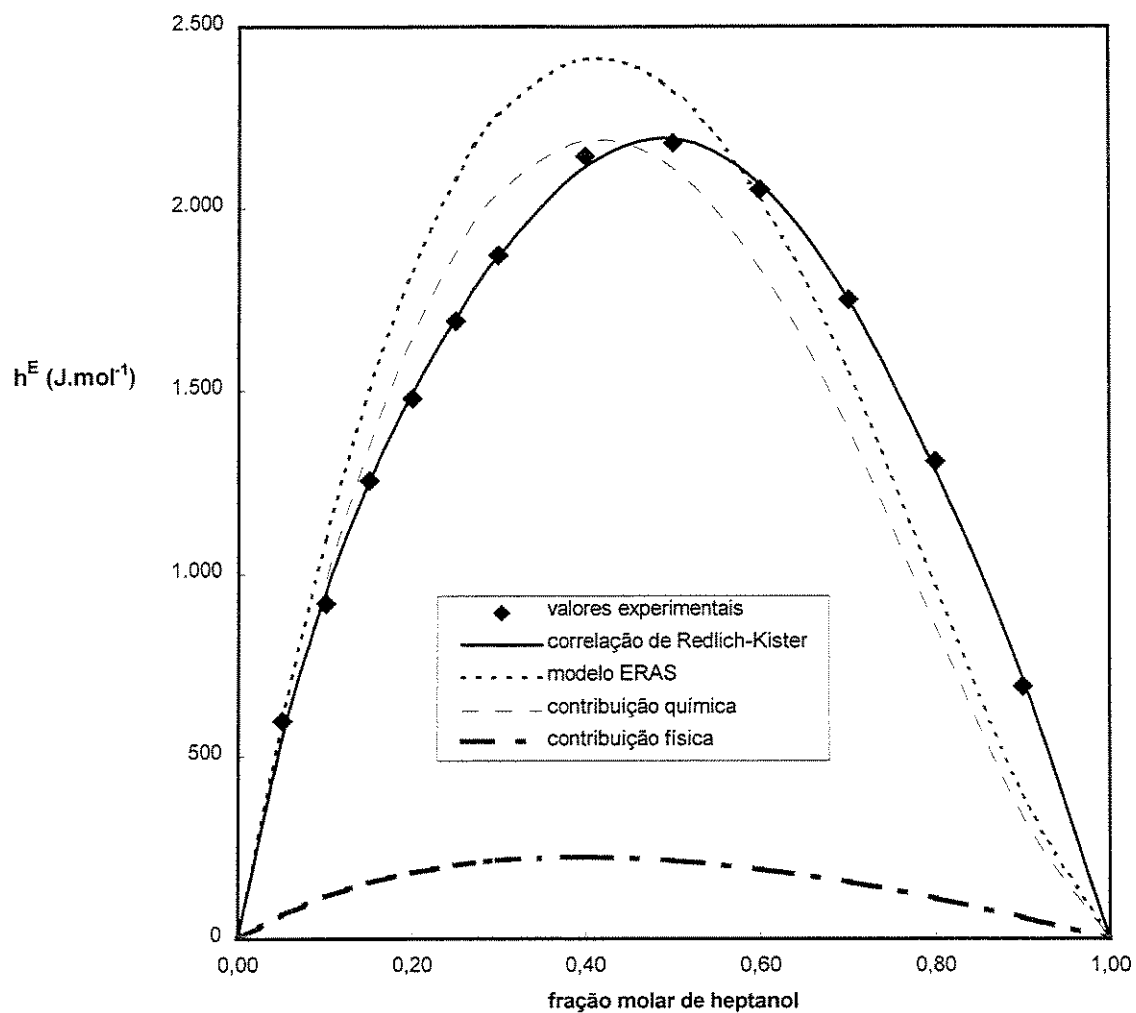


Figura 8.1 – Valores experimentais e calculados de h^E em função da fração molar para o sistema 1-heptanol/acetonitrila a 298,15K e pressão atmosférica

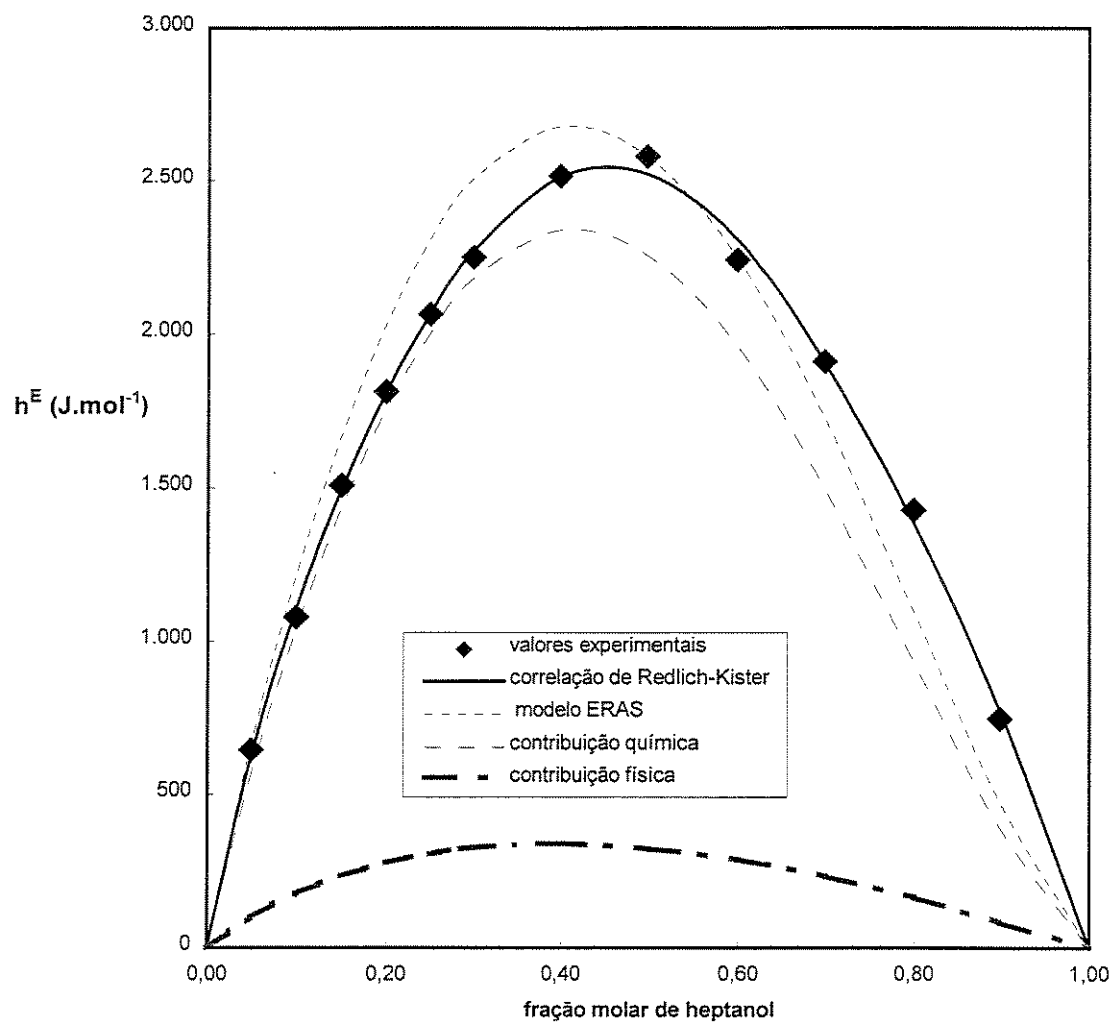


Figura 8.2 – Valores experimentais e calculados de h^E em função da fração molar para o sistema 1-heptanol/acetonitrila a 313,15K e pressão atmosférica.

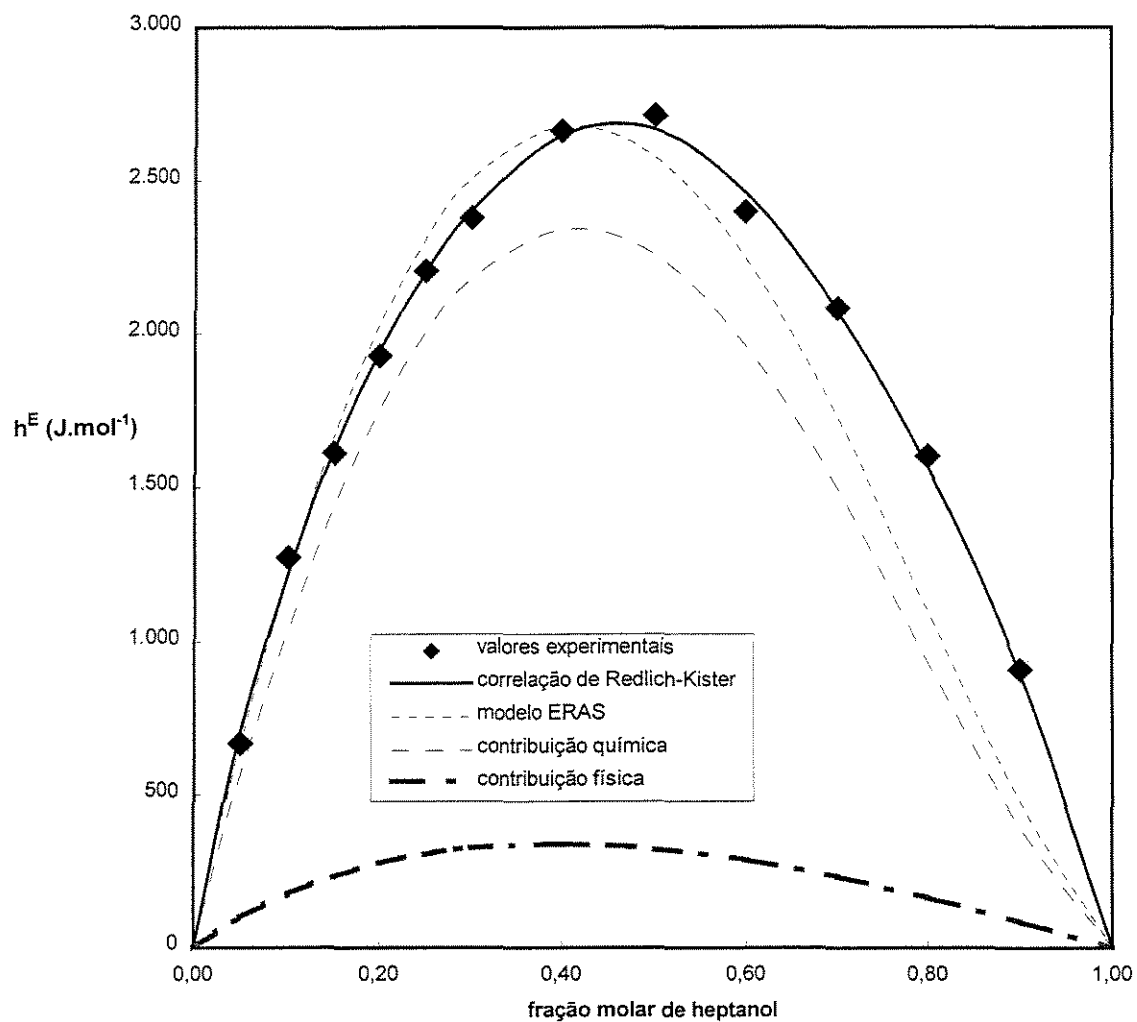


Figura 8.3 – Valores experimentais e calculados de h^E em função da fração molar para o sistema 1-heptanol/acetonitrila a 323,15K e pressão atmosférica.

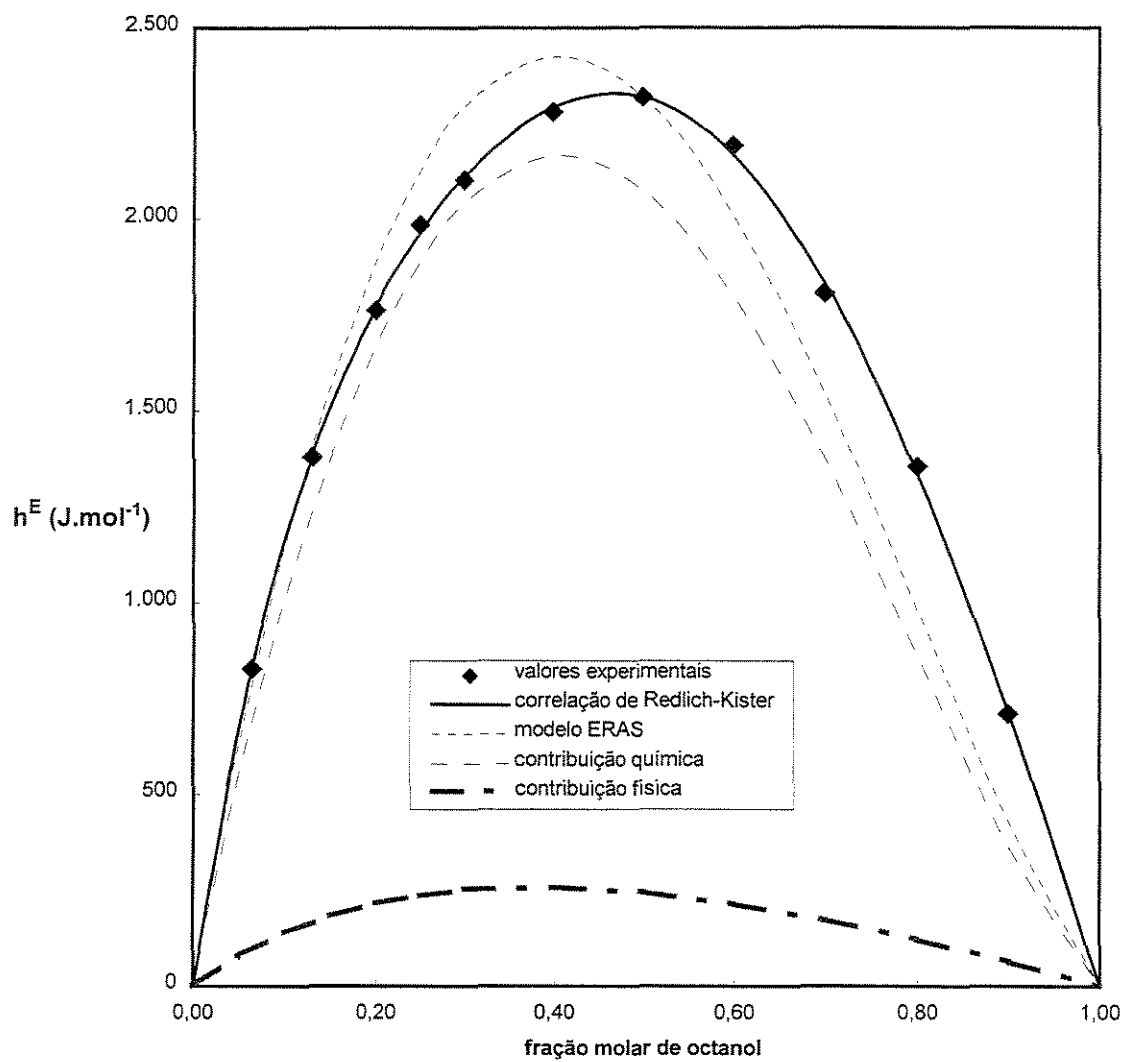


Figura 8.4 – Valores experimentais e calculados de h^E em função da fração molar para o sistema 1-octanol/acetonitrila a 298,15K e pressão atmosférica.

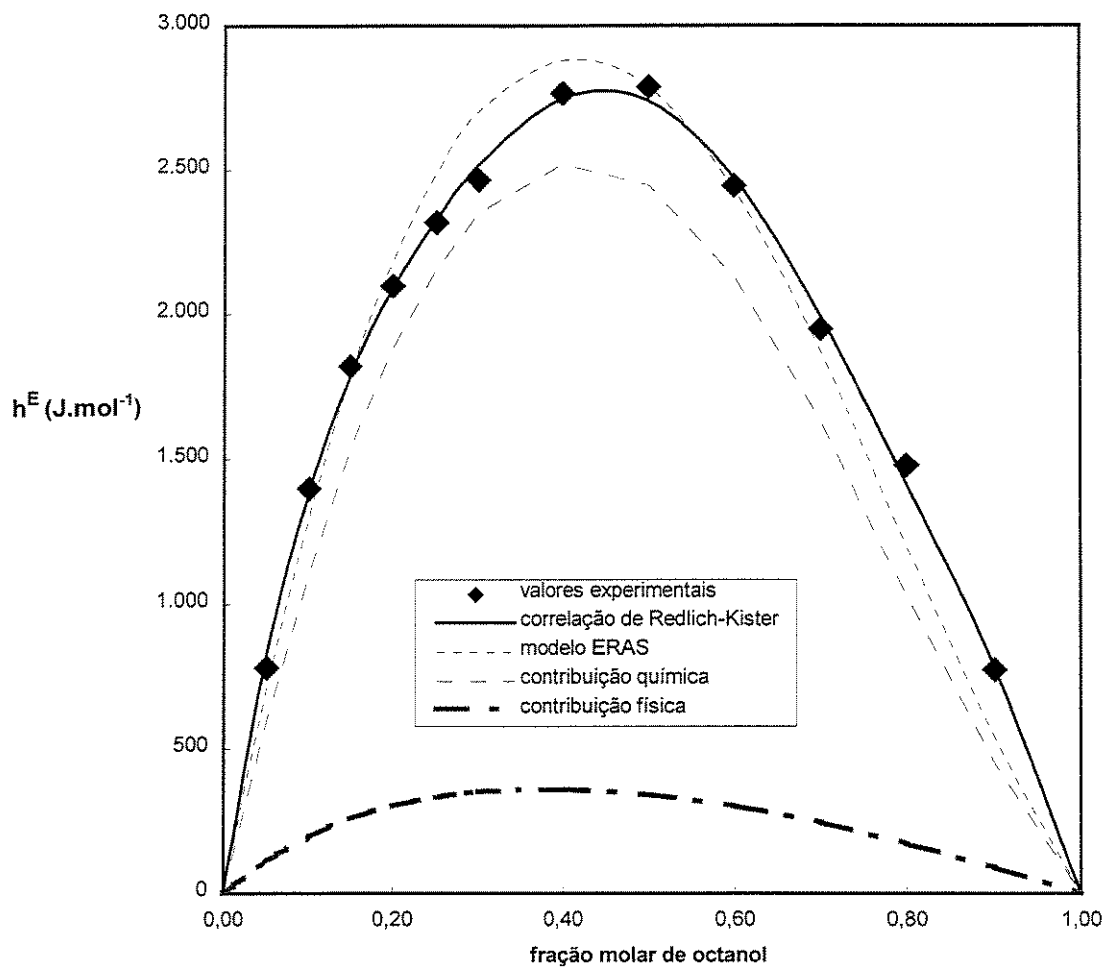


Figura 8.5 – Valores experimentais e calculados de h^E em função da fração molar para o sistema 1-octanol/acetonitrila a 313,15K e pressão atmosférica.

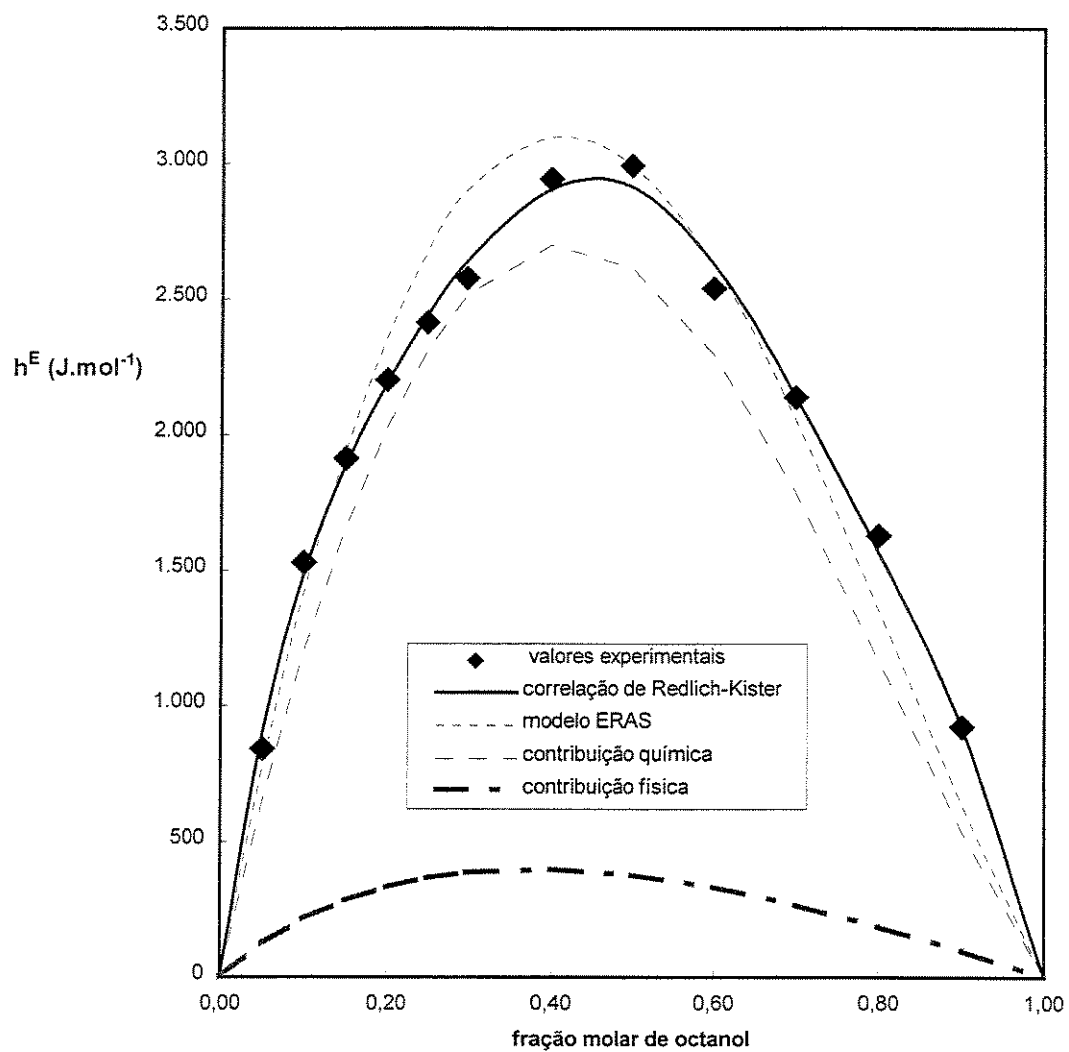


Figura 8.6 – Valores experimentais e calculados de h^E em função da fração molar para o sistema 1-octanol/acetonitrila a 323.15K e pressão atmosférica.

8.4 Comparação com os dados da literatura

As figuras 8.7 e 8.8 mostram uma comparação feita entre os dados experimentais deste trabalho e os dados encontrados na literatura para sistemas do tipo acetonitrila + álcool.

Figura 8.7 – Entalpia em excesso de sistemas do tipo álcool/acetonitrila em função da fração molar do álcool a 298,15K e pressão atmosférica.

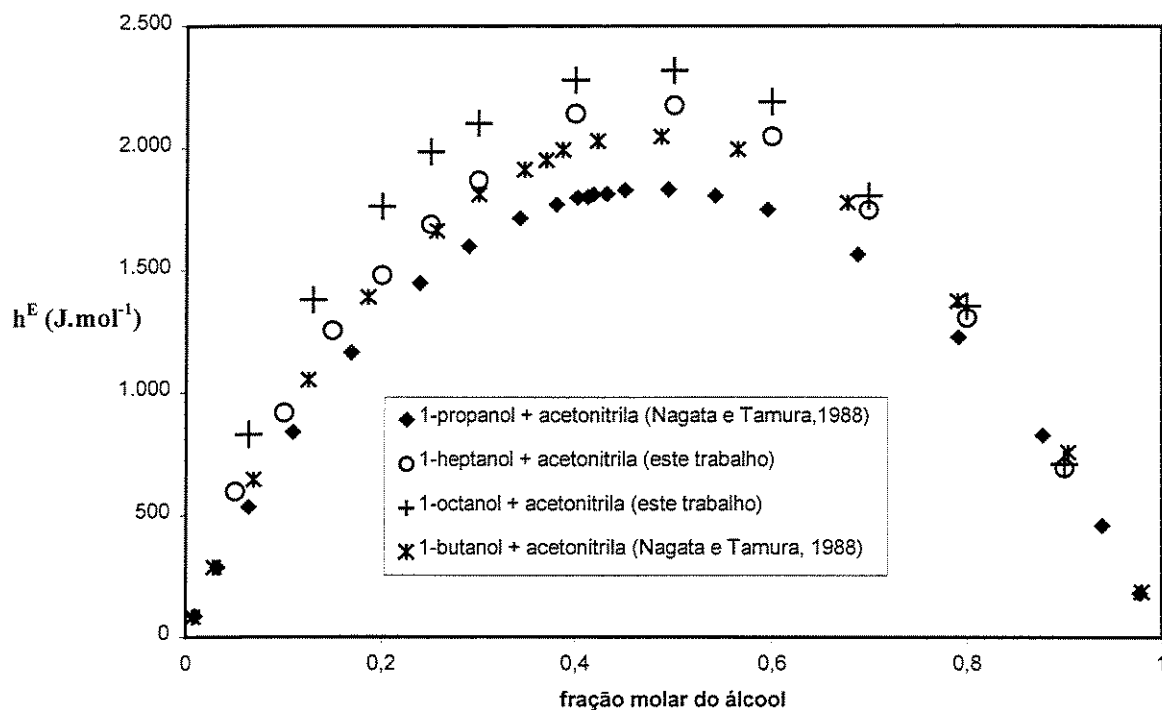


Figura 8.7 – Entalpia em excesso de sistemas do tipo álcool/acetonitrila em função da fração molar do álcool a 298,15K e pressão atmosférica.

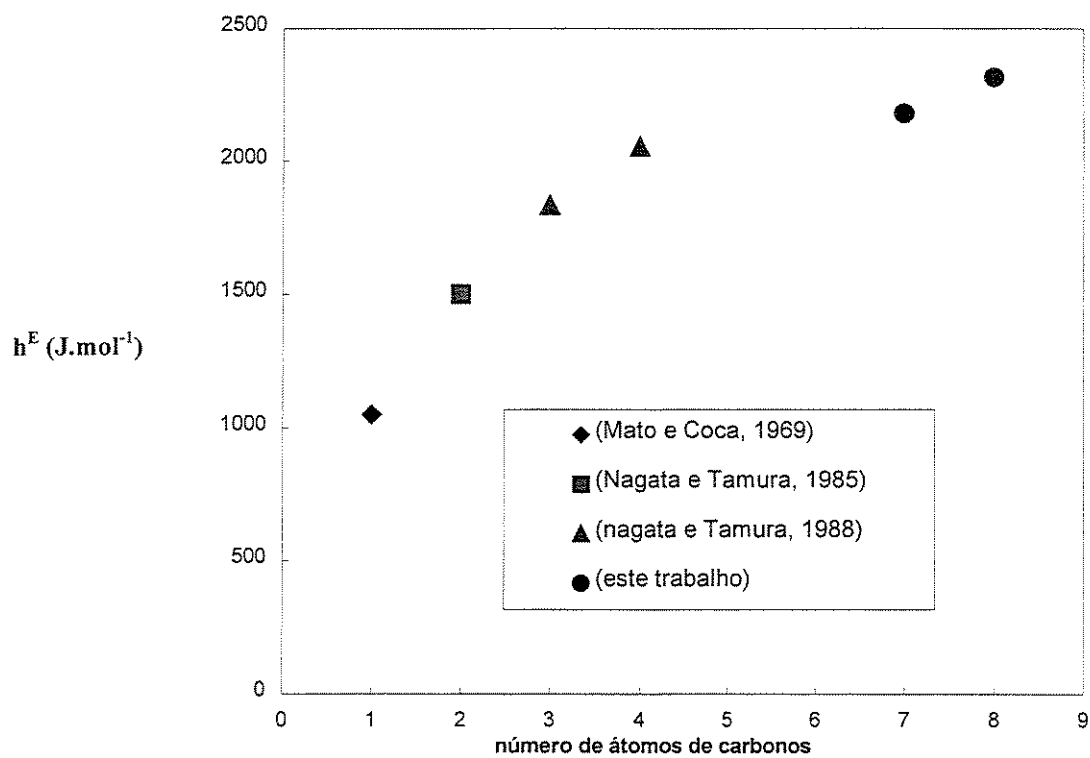


Figura 8.8 – Entalpia em excesso h^E em função do número de átomos de carbono na cadeia do álcool, para sistemas do tipo acetonitrila/álcool a 298,15K e fração molar de álcool $x = 0,5$.

9 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

9.1 Sistema Etanol-Água a 298,15K

Os dados deste trabalho ajustados pelo polinômio de Redlich-Kister representados pela curva cheia (figura 7.1) apresentam um pequeno desvio padrão de 1 J.mol^{-1} . Pode-se notar também através dessa figura boa concordância entre os dados deste trabalho e os dados de Lama e Lu e Boyne e Williamson e Nagamachi, respectivamente. Comparando-se os dados em termos de parâmetros da equação de Redlich –Kister com os demais trabalhos (tabela 8.5), observa-se também boa concordância.

9.2 Sistemas Acetonitrila – Álcoois

Nas figuras (7.2 e 7.3) pode-se notar que os resultados experimentais obtidos para a entalpia em excesso dos sistemas acetonitrila/heptanol e acetonitrila/octanol mostram valores positivos para toda faixa de composição apresentando um valor de máximo próximo a fração molar 0,5 do álcool e uma simetria da curva em relação a este ponto, e nota-se também um aumento de h^E com o aumento da temperatura. As figuras (7.4, 7.5, 7.6) mostram que valores da entalpia em excesso aumentam com o aumento na cadeia do álcool.

Esse comportamento de h^E mostrou-se semelhante ao comportamento de sistemas do tipo acetonitrila-álcool, em que a cadeia do álcool varia de C1 a C4 [39]. Através da figura (7.13) pode-se notar que as curvas obtidas neste trabalho tem o mesmo aspecto e a mesma inclinação que as encontradas na literatura para sistemas do tipo acetonitrila + álcool.

Os dados dos sistemas acetonitrila/1-heptanol (fig 8.1-8.3) e acetonitrila/1-octanol (fig. 8.4-8.6) deste trabalho e seus ajustes a equação de correlação de Redlich-Kister apresentam pequenos desvios padrões para as temperaturas de ensaio(tabela 8.12). Através da análise dessas mesmas figuras, pode-se dizer que o modelo ERAS descreve qualitativamente as principais características do comportamento de h^E para os sistemas acetonitrila/1-heptanol e acetonitrila/1-octanol nas temperaturas estudadas. Numa análise quantitativa dessas figuras, pode-se notar que os valores experimentais de h^E aproximam-se

dos valores calculados de h^E pelo modelo na região que vai da fração molar inicial até a fração molar $x_2 = 0,5$ (ponto de máximo), para frações molares maiores que $x_2 = 0,5$ os valores experimentais de h^E se distanciam dos valores calculados pelo modelo.

A entalpia em excesso está relacionada com as forças intermoleculares presentes nas soluções líquidas estudadas. Essas forças intermoleculares podem ser classificadas em contribuições físicas e contribuições químicas.

O comportamento de h^E poder ser compreendido como o resultado da soma das contribuições químicas e físicas.

As contribuições físicas e químicas serão analisadas separadamente neste trabalho.

Contribuição química: para os sistemas estudados assumiu-se as seguintes hipóteses: a contribuição química será atribuída ao efeito da autoassociação dos álcoois e da formação de complexo de solvatação entre o álcool e a acetonitrila. A autoassociação da acetonitrila foi desprezada neste trabalho; esta hipótese foi assumida baseada em dados da constante de associação da acetonitrila obtida em trabalhos de Nagata e Tamura (1997), os quais apresentam um valor muito baixo em relação às constantes de associação dos álcoois, o que possibilita assumir uma autoassociação da acetonitrila desprezível.

Autoassociação dos álcoois: A quebra dos multímeros de álcool através da quebra das ligações de hidrogênio contribuem positivamente para a entalpia em excesso, devido ao fato que para quebrar as ligações de hidrogênio uma maior quantidade de energia é requerida. Na medida que o álcool puro é progressivamente diluído pela acetonitrila, as quebras das ligações de hidrogênio tornam-se mais significativas, contribuindo assim para valores positivos de h^E . A autoassociação do álcool é comprovada por dados espectroscópicos (Kleeberg, 1982 e Pikkarainen, 1988).

Solvatação: devido ao efeito indutivo do grupo OH^- , as forças das ligações nos álcoois de cadeias longas diminuem com o aumento do comprimento da cadeia, implicando que o álcool de cadeia longa tem menor capacidade de doar prótons. Como o octanol e o heptanol não são bons doadores de prótons, a formação de complexos de solvatação, entre álcool e acetonitrila é muito pequena. Sabendo-se que a solvatação fornece uma contribuição negativa para os valores de h^E , e que essa contribuição é relativamente pequena, tem-se como resultado da soma das contribuições físicas e químicas um prevailecimento das forças

físicas, contribuindo assim para valores positivos de h^E . Essa fraca interação específica (solvatação) entre os álcoois de cadeia longa e a acetonitrila é comprovada por Moumouzias (1991).

Os valores de h^E mostraram-se mais elevados com o aumento da temperatura. Isso pode ser devido ao fato que no caso da formação de complexos o efeito é exotérmico e como a estabilidade do complexo diminui com o aumento da temperatura, menos complexo é formado e portanto a contribuição química negativa para o valor de h^E diminui e, como resultado h^E aumenta.

Os valores positivos de h^E e seu aumento com a temperatura também podem ser explicados pela desestabilização da solução decorrente da mistura dos componentes, e a fraca interação entre os compostos conduziria para a formação de duas fases (Minamihounoki, 2001).

Contribuição física: As interações físicas entre as espécies semelhantes e distintas presentes na solução contribuem para os valores positivos de h^E . As principais forças de interação presentes na solução são do tipo dipolo, dispersão e indução.

Na tabela 9.1 encontram-se os dados necessários para os cálculos das forças de interação.

Tabela 9.1 - Polarizabilidade, momento dipolar e primeiro potencial de ionização.

	molécula	Polarizabilidade ($\text{cm}^3 \times 10^{25}$)	Momento dipolar(D)	Primeiro potencial de ionização ($\text{erg} \times 10^{11}$)
1	1-heptanol	1.71	140	1.6021
2	1-octanol	1.75	150	1.6021
3	acetonitrila	3.92	42.4	1.1.6181

Na tabela 9.2 encontram-se os valores das forças de interações não específicas presentes nas soluções (acetonitrila/1-heptanol e acetonitrila/1-octanol).

Tabela 9.2 – Magnitude das forças intermoleculares a 293,15K.

moléculas	Dipolo ($\text{erg} \cdot \text{cm}^6 \times 10^{60}$)	Indução ($\text{erg} \cdot \text{cm}^6 \times 10^{60}$)	Dispersão ($\text{erg} \cdot \text{cm}^6 \times 10^{60}$)
1-1	141	82	2355
2-2	154	92	2703
3-3	3889	130	218
1-3	740	228	717
2-3	775	243	768

Através da análise dos resultados, pode-se observar que:

- ✓ os valores numéricos das energias de interação do tipo dispersão são comparáveis aos valores numéricos da contribuição do tipo dipolo, devido à alta polarizabilidade das moléculas;
- ✓ a soma dos valores das energias de interação cruzadas são menores do que a soma dos valores das energias de interação entre as moléculas semelhantes; sistemas desse tipo apresentam normalmente desvios positivos em relação à Lei de Raoult;
- ✓ a magnitude da energia de interação total é elevada, comparável a sistemas também formados por moléculas polares como por exemplo, o sistema água-acetona à temperatura de 273,15K para as forças dipolo-dipolo, dispersão e indução (Praunitz et al, 1986).

Os cálculos das forças intermoleculares faz parte do trabalho de Pina (1996).

Vale ressaltar que a contribuição química no modelo ERAS está supervalorizada, fato esse que não corresponde com a realidade física, pois os valores de h^E e g^E e v^E são positivos para soluções do tipo acetonitrila/álcool. Mas justifica-se o uso do modelo ERAS pelo fato de já ter sido testado na literatura em sistemas do tipo acetonitrila/álcool (Heintz, 1985 e Pina, 1996) fornecendo bons resultados e também pelo fato de ser um modelo mais flexível que considera tanto as contribuições físicas como as contribuições químicas.

10 - CONCLUSÃO

Os valores experimentais da entalpia em excesso para os sistemas acetonitrila/heptanol e acetonitrila/octanol são positivos para toda a faixa de composição, aumentando o seu valor com o aumento de temperatura e do comprimento da cadeia de álcool. As curvas apresentaram uma inclinação quase simétrica apresentando um valor de máximo próximo à fração molar de 0,50.

Os valores experimentais de h^E foram correlacionados através do modelo de soluções ERAS, o qual descreveu qualitativamente as principais características do comportamento de h^E para os sistemas acetonitrila/1-heptanol e acetonitrila/1-octanol nas temperaturas estudadas. Como ocorre um prevaecimento das forças físicas presentes na solução, um modelo de soluções que considera apenas as contribuições das interações físicas poderia ser utilizado, como por exemplo, o modelo de Flory-Prigogine-Patterson.

Sugere-se para trabalhos futuros o estudo da acetonitrila com substância apolares de cadeia grande, com a finalidade de estudar o efeito da polarizabilidade nestes sistemas e também sugere-se a determinação experimental de dados da entalpia em excesso para os sistemas acetonitrila/1-pentanol e acetonitrila/1-hexanol, para completar lacunas até então existentes na literatura .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Aznarez, S.B., Postigo, M.A., "Excess molar volumes of binary mixtures of acetonitrile with n-alkanols at 25°C", *J.Solution Chem.*, 1998, vol. 27(11), 1045-1053.
- [2] Beezer, A. E., Olofsson, G., Murphy, K., Rouquerol, J., Sipowska, J., Wadsö, I., "Standards in Isothermal Microcalorimetry", 1999, IUPAC Project , Commission 1.2.
- [3] Bondi, A., "Physical Properties of Molecules, Crystals, Liquids and Gases", 1968, J.Wiley, New York.
- [4] Boyne, J.A., Williamson, A.G., "Enthalpies of mixing of ethanol and water at 25°C", *J.Chem.Eng.Data*, 1967, vol.12, pag. 318.
- [5] Cibulka, J., Nguyen, V.D., Holub, R., "Excess molar volumes of an alkanol + acetonitrile at 298.15 and 308.15K", *J.Chem. Thermodynamics*, 1984, vol. 16, pag. 159-164.
- [6] Daumas, M., Leicester, H.M., "Chimia: Annual Studies in the History of Chemistry", 1950, University of Pennsylvania Press, Philadelphia, USA, pag. 3-45.
- [7] Dewan, R.K., Metha, S.K., "Excess volumes of n-octanol + acetonitrile, + butyronitrile, + nitromethane, and + nitroethane", *J.Chem. Thermodynamics*, 1986, vol 18, pag. 101-106.
- [8] Dohnal, V., Vesely, F., Holub, R., Pick, J., "Liquid-vapor equilibrium. XCIII. Liquid-vapor equilibrium and heats of mixing in the ethanol-acetonitrile system", *Collect. Czech.Chem.Comm.*, 1982, vol 47(12), pag. 3177-3187.
- [9] Dohnal, V., Veseley, F., Holub, R., "Simultaneous correlation liquid-vapor equilibrium and heats of mixing in the ethanol-acetonitrile system", *Czech. Conf. Calorimetry*, 1977, C5/1-C5/4.
- [10] Funke, H., Wetzel, M. and Heintz, A., "New applications of the ERAS model. Thermodynamics of amine + alkane and alcohol + amine mixtures", *Pure& Appl. Chem.*, 1989, vol. 8, pag. 1429-1439.
- [11] Heintz, A., "A New Theoretical Approach for Predicting Excess Properties of Alcanol-Alcane Mixtures", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1985, vol. 89, pag.172-181.
- [12] Hemminger, W., Holne, G., "Calorimetry – Fundamentals and Practice", 1984, cap. 1 e 2.
- [13] Hubinger, D. M . "Modelagem, simulação e avaliação energética e exergética de secadores a leito deslizante", Tese de doutorado – Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP, 1994
- [14] Hudson, J., "The History of Chemistry", 1992, The McMillan Press, London.
- [15] IUPAC (Commission on Thermodynamics and Thermochemistry), "Bulletin of Thermodynamics and Thermochemistry", 1970, vol. 13, pag. 507.
- [16] Kehiaian, H., "Thermodynamics Excess Functions of Associated Mixtures; a general approach", *Bull.Acad.Pol.Sci.*, 1968, 16, 165-170

- [17] Kleeberg, H., Kocak, O. e Luck, W.A.P., "Comparison of Calorimetric and IR-Spectroscopic Data for Alcohols and Alcoholic Solutions", *J. Sol.Chem.*, 1982, 11, 611-624.
- [18] Kretschmer, C.B. e Wiebe, R. "Thermodynamics of Alcohol-Hydrocarbon Mixtures". *J.Chem.Phys.*, 1954, 22, 1697-1701
- [19] Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*, 1990-1991, 71st Edition.
- [20] Lama, R.F., Lu, B.C.Y., "Excess thermodynamic properties of aqueous alcohol solutions", *J.Chem.Eng.Data*, 1965, vol.10, pag.216.
- [21] Mato, F., Coca, J., "Thermodynamic properties of liquid mixtures. I. Heat of mixing of systems containing acetonitrile", *Ana. Quim.*, 1969, vol. 65(1), pag. 1-7.
- [22] Minamihounokai, T., "Thermodynamic properties of binary mixtures containing hydrofluorether", 2001, *J.Chem.Thermodynamics*, vol.33, pag. 189-203.
- [23] Mitra, J., "Infrared Studies of Nitriles as Proton Acceptors in Hydorgen Bond Formation", *J.Chem.Phys.*, 1962, vol. 36, pag. 3286-3291.
- [24] Mourmouzias, G., Panapoulos, K. D., Ritzoules, G., "Excess properties of the binary liquid system propylene carbonate + acetonitrile", 1991, *J.Chem.Eng.Data*, vol. 36, pag. 20-23.
- [25] Nagamachi, M.Y., "Modificações e testes de um calorímetro de mistura e a obtenção de dados da entalpia em excesso para o sistema água/sec-butilamina a 298,15K, com aplicação do modelo ERAS", Tese de mestrado - Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP, 1996.
- [26] Nagamachi, M.Y., "Medidas experimentais e formulação de modelo para grandezas em excesso de sistemas aquosos com interações específicas", Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP, 2001.
- [27] Nagata, I., Tamura, K., "Thermodynamics of solutions of acetonitrile and ethanol", *Thermochim. Acta*, 1985, vol 86, pag 85-89.
- [28] Nagata, I., Tamura, K., "Thermodynamics of solutions containg acetonitrile and 1-butanol", *Thermochim. Acta*, 1988, vol. 124, pag. 53-63.
- [29] Nagata, I., Gotoh, K., "Thermodynamics of amine and acetonitrile solutions", *Thermochimica Acta*, 1996, vol. 274, pag. 81-99.
- [30] Nagata, I., Tamura, K., Gotoh, K., "Association Model of Fluids. Phase Equilibria and Excess Enthalpies in Mixtures Containing Alcohol and Acetonitrile", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1997, vol. 199, pag. 1-23.
- [31] Nagata, I. and Tamura, K., "Excess molar enthalpies for (1-propanol or 2-propanol + acetonitrile + 1,1 dimethylethylmethyl ether) at the temperature 298.15K", *J.Chem.Thermodynamics*, 2000, vol.32, pag. 197-205.
- [32] Nascimento, L.M., "Controle multivariável de colunas de destilação de petróleo", Tese de mestrado - Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP, 1994.
- [33] Nath, A. e Bender, E. "On the Thermodynamics of Associated Solutions; II Vapor-Liquid Equilibria of Binary System with one Associating Component", *Fluid Phase Equilibria*, 1981, 7, 289-307

- [34] Nikam, P.S., Laxman, N., Hasan, M., "Density and Viscosity of Binary Mixtures of Acetonitrile Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-butanol, 2-Methylpropan-1-ol, 2-methylpropan-2-ol at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15K)", *J.Chem.Eng.Data*, 1998, vol. 43(5), pag. 732-737.
- [35] Nitta, T., "A Group Contribution Molecular Model of Liquids and Solutions", *AIChE J.*, 1977, 23, 144-160.
- [36] Oliveira, C.C. "Análise energética de colunas de destilação com recompressão de vapor.", Tese de mestrado – Escola Politécnica -USP, 1996.
- [37] Pathak, G., Pradhan, S., "Enthalpies of mixing of acetonitrile with isomeric butanols: enthalpies of hydrogen-bonded complexes.", *Indian Acad. Sci. Chem. Sci.*, 1991, vol. 103(2), pag. 189-193.
- [38] Piekarski, H., Somsen, G., "Heat capacities and volumes of methanol + acetonitrile mixtures at 5 and 25°C.", *J.Solution Chem.*, 1992, vol. 21(6), pag. 557-567.
- [39] Pikkarainen, L., "Viscosities of binary solvent mixtures of N,N-Diethylmethansulfonamide with aliphatic alcohols", *J.Chem.Eng.Data*, 1988, vol. 28, pag. 299-301
- [40] Pina, C.G., Francesconi, A.Z., "New applications of the ERAS-Model: excess volumes of binary liquid mixtures of 1-alkanols with acetonitrile", *Fluid Phase Equilibria*, 1996, vol. 143, pag. 143-152.
- [41] Praunitz, J.M., Lichtenthaler, R. N. e Azevedo, E.G. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, 1986, 2nd Edition – Prentice Hall Inc., New Jersey.
- [42] Pugh, E.W. e Winslow, G. H. "The Analysis of Physical Measurements", 1966, Addison-Wesley, Reading, Mass.
- [43] Redlich, O., Kister, A.T. "Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions", *Ind.Eng.Chem.*, 1948, vol 40, pag. 345.
- [44] Reimann, R., Heintz, A., "Thermodynamic excess properties of alkanol+amine mixtures and application of the ERAS model", *J.Sol.Chem.*, 1991, vol.20, pag.29.
- [45] Renon, H. e Prausnitz, J.M. "On the Thermodynamics of Alcohol-Hydrocarbon Solutions". *Chem.Eng.Sci.*, 1967, vol. 22, pag. 299-307
- [46] Saha, N., Das, B., Hazra, D.K., "Viscosities and Excess Molar Volumes for Acetonitrile + Methanol at 298.15, 303.15 and 318.15K", *J.Chem.Eng.Data*, 1995, vol. 40(6), pag. 1264-1266.
- [47] Sandhu, J.S., Sharma, A.K. e Wadi, R.K., "Excess molar volumes of 1-alkanol (C1-C5) binary mixtures with acetonitrile", *J.Chem.Eng.Data*, 1986, vol. 31, pag. 152-154.
- [48] Schaefer, C.R., Davolio, F., Katz, M., *J.Solution Chem.*, 1990, vol 19, pag. 289
- [49] Vetere A., "Empirical correlations for predicting vaporization enthalpies of pure compounds", *Chim.Ind.*, 1979, vol. 61, pag. 8.
- [50] Wilhoit, R.C. e Zwolinski, B.J. *Physical and Thermodynamic Properties of Aliphatic Alcohols*, *J.Phys.Chem.Refer.Data*, 1973, vol. 2, pag. 180-212.

[51] Yaws, C.L., "A Guide to Physical, Thermodynamic and Transport Property Data of Industrially Important Chemical Compounds", 1977, McGraw-Hill Publishing Co., New York

APÊNDICE A

Exemplo de cálculo para a determinação de h^E experimental

A seguir será apresentado o roteiro de cálculo para o sistema acetonitrila (1) - 1-heptanol (2) à 298,15K

Fração molar de 1-heptanol $x_2 = 0,30$

1) Determinação de Q e Cv

A determinação de Q e Cv é obtida através da calibração com água (1) e etanol (2) juntamente com as expressões (6.9) e (6.11), em que:

$$\begin{aligned}c_{p1} &= 75,18 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ (tabela 7.1)} & n_1 &= 5,53 \text{ mol} & \Delta T_1 &= 0,38 \text{ K (tabela 7.2)} \\c_{p2} &= 111,70 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \text{ (tabela 7.1)} & n_2 &= 1,71 \text{ mol} & \Delta T_2 &= 0,67 \text{ K (tabela 7.2)}\end{aligned}$$

$$(A1) \quad C_v = \frac{5,53 \cdot 75,18 \cdot 0,38 - 1,71 \cdot 111,70 \cdot 0,67}{0,67 - 0,38} = 100,89 \text{ J.K}^{-1}$$

$$(A2) \quad Q = (5,53 \cdot 75,18 + 100,89) \cdot 0,38 = 196,32 \text{ J}$$

A quantidade de matéria dos componentes água (n_1) e etanol (n_2) é calculada pela expressão (6.3), em que:

$$\begin{aligned}V_1 &= 100\text{mL} & d_1 &= 0,99567 \text{ g cm}^{-3} \text{ (tabela 7.1)} & M_1 &= 18,015 \text{ g mol}^{-1} \text{ (tabela 7.1)} \\V_2 &= 100\text{mL} & d_2 &= 0,7903 \text{ g cm}^{-3} \text{ (tabela 7.1)} & M_2 &= 46,069 \text{ g mol}^{-1} \text{ (tabela 7.1)}\end{aligned}$$

$$(A3) \quad n_1 = \frac{100 \cdot 0,99567}{18,015} = 5,53 \text{ mol} \quad (A4) \quad n_2 = \frac{100 \cdot 0,7903}{46,069} = 1,71 \text{ mol}$$

2) Determinação dos volumes dos reagentes

A partir das equações (6.5) e (6.6) e (6.7) calculam-se os volumes dos reagentes a serem empregados no ensaio. Um ensaio utilizado como exemplo é o ensaio 7 do sistema 1-heptanol/acetonitrila à 298,15K. Neste ensaio não é possível determinar a entalpia em excesso para a solução de composição $x_2 = 0,30$ diretamente através da dissolução dos reagentes puros. Para solucionar essa limitação deve-se colocar no vaso Dewar uma solução previamente ensaiada de composição $x_2 = 0,25$, cujo valor de H^E já é conhecido, no lugar dos reagentes puros (método de diluição). As massas molares e densidades usadas são:

$$\begin{aligned}M_1 &= 41,05 \text{ g.mol}^{-1} & d_1 &= 0,77766 \text{ g.cm}^{-3} \\M_2 &= 116,20 \text{ g.mol}^{-1} & d_2 &= 0,81944 \text{ g.cm}^{-3}\end{aligned}$$

$$(A5) \quad V_{1,0} = \frac{100}{\frac{116,20 \cdot 0,77766 \cdot 0,30}{41,05 \cdot 0,81944 \cdot 0,70} + 1} = 53,49 \text{ mL}$$

$$(A6) \quad V_{2,0} = \frac{11620 \cdot 0,77766 \cdot 0,25 \cdot 46,51}{41,05 \cdot 0,81944 \cdot 0,75} = 41,64 \text{ mL}$$

$$(A7) \quad V_2 = 100 - (V_{1,0} + V_{2,0}) = 11,85 \text{ mL}$$

3) Determinação da quantidade de matéria dos reagentes

A quantidade de matéria inicial no vaso Dewar (n_0) e total (n) são calculados pelas equações dadas em (6.4) e (6.3).

$$(A8) \quad n_0 = \frac{0,81944 \cdot 41,64}{116,20} = 1,17 \text{ mol}$$

$$(A9) \quad n = \frac{0,81944 \cdot 53,49}{116,20} = 1,26 \text{ mol}$$

4) Determinação da capacidade calorífica molar da solução

A capacidade calorífica molar da solução é determinada por calorimetria reversa pela expressão (6.12), em que:

$$\begin{aligned} C_v &= 100,89 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} & \Delta T_R &= 0,68 \text{ K} \\ n &= 1,26 \text{ mol} & Q &= 196,32 \text{ J} \end{aligned}$$

$$(A10) \quad c_p = \frac{196,32}{1,26 \cdot 0,68} - \frac{100,89}{1,26} = 119,00 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

5) Determinação de h^E

A entalpia em excesso h^E é determinada pela expressão (6.2), a partir das grandezas conhecidas da solução inicial e da entalpia de mistura obtida, em que:

$$\begin{aligned} n &= 1,26 \text{ mol} & n_0 &= 1,17 \text{ mol} \\ c_p &= 149,00 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} & C_v &= 100,89 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ \Delta T &= 1,32 \text{ K} & h_0^E &= 1690,95 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (para } x_2 = 0,25) \end{aligned}$$

$$(A11) \quad H^E = \left(149,00 + \frac{100,89}{1,26} \right) 1,32 + \frac{1,17}{1,26} (1690,95) = 1872 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

APÊNDICE B

Exemplo de cálculo de h^E usando o modelo ERAS

A seguir será apresentado o roteiro de cálculo para o sistema 1-heptanol/acetonitrila à 298,15K. O índice inferior “A” refere-se ao álcool (1-heptanol) e o índice inferior “B” refere-se à acetonitrila.

Para o ensaio 6, $x_A = 0,30$, então:

$$(B1) \quad x_B = 1 - 0,30 = 0,70$$

1) Cálculo dos volumes característicos

Os volumes característicos V_i^* podem ser calculados a partir da expressão (5.14), em que:

$$\begin{aligned} \alpha_A &= 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \text{ (tabela 8.1)} & \alpha_B &= 13,68 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \text{ (tabela 8.1)} \\ T &= 298,15 \text{ K} & \alpha_A^* &= 0,8470 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \\ V_A &= 141,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ V_B &= 52,78 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$(B2) \quad V_A^* = \left[\frac{1 + (8,2 \cdot 10^{-4} - 0,8470 \cdot 10^{-4})298,15}{1 + \frac{4}{3}(8,2 \cdot 10^{-4} - 0,8470 \cdot 10^{-4})298,15} \right]^3 141,80 = 119,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(B3) \quad V_B^* = \left[\frac{1 + (13,68 \cdot 10^{-4})298,15}{1 + \frac{4}{3}(13,68 \cdot 10^{-4})298,15} \right]^3 52,78 = 40,51 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

O volume molar V_i é calculado pela expressão (B 4):

$$(B4) \quad V_i = M_i / \rho_i \quad M_A = 116,20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (tabela 7.3)}$$

$$(B5) \quad V_A = 116,20 / 0,81944 = 141,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad M_B = 41,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (tabela 7.3)}$$

$$(B6) \quad V_B = 41,05 / 0,77766 = 52,78 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad d_A = 0,81944 \text{ g} \cdot \text{cm}^3 \text{ (tabela 7.3)}$$

$$d_B = 0,81944 \text{ g} \cdot \text{cm}^3 \text{ (tabela 7.3)}$$

A contribuição devido aos efeitos de associação α^* pode ser calculada pela solução simultânea das expressões (5.14) e (5.15), em que:

$$(B7) \quad \alpha_A^* = -25,10 - 5,6 \left[\frac{(4,69+1)^{1/2} - 2,69(4,69+1) - 1}{2,69 \cdot 1206 (298,15)^2 119,7} \right] = 0,8470 \cdot 10^{-4} \text{ K}$$

$$\begin{array}{lll} \Delta v_A^* = -5,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ (tabela 8.1)} & \Delta h_A^* = -25,10 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (tabela 8.1)} & \\ K_A = 69 \text{ (Nath e Bender)} & R = 1206 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1} & T = 298,15 \text{ K} \end{array}$$

2) Cálculo das frações volumétricas

A fração volumétrica é obtida pela expressão (5.13), em que:

$$V_A^* = 119,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad V_B^* = 40,51 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$(B8) \quad \phi_A = \frac{0,30.119,7}{0,30.119,7 + 0,7.40,51} = 0,56$$

$$(B9) \quad \phi_B = 1 - \phi_A = 0,44$$

3) Cálculo das frações volumétricas dos monômeros isolados

As frações volumétricas dos monômeros isolados ϕ_{A1} e ϕ_{B1} são obtidos através da resolução simultânea do sistema formado pelas expressões (5.11) e (5.12), em que:

$$(B10) \quad 0,56 = \frac{\phi_{A1}}{(1 - 69\phi_{A1})^2} \left[\frac{1 + 141,80.55.\phi_{B1}}{52,78} \right]$$

$$(B11) \quad 0,44 = \phi_{B1} \left[1 + \frac{55\phi_{A1}}{(1 - 69\phi_{A1})} \right]$$

$$K_A = 69 \text{ (Nath e Bender)}$$

$$K_{AB} = 55 \text{ (otimização)}$$

$$V_A = 141,80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$V_B = 52,78 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Resolvendo o sistema de equações, têm-se:

$$\text{solução: } \phi_{A1} = 0,0008 \text{ e } \phi_{B1} = 0,4208$$

$$\text{para "A" puro: } \phi_A = 1 \text{ e } \phi_B = 0 \longrightarrow \phi_{A1}^0 = 0,0128$$

4) Cálculo dos volumes reduzidos

Os volumes reduzidos dos componentes A e B são obtidos através da expressão (5.18), em que:

$$(B12) \quad \tilde{V}_A = 141,80/119,7 = 1,185 \quad (B13) \quad \tilde{V}_B = 52,78/40,51 = 1,303$$

$$\begin{array}{ll} V_A = 141,80 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} & V_B = 52,78 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ V_B^* = 40,51 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} & V_A^* = 119,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \end{array}$$

5) Cálculo das pressões características

Os valores P_A^* e P_B^* são calculados através da equação (5.19), em que:

$$\begin{array}{ll} \tilde{V}_A = 1,185 & \tilde{V}_B = 1,303 \\ \Delta v_A^* = -5,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ (tabela 8.1)} & \Delta h_A^* = -25,10 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (tabela 8.1)} \\ T = 298,15 \text{ K} & \alpha_A = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \text{ (tabela 8.1)} \\ \alpha_B = 13,68 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \text{ (tabela 8.1)} & \alpha_A^* = 0,8470 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1} \\ \kappa = 10,70 \cdot 10^{-4} \text{ (tabela 8.1)} & \end{array}$$

$$(B14) \quad P_A^* = \frac{(8,2 \cdot 10^{-4} - 0,8470 \cdot 10^{-4})}{(10,70 \cdot 10^{-4} - 0,8470 \cdot 10 - 4 \cdot 298,15 \cdot \frac{-5,6}{-25100})} \cdot 298,5 \cdot (1,185)^2 = 424,3 \text{ Jcm}^{-3}$$

$$(B15) \quad P_B^* = \frac{(13,68 \cdot 10^{-4})}{(10,70 \cdot 10^{-4})} \cdot 298,5 \cdot (1,303)^2 = 647,10 \text{ Jcm}^{-3}$$

6) Cálculo das temperaturas características

A temperatura característica é obtida através da expressão (5.20), em que:

$$\tilde{V}_A = 1,185 \quad \text{e} \quad \tilde{V}_B = 1,303 \quad (B16) \quad T_A^* = \frac{298,15 \cdot (1,185)^{4/3}}{(1,185 - 1)} = 6446,3 \text{ K}$$

$$(B17) \quad T_B^* = \frac{298,15 \cdot (1,303)^{4/3}}{(1,303 - 1)} = 4600,67 \text{ K}$$

7) Cálculo da pressão e da temperatura característica da solução

A pressão e a temperatura características da solução são calculadas pelas expressões (5.22) e (5.21) respectivamente, em que:

$$\begin{array}{lll} P_B^* = 647,10 \text{ Jcm}^{-3} & T_B^* = 4600,67 \text{ K} & \chi_{AB} = 12,5 \text{ Jcm}^{-3} \text{ (otimização)} \\ P_A^* = 424,30 \text{ Jcm}^{-3} & T_A^* = 6446,03 \text{ K} & \theta_B = 0,476 \\ \phi_A = 0,56 & \phi_B = 0,44 & \end{array}$$

$$(B18) \quad P_M^* = 424,40,56 + 408,0,44 - 0,56 \cdot 12,50,476 = 413,79 \text{ Jcm}^{-3}$$

$$(B19) \quad T_M^* = \frac{413,79}{\frac{424,30,56}{6446,03} + \frac{408,0,44}{4600,67}} = 5456 K$$

A fração superficial do componente B, θ_B , é dada pela expressão (5.23), em que:

$$S_{AB} = 1,16 \text{ (Bondi)} \quad (B20) \quad \theta_B = 1,16 \cdot 0,44 / 1,16 \cdot 0,44 + 0,56 = 0,476$$

8) Cálculo da pressão e da temperatura reduzida da solução

Das equações (5.16) e (5.17) calcula-se a pressão e temperatura reduzidas da solução, em que:

$$P_M = 0,1013 \text{ Jcm}^{-3}$$

$$T_M = 298,15 K$$

$$(B21) \quad \tilde{P}_M = \frac{0,1013}{413,79} = 0,000245$$

$$(B22) \quad \tilde{T}_M = \frac{298,15}{5456} = 0,0546$$

9) Cálculo do volume reduzido da solução

O valor do volume reduzido da solução \tilde{V}_M pode ser obtido usando-se a equação (5.20), substituindo $T_i^* = T_M^*$ e $\tilde{V}_i = \tilde{V}_M$.

$$(B23) \quad 5456 = 298,15 \left(\frac{\tilde{V}_M^{4/3}}{\tilde{V}_M^{1/3} - 1} \right); \quad \tilde{V}_M = 9,723$$

10) Cálculo da contribuição física e química para a entalpia em excesso

A contribuição física para a entalpia pode ser obtida pela expressão (5.6) e as contribuições químicas para a entalpia e para o volume em excesso pelas expressões (5.9) e (5.10), respectivamente:

$$(B24) \quad h_{phys}^E = (0,30 \cdot 119,7 + 0,7 \cdot 40,51) \cdot \left(\frac{0,56 \cdot 424,3}{1,185} + \frac{0,44 \cdot 408,00}{1,303} - \frac{413,79}{9,723} \right) = 65 J \cdot mol^{-1}$$

(B25)

$$V_{chem}^E = 0,30.9,723.(-5.6).69.(-0,012) + 0,30.55.(-5.6).9,723.\left(\frac{0,4208.(1-69.0,0008)}{0,3673+23,14}\right) = 0,23cm^3mol^{-1}$$

(B26)

$$h_{chem}^E = 0,30.69.(-25100).(-0,012) + \frac{55.(-11500).0,4208.(1-69.0,0008)}{0,3673+23,14} = 532Jmol^{-1}$$

Finalmente, usando-se a expressão (5.5), tem-se:

$$(B27) \quad h^E = h_{phys}^E + h_{chem}^E = 65 + 532 = 697Jmol^{-1}$$