

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

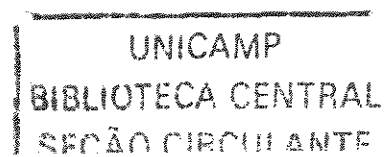
Estudo experimental da entalpia molar em excesso de soluções líquidas binárias contendo 1-pentanol ou 1-hexanol e acetonitrila a diferentes temperaturas e pressão atmosférica e correlação através dos modelos PFP e ERAS.

Autor: Alessandro Cazonatto Galvão

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
Agosto de 2005



UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T12 UNICAMP
	G139e
V	EX
TOMBO BC/	65771
PROC.	16-86-05
C	☐
D	☒
PREÇO	11,00
DATA	30/9/05
Nº CPD	

Bib ID 365883

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

G139e Galvão, Alessandro Cazonatto
Estudo experimental da entalpia molar em excesso de soluções líquidas binárias contendo 1-pentanol ou 1-hexanol e acetonitrila a diferentes temperaturas e pressão atmosférica e correlação através dos modelos PFP e ERAS /Alessandro Cazonatto Galvão.--Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Artur Zaghini Francesconi
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Entalpia. 2. Modelagem de dados - Termodinâmica. I. Francesconi, Artur Zaghini. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Titulo em Inglês: Experimental study on the excess molar enthalpy of binary liquid solutions containing 1-pentanol + acetonitrile and 1-hexanol + acetonitrile at different temperatures and atmospheric pressure and correlation of data using PFP and ERAS models.

Palavras-chave em Inglês: Enthalpy e Thermodynamic modelling

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Sergio Pérsio Ravagnani e Aécio Pereira Chagas

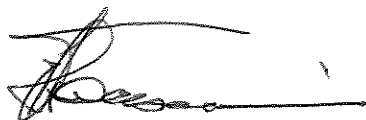
Data da defesa: 19/08/2005

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

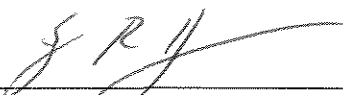
Estudo experimental da entalpia molar em excesso de soluções líquidas binárias contendo 1-pentanol ou 1-hexanol e acetonitrila a diferentes temperaturas e pressão atmosférica e correlação através dos modelos PFP e ERAS.

Autor: Alessandro Cazonatto Galvão

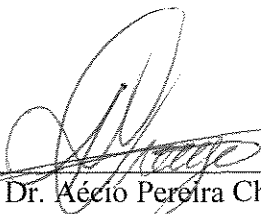
Tese defendida e aprovada em 19 de agosto de 2005 pela banca examinadora constituída pelos seguintes professores doutores:



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

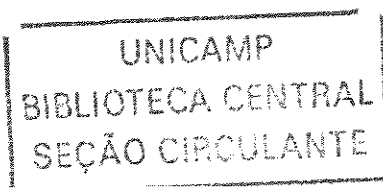


Prof. Dr. Sérgio Pêrsio Ravagnani
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

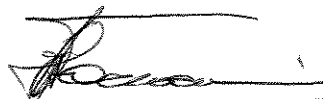


Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

200521626



Esta versão corresponde à redação final da tese de mestrado defendida por Alessandro Cazonatto Galvão e aprovada pela comissão julgadora em 19 de agosto de 2005.

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.

Ao amigo Jones Schimitz pelas orientações no desenvolvimento dos programas computacionais.

A CAPES pelo apoio financeiro.

*Dedico esse trabalho a meus pais Osny
Carlos Galvão e Stela Cazonatto Galvão
pela educação exemplar que deram aos
filhos e por todo o carinho e compreensão.*

Impossível é apenas uma grande palavra usada por gente fraca que prefere viver no mundo como está em vez de usar o poder que tem para mudá-lo. Impossível não é um fato. É uma opinião. Impossível não é uma declaração. É um desafio. Impossível é hipotético. Impossível é temporário.

Impossible means nothing.

ABSTRACT

This work is focused on the experimental study of the excess molar enthalpy as a function of composition of binary liquid solutions containing 1-pentanol + acetonitrile and 1-hexanol + acetonitrile for 288.15, 298.15, 313.15 and 323.15K and atmospheric pressure. The excess molar enthalpy was calculated using calorimetric method. To accomplish this purpose, the starting point was the experimental measure of the thermal effect that arises when a mixture of two pure components take place. The solution models PFP and ERAS were applied with the attempt of correlating the experimental data.

All the studied systems showed values of excess molar enthalpy displaced in a parabolic shape manner as a function of composition. The results of excess molar enthalpy increase with the temperature and with the number of carbons in the alkanol chain.

Both models, ERAS and PFP, were able to describe the main features of the solutions and to correlate the experimental data of the excess molar enthalpy.

Some concepts of molecular forces were applied as an attempt of analysing the behaviour of the experimental data and the mathematical models.

RESUMO

Este trabalho compreende o estudo experimental da entalpia molar em excesso em função da composição de soluções líquidas binárias contendo 1-pentanol + acetonitrila e 1-hexanol + acetonitrila às temperaturas de 288,15, 298,15, 313,15 e 323,15K e pressão atmosférica. O método experimental utilizado para determinação da entalpia molar em excesso foi a calorimetria. O ponto de partida foi a determinação experimental do efeito térmico provocado na solução pela mistura de dois reagentes puros. Os modelos ERAS e PFP foram aplicados na tentativa de correlacionar os dados experimentais.

Todas as soluções estudadas apresentaram curvas com formato aproximadamente parabólico e valores positivos para entalpia molar em excesso em função da fração molar. Os resultados de entalpia molar em excesso aumentam com o aumento da temperatura e com o aumento da cadeia carbônica do álcool.

Os modelos PFP e ERAS foram capazes de correlacionar satisfatoriamente os dados experimentais de entalpia molar em excesso.

Utilizou-se alguns conceitos da teoria de forças intermoleculares na tentativa de analisar o comportamento dos dados experimentais e dos modelos matemáticos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO

1.1 Estudo de soluções e engenharia química.....	1
1.2 Grandezas termodinâmicas em excesso.....	1
1.3 Modelagem matemática e ensaios.....	2
1.4 Motivação para o trabalho.....	2
1.5 Objetivo do trabalho.....	3

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Trabalhos de volume molar em excesso.....	4
2.2 Trabalhos de entalpia molar em excesso.....	5
2.3 Trabalhos de energia livre de Gibbs em excesso.....	5
2.4 Trabalhos com aplicação de modelos matemáticos.....	6
2.5 Continuidade dos trabalhos.....	7

3. FORMALISMO TERMODINÂMICO

3.1 Definição de grandezas em excesso.....	8
3.2 Grandezas de mistura e grandezas em excesso.....	8
3.3 Relações termodinâmicas aplicadas às grandezas em excesso.....	9

4. CALORIMETRIA

4.1 Definições e aplicações.....	13
4.2 História da calorimetria.....	13
4.3 Classificação dos calorímetros.....	14
4.3.1 Princípio de medição.....	15
4.3.2 Vizinhanças e modos de operação.....	15
4.4 Calibração do calorímetro.....	16

4.5 Calorimetria reversa.....	17
4.6 Teste do calorímetro.....	17
5. MODELAGEM MATEMÁTICA	
5.1 Modelos.....	19
5.2 Modelo PFP (Prigogine-Flory-Patterson).....	21
5.2.1 Introdução.....	21
5.2.2 Equações.....	22
5.2.3 Determinação do parâmetro ajustável.....	26
5.3 Modelo ERAS.....	26
5.3.1 Introdução.....	26
5.3.2 Equações.....	27
5.3.3 Determinação dos parâmetros ajustáveis.....	33
6. PARTE EXPERIMENTAL	
6.1 Metodologia.....	34
6.1.1 Fundamento termodinâmico do método experimental.....	34
6.2 Materiais.....	35
6.2.1 Vidraria de laboratório.....	35
6.2.2 Reagentes.....	36
6.3 Descrição do equipamento.....	37
6.4 Procedimento experimental.....	41
6.4.1 Preparação do equipamento.....	41
6.4.2 Fornecimento de calor à solução.....	41
6.4.3 Medição do efeito térmico na solução.....	42
6.4.3.1 Método de Dickinson.....	43
6.4.4 Medição do efeito térmico na calorimetria reversa.....	45

6.4.5 Método da diluição sucessiva.....	46
7. ROTEIRO DE CÁLCULOS	
7.1 Determinação da capacidade calorífica do vaso.....	47
7.2 Cálculo das concentrações molares das soluções.....	47
7.3 Determinação da capacidade calorífica molar da solução.....	49
7.4 Determinação da entalpia molar em excesso.....	50
7.5 Determinação dos parâmetros da equação de Redlich-Kister.....	52
7.6 Determinação do desvio padrão.....	53
8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
8.1 Tabelas.....	54
8.1.1 Dados dos componentes puros.....	54
8.1.2 Capacidade calorífica do vaso calorimétrico.....	55
8.1.3 Parâmetros da equação de Redlich-Kister.....	56
8.1.4 Entalpia molar em excesso.....	57
8.1.4.1 Soluções Etanol + Água.....	57
8.1.4.2 Soluções Ciclohexano + n-Hexano.....	59
8.1.4.3 Soluções 1-Pentanol + Acetonitrila.....	60
8.1.4.4 Soluções 1-Hexanol + Acetonitrila.....	66
8.2 Gráficos.....	72
9. RESULTADOS DA MODELAGEM	
9.1 Modelo PFP.....	80
9.2 Modelo ERAS.....	90
9.2.1 Modelo ERAS – Forma simplificada.....	101
10. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	
10.1 Soluções teste.....	109

10.2 Soluções álcool + acetonitrila.....	110
10.3 Comportamento da capacidade calorífica molar em excesso.....	111
10.4 Interações físicas e químicas entre as moléculas.....	113
10.5 Efeito da temperatura na solução.....	114
10.6 Energia livre de Gibbs em excesso.....	114
10.7 Modelo PFP.....	115
10.8 Modelo ERAS.....	115
10.8.1 Modelo ERAS – Forma simplificada.....	116
10.9 Comparação entre os modelos.....	116
11. CONCLUSÃO.....	118
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119
APÊNDICE A – Determinação das frações molares das soluções.....	126
APÊNDICE B – Determinação das incertezas.....	151
APÊNDICE C – Exemplo de cálculo para determinação da entalpia molar em excesso experimental.....	156
APÊNDICE D – Exemplo de cálculo para determinação da entalpia molar em excesso pelo modelo PFP.....	159
APÊNDICE E – Exemplo de cálculo para determinação da entalpia molar em excesso pelo modelo ERAS.....	162

NOMENCLATURA

Grandezas

M – grandeza termodinâmica, massa molar

m – grandeza termodinâmica molar, número do parâmetro da equação de Redlich-Kister

n – quantidade de substância, número de componentes na solução, número de monômeros associados, número de pontos experimentais

p – ponto experimental

x – fração molar, variável

y – variável

T – temperatura, temperatura de referência

P – pressão

V – volume

H – entalpia

U – energia interna, energia configuracional (PFP)

S – entropia

A – quociente entre a área superficial e o volume da molécula (PFP e ERAS)

G – energia livre de Gibbs

C_p – capacidade calorífica a pressão constante

C_v – capacidade calorífica a volume constante

$\underline{Q}$ – quantidade de calor fornecida pela resistência elétrica

R – constante universal dos gases

B – parâmetro de Redlich-Kister

E – função erro

K – constante de associação

Δh^* – entalpia molar de associação

Δv^* – volume molar de associação

Letras Gregas

Δ – incremento na função, variação da função devido à associação

∂ – diferencial

α – coeficiente de expansão térmica, fator de proporcionalidade

β – coeficiente de compressibilidade isotérmica

χ – parâmetro de interação física

δ – incerteza

γ – coeficiente de atividade

η – índice de refração

μ – potencial químico

ϕ – fração volumétrica

θ – fração superficial

ρ – densidade

σ – desvio padrão

ψ – fração de energia de contato

Índices Inferiores

A – componente A

B – componente B

i – componente i, grau de associação (ERAS)

j – componente j , índice do parâmetro de Redlich-Kister

m – solução

V_L – contribuição de volume livre

I – contribuição de interação

U – mistura (PFP)

F – contribuição física

Q – contribuição química

M – mistura (ERAS), solução

A_1 e B_1 – referente aos monômeros A e B

0 – referente a um estado inicial ou a temperatura de ensaio

D – descartado

T – total

i, R – componente i restante

R – restante, calorimetria reversa

i, P – componente i adicionado

i, N – componente i na nova solução

calor – calorimetria

RK – Redlich-Kister

Índices Superiores

– grandeza parcial molar

~ grandeza reduzida

* grandeza característica

E grandeza em excesso

id comportamento ideal

MIX grandeza de mistura

o componente puro

REF estado de referência

0 reagente puro (ERAS)

ideal comportamento ideal

1. INTRODUÇÃO

1.1 Estudo de soluções e engenharia química

O estudo termodinâmico de soluções é relevante para a indústria química, pois grande parte das reações e separações são efetuadas a partir de uma mistura líquida. A operação bem sucedida de uma planta industrial está diretamente relacionada ao seu projeto. Os projetistas devem ter conhecimento, por exemplo, do comportamento do equilíbrio de fases e das quantidades de energia envolvidas em misturas e reações. Esse conhecimento é gerado pelo estudo termodinâmico experimental e teórico de grandezas como entalpia de mistura, capacidade calorífica e coeficiente de atividade.

1.2 Grandezas termodinâmicas em excesso

Na abordagem termodinâmica de soluções líquidas, o comportamento real de uma solução é estudado face ao seu comportamento ideal. A diferença existente entre esses dois comportamentos permite definir grandezas termodinâmicas que recebem o nome de grandezas em excesso. Grandezas em excesso são importantes na descrição termodinâmica de soluções líquidas, porém, três grandezas recebem atenção especial, entalpia molar em excesso, volume molar em excesso e energia livre de Gibbs em excesso.

A entalpia molar em excesso h^E é a grandeza que mede o efeito térmico resultante quando componentes diferentes são misturados. Esse efeito térmico aparece como resposta à reestruturação da organização molecular do sistema. A resposta pode ser positiva, caracterizada por uma diminuição de temperatura da solução (efeito endotérmico) ou negativa, representada por uma elevação da temperatura da solução (efeito exotérmico).

O volume molar em excesso v^E é a grandeza que mede a variação de volume resultante quando componentes diferentes são misturados. Essa variação de volume pode ter sinal positivo, se a mistura apresenta uma expansão de volume ou sinal negativo, caso a mistura apresenta uma contração de volume.

A energia livre de Gibbs em excesso g^E é uma grandeza que está diretamente relacionada com o coeficiente de atividade γ . O coeficiente de atividade é utilizado na determinação dos cálculos de equilíbrio de fases.

1.3 Modelagem matemática e ensaios experimentais

Com o advento de computadores mais velozes e versáteis, a utilização de modelos matemáticos é uma ferramenta indispensável no estudo da termodinâmica de soluções. A modelagem matemática tem por objetivo descrever qualitativamente e quantitativamente um fenômeno em diferentes condições. Essa condição é definida pela combinação de três variáveis, temperatura, pressão e composição.

Em alguns casos, o estudo experimental de uma mistura líquida é uma tarefa dispendiosa, cara, insalubre e até perigosa. Caso o sistema em questão tenha seu comportamento modelado matematicamente com sucesso, as informações geradas serão aplicadas de maneira muito mais rápida, eficiente e barata. Este fato evidencia que a obtenção de dados experimentais de grandezas termodinâmicas é mais do que uma fonte de dados experimentais, ocupando a posição de diretriz na orientação de testes de modelos existentes, e no desenvolvimento de novas teorias e modelos capazes de reproduzir, com maior confiabilidade, a realidade das soluções líquidas.

1.4 Motivação para o trabalho

A existência de publicações sobre estudo de grandezas em excesso para os sistemas nitrila/álcool, principalmente para álcoois com até cinco carbonos, motivam esse trabalho. Vasta pesquisa bibliográfica foi feita, todavia, não foi encontrada nenhuma referência sobre estudos de entalpia molar em excesso para os sistemas propostos.

Grande número de modelos matemáticos vem sendo largamente utilizados a fim de explicar o comportamento de soluções líquidas. Com diferentes graus de sucesso, muitos modelos estão sendo aplicados na tentativa de descrever o comportamento de soluções que, originalmente, não fazem parte do grupo de soluções para as quais esses modelos foram desenvolvidos.

Apesar da ampla utilização dos modelos PFP e ERAS, não foram encontrados na literatura referências ao seu uso para correlacionar os dados experimentais de entalpia em excesso das soluções estudadas.

1.5 Objetivo do trabalho

Este trabalho tem por objetivo a obtenção de dados experimentais de entalpia molar em excesso de sistemas líquidos binários formados por dois componentes polares, uma nitrila e um álcool (acetonitrila + pentanol e acetonitrila + hexanol) para toda a faixa de concentração, para diferentes temperaturas (288,15, 298,15, 313,15 e 323,15K) e pressão atmosférica. Será utilizado um calorímetro comercial de mistura da empresa norte americana Parr. A influência da temperatura, composição e do comprimento da cadeia carbônica do álcool serão analisados.

Os modelos de solução PFP (Prigogine-Flory-Patterson) e ERAS (Extended Real Associated Solution) serão aplicados, comparados e discutidos sob a luz dos parâmetros ajustáveis presentes em ambos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica presente neste trabalho é focada em trabalhos de v^E , h^E , g^E e aplicação de modelos matemáticos para sistemas líquidos binários contendo álcoois, acetonitrila ou ambos.

O estudo de sistemas contendo álcoois e acetonitrila foram focados principalmente na determinação de dados experimentais de volume molar em excesso. Os sistemas líquidos binários utilizados no presente trabalho, pentanol + acetonitrila e hexanol + acetonitrila, foram pouco estudados.

2.1 Trabalhos de volume molar em excesso

Narayanaswamy *et al.* [1] (1981) apresentou dados de volume em excesso para acetonitrila + álcool, n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, a 303,15K. Os resultados mostraram valores positivos para todos os sistemas e para toda faixa de concentração, os valores aumentaram da seguinte forma: v^E (acetonitrila + i-propanol) > v^E (acetonitrila + i-butanol) > v^E (acetonitrila + n-butanol) > v^E (acetonitrila + n-propanol).

Em 1984, Cibulka *et al.* [2] publicaram dados experimentais de volume molar em excesso para os sistemas acetonitrila + n-álcool (C₁-C₆) a 298,15 e 308,15K, acetonitrila + 2-propanol ou 2-metil-1-propanol a 298,15K e acetonitrila + 2-butanol a 298,15K. Constatou-se que os valores de v^E aumentam com o aumento da temperatura e com o aumento da cadeia do n-álcool. Revelou-se também que os valores de v^E aumentam da seguinte forma: v^E (acetonitrila + n-álcool) < v^E (acetonitrila + álcool primário) < v^E (acetonitrila + álcool secundário).

Dewan e Mehta [3] em 1986 apresentaram estudo de volume em excesso de acetonitrila + n-octanol e butironitrila + n-octanol a 303,15K. Os resultados experimentais mostraram valores positivos para ambos os sistemas para toda a faixa de concentração, o sistema do componente acetonitrila apresentou valores maiores que os do sistema com butironitrila.

Sandhu *et al.* [4] (1986) publicaram dados experimentais de volume molar em excesso para soluções binárias de acetonitrila + n-álcool (C1-C5). Verificou-se um aumento dos valores de v^E com o aumento da cadeia do n-álcool, bem como uma dependência linear dos valores experimentais com o número de carbonos do álcool.

Em 1998, Aznarez e Postigo [5] apresentaram dados de volume molar em excesso para acetonitrila + n-álcool, de metanol a n-decanol, a 298,15K. Os dados experimentais mostraram dependência linear com o número de carbonos do álcool e apresentaram valores que aumentaram com o aumento da cadeia carbônica do álcool.

2.2 Trabalhos de entalpia molar em excesso

Em 1976, Coomber e Wormald [6] publicaram dados de entalpia em excesso para acetona + n-álcool, com os álcoois de metanol a n-hexanol, a 298,15K. Verificaram um aumento dos valores experimentais com o aumento da cadeia carbônica do álcool.

Dohnal *et al.* [7], em 1982, publicaram dados de entalpia molar em excesso para o sistema 1-propanol-acetonitrila a 298,15, 308,15 e 318,15K. Verificaram valores positivos aumentando com o aumento da temperatura.

Letcher *et al.* [8] em 2002, publicaram dados experimentais de entalpia em excesso para o sistema n-metil-2-pirrolidinona + n-álcool (etanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol e undecanol) a 298,15K. Os dados experimentais apresentaram valores positivos e negativos para o sistema com etanol (curva S), para os demais sistemas os valores foram positivos e mostraram um aumento com o aumento da cadeia carbônica do álcool.

2.3 Trabalhos de energia livre de Gibbs em excesso

Easteal e Woolf [9] (1982) determinaram o efeito da pressão sobre a energia livre de Gibbs em excesso para água + acetonitrila a 298,15K e pressões de 0,1 Mpa até 200 Mpa. Os cálculos foram feitos a partir de dados de volume em excesso com variação de pressão. Os resultados obtidos mostraram valores negativos para todas as pressões e para toda faixa de concentração, e diminuem com o aumento da pressão.

French [10] (1987) estudou o sistema acetonitrila + água a 308,15K, e partindo de dados de pressão de vapor para o sistema, apresentou valores de energia livre de Gibbs em excesso, esses valores foram positivos para toda faixa de concentração.

Em 1996, Garriga *et al.* [11] apresentaram dados de energia livre de Gibbs em excesso a partir de dados de pressão de vapor para butanonitrila + álcool (metanol, n-pentanol, n-heptanol, n-nonanol e n-decanol) a 298,15K. Os resultados apresentaram valores positivos para todos os sistemas, para toda a faixa de concentração. Os valores apresentaram um aumento com o aumento da cadeia carbônica do álcool.

2.4 Trabalhos com aplicação de modelos matemáticos

Patterson e Delmas [12] em 1970 aplicaram o formalismo de estados correspondentes à teoria PF (Prigogine-Flory) [13-14] dando origem ao modelo PFP. A teoria PF, originalmente desenvolvida para explicar o comportamento de sistemas apolares contendo hidrocarbonetos, leva em consideração apenas contribuições físicas.

Em 1985, Treszczanowicz e Benson [15] apresentaram um modelo de associação desenvolvido para descrever o comportamento de grandezas em excesso para sistemas binários de álcoois com alcanos. Nesse modelo a contribuição física é descrita pela teoria de Flory [16-17]. Os resultados do modelo mostraram boa concordância com os dados experimentais de volume molar em excesso de n-álcoois (etanol-dodecanol) com n-alcanos (de n-pentano a n-hexadecano).

Heintz em 1985 [18] apresentou o modelo ERAS, o modelo surgia da combinação da equação de estado de Flory [19] com o modelo de associação de Kretschmer e Wiebe [20]. Sua aplicação inicial era voltada para a representação de grandezas em excesso para os sistemas alcanos-álcoois. Posteriormente, sua aplicação foi estendida para sistemas com formação de moléculas complexas a partir de misturas de dois compostos auto-associantes [21-22], um composto não associante e um composto fracamente associante [23] e um componente fortemente associante e um componente fracamente associante [24-25]. Em 1997 Mohren e Heintz [26] estenderam o modelo para múltipla associação cruzada de álcool + polímero (poliéter e poliamina).

Em 1994, Letcher e Domanska [27] investigaram sistemas de acetonitrila e éteres com dados de entalpia molar em excesso, aos dados experimentais foram aplicados os

modelos UNIQUAC, UNIQUAC ASM e NRTL. Os três modelos foram capazes de correlacionar os dados experimentais, porém, o modelo UNIQUAC ASM foi o que apresentou melhor performance.

Pina e Francesconi [28] em 1998 publicaram dados de volume molar em excesso para acetonitrila + álcool (n-heptanol e n-octanol), seus dados experimentais foram correlacionados pelo modelo ERAS. O modelo apresentou melhor desempenho quando levando em consideração apenas sua contribuição física.

Letcher e Naicker [29] em 2001 aplicaram os modelos ERAS e Flory-Benson-Treszczanowicz a dados de volume molar em excesso e entalpia molar em excesso para sistemas de álcoois com nitrilas. Ambos os modelos mostraram melhor desempenho para descrever entalpia molar em excesso.

Em 2004, Torrês *et al.* [30] publicaram dados de volume molar em excesso para acetonitrila + n-álcool (C1-C4), foi testada a aplicabilidade do modelo PFP. O modelo se mostrou capaz de descrever as principais características dos sistemas acetonitrila + metanol e acetonitrila + n-butanol, para os demais sistemas o modelo não foi capaz de correlacionar os dados.

Oswal [31] (2005) apresentou dados de volume molar em excesso de sistemas binários contendo n-álcool e aminas (alquilaminas, dialquilaminas e trialquilaminas). Os dados experimentais foram correlacionados pelo modelo ERAS. O modelo apresentou comportamento satisfatório para todos os sistemas.

2.5 Continuidade dos trabalhos

Pela revisão bibliográfica verificou-se que inexitem na literatura dados experimentais dos sistemas contendo 1-pentanol e 1-hexanol + acetonitrila. Dando continuidade aos trabalhos realizados para soluções líquidas binárias contendo álcoois e acetonitrila, este trabalho apresenta o estudo do comportamento experimental da entalpia molar em excesso e sua modelagem para os sistemas binários acetonitrila + pentanol e acetonitrila + hexanol em diferentes temperaturas para toda a faixa de concentração e pressão atmosférica.

3. FORMALISMO TERMODINÂMICO

O equacionamento apresentado neste capítulo, bem como as definições, foram baseados em Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1986) [32], McGlashan (1979) [33] e Smith e Van Ness (1980) [34].

3.1 Definição de grandezas em excesso

Uma grandeza em excesso é definida como a diferença entre o valor da grandeza numa solução real e o valor da grandeza calculada, nas mesmas condições de temperatura, pressão e para a mesma quantidade de substância, para uma solução ideal. Então, por definição,

$$M^E(T, P, n_1 \dots n_n) = M(T, P, n_1 \dots n_n) - M^{id}(T, P, n_1 \dots n_n) \quad (3.1.1)$$

em que, M^E representa a grandeza em excesso da solução, M representa a grandeza da solução real, M^{id} representa a grandeza da solução ideal.

3.2 Grandezas de mistura e grandezas em excesso

Uma grandeza de mistura ΔM_{MIX} é definida como sendo a diferença entre o valor da grandeza da solução real e a soma dos valores da grandeza dos componentes puros na mesma temperatura e pressão que a solução multiplicados pelas respectivas quantidades de matéria molares. Então, por definição,

$$\Delta M_{MIX} = M - \sum n_i M_i^{REF} \quad (3.2.1)$$

Algumas grandezas extensivas de uma solução ideal podem ser escritas como sendo uma somatória do produto dos valores da grandeza molar dos componentes puros pela sua quantidade de matéria, assim,

$$M^{id} = \sum n_i m_i^0 \quad (3.2.2)$$

Se for arbitrado o estado de referência como sendo 1 mol de componente puro, a equação 3.2.1 toma a seguinte forma,

$$\Delta M_{MIX} = M - M^{id} \quad (3.2.3)$$

Substituindo a equação 3.2.3 na equação 3.1.1 temos,

$$M^E = \Delta M_{MIX} \quad (3.2.4)$$

A relação descrita pela equação 3.2.4 diz que a grandeza termodinâmica de mistura é igual à grandeza termodinâmica em excesso. Todavia, esta relação só é válida para funções termodinâmicas extensivas que satisfazem o critério estabelecido pela equação 3.2.2, ou seja, a dependência linear com a composição. As grandezas que apresentam este comportamento são volume V , entalpia H , energia interna U , capacidade calorífica a pressão constante C_p e capacidade calorífica a volume constante C_v .

3.3 Relações termodinâmicas aplicadas às grandezas em excesso

Para as grandezas em excesso, as mesmas expressões termodinâmicas fundamentais que relacionam as funções volume V , entropia S , entalpia H , energia interna U e energia livre de Gibbs G são válidas. Dessa forma pode-se escrever,

$$dH^E = TdS^E + V^E dP \quad (3.3.1)$$

$$dG^E = V^E dP - S^E dT \quad (3.3.2)$$

$$H^E = U^E + PV^E \quad (3.3.3)$$

$$G^E = H^E - TS^E \quad (3.3.4)$$

Uma maneira de expressar funções termodinâmicas de uma fase homogênea e de composição constante consiste em relacionar a grandeza com duas variáveis intensivas, geralmente se escolhe temperatura T e pressão P pois essas variáveis são facilmente medidas. Dessa forma, de maneira análoga, o enfoque aplicado às grandezas em excesso consiste na determinação de $(\partial M^E / \partial T)_{P, n_1, \dots, n_n}$ e $(\partial M^E / \partial P)_{T, n_1, \dots, n_n}$. A seguir, são apresentadas algumas relações termodinâmicas envolvendo H^E .

Fazendo-se $M^E \equiv H^E$, têm-se,

$$\left(\frac{\partial H^E}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_n} = C_p^E \quad (3.3.5)$$

Dividindo a equação 3.3.1 por dT e assumindo uma pressão constante temos

$$\left(\frac{\partial H^E}{\partial T}\right)_{P, n_1, \dots, n_n} = T \left(\frac{\partial S^E}{\partial T}\right)_{P, n_1, \dots, n_n} \quad (3.3.6)$$

Substituindo a equação 3.3.5 na equação 3.3.6 dá

$$\left(\frac{\partial S^E}{\partial T}\right)_{P, n_1, \dots, n_n} = \frac{Cp^E}{T} \quad (3.3.7)$$

A relação que define a variação de entropia em excesso como uma função da pressão a temperatura constante é dada diretamente pela relação de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S^E}{\partial P}\right)_{T, n_1, \dots, n_n} = -\left(\frac{\partial V^E}{\partial T}\right)_{P, n_1, \dots, n_n} \quad (3.3.8)$$

A variação da entalpia em excesso como uma função da pressão à temperatura constante é dada pela divisão da equação 3.3.1 por dP e assumindo temperatura constante

$$\left(\frac{\partial H^E}{\partial P}\right)_{T, n_1, \dots, n_n} = T \left(\frac{\partial S^E}{\partial P}\right)_{T, n_1, \dots, n_n} + V^E \quad (3.3.9)$$

Fazendo uso da equação 3.3.8, a equação 3.3.9 é expressa como

$$\left(\frac{\partial H^E}{\partial P}\right)_{T, n_1, \dots, n_n} = V^E - T \left(\frac{\partial V^E}{\partial T}\right)_{P, n_1, \dots, n_n} \quad (3.3.10)$$

A variação da energia livre de Gibbs em excesso como uma função da temperatura com pressão constante é deduzida derivando-se parcialmente a equação 3.3.4 em relação à temperatura e em seguida substituindo a equação 3.3.6, resultando na equação 3.3.11.

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_{P, n_1, \dots, n_n} = -S^E \quad (3.3.11)$$

Para a determinação da energia livre de Gibbs em excesso como uma função da pressão a temperatura constante, deriva-se parcialmente a equação 3.3.4 em relação à pressão e em seguida substitui-se a equação 3.3.9, resultando na equação 3.3.12.

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial P}\right)_{T, n_1, \dots, n_n} = V^E \quad (3.3.12)$$

Outras relações importantes, principalmente nos cálculos de equilíbrio de fases, referem-se à dependência do coeficiente de atividade para com a temperatura e pressão.

O potencial químico de um componente i em uma solução multicomponente é expresso por:

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^0(T, P^0, x^0) + RT \ln a_i \quad (3.3.13)$$

Como a atividade é definida por $a_i = x_i \gamma_i$, a equação 3.3.13 fica:

$$\mu_i(T, P, x) = \mu_i^0(T, P^0, x^0) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (3.3.14)$$

Sabendo-se que o coeficiente de atividade de um componente i em uma solução ideal é igual a 1, o potencial químico do componente i na solução é dado pela seguinte equação:

$$\mu_i^{id}(T, P, x) = \mu_i^0(T, P^0, x^0) + RT \ln x_i \quad (3.3.15)$$

Estabelecendo-se que os potenciais padrões dos componentes puros são estabelecidos para um mesmo estado de referência e utilizando a definição de grandezas em excesso temos:

$$\mu_i^E(T, P, x) = RT \ln \gamma_i \quad (3.3.16)$$

A energia livre de Gibbs em excesso parcial molar é expressa pela relação 3.3.17.

$$\bar{G}_i^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P} = \mu_i^E \quad (3.3.17)$$

Diferenciando-se a equação 3.3.17 em função de P , usando regra de diferenciação cruzada e substituindo-se a equação 3.3.12.

$$\left(\frac{\partial \mu_i^E}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_n} = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial G^E}{\partial P} \right)}{\partial n_i} \right)_T = \left(\frac{\partial V^E}{\partial n_i} \right)_{T, P} = \bar{V}_i^E \quad (3.3.18)$$

Diferenciando-se o logaritmo natural do coeficiente de atividade em relação à pressão e substituindo-se a equação 3.3.18 têm-se a dependência do coeficiente de atividade com a pressão.

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^E}{RT} \quad (3.3.19)$$

A diferenciação da equação 3.3.16 em função da temperatura dá a equação 3.3.20.

$$\left(\frac{\partial \mu_i^E}{\partial T}\right)_{P,x} = R \ln \gamma_i + RT \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_P \quad (3.3.20)$$

A equação 3.3.16 pode ser reescrita no seguinte formato:

$$\mu_i^E(T, P, x) = RT \ln \gamma_i = \bar{G}_i^E = \bar{H}_i^E - T\bar{S}_i^E \quad (3.3.21)$$

Dividindo-se a equação 3.3.21 por RT e diferenciando-se em função da temperatura.

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_P = \frac{-\bar{H}_i^E}{RT^2} + \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \bar{H}_i^E}{\partial T}\right)_P - \frac{1}{R} \left(\frac{\partial \bar{S}_i^E}{\partial T}\right)_P \quad (3.3.22)$$

Sabendo-se que $\left(\frac{\partial \bar{S}_i^E}{\partial T}\right)_P = \frac{Cp_i^E}{T}$ e $\left(\frac{\partial \bar{H}_i^E}{\partial T}\right)_P = Cp_i^E$, substituindo na equação

3.3.22, têm-se a dependência do coeficiente de atividade com a temperatura.

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_P = \frac{-\bar{H}_i^E}{RT^2} \quad (3.3.23)$$

4. CALORIMETRIA

4.1 Definições e aplicações

A calorimetria consiste em um método experimental aplicado à determinação de um fluxo de calor em um período de tempo, ou, em outras palavras, a calorimetria é a técnica aplicada para medir transformações energéticas em função da temperatura. Os instrumentos destinados a medir essa quantidade de calor são denominados calorímetros. Do ponto de vista termodinâmico, os calorímetros podem ser definidos como instrumentos utilizados na medição de ΔU , ΔH , C_v ou C_p .

Industrialmente, o princípio da calorimetria é utilizado no controle de qualidade, desenvolvimento e aprimoramento de novos compostos e processos reativos, como por exemplo, na indústria farmacêutica [35]. A calorimetria também pode ser utilizada no monitoramento de processos (químicos ou biológicos) em tempo real, como por exemplo, nos processos de fermentação [36].

4.2 História da calorimetria

A história da calorimetria apresentada nessa seção foi baseada nos estudos de Chagas (1977) [37], Hemminger e Höhne (1984) [38] e Hudson (1992) [39].

O primeiro calorímetro de que se tem notícia data de 1760, quando Joseph Black, fazendo uso de um bloco de gelo, deu início a estudos sobre calor específico e calor latente. Na mesma época, Cavendish, usando um calorímetro de água, determinou o calor latente de vaporização da água.

Em 1781 Wilcke desenvolveu o princípio do calorímetro de gelo. Pouco depois, em 1783, Lavoisier e Laplace construíram o primeiro calorímetro de gelo capaz de medir tanto o calor específico, como o calor de reação. Porém, só em 1870 um calorímetro de gelo preciso e confiável foi apresentado por Bunsen.

No início do século XIX, Crawford desenvolveu um calorímetro que tinha como princípio a medição do aumento de temperatura provocado em uma camisa de água que cercava o vaso calorimétrico. Esse calorímetro ficou conhecido como calorímetro isoperibólico.

Joule em 1840 estabeleceu uma relação entre calor e energia e por intermédio de uma resistência elétrica conseguiu realizar a calibração de um calorímetro.

No ano de 1849, Person introduziu o conceito de calorimetria adiabática. O dispositivo era semelhante ao do calorímetro isoperibólico, com a diferença de que a camisa de água era mantida a mesma temperatura que o interior do vaso calorimétrico, promovendo assim, a ausência de fluxo de calor do sistema calorimétrico para as vizinhanças.

Berthelot em 1886 apresentou a bomba calorimétrica, instrumento capaz de medir o calor de combustão de compostos orgânicos. Em 1907 Junkers apresentou o calorímetro de labirinto, desenvolvido para determinação do poder calorífico de gases combustíveis. Dickinson em 1914 aperfeiçoou o equipamento de Berthelot.

Em 1948 Calvet introduziu um calorímetro que ficou conhecido como calorímetro Tian-Calvet, pois, concebido por Tian em 1923, foi aprimorado por Calvet. Nesse calorímetro, um fluxo de calor é estabelecido entre o vaso calorimétrico e a camisa através de uma termopilha.

O primeiro calorímetro diferencial de varredura foi descrito em 1952 por Clarebrough. Em 1964 Watson desenvolveu o primeiro calorímetro diferencial de varredura comercial para aplicações gerais. Privalov em 1975 construiu um calorímetro adiabático diferencial de varredura para substâncias líquidas.

Com o desenvolvimento de novos materiais e da eletrônica, bem como com o avanço dos computadores, na atualidade, a calorimetria alcançou uma evolução capaz de satisfazer diversas condições de operação, como também ensaiar diversos tipos de materiais de maneira rápida, precisa, segura e confiável.

4.3 Classificação dos calorímetros

Segundo Hemminger (1994) [40] os calorímetros podem ser classificados por vários critérios. Geralmente, uma classificação usual é feita seguindo três critérios, o princípio de medição, o modo de operação e o princípio de construção.

De acordo com o princípio de medição, os calorímetros podem fazer a medição da energia necessária para compensar o efeito térmico (calorímetros de compensação), ou

fazer a medição da mudança de temperatura da substância calorimétrica (calorímetros de mudança de temperatura).

Pelo modo de operação, os calorímetros podem ser isotérmicos, isoperibólicos, adiabáticos, exploratório das vizinhanças, exploratório isoperibólico e exploratório adiabático.

Por fim, classificados pelo princípio de construção, os calorímetros podem ser de construção simples ou construção germinada (calorímetros diferenciais).

4.3.1 Princípio de medição

Nos calorímetros de compensação, o efeito térmico provocado por uma variação de temperatura é compensado. Essa compensação térmica é alcançada pela transferência de uma quantidade conhecida de energia. A energia usada na compensação pode ser conseguida, por exemplo, do calor latente de mudança de fase, ou de efeitos termoelétricos (efeito Peltier ou efeito Joule). A vantagem desse calorímetro está no fato de se conseguir uma condição quase-isotérmica durante as medidas.

Os calorímetros de mudança de temperatura não possuem o procedimento de compensação, o efeito térmico a ser medido provoca uma variação de temperatura na substância calorimétrica. Associados a esse tipo de calorímetro estão a calibração e a calorimetria reversa.

4.3.2 Vizinhanças e modos de operação

Na operação isotérmica, as vizinhanças e o sistema possuem a mesma temperatura. Essa aproximação só é possível se a resistência térmica existente entre o sistema e a vizinhança for infinitesimalmente pequena e de capacidade calorífica infinita, todavia, essa aproximação é impossível. Conseqüentemente, usa-se a compensação térmica para se tentar promover a operação isotérmica.

O termo operação isoperibólica refere-se ao calorímetro que possui temperatura constante nas vizinhanças com a possibilidade de que a temperatura do sistema seja diferente. Existe uma resistência finita entre o sistema e a vizinhança. Depois de

estabelecido o equilíbrio térmico entre sistema e vizinhança, o fluxo de calor passa a ser apenas uma função da temperatura do sistema.

Calorímetros também podem ser operados de maneira adiabática. Nesse caso, sob circunstâncias ideais, não existe transferência de calor entre o sistema e as vizinhanças. Essa situação só é alcançada quando, ou o processo (reação ou mistura) no sistema calorimétrico acontece rápido o suficiente para não ocorrer vazamento de energia, tanto de dentro para fora, como de fora para dentro, ou, o sistema é separado das vizinhanças por uma resistência térmica infinitamente grande, ou, a temperatura das vizinhanças é controlada de forma que esta seja sempre igual à temperatura do sistema. A terceira hipótese é a que mais condiz com a realidade da calorimetria, entretanto, ela só é facilmente alcançada quando a liberação ou absorção de calor se dá a uma taxa lenta ou moderada.

O modo de operação exploratório é aplicado aos casos em que, a temperatura das vizinhanças ou a temperatura do sistema devem sofrer variações linearmente dependentes do tempo.

4.4 Calibração do calorímetro

A calibração de um calorímetro consiste na determinação de um fator de calibração quando é introduzida no calorímetro uma conhecida quantidade de calor por intermédio de uma resistência elétrica (efeito Joule). Para a determinação do fator de calibração que, em outras palavras, é a capacidade calorífica do calorímetro, é necessário saber qual a quantidade de calor Q que é trocada no equipamento. Essa quantidade de calor pode ser calculada por duas formas.

A maneira mais comum é a determinação da potência dissipada pela resistência elétrica quando essa resistência é submetida a uma corrente elétrica.

A segunda maneira, baseada na termodinâmica, é efetuada fornecendo-se uma quantidade de calor, para um tempo pré-determinado, a uma quantidade de reagente de capacidade calorífica conhecida e medindo-se a variação de temperatura ΔT . A quantidade de calor e a capacidade calorífica do calorímetro C são determinadas pela seguinte equação,

$$Q = \Delta T \times C \quad (4.4.1)$$

Com apenas uma equação e duas variáveis, o uso direto da equação 4.4.1 torna-se inviável. Assim, é realizado o ensaio utilizando-se a equação 4.4.1 para dois reagentes diferentes, ambos os ensaios sob as mesmas condições de temperatura e pressão e para um mesmo volume de cada reagente. Dessa forma, tendo duas equações e duas variáveis determina-se a quantidade de calor e a capacidade calorífica do calorímetro.

Qualquer reagente pode ser usado para determinar a quantidade de calor e a capacidade calorífica do calorímetro, desde que a capacidade calorífica dos reagentes e a dependência da capacidade calorífica com a temperatura sejam bem estabelecidas. Outros fatores devem ser avaliados na escolha dos reagentes mais indicados, entre os quais, custo dos reagentes, logística de aquisição, pureza, toxicidade, volatilidade, viscosidade, estabilidade e procedimento de descarte.

4.5 Calorimetria reversa

Na calorimetria de líquidos a capacidade calorífica desempenha um papel de grande importância. A determinação dessa grandeza é feita utilizando-se o procedimento chamado de calorimetria reversa [38].

Na calorimetria reversa, ao contrário da calibração, uma conhecida quantidade de calor Q é fornecida ao sistema calorimétrico contendo uma determinada quantidade de um líquido, ou de uma mistura de líquidos m , e a mudança de temperatura ΔT provocada é medida em função do tempo. A capacidade calorífica é calculada pela seguinte relação,

$$c = \frac{Q}{m\Delta T} \quad (4.5.1)$$

Usualmente, a calorimetria reversa é feita logo após a determinação da variação de temperatura promovida pela calorimetria de reação ou pela calorimetria de mistura.

4.6 Teste dos calorímetros

Por meados da década de 60, M. L. McGlashan sugeriu à I.U.P.A.C. que fosse encontrado um par de reagentes que tivessem entalpia em excesso bem estabelecida por concordância de diversos laboratórios e diversos tipos de calorímetros. Dessa forma, este

sistema poderia ser recomendado para testar novos calorímetros ou calorímetros com modificações. A proposta de McGlashan foi aceita por diversos grupos de pesquisa.

Muitos sistemas foram estudados, entre eles, n-hexano + ciclohexano [41-44], benzeno + tetracloreto de carbono [41, 43 e 45], benzeno + ciclohexano [43 e 45] e diclorometano + benzeno [43].

Em 1974 a I.U.P.A.C. recomendou [46] que o sistema n-hexano + ciclohexano fosse usado como sistema de referência para teste de calorímetros de mistura. Pouco tempo depois, o sistema água + etanol foi sugerido por Marsh como um sistema teste mais adequado.

O sistema n-hexano + ciclohexano, a 25°C, possui efeito térmico endotérmico para toda a faixa de operação. A curva tem o comportamento parabólico com ponto de máximo pouco maior que 200 Jmol⁻¹. Devido à baixa magnitude de entalpia em excesso, o sistema pode ser utilizado no teste da sensibilidade do equipamento, porém, os reagentes n-hexano e ciclohexano além de tóxicos [47], são caros.

O sistema água + etanol, a 25°C, possui efeito térmico exotérmico para toda a faixa de concentração. A curva apresenta comportamento muito irregular com ponto de mínimo em torno de -770 Jmol⁻¹. O fato de o sistema ter um efeito exotérmico bem pronunciado com curva de comportamento irregular, além dos reagentes serem baratos e de baixa toxicidade, coloca o sistema água + etanol em evidência para teste de calorímetros.

De forma geral, a escolha de um sistema teste requer bom senso, porém, é importante que o sistema escolhido já tenha sido bem estudado, propiciando, desta forma, uma comparação com dados já existentes. É importante, também, submeter o calorímetro a grandes diferenças de energia. Isso pode ser conseguido testando o equipamento com dois sistemas diferentes, um sistema com efeito predominantemente endotérmico e outro com efeito predominantemente exotérmico.

5. MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem matemática de soluções líquidas tem por objetivo relacionar grandezas de uma solução com grandezas que tem a ver com forças intermoleculares e com a estrutura molecular dos líquidos. O sucesso de um modelo em prever o comportamento de uma solução real depende muito das hipóteses assumidas.

5.1 Modelos

Uma das primeiras teorias de importância na predição do comportamento de soluções é a teoria de van Laar [48]. Van Laar em sua teoria vaporizava os líquidos puros até um estado ideal e os misturava formando uma mistura de gases ideais que, posteriormente, era liquefeita voltando às condições reais. As grandezas volumétricas dos líquidos puros eram calculadas pela equação de van der Waals e assumia-se a não existência de variação de volume e variação de entropia na solução. A teoria relacionava a não idealidade da solução com a pressão crítica dos componentes puros, porém, as informações previstas pela teoria eram contrárias às observadas experimentalmente. A grande contribuição da teoria de van Laar foi a de simplificar a descrição de soluções líquidas através de hipóteses não muito drásticas para variação de volume e variação de entropia.

Alguns anos após van Laar, Hildebrand e Scatchard [49] constataram que a teoria de van Laar seria melhorada caso ficasse livre das limitações da equação de estado de van der Waals. Isso seria possível pela utilização de um parâmetro chamado de densidade energética coesiva. A teoria de Hildebrand e Scatchard ficou conhecida como teoria das soluções regulares e assumia as simplificações da teoria de van Laar para volume e entropia. Uma das melhorias na teoria das soluções regulares consistiu na eliminação da aproximação de idealidade na variação entrópica da solução, utilizando a equação de estado de Flory-Huggins para determinar a variação de entropia da solução. Muitos autores tentaram estender a teoria para soluções polares, porém, apenas foi conseguida uma aproximação semiquantitativa.

Outra teoria consiste em assumir o líquido se comportando como se fosse um sólido onde as moléculas ocupam posições definidas e não se movimentam livremente como nos gases. Essa teoria é conhecida como teoria do reticulado cristalino. A teoria

assume que para uma temperatura fixa, o espaço reticular entre as moléculas no líquido puro e na mistura é o mesmo ($v^E = 0$). Essa aproximação coloca os modelos baseados exclusivamente na teoria do reticulado como ruins para tratamento de grandezas volumétricas. Mesmo com suas limitações, principalmente quando interações químicas estão presentes, a teoria do reticulado tem sido útil para descrever e prever a energia de Gibbs em excesso, a entalpia em excesso, a entropia em excesso e a capacidade calorífica em excesso para soluções líquidas. Os modelos baseados na teoria do reticulado também foram usados com sucesso para correlacionar as constantes de associação de séries homologas de líquidos associantes como alcanos [50-51]. A limitação em prever o comportamento de propriedades volumétricas de soluções pode ser suprimida ao se associar uma equação de estado com um modelo baseado na teoria do reticulado.

Até o início da década de 60, os modelos mais desenvolvidos assumiam que a estrutura molecular da solução se formava de forma completamente aleatória, sem considerar a forma das moléculas e a energia de interação entre elas. O primeiro modelo de importância a levar em consideração as interações entre as moléculas e suas formas foi proposto em 1964 por Wilson [52]. O modelo de Wilson, baseado no conceito de composição local, é uma extensão do modelo de Flory-Huggins e assume conceitos da teoria do reticulado cristalino e da teoria quase-química. Apesar de apresentar boa performance, principalmente para sistemas moderadamente não ideais, o modelo de Wilson não possui uma fundamentação teórica forte e tem sua aplicabilidade voltada apenas para sistemas miscíveis.

Outro modelo de importância, também baseado no conceito de composição local, foi proposto em 1968 por Renon e Prausnitz [53]. O modelo NRTL (Nonrandom Two-Liquid) assume conceitos da teoria quase-química e possui grande vantagem em relação ao modelo de Wilson pois, além de ser aplicado a soluções fortemente não ideais, prediz imiscibilidade de soluções.

Além dos modelos que levam em consideração as interações entre moléculas, existem aqueles que utilizam as contribuições entre grupos funcionais, como por exemplo o modelo UNIFAC (Universal Function Activity Coefficient) proposto em 1975 por Prausnitz e colaboradores [54]. O modelo UNIFAC teve como ponto de partida o modelo UNIQUAC [55] e ambos seguem a sugestão proposta nos anos 20 por Irving Langmuir de se estender o conceito de contribuição de grupo para soluções. Nenhum modelo preditivo é

considerado totalmente preciso, porém, o uso do modelo UNIFAC é bastante difundido, sendo o mais indicado quando não existem dados experimentais disponíveis sobre os sistemas de interesse.

Recentemente, já no final da década de 80, começaram a ser apresentados modelos desenvolvidos a partir de teorias complexas da mecânica estatística, associados ao uso de simuladores de combinações moleculares para avaliar as hipóteses assumidas na formação da estrutura molecular da solução. Um representante dessa classe é o modelo SAFT. O modelo SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) [56-57] é baseado em extensões e simplificações da teoria da perturbação para fluidos associantes de Wertheim [58-60] e assume que no início a solução é formada por segmentos que posteriormente formam polímeros e moléculas complexas. Em outras palavras, o modelo é formado por três contribuições, uma referente aos segmentos, outra referente à formação de cadeias e outra referente às associações. Basicamente, o modelo apresenta duas vantagens: as hipóteses simplificadoras que estabelece o intervalo de aplicação de cada termo da equação de estado foram simuladas em simulador de estrutura molecular proporcionando uma avaliação da equação de estado para cada hipótese assumida e os parâmetros do modelo têm significado físico.

5.2 Modelo PFP (Prigogine-Flory-Patterson)

5.2.1 Introdução

A teoria desenvolvida por Flory e colaboradores [16, 17, 19, 61, 62 e 63] relaciona grandezas em excesso com grandezas macroscópicas de componentes puros. O conceito de graus de liberdade das moléculas proposto por Prigogine e colaboradores [13, 64 e 65] é levado em consideração. O modelo Prigogine-Flory (PF) foi inicialmente desenvolvido para explicar o comportamento termodinâmico de soluções formadas por hidrocarbonetos, posteriormente o modelo se mostrou eficaz quando aplicado a sistemas com moléculas de tamanho e forma diferentes das encontradas nos hidrocarbonetos.

Os efeitos decorrentes da mistura de dois líquidos apolares são explicados por diversas contribuições, o modelo PF reconhece três, uma entropia combinatorial em excesso que possui valores positivos e aumenta com a diferença do tamanho das moléculas dos dois componentes, uma contribuição de interação representada pelo parâmetro de Flory

χ_{12} que surge devido à diferença da natureza química dos componentes e leva a uma diferença na energia de contato entre as moléculas e uma contribuição de volume livre devido a uma mudança de volume da solução que ocorre quando são misturados componentes de volume livre diferentes. Posteriormente, duas novas contribuições foram sugeridas por Patterson [66], ambas relativas ao ordenamento molecular da solução.

As contribuições sugeridas por Patterson não tiveram seu equacionamento adicionado ao modelo PF, porém, o equacionamento original do modelo PF foi remodelado por Patterson [12] usando estados correspondentes.

5.2.2 Equações

O modelo PFP leva em consideração o efeito de duas contribuições para determinar a entalpia em excesso, uma contribuição de volume livre h_{VL}^E e uma contribuição de interação h_I^E .

$$h_m^E = h_{VL}^E + h_I^E \quad (5.2.2.1)$$

As contribuições de volume livre e de interação são dadas respectivamente pelas equações 5.2.2.2 e 5.2.2.3.

$$h_{VL}^E = (x_A U_A^* + x_B U_B^*) \tilde{C}_P(\tilde{T}_U) (\psi_A \tilde{T}_A + \psi_B \tilde{T}_B - \tilde{T}_U) \quad (5.2.2.2)$$

Na equação 5.2.2.2 x_A e x_B são as frações molares dos componentes A e B na solução, U_A^* e U_B^* são as energias configuracionais características dos componentes puros A e B, $\tilde{C}_P(\tilde{T}_U)$ é a capacidade calorífica reduzida da solução, ψ_A e ψ_B são as frações de energia de contato dos componentes A e B na solução, $\tilde{T}_A$ e $\tilde{T}_B$ são as temperaturas reduzidas dos componentes puros A e B na solução e $\tilde{T}_U$ é a temperatura reduzida da solução.

$$h_I^E = (x_A U_A^* + x_B U_B^*) \left[-\tilde{U}(\tilde{T}_U) + \tilde{T}_U \tilde{C}_P(\tilde{T}_U) \right] \chi_{AB} \psi_A \theta_B \frac{1}{P_A^*} \quad (5.2.2.3)$$

Na contribuição de interação h_I^E , $\tilde{U}(\tilde{T}_U)$ é a energia configuracional reduzida da solução, $\tilde{T}_U$ é a temperatura reduzida média da solução, $\tilde{C}_P(\tilde{T}_U)$ é a capacidade calorífica

reduzida da solução, χ_{AB} é o parâmetro de interação de Flory, θ_B é a fração de superfície do componente B na solução e P_A^* é a pressão característica do componente A puro.

A temperatura reduzida média da solução $\tilde{T}_U$ é calculada pela equação de estado de Flory [19] em sua forma reduzida quando a pressão tende a zero e é expressa pela equação 5.2.2.4 em que $\tilde{V}_U$ é o volume reduzido da solução.

$$\tilde{T}_U = \frac{\tilde{V}_U^{1/3} - 1}{\tilde{V}_U^{4/3}} \quad (5.2.2.4)$$

O volume reduzido da solução $\tilde{V}_U$ é calculado fazendo uso da seguinte regra de mistura, em que ψ_A e ψ_B são as frações de energia de contato dos componentes A e B na solução e $\tilde{V}_A$ e $\tilde{V}_B$ são os volumes reduzidos dos componentes A e B.

$$(\tilde{V}_U)^{-1} = \psi_A (\tilde{V}_A)^{-1} + \psi_B (\tilde{V}_B)^{-1} \quad (5.2.2.5)$$

Os volumes reduzidos $\tilde{V}_i$ dos componentes puros são determinados pela equação 5.2.2.6 em que T é a temperatura e α_i é o coeficiente de expansão térmica dos componentes puros.

$$\tilde{V}_i = \left[\frac{\alpha_i T}{3(1 + \alpha_i T)} + 1 \right]^3 \quad (5.2.2.6)$$

A energia configuracional reduzida dos componentes puros $\tilde{U}_i$ é definida pela equação 5.2.2.7 em que $\tilde{V}_i$ é o volume reduzido dos componentes puros.

$$\tilde{U}_i = \frac{-1}{\tilde{V}_i} \quad (5.2.2.7)$$

A energia configuracional reduzida da solução $\tilde{U}(\tilde{T}_U)$ e a capacidade calorífica reduzida da solução $\tilde{C}_p(\tilde{T}_U)$ são determinadas por regra de mistura e são expressas pelas equações 5.2.2.8 e 5.2.2.9 respectivamente.

$$\tilde{U}(\tilde{T}_U) = \psi_A \tilde{U}_A + \psi_B \tilde{U}_B \quad (5.2.2.8)$$

Na expressão 5.2.2.8 ψ_A e ψ_B são as frações de energia de contato dos componentes A e B na solução e $\tilde{U}_A$ e $\tilde{U}_B$ são as energias configuracionais reduzidas dos componentes puros A e B.

$$\tilde{C}_p(\tilde{T}_U) = \psi_A \tilde{C}_{p_A} + \psi_B \tilde{C}_{p_B} \quad (5.2.2.9)$$

Na expressão 5.2.2.9 ψ_A e ψ_B são as frações de energia de contato dos componentes A e B na solução e $\tilde{C}_{p_A}$ e $\tilde{C}_{p_B}$ são as capacidades caloríficas reduzidas dos componentes puros A e B.

No modelo PFP aplicado à entalpia em excesso, a fração de energia de contato do componente na solução ψ_i é definida pela expressão 5.2.2.10 em que x_i é a fração molar do componente na solução e U_i^* é a energia configuracional característica dos componentes puros.

$$\psi_A = 1 - \psi_B = \frac{x_A U_A^*}{x_A U_A^* + x_B U_B^*} \quad (5.2.2.10)$$

Na equação 5.2.2.11 a energia configuracional característica dos componentes puros U_i^* é determinada pela multiplicação da pressão característica dos componentes puros P_i^* pelo volume característico dos componentes puros V_i^* .

$$U_i^* = P_i^* V_i^* \quad (5.2.2.11)$$

A capacidade calorífica reduzida dos componentes puros $\tilde{C}_{p_i}$ é determinada pela equação 5.2.2.12 em que $\tilde{V}_i$ é o volume reduzido dos componentes puros.

$$\tilde{C}_{p_i} = \frac{3\tilde{V}_i^{1/3}}{4 - 3\tilde{V}_i^{1/3}} \quad (5.2.2.12)$$

A equação de estado de Flory em sua forma reduzida também é utilizada para determinar a temperatura reduzida dos componentes puros $\tilde{T}_i$ em que $\tilde{V}_i$ é o volume reduzido dos componentes puros.

$$\tilde{T}_i = \frac{\tilde{V}_i^{1/3} - 1}{\tilde{V}_i^{4/3}} \quad (5.2.2.13)$$

O volume característico dos componentes puros V_i^* é definido pela relação entre o volume molar dos componentes v_i e o volume reduzido dos componentes $\tilde{V}_i$.

$$V_i^* = \frac{v_i}{\tilde{V}_i} \quad (5.2.2.14)$$

A pressão característica dos componentes puros P_i^* é calculada pela equação 5.2.2.15 em que α_i é o coeficiente de expansão térmica dos componentes puros, β_i é o coeficiente de compressibilidade isotérmica dos componentes puros, T é a temperatura e $\tilde{V}_i$ é o volume reduzido dos componentes puros.

$$P_i^* = \frac{\alpha_i}{\beta_i} T \tilde{V}_i^2 \quad (5.2.2.15)$$

A fração de superfície dos componentes na solução θ_i é dada pela relação 5.2.2.16 em que x_A e x_B são as frações molares dos componentes A e B na solução e V_A^* e V_B^* são os volumes característicos dos componentes A e B.

$$\theta_A = 1 - \theta_B = \frac{x_A V_A^* \left(\frac{A_A}{A_B} \right)}{x_A V_A^* \left(\frac{A_A}{A_B} \right) + x_B V_B^*} \quad (5.2.2.16)$$

Na expressão 5.2.2.16, as variáveis A_A e A_B representam o quociente entre a área superficial e o volume da molécula, a relação entre estas duas variáveis é calculada usando uma aproximação proposta por Abe e Flory [63] dada pela equação 5.2.2.17 em que V_A^* e V_B^* são os volumes característicos dos componentes A e B.

$$\frac{A_A}{A_B} = \left(\frac{V_A^*}{V_B^*} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (5.2.2.17)$$

A teoria de Flory prevê uma maneira de calcular o parâmetro χ_{12} , porém, no modelo PFP esse parâmetro é usualmente ajustado utilizando um método numérico adequado, como por exemplo, o método dos mínimos quadrados.

O modelo PFP apresenta duas vantagens importantes: é um modelo que utiliza apenas informações dos componentes puros (coeficiente de expansão térmica, coeficiente

de compressibilidade isotérmica e volume molar) e é matematicamente simples possuindo apenas um único parâmetro ajustável.

5.2.3 Determinação do parâmetro ajustável

Todos os cálculos necessários para a determinação da entalpia molar em excesso pelo modelo PFP foram efetuados utilizando-se o software Matlab® versão 6.1.0.450 release 12.1. Na determinação do parâmetro ajustável χ_{AB} , a função objetivo a ser minimizada foi o desvio padrão médio existente entre os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo. Na otimização utilizou-se método de busca direta.

5.3 Modelo ERAS

5.3.1 Introdução

Desenvolvido por Heintz [18], o modelo ERAS (Extended Real Associated Solution), originado da combinação do modelo de solução associada de Kretschmer e Wiebe [20] com a equação de estado de Flory [19], teve sua aplicação original voltada para a descrição do comportamento de grandezas termodinâmicas em excesso de soluções líquidas binárias formadas por um componente auto associante (álcoois) com um componente não associante (alcanos). Posterior modificação [67] tornou o modelo capaz de descrever o comportamento de soluções formadas por dois componentes auto associantes e que formam um complexo de solvatação. Em 1997 [26] uma terceira modificação foi introduzida ao modelo para descrição de fenômenos de múltipla solvatação.

O modelo ERAS supõe que as grandezas termodinâmicas em excesso são formadas pela soma de duas contribuições, uma contribuição física referente às interações físicas entre as moléculas e uma contribuição química referente às interações de auto associação e solvatação.

No efeito de auto associação supõe-se que as espécies se associam formando cadeias lineares descritas por uma constante de equilíbrio que é independente do comprimento da cadeia associada conforme a equação 5.3.1.1 em que i representa o grau de associação, o qual é maior ou igual a 1.

$$A_i + A_1 \stackrel{K_A}{=} A_{i+1} \quad (5.3.1.1)$$

Para a solvatação, a representação das reações envolvidas é uma tarefa complicada, pois é praticamente impossível prever o número de monômeros envolvidos na formação dos multímeros e como esses multímeros interagem entre si. A aproximação sugerida por Nath e Bender [68-70] é que a reação de solvatação se processa pela reação de dois blocos de multímeros formando um bloco solvatado conforme a reação

$$A_i + B_j \stackrel{K_{AB}}{=} A_i B_j \quad (5.3.1.2)$$

Um caso especial é considerado quando um dos componentes possui uma constante de associação pequena em relação à constante de associação do outro componente ($K_B \ll K_A$). Dessa forma, assume-se que o componente com baixo grau de associação estará presente na solução, na sua maioria, como monômero e assim, a reação toma a seguinte forma

$$A_i + B_1 \stackrel{K_{AB}}{=} A_i B_1 \quad (5.3.1.3)$$

O modelo ERAS equacionado para determinar a entalpia em excesso apresenta um parâmetro ajustável referente a interações físicas e três parâmetros ajustáveis referentes a interações químicas.

5.3.2 Equações

O modelo ERAS admite que a entalpia em excesso pode ser expressa em termos de duas contribuições, uma contribuição física h_F^E e uma contribuição química h_Q^E .

$$h_m^E = h_F^E + h_Q^E \quad (5.3.2.1)$$

As contribuições física e química são dadas respectivamente pelas equações 5.3.2.2 e 5.3.2.3.

$$h_F^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) \left(\frac{\phi_A P_A^*}{\tilde{V}_A} + \frac{\phi_B P_B^*}{\tilde{V}_B} - \frac{P_M^*}{\tilde{V}_M} \right) \quad (5.3.2.2)$$

Na equação da contribuição física x_A e x_B são as frações molares dos componentes A e B na solução, V_A^* e V_B^* são os volumes característicos dos componentes puros A e B, ϕ_A e ϕ_B são as frações volumétricas dos componentes A e B na solução, $\tilde{V}_A$, $\tilde{V}_B$ e $\tilde{V}_M$ são respectivamente os volumes reduzidos dos componentes A e B e da solução, P_A^* , P_B^* e P_M^* são as pressões características dos componentes puros A e B e da solução respectivamente.

$$h_Q^E = x_A K_A \Delta h_A^* (\phi_{A1} - \phi_{A1}^0) + x_B K_B \Delta h_B^* (\phi_{B1} - \phi_{B1}^0) + x_A K_{AB} \Delta h_{AB}^* \frac{\phi_{B1}(1 - K_A \phi_{A1})}{\frac{v_B}{v_A}(1 - K_B \phi_{B1}) + K_{AB} \phi_{B1}} - \frac{P_M^* v_Q^E}{\tilde{V}_M^2} \quad (5.3.2.3)$$

Na equação 5.3.2.3, K_A e K_B são as constantes de equilíbrio das reações de associação dos componentes puros A e B, Δh_A^* e Δh_B^* são as entalpias molares de associação dos componentes puros A e B, ϕ_{A1} e ϕ_{B1} são as frações volumétricas dos monômeros A e B na solução, ϕ_{A1}^0 e ϕ_{B1}^0 são as frações volumétricas dos monômeros nos reagentes puros A e B, K_{AB} é a constante de equilíbrio da reação de solvatação entre os componentes A e B, Δh_{AB}^* é a entalpia molar de solvatação entre os componentes A e B, v_A e v_B são os volumes molares dos componentes A e B, P_M^* é a pressão característica da solução, $\tilde{V}_M$ é o volume reduzido da solução e v_Q^E é a contribuição química de volume molar em excesso pelo modelo ERAS.

A contribuição química de volume em excesso é dada pela equação 5.3.2.4.

$$v_Q^E = x_A K_A \Delta v_A^* \tilde{V}_M (\phi_{A1} - \phi_{A1}^0) + x_B K_B \Delta v_B^* \tilde{V}_M (\phi_{B1} - \phi_{B1}^0) + x_A K_{AB} \Delta v_{AB}^* \tilde{V}_M \frac{\phi_{B1}(1 - K_A \phi_{A1})}{\frac{v_B}{v_A}(1 - K_B \phi_{B1}) + K_{AB} \phi_{B1}} \quad (5.3.2.4)$$

Na equação 5.3.2.4 Δv_A^* e Δv_B^* são os volumes molares de associação dos componentes puros A e B e Δv_{AB}^* é o volume molar de solvatação entre os componentes A e B.

Para as soluções estudadas, supõem-se que os álcoois (A) são solvatados pela acetonitrila (B) e que somente os álcoois sofrem associação ($K_B = 0$). Dessa forma, as equações que representam a contribuição química para a entalpia em excesso e para o volume em excesso tomam as seguintes formas:

$$h_Q^E = x_A K_A \Delta h_A^* (\phi_{A1} - \phi_{A1}^0) + x_A K_{AB} \Delta h_{AB}^* \frac{\phi_{B1}(1 - K_A \phi_{A1})}{\frac{v_B}{v_A} + K_{AB} \phi_{B1}} - \frac{P_M^* v_Q^E}{\tilde{V}_M^2} \quad (5.3.2.5)$$

$$v_Q^E = x_A K_A \Delta v_A^* \tilde{V}_M (\phi_{A1} - \phi_{A1}^0) + x_A K_{AB} \Delta v_{AB}^* \tilde{V}_M \frac{\phi_{B1}(1 - K_A \phi_{A1})}{\frac{v_B}{v_A} + K_{AB} \phi_{B1}} \quad (5.3.2.6)$$

Os volumes característicos V_i^* dos componentes puros são determinados pela equação 5.3.2.7 em que v_i é o volume molar dos componentes, α_i é o coeficiente de expansão térmica dos componentes puros, α_i^* é uma correção do coeficiente de expansão térmica dos componentes puros e T é a temperatura.

$$V_i^* = v_i \left[\frac{1 + (\alpha_i - \alpha_i^*)T}{1 + \frac{4}{3}(\alpha_i - \alpha_i^*)T} \right]^3 \quad (5.3.2.7)$$

A correção do coeficiente de expansão térmica dos componentes puros α_i^* é aplicada apenas aos componentes que sofrem associação, sua função é a de corrigir o coeficiente de expansão térmica devido ao efeito de associação, seu calculo é feito pela seguinte equação:

$$\alpha_i^* = \Delta v_i^* \Delta h_i^* \frac{(4K_i + 1)^{1/2} - 2K_i(4K_i + 1)^{-1/2} - 1}{2K_i V_i^* R T^2} \quad (5.3.2.8)$$

Na equação 5.3.2.8 Δv_i^* representa o volume molar de associação dos componentes puros, Δh_i^* representa a entalpia molar de associação dos componentes puros, K_i é a constante de equilíbrio da reação de associação dos componentes puros, V_i^* é o volume característico dos componentes puros, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

A dependência da constante de equilíbrio de associação com a temperatura é dada pela equação de vant'Hoff :

$$K(T) = K(T_0) \exp \left[-\frac{\Delta h^*(T)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (5.3.2.9)$$

A pressão característica dos componentes puros P_i^* é descrita pela equação a seguir em que α_i é o coeficiente de expansão térmica dos componentes puros, α_i^* é a correção do coeficiente de expansão térmica dos componentes puros, T é a temperatura, $\tilde{V}_i$ é o volume reduzido dos componentes puros, β_i é o coeficiente de compressibilidade isotérmica dos componentes puros, Δv_i^* é o volume molar de associação dos componentes puros e Δh_i^* é a entalpia molar de associação dos componentes puros.

$$P_i^* = (\alpha_i - \alpha_i^*) T \tilde{V}_i^2 \left(\beta_i - \alpha_i^* T \frac{\Delta v_i^*}{\Delta h_i^*} \right)^{-1} \quad (5.3.2.10)$$

O cálculo da temperatura característica dos componentes puros T_i^* é feito pela equação de estado de Flory em sua forma reduzida, quando a pressão tende a zero, em que, T é a temperatura e $\tilde{V}_i$ é o volume reduzido dos componentes puros.

$$T_i^* = T \frac{\tilde{V}_i^{4/3}}{\tilde{V}_i^{1/3} - 1} \quad (5.3.2.11)$$

As grandezas reduzidas dos componentes puros, volume $\tilde{V}_i$, pressão $\tilde{P}_i$ e temperatura $\tilde{T}_i$ são definidas, respectivamente, pelas relações 5.3.2.12, 5.3.2.13 e 5.3.2.14, para as quais, v_i é o volume molar dos componentes, $\tilde{V}_i$ é o volume reduzido dos componentes puros, P é a pressão, P_i^* é a pressão característica dos componentes puros, T é a temperatura e T_i^* é a temperatura característica dos componentes puros.

$$\tilde{V}_i = \frac{v_i}{V_i^*} \quad (5.3.2.12)$$

$$\tilde{P}_i = \frac{P}{P_i^*} \quad (5.3.2.13)$$

$$\tilde{T}_i = \frac{T}{T_i^*} \quad (5.3.2.14)$$

Os valores da temperatura característica da mistura T_M^* são calculados pela equação 5.3.2.15 em que as pressões características da mistura P_M^* são determinadas pela regra de mistura 5.3.2.16.

$$T_M^* = \frac{P_M^*}{\frac{P_A^* \phi_A}{T_A^*} + \frac{P_B^* \phi_B}{T_B^*}} \quad (5.3.2.15)$$

$$P_M^* = P_A^* \phi_A + P_B^* \phi_B - \phi_A \theta_B \chi_{AB} \quad (5.3.2.16)$$

Nas equações 5.3.2.15 e 5.3.2.16, P_A^* e P_B^* são as pressões características dos componentes puros A e B, ϕ_A e ϕ_B são as frações volumétricas dos componentes A e B na solução, T_A^* e T_B^* são as temperaturas características dos componentes puros A e B, θ_B é a fração de superfície do componente B na solução e χ_{AB} é o parâmetro de interação de Flory.

As frações volumétricas dos componentes ϕ_i na solução são funções da composição molar x_i e do volume característico dos componentes puros V_i^* como segue.

$$\phi_A = 1 - \phi_B = \frac{x_A V_A^*}{x_A V_A^* + x_B V_B^*} \quad (5.3.2.17)$$

O volume reduzido da mistura $\tilde{V}_M$ é calculado resolvendo a equação de estado de Flory por processo iterativo, na qual, T é a temperatura e $\tilde{V}_M$ é o volume reduzido da mistura.

$$T_M^* = T \frac{\tilde{V}_M^{4/3}}{\tilde{V}_M^{1/3} - 1} \quad (5.3.2.18)$$

As frações volumétricas dos monômeros na solução ϕ_{il} são determinadas pela resolução do sistema não linear formado pelas equações 5.3.2.19 e 5.3.2.20 utilizando um procedimento apropriado, como por exemplo, o método de Newton.

$$\phi_A = \frac{\phi_{A1}}{(1 - K_A \phi_{A1})^2} \left[1 + \frac{v_A K_{AB} \phi_{B1}}{v_B (1 - K_B \phi_{B1})} \right] \quad (5.3.2.19)$$

$$\phi_B = \frac{\phi_{B1}}{(1 - K_B \phi_{B1})^2} \left[1 + \frac{K_{AB} \phi_{A1}}{(1 - K_A \phi_{A1})} \right] \quad (5.3.2.20)$$

O cálculo da fração volumétrica do monômero A no líquido puro A ϕ_{A1}^0 e o cálculo da fração volumétrica do monômero B no líquido puro B ϕ_{B1}^0 consistem na resolução do sistema formado pelas duas equações anteriores substituindo ϕ_{A1} por ϕ_{A1}^0 e ϕ_{B1} por ϕ_{B1}^0 . A fração do monômero A ϕ_{A1}^0 é determinada resolvendo o sistema fazendo $\phi_A = 1$ e $\phi_B = 0$. A fração do monômero B ϕ_{B1}^0 é determinada resolvendo o sistema fazendo $\phi_B = 1$ e $\phi_A = 0$.

Nas expressões 5.3.2.19 e 5.3.2.20, K_A e K_B são as constantes de equilíbrio das reações de associação dos componentes puros A e B, v_A e v_B são os volumes molares dos componentes A e B, e K_{AB} é a constante de solvatação entre os componentes A e B.

As frações de superfície dos componentes na solução θ_i são calculadas pela equação 5.3.2.21 em que os parâmetros A_A e A_B representam o quociente entre a área superficial e o volume da molécula. Uma maneira de calcular a relação entre as variáveis A_A e A_B é utilizar a aproximação proposta por Abe e Flory [63] expressa pela relação 5.3.2.22.

$$\theta_B = 1 - \theta_A = \frac{x_B V_B^* \left(\frac{A_B}{A_A} \right)}{x_B V_B^* \left(\frac{A_B}{A_A} \right) + x_A V_A^*} \quad (5.3.2.21)$$

$$\frac{A_B}{A_A} = \left(\frac{V_B^*}{V_A^*} \right)^{\frac{-1}{3}} \quad (5.3.2.22)$$

Nas equações 5.3.2.21 e 5.3.2.22 V_A^* e V_B^* representam os volumes característicos dos componentes puros A e B.

Como no modelo PFP, o modelo ERAS também utiliza apenas dados dos componentes puros (coeficiente de expansão térmica, coeficiente de compressibilidade

isotérmica, massa molar, volume molar, entalpia molar de associação, volume molar de associação e constante de associação). Matematicamente o modelo é mais complicado que o modelo PFP, pois possui quatro parâmetros ajustáveis. Os parâmetros ajustáveis do modelo são, o parâmetro de Flory χ_{AB} , a constante de equilíbrio de solvatação K_{AB} , a variação da entalpia molar de solvatação Δh_{AB}^* e a variação do volume molar de solvatação Δv_{AB}^* .

5.3.3 Determinação dos parâmetros ajustáveis

Todos os cálculos necessários para a determinação da entalpia molar em excesso pelo modelo ERAS foram efetuados utilizando-se o software Matlab® versão 6.1.0.450 release 12.1. Na determinação dos parâmetros ajustáveis χ_{AB} , K_{AB} , Δh_{AB}^* e Δv_{AB}^* a função objetivo a ser minimizada foi o desvio padrão médio existente entre os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo. Na otimização utilizou-se método de busca direta.

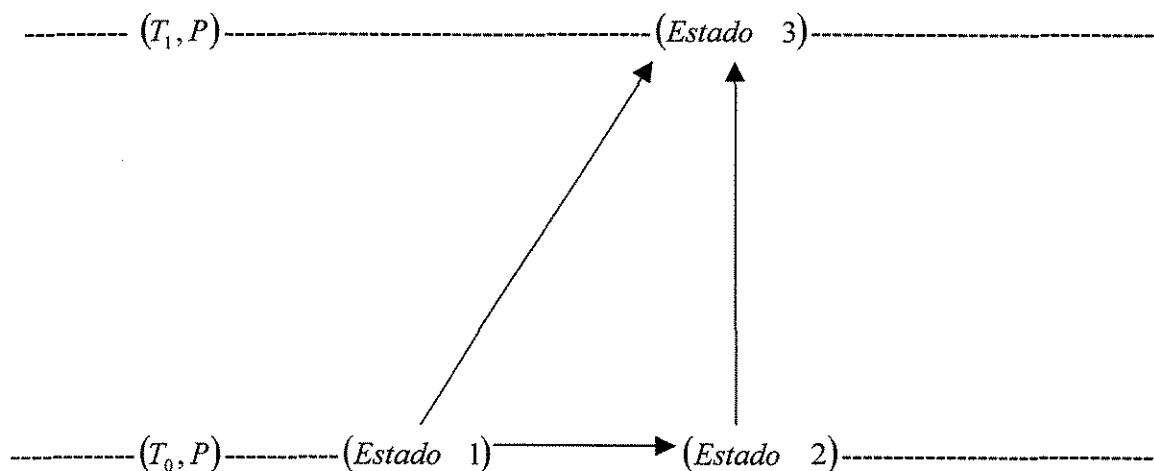
6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Metodologia

Neste trabalho foi utilizado o método da calorimetria para determinação da entalpia molar em excesso de soluções a partir da medição da variação de temperatura provocada quando dois reagentes são misturados. Também foi utilizado o método da calorimetria reversa para determinar a capacidade calorífica da solução após a mistura, fornecendo-se uma quantidade conhecida de calor à solução. A medição do efeito térmico provocado pela mistura dos reagentes foi feita por um calorímetro comercial de solução da empresa norte americana PARR modelo 1455 modificado em 1996 por Nagamachi [71].

6.1.1 Fundamento termodinâmico do método experimental

Seja a formação de uma solução binária a temperatura T_1 e pressão P a partir dos líquidos puros a temperatura T_0 e pressão P . Esse processo pode ser estendido como o resultado da soma de duas etapas intermediárias como mostra o esquema abaixo.



Definindo-se os estados tem-se:

Estado 1 – reagentes puros a uma temperatura T_0 e uma pressão P

Estado 2 – reagentes misturados a uma temperatura T_0 e uma pressão P

Estado 3 – reagentes misturados a uma temperatura T_1 e uma pressão P

Efetuada-se um balanço de entalpia no processo pode-se escrever:

$$\Delta h_{13} = \Delta h_{12} + \Delta h_{23} \quad (6.1.1.1)$$

A passagem do estado 1 para o estado 2 corresponde à mistura dos reagentes a T_0 e P . Então, tem-se:

$$\Delta h_{12} = \Delta h_{mistura} = h^E \quad (6.1.1.2)$$

A passagem do estado 2 para o estado 3 corresponde a transformação da mistura a T_0 e P para uma mistura a T_1 e P . Dessa forma, tem-se:

$$\Delta h_{23} = nCp_{solução} \Delta T = nCp_{solução} (T_1 - T_0) \quad (6.1.1.3)$$

Considerando as equações 6.1.1.2 e 6.1.1.3, a equação 6.1.1.1 é reescrita na forma:

$$\Delta h_{13} = h^E + nCp_{solução} (T_1 - T_0) \quad (6.1.1.4)$$

Como o processo ocorre à pressão constante e assumindo-se a não existência de troca de calor com as vizinhanças, $\Delta h_{13} = 0$. Então, a entalpia de mistura toma:

$$h^E = -nCp_{solução} (T_1 - T_0) \quad (6.1.1.5)$$

Por fim, como a mistura se processa no interior de um vaso calorimétrico, deve-se considerar a capacidade calorífica do vaso. Essa consideração transforma a equação 6.1.1.5 em:

$$h^E = -(nCp_{solução} + Cv)(T_1 - T_0) \quad (6.1.1.6)$$

6.2 Materiais

6.2.1 Vidraria de laboratório

Todas as medidas volumétricas dos experimentos foram feitas utilizando-se pipetas graduadas de 5, 10 e 25 mL. Para a manipulação dos reagentes fez-se uso de erlenmeyers de 25 e 100 mL. O descarte das soluções foi feita em erlenmeyer de 100 mL.

6.2.2 Reagentes

Os reagentes empregados neste trabalho foram água, etanol, n-hexano, ciclohexano, acetonitrila, 1-pentanol e 1-hexanol. Com exceção da água, que foi bidestilada em laboratório, os outros reagentes foram comercialmente adquiridos e de acordo com as informações dos fabricantes, todos possuíam pureza analítica. Todos os reagentes tiveram sua pureza atestada por ensaios físico-químicos de densidade ρ e índice de refração η . O ensaio de densidade foi realizado em um densímetro oscilatório mecânico Anton Parr modelo DMA 55, incerteza de $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$, com faixa de operação entre 263,15 e 333,15 K. O índice de refração foi determinado usando-se um refratômetro Atago modelo 3T, incerteza de $\pm 0,0001$, com faixa de operação entre 273,15 e 323,15 K.

Os resultados de densidade e índice de refração foram comparados com resultados disponíveis na literatura, e são apresentados na tabela 6.2.2.1. Com exceção do n-hexano, os resultados dos demais reagentes apresentam concordância com os valores disponíveis na literatura. Em relação ao n-hexano, é possível que o reagente adquirido (discordando do reagente encomendado) seja uma mistura de isômeros ao invés do reagente anidro, porém, apesar dessa desconfiança, os resultados de entalpia molar em excesso (conforme é mostrado no capítulo 08) apresentaram concordância satisfatória com os dados da literatura.

Tabela 6.2.2.1 – Comparação entre a densidade ρ e o índice de refração η dos reagentes utilizados nesse trabalho e os valores disponíveis na literatura, ambos a 293,15K

Reagentes	$\rho \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$		η		Fornecedores
	Literatura	Experimental	Literatura	Experimental	
Água	0,9982 ^(a)	0,9982	1,33299 ^(a)	1,3330	----
Etanol	0,7893 ^(b)	0,7911	1,3611 ^(b)	1,3616	QM
Ciclohexano	0,7786 ^(a)	0,7785	1,42662 ^(a)	1,4264	Alfa Aesar
n-Hexano	0,6603 ^(a)	0,6692	1,37506 ^(a)	1,3786	Alfa Aesar
Acetonitrila	0,7822 ^(a)	0,7825	1,34423 ^(a)	1,3442	Merck

(a) – [72] (b)-[73]

Tabela 6.2.2.1 – Continuação

Reagentes	ρ ($g\ cm^{-3}$)		η		Fornecedores
	Literatura	Experimental	Literatura	Experimental	
1-Pentanol	0,8148 ^(b)	0,8151	1,4101 ^(b)	1,4098	Merck
1-Hexanol	0,8198 ^(b)	0,8187	1,4178 ^(b)	1,4180	Sigma-Aldrich

(a) – [72] (b)-[73]

6.3 Descrição do equipamento

O equipamento utilizado neste trabalho é formado por um calorímetro de solução, um banho termostático, uma unidade microprocessadora e um registrador. Nas figuras 6.3.1 e 6.3.2 são apresentados os esquemas ilustrativos do equipamento, descrito a seguir.

Os reagentes a serem misturados são colocados, um no vaso Dewar 1 e o outro na célula de vidro 2. A célula de vidro, disposta de maneira que tenha movimento rotacional ao redor de seu eixo vertical, possui uma tampa circular 3 feita de teflon que é encaixada na parte inferior da célula com a função de manter um dos reagentes em seu interior, a célula e a resistência elétrica 4 são fixas na tampa do vaso Dewar 5. Na tampa do vaso Dewar existe um furo no qual é encaixado o termistor 6, a função do termistor é a de sentir a variação de temperatura provocada pela mistura. A tampa do vaso Dewar é acoplada na tampa do banho termostático 7 por um eixo 8. Na parte superior do eixo existe uma polia 9 fixa a esse, o eixo possui uma perfuração central por onde é introduzida uma haste de vidro 10 que tem a função de, ao ser empurrada para baixo, desencaixar a tampa da célula e assim promover o contato dos dois reagentes. A figura 6.3.2 representa a parte do equipamento que é montada na tampa do banho termostático.

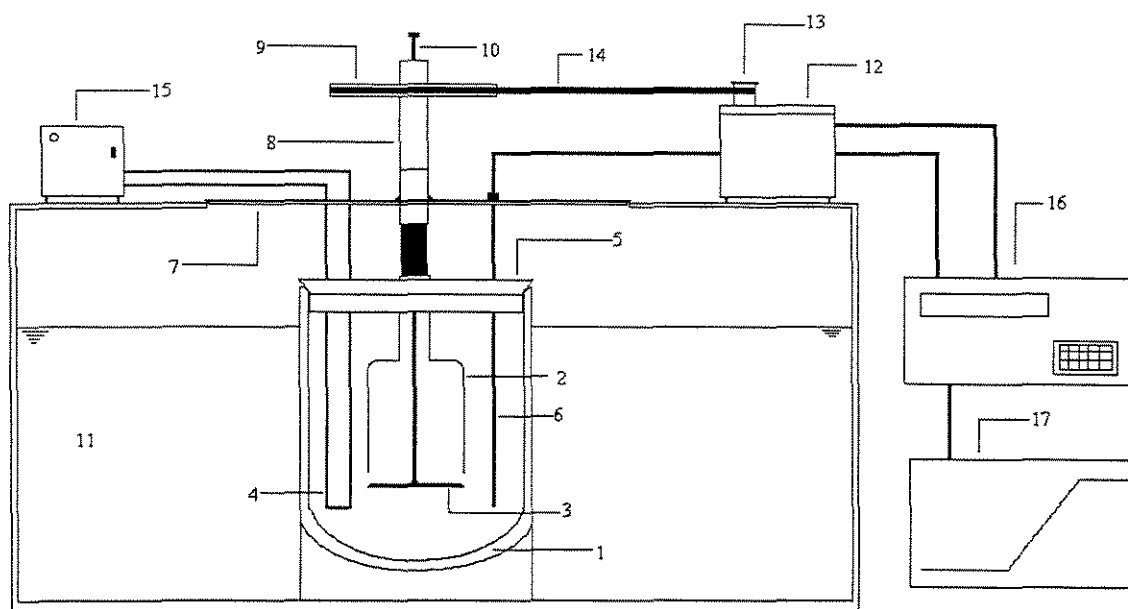


Figura 6.3.1 – Esquema do equipamento completo: 1-vaso Dewar, 2-célula de vidro, 3-tampa de teflon, 4-resistência elétrica, 5-tampa do vaso Dewar, 6-termistor, 7-tampa do banho termostático, 8-eixo, 9-polia, 10-haste de vidro, 11-banho termostático, 12-motor elétrico, 13-polia do motor, 14-correia dentada, 15-fonte de tensão, 16-unidade microprocessadora, 17-registrador

O conjunto representado pela Figura 6.3.2 é colocado dentro do vaso Dewar 1 precionando-se levemente a tampa 5 para que o Dewar fique fechado de maneira apropriada, ou seja, livre de vazamentos, e que a célula, ao girar em seu interior, não tenha atrito com a resistência, o termistor e a parede interna do vaso. O atrito pode influenciar na temperatura no interior do vaso Dewar. Esse conjunto é colocado no banho termostático 11 que possui a função de manter a temperatura das vizinhanças do sistema calorimétrico constante. A agitação rotacional conferida à célula é feita por um motor elétrico 12 cuja polia 13 é conectada a polia do eixo 9 por uma correia dentada 14. A resistência elétrica, alimentada por uma fonte de tensão 15, tem a função de fornecer calor ao interior do vaso Dewar em duas situações, antes ou depois da mistura, antes, a fim de atingir a temperatura de ensaio, e depois, na determinação da capacidade calorífica da solução.

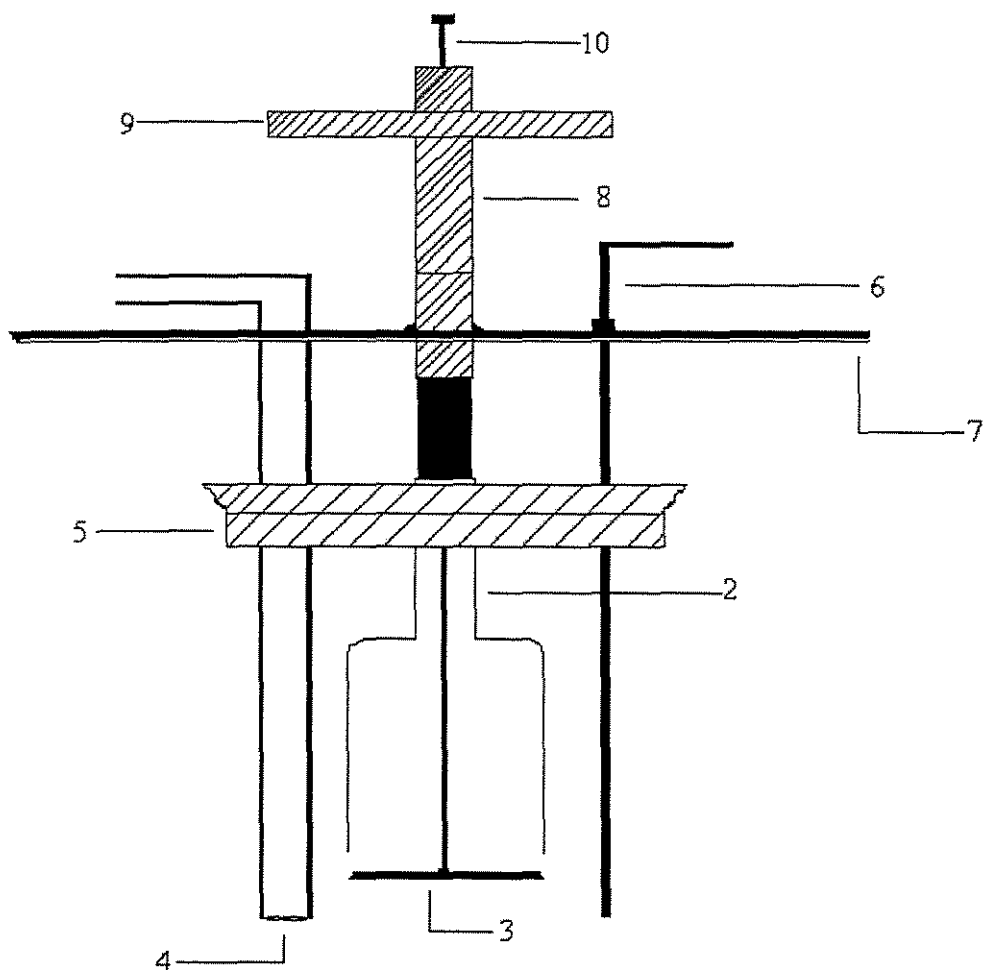


Figura 6.3.2 – Esquema da tampa do vaso Dewar: 2-célula de vidro, 3-tampa de teflon, 4-resistência elétrica, 5-tampa do vaso Dewar, 6-termistor, 7-tampa do banho termostático, 8-eixo, 9-polia, 10-haste de vidro

Quando o sistema calorimétrico está sob a agitação da célula, os reagentes são colocados em contato acionando-se manualmente a haste de vidro 10 que libera a tampa inferior da célula e promove a mistura dos reagentes. A mistura dos reagentes causa um efeito térmico que provoca uma variação de temperatura que é sentida pelo termistor 6, faixa de operação entre 0 e 70°C, o termistor envia o sinal elétrico a uma unidade microprocessadora 16 que converte o sinal elétrico em temperatura e a mostra em um display de cristal líquido. A unidade microprocessadora converte a temperatura em sinal

elétrico e o envia a um registrador 17 de canal duplo que gera uma carta apropriada chamada termograma.

Na Figura 6.3.3 é apresentado o desenho esquemático de um termograma gerado pelo registrador utilizado neste trabalho para o primeiro ponto experimental da solução etanol + água a 298,15K. A temperatura de ensaio T_1 é de 298,9170K e a temperatura final T_2 é de 303,966K, correspondendo a um efeito térmico de 5,049K.

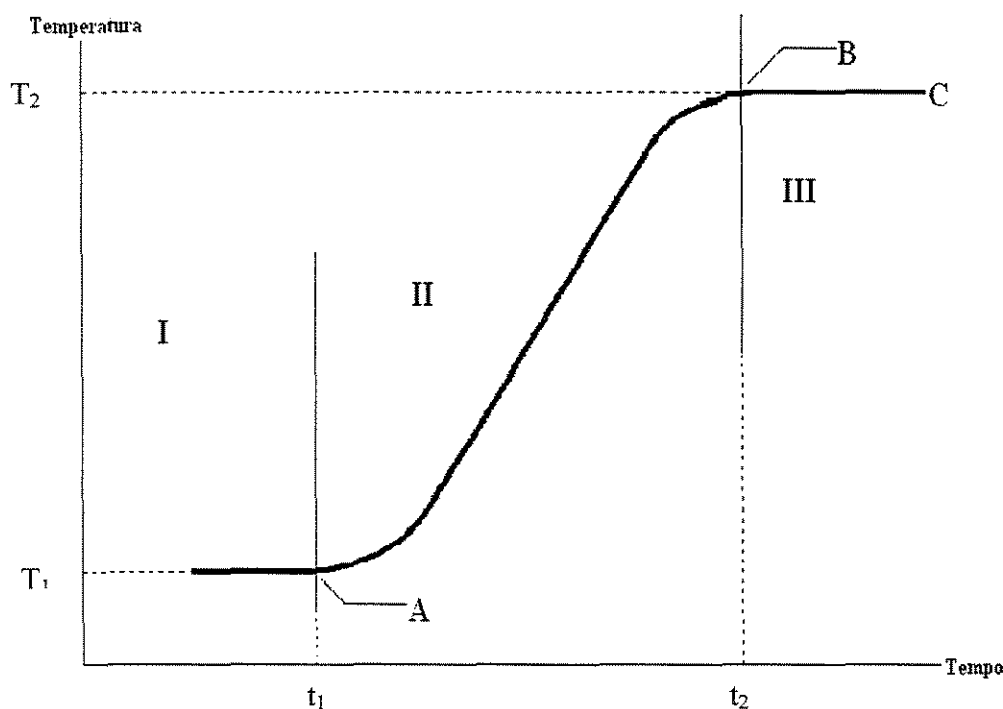


Figura 6.3.3 – Esquema representativo do termograma gerado pelo registrador

O termograma possui três regiões distintas, a região I é chamada de pré-período e os reagentes ainda não foram misturados. A região é caracterizada por uma temperatura constante no interior do vaso Dewar. A região II representa o efeito térmico. O ponto A representa o momento em que os dois reagentes se misturam, ou seja, o início do efeito térmico. O ponto B representa o final do efeito térmico. Na região III, chamada de pós-período, a temperatura da solução se estabiliza.

6.4 Procedimento experimental

6.4.1 Preparação do equipamento

Liga-se a bomba de circulação de água do banho termostático e regula-se a temperatura do mesmo para a temperatura de ensaio. É importante verificar-se o nível da água do banho, pois o nível não pode ser muito próximo ao nível superior do vaso Dewar.

Tampa-se a célula de vidro com a tampa de teflon, coloca-se o reagente na célula pela abertura superior com uma pipeta graduada. Monta-se cuidadosamente o conjunto formado pela tampa do banho termostático, tampa do vaso Dewar, eixo de rotação e termistor. Em seguida introduz-se a haste de vidro pela abertura do eixo lentamente para que o peso da haste não provoque acidentalmente a abertura da célula. O conjunto depois de montado fica semelhante ao mostrado na Figura 6.3.1.

Coloca-se reagente no interior do vaso Dewar com uma pipeta graduada, tampa-se o vaso Dewar cuidadosamente com o conjunto da tampa do Dewar. Esse conjunto final é colocado no banho termostático. Conecta-se a fiação da resistência elétrica e do termistor. Ajusta-se a correia dentada à polia do eixo e ao motor elétrico. Aciona-se o motor elétrico.

6.4.2 Fornecimento de calor à solução

No método da calorimetria reversa, uma quantidade de calor é fornecida à solução. Sabendo-se a quantidade de calor fornecida e a variação de temperatura provocada por essa, é calculado a capacidade calorífica da solução ensaiada.

A quantidade de calor é determinada previamente para cada temperatura de interesse medindo-se a variação de temperatura provocada quando calor é fornecido para um reagente puro por um período de tempo pré-estabelecido. Nesse trabalho foi escolhido o uso dos reagentes água e etanol.

Prepara-se o equipamento como descrito em 6.4.1 com 100 mL de água no interior do vaso Dewar. Deixa-se a célula vazia, dessa forma não é necessário tampar a célula e nem colocar a haste de vidro. Ajusta-se a temperatura no interior do vaso Dewar, caso necessário, fornecendo calor por intermédio da resistência elétrica. Com as temperaturas estabilizadas, aciona-se a resistência elétrica por 50 segundos e anota-se a variação de temperatura provocada. Desmonta-se o equipamento e descarta-se o reagente. Com o

equipamento completamente livre do reagente do ensaio anterior, repete-se o ensaio novamente com 100 mL de água. (O volume máximo possível no vaso Dewar é de 110 mL.)

O mesmo procedimento adotado em duplicata para a água é feito para 100 mL de etanol, porém, a fim de economizar reagente, o etanol usado no primeiro ensaio é reaproveitado no segundo.

Terminados os ensaios, tem-se duas variações de temperatura para cada reagente e para cada temperatura de interesse, de outra forma, por distribuição, para cada variação de temperatura determinada para a água tem-se duas variações de temperatura determinadas para o etanol, ou seja, quatro pares de pontos para cada temperatura de ensaio. Calcula-se a quantidade de calor e a capacidade calorífica do vaso para cada par de pontos e determina-se a média aritmética entre os quatro.

O período de tempo (50 segundos) utilizado como base de fornecimento de calor, foi escolhido de forma aleatória, porém, quanto menor o tempo maior o erro na determinação da quantidade de calor. Por outro lado, um longo intervalo de tempo leva a um aumento da taxa de evaporação da solução aumentando o erro experimental e eventualmente perdas de energia.

6.4.3 Medição do efeito térmico na solução

Depois de montado o equipamento como descrito em 6.4.1, com a temperatura do banho estabilizada, espera-se a estabilização da temperatura no interior do vaso Dewar. Aciona-se o registrador para acompanhar o processo de mistura. Como a temperatura está estabilizada, o termograma é representado por uma reta como na região I da figura 6.3.3. Anota-se a temperatura mostrada pela unidade microprocessadora correspondente à temperatura do ponto A da Figura 6.3.3. Logo em seguida aciona-se a haste de vidro que libera a tampa inferior da célula e promove a mistura dos reagentes. Acompanha-se pelo termograma o desenvolvimento do efeito térmico até estabelecer-se uma temperatura constante referente à região III, anota-se a temperatura referente ao ponto C. O efeito térmico de mistura, é a diferença das temperaturas registradas no ponto C e A.

Para que o procedimento descrito acima seja valido é necessário que o termograma gerado tenha duas características que são visíveis na Figura 6.3.3. Os traços

gerados pelo termograma nas regiões I e III sejam paralelos entre si e ambos paralelos ao eixo do tempo, ou, em outras palavras, no pré-período e no pós-período não existe variação de temperatura. Isso só é possível desde que o ensaio seja rápido, pois, em um curto intervalo de tempo a quantidade de calor trocada entre o Dewar e as vizinhanças, e a quantidade de calor que é fornecida ao sistema pelo efeito joule da agitação, não provocam variação de temperatura significativa na solução. Caso exista a influência da troca de calor e da agitação, o termograma gerado pode ter as características como mostrado na Figura 6.3.4. Nesse caso, o efeito térmico medido não é apenas a diferença das temperaturas referentes aos pontos B e A, devendo ser empregado um método gráfico adequado, como por exemplo o método de Dickinson na forma simplificada [74].

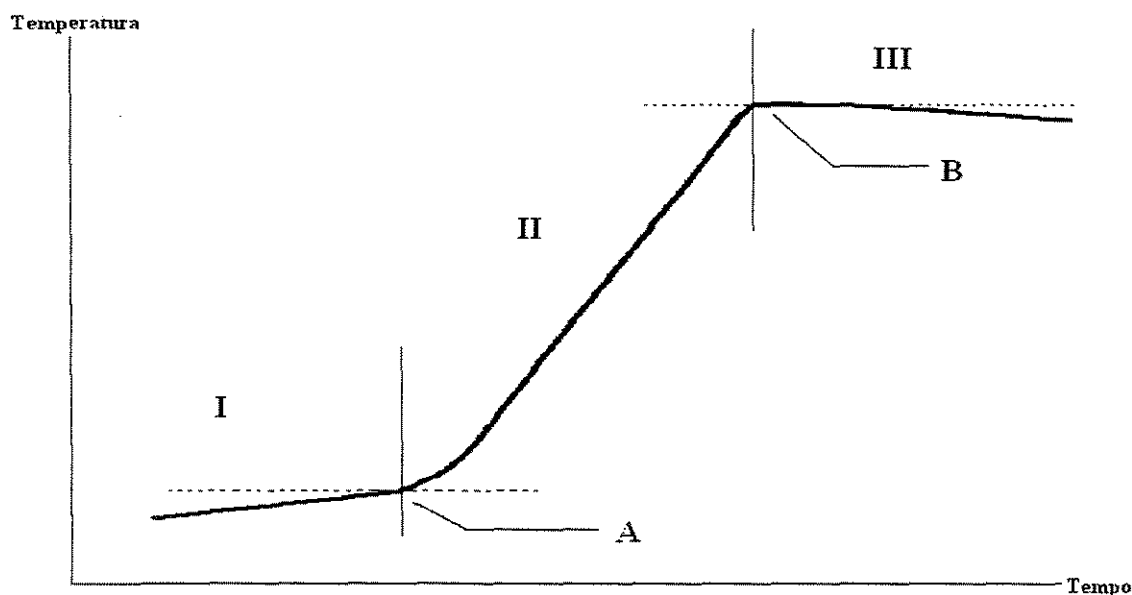


Figura 6.3.4 – Representação de um termograma com influência de troca de calor e agitação

6.4.3.1 Método de Dickinson

O método de Dickinson, aplicado ao termograma, consiste na determinação gráfica da variação corrigida da temperatura provocada pelo efeito térmico da mistura. O procedimento gráfico apresentado nessa seção é mostrado pela Figura 6.3.5 e descrito a seguir.

Marcam-se os pontos A e B por onde são traçadas respectivamente duas retas paralelas ao eixo do tempo. A distância entre as duas retas é representada na Figura 6.3.5 pela distância entre os pontos 1 e 2. Escolhe-se o ponto 4, arbitrado sobre a reta que passa pelo ponto A. Traça-se uma reta pelo ponto 4 perpendicularmente ao eixo do tempo.

Mede-se a distância entre os pontos 1 e 2 com uma régua, multiplica-se a distância entre 1 e 2 por uma constante. Assume-se a constante como sendo 0,5 caso o traço do termograma referente ao efeito térmico se aproxime de uma reta, ou assume-se 0,63 caso o traço do efeito térmico se aproxime de uma curva exponencial. O valor encontrado representa a distância entre os pontos 3 e 4, sendo assim, determina-se o ponto 3. Pelo ponto 3 traça-se uma paralela ao eixo do tempo cruzando o termograma, dessa forma marcando o ponto 7.

Pelo ponto 7 traça-se uma reta perpendicular ao eixo do tempo até que essa cruze os prolongamentos dos traços referentes ao pré-período e pós-período. Os cruzamentos marcam os pontos 5 e 6. A distância geométrica entre os pontos 5 e 6 representa graficamente a variação de temperatura corrigida ΔT_{corrig} .

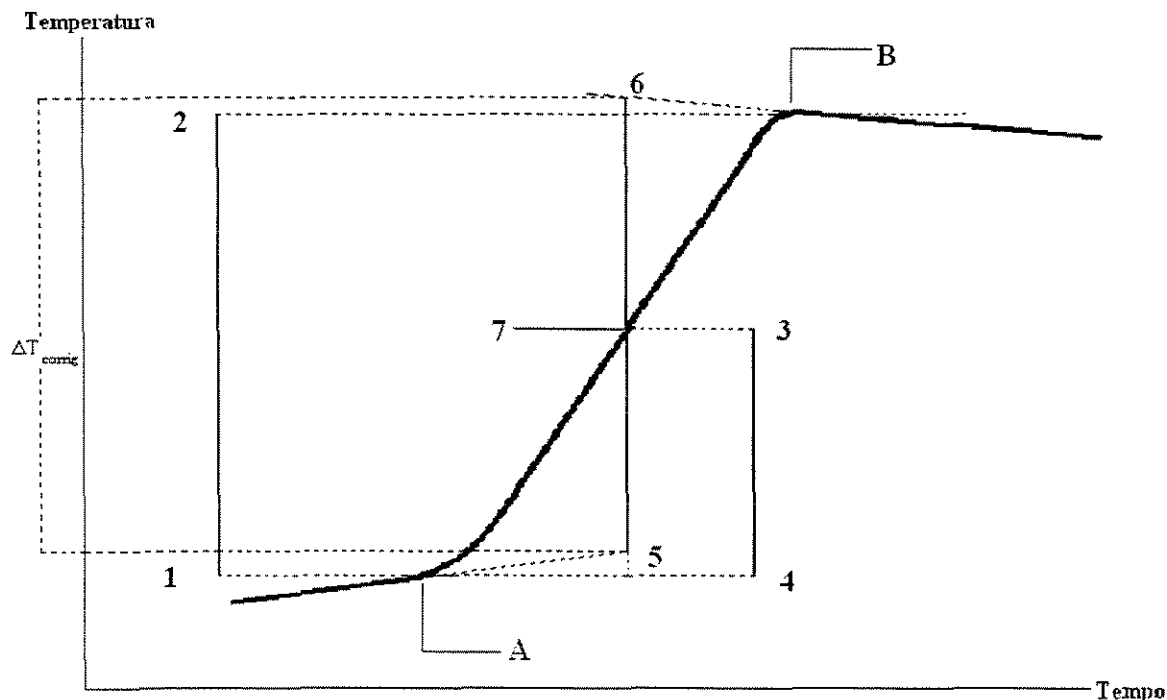


Figura 6.3.5 – Representação da determinação gráfica do efeito térmico na calorimetria pelo método de Dickinson

6.4.4 Medição do efeito térmico na calorimetria reversa

O procedimento da calorimetria reversa é iniciado quando o gráfico do termograma alcança a região III da Figura 6.3.3. Na figura 6.3.4 é apresentado o esquema representativo do termograma na calorimetria reversa.

Anota-se a temperatura do ponto C e logo em seguida fornece-se calor à solução por 50 segundos ligando-se a resistência elétrica. Anota-se a variação de temperatura provocada pelo fornecimento de energia durante 50 segundos, ou seja, quando o termograma alcança o patamar D como na figura 6.3.4. Aciona-se a resistência por mais 50 segundos, e anota-se a variação de temperatura provocada quando o termograma atinge o patamar E.

Cada procedimento de calorimetria reversa fornece duas variações de temperatura, para cada 50 segundos. De posse de duas variações de temperatura a variação utilizada nos cálculos é a média aritmética de ambas.

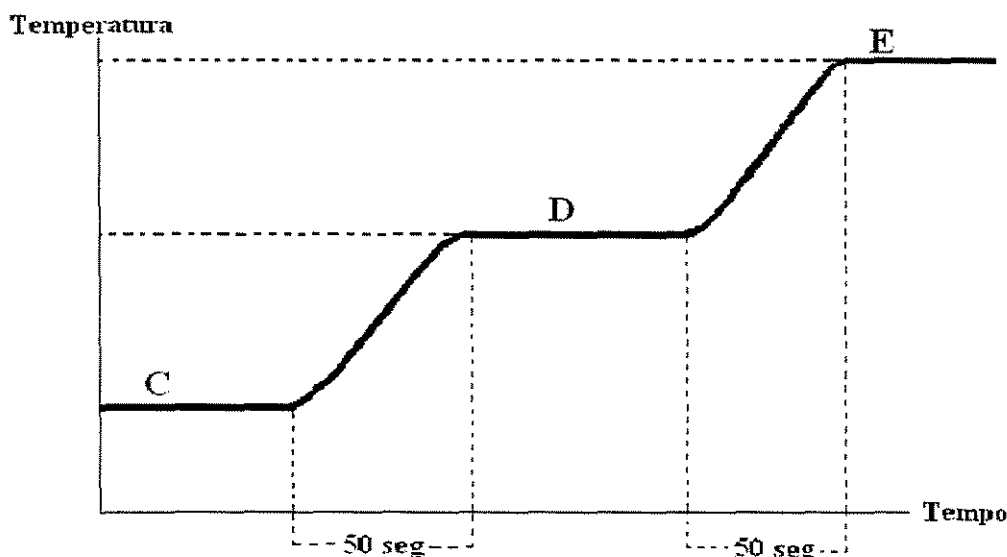


Figura 6.3.4 – Esquema ilustrativo do termograma na calorimetria reversa

Concluída a calorimetria reversa, desconecta-se o termistor e a resistência elétrica, retira-se o vaso Dewar do banho termostático e prepara-se o equipamento para o ensaio de uma nova concentração de solução.

6.4.5 Método da diluição sucessiva

A solução correspondente ao primeiro ponto experimental é feita misturando-se quantidades conhecidas de dois reagentes puros. As soluções posteriores são preparadas a partir da solução anterior concentrando-se um dos reagentes no vaso Dewar. Assumindo-se que os reagentes estão completamente misturados na solução, retira-se uma quantidade volumétrica da solução contida no vaso Dewar e calculam-se as concentrações remanescentes. Adicionando-se uma quantidade de reagente puro de mesmo volume ao que foi retirado da solução tem-se uma nova concentração da solução. O procedimento é descrito a seguir.

Retira-se a tampa do vaso Dewar de forma que a solução aderida às paredes internas do vaso não seja perdida na manipulação. Retira-se a tampa da célula de vidro que se encontra dentro da solução. Desmonta-se o conjunto formado pela tampa do banho e secam-se as peças que apresentem resíduo de solução. Com uma pipeta retira-se uma quantidade da solução contida no Dewar, não mais que 20 mL. Tampa-se a célula de vidro com a tampa de teflon e com uma pipeta coloca-se uma quantidade do reagente puro que se deseja concentrar na solução. O volume retirado da solução deve ser o mesmo que é colocado na célula. Dessa forma a concentração da solução será calculada sempre baseada num mesmo volume final de solução. Monta-se o conjunto e procede-se a determinação do efeito térmico da nova solução.

O procedimento é repetido para cada ponto e os volumes retirados da solução variam dependendo do número de pontos experimentais que se deseja obter. Pode-se dizer que o procedimento de se preparar uma nova solução é uma diluição sucessiva, de modo que o erro experimental é acumulado ponto após ponto. O erro pode ser minimizado dividindo-se a faixa de concentração em intervalos.

No caso deste trabalho, escolheu-se o método da diluição sucessiva devido ao fato que o vaso calorimétrico e a célula, por terem volume limitado, não permitem que, utilizando-se apenas reagentes puros, toda a faixa de concentração seja coberta. Além disso, o método da diluição sucessiva permite a geração de uma grande quantidade de pontos experimentais.

7. ROTEIRO DE CÁLCULOS

7.1 Determinação da capacidade calorífica do vaso

O fornecimento de calor Q a uma quantidade de reagente puro n de capacidade calorífica molar conhecida C_p durante o intervalo de 50 segundos provoca uma variação de temperatura ΔT . Como o reagente está em contato com as superfícies internas do vaso, parte do calor fornecido é trocado com as partes em contato e parte do calor aquece a substância calorimétrica. Dessa forma tem-se,

$$Q_{\text{Fornecido}} = Q_{\text{Aquecimento Reagente}} + Q_{\text{Aquecimento Vaso}} \quad (7.1.1)$$

Assumindo-se que todas as partes internas do vaso Dewar fazem parte de um mesmo vaso com capacidade calorífica C_v , a equação 7.1.1 é reescrita da forma:

$$Q = n.C_p.\Delta T + C_v.\Delta T = (n.C_p + C_v)\Delta T \quad (7.1.2)$$

A determinação de Q e C_v é feita ensaiando-se dois reagentes puros de quantidades de substância, n_A e n_B , e capacidades caloríficas, C_{p_A} e C_{p_B} , conhecidas. Neste trabalho foi usado água A e etanol B. Assim, tem-se um sistema equações com duas incógnitas, Q e C_v .

$$Q = (n_A.C_{p_A} + C_v)\Delta T_A \quad (7.1.3)$$

$$Q = (n_B.C_{p_B} + C_v)\Delta T_B \quad (7.1.4)$$

Resolvendo-se o sistema de equações encontra-se a equação

$$C_v = \frac{n_A.C_{p_A}.\Delta T_A - n_B.C_{p_B}.\Delta T_B}{\Delta T_B - \Delta T_A} \quad (7.1.5)$$

A equação 7.1.5 permite calcular a capacidade calorífica do vaso. De posse desse valor, pode-se calcular Q através da equação 7.1.3 ou 7.1.4.

7.2 Cálculo das concentrações molares das soluções

Como mencionado no capítulo anterior, a primeira solução a ter o efeito térmico medido é formada pela adição de dois reagentes puros A e B. Conhecendo-se as massas

molares dos reagentes, M_A e M_B , e as respectivas densidades, ρ_A e ρ_B , para volumes conhecidos, V_A e V_B , calculam-se as quantidades de reagentes puros a serem misturados, n_A e n_B , pelas equações

$$n_A = \frac{\rho_A V_A}{M_A} \quad (7.2.1)$$

$$n_B = \frac{\rho_B V_B}{M_B} \quad (7.2.2)$$

A quantidade de matéria total presente na solução, n_T , é a soma das quantidades molares dos componentes puros. O volume total da solução, V_T , é a soma dos volumes dos reagentes puros. As frações molares dos componentes presentes na solução, x_A e x_B , são determinadas aplicando-se as expressões

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (7.2.3)$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (7.2.4)$$

Como descrito anteriormente, as frações molares das soluções subseqüentes são determinadas partindo-se da primeira solução.

Um volume conhecido, V_D , é descartado da primeira solução. A quantidade de substância restante na solução, n_R , é calculada pela equação

$$n_R = n_T \left(1 - \frac{V_D}{V_T} \right) \quad (7.2.5)$$

As quantidades restantes referentes a cada componente, $n_{A,R}$ e $n_{B,R}$, são determinadas multiplicando-se a quantidade restante na solução pela respectiva fração molar da solução anterior como mostrado nas equações

$$n_{A,R} = n_R \cdot x_A \quad (7.2.6)$$

$$n_{B,R} = n_R \cdot x_B \quad (7.2.7)$$

O volume do reagente puro que é adicionado, $V_{A,P}$ ou $V_{B,P}$, para formar uma nova solução, deve ter o mesmo volume que o da solução descartada, $V_{A,P} = V_D$ ou $V_{B,P} = V_D$. A quantidade de substância adicionada, $n_{A,P}$ ou $n_{B,P}$, é calculada pela equação 7.2.1 ou 7.2.2.

Por fim, as frações molares da nova solução, $x_{A,N}$ e $x_{B,N}$, são determinadas pelas equações 7.2.8 e 7.2.9, caso o componente que se queira concentrar seja o A, e pelas equações 7.2.10 e 7.2.11, caso o componente que se queira concentrar seja o B.

$$x_{A,N} = \frac{n_{A,R} + n_{A,P}}{n_R + n_{A,P}} \quad (7.2.8)$$

$$x_{B,N} = \frac{n_{B,R}}{n_R + n_{A,P}} \quad (7.2.9)$$

$$x_{A,N} = \frac{n_{A,R}}{n_R + n_{B,P}} \quad (7.2.10)$$

$$x_{B,N} = \frac{n_{B,R} + n_{B,P}}{n_R + n_{B,P}} \quad (7.2.11)$$

A escolha do componente que será concentrado no vaso Dewar deve ser feita analisando-se quatro fatores, o volume limite máximo de 90 mL de reagente no vaso e 20 mL de reagente na célula, o número de pontos experimentais utilizados para cobrir a faixa de fração molar de 0 a 1, as quantidades de reagentes disponíveis e o custo dos reagentes. Utilizando-se de um programa de computador comercial, software Microsoft Excel® 2000, os quatro fatores foram avaliados concluindo-se que, para um número de pontos experimentais pré-estabelecidos, a melhor maneira de se ensaiar toda a faixa de concentração, com uma minimização do consumo de reagentes, seria dividir a faixa de concentração em duas partes, ou seja, dois conjuntos de experimentos distintos, concentrando-se um dos componentes e depois concentrando-se o outro componente.

7.3 Determinação da capacidade calorífica molar da solução

Para a determinação da entalpia em excesso de uma mistura binária por procedimento calorimétrico é necessário conhecer-se a capacidade calorífica da mistura

Cp_M . Ao contrário das capacidades caloríficas dos componentes puros, esses dados são escassos na literatura. Uma determinação aproximada da capacidade calorífica da solução poderia ser feita considerando-se a solução como ideal. Nesse caso, o cálculo é feito utilizando-se as capacidades caloríficas dos componentes puros e suas respectivas frações molares como mostra a seguinte equação

$$Cp_M^{ideal} = x_A Cp_A + x_B Cp_B \quad (7.3.1)$$

Na maioria das situações, considerar a solução como sendo ideal induz a um erro considerável no cálculo das grandezas termodinâmicas. Nos casos em que o objetivo é apenas ter-se uma idéia do comportamento da grandeza, sem preocupação com a exatidão do resultado, a aproximação de solução ideal é um ponto de partida razoável.

No caso da capacidade calorífica de uma solução real, o cálculo é feito utilizando-se a equação

$$Cp_M = \frac{1}{n} \left(\frac{Q}{\Delta T_R} - Cv \right) \quad (7.3.2)$$

Na equação 7.3.2, n é a quantidade de substância da solução contida no vaso Dewar, Q é a quantidade de calor fornecida na calorimetria reversa, ΔT_R é a variação de temperatura provocada na solução com a adição da quantidade de calor e Cv é a capacidade calorífica do vaso Dewar e seus componentes.

7.4 Determinação da entalpia molar em excesso

Determinado o efeito térmico ΔT_{calor} provocado pela mistura de dois reagentes puros, a entalpia molar em excesso para o primeiro ponto experimental é calculada pela equação

$$h^E = - \left(Cp_M + \frac{Cv}{n} \right) \Delta T_{calor} \quad (7.4.1)$$

Na equação acima Cp_M é a capacidade calorífica molar da solução, Cv é a capacidade calorífica do conjunto do vaso Dewar e n é a quantidade de substância da solução ensaiada.

Para todos os pontos experimentais, os valores de entalpia molar em excesso são calculados para temperaturas de referência, como por exemplo, 298,15K. Porém, experimentalmente, o efeito térmico da solução é medido a uma temperatura diferente (embora próxima) da temperatura de referência, pois, dificilmente consegue-se uma temperatura de ensaio no interior do vaso Dewar exatamente igual à temperatura de referência. Dessa forma, o valor da entalpia em excesso da solução ensaiada deve ser corrigido para a temperatura de referência.

De acordo com a relação 3.3.5, apresentada no capítulo 03, a entalpia molar em excesso, em função da temperatura, é relacionada com a capacidade calorífica em excesso conforme expresso pela equação 7.4.2.

$$h^E(T) = h^E(T_0) + Cp^E(T - T_0) \quad (7.4.2)$$

Na expressão 7.4.2 a capacidade calorífica em excesso é determinada pela diferença entre a capacidade calorífica da solução em estudo e a capacidade calorífica da solução se comportando como solução ideal.

$$Cp^E = Cp_M - Cp_M^{ideal} \quad (7.4.3)$$

Utilizando-se da equação 7.4.2, o cálculo da entalpia molar em excesso, corrigido para uma temperatura de referência é dado pela seguinte expressão.

$$h^E = -\left(Cp_M + \frac{Cv}{n}\right)\Delta T_{calor} + Cp^E(T - T_0) \quad (7.4.4)$$

Na equação 7.4.4, T é a temperatura de referência, T_0 é a temperatura de ensaio e Cp^E é a capacidade calorífica em excesso.

Devido às limitações de volume da célula e do vaso Dewar, bem como, do interesse em se economizar reagente, é impossível ensaiar toda a faixa de concentração da solução partindo da mistura de reagentes puros. Experimentalmente esse problema é resolvido concentrando-se um dos reagentes no vaso Dewar para a faixa de concentração de interesse. Termodinamicamente, isso significa que a entalpia em excesso de uma solução depende da entalpia em excesso da solução previamente ensaiada. O valor da entalpia molar em excesso de uma solução que partiu de uma solução previamente ensaiada é determinado pela equação 7.4.5.

$$h^E = \frac{n_0}{n} \left[h_0^E + Cp_0^E (T_0 - T) \right] - \left(Cp_M + \frac{Cv}{n} \right) \Delta T_{calor} + Cp^E (T - T_0) \quad (7.4.5)$$

Na equação 7.4.5 n_0 é a quantidade de substância que foi mantida no vaso, n é a quantidade total que esta sendo ensaiada, h_0^E é a entalpia molar em excesso da solução previamente ensaiada, Cp_0^E é a capacidade calorífica em excesso da solução previamente ensaiada, T_0 é a temperatura em que é feito o ensaio e T é a temperatura de referência.

7.5 Determinação dos parâmetros da equação de Redlich-Kister

Todos os dados experimentais presentes neste trabalho foram ajustados pela equação de Redlich-Kister [75]. Essa correlação para dados de entalpia molar em excesso, para cada ponto experimental p é apresentada abaixo, em que, x_i é a fração molar do componente i e B_j são os parâmetros da equação.

$$h_{RK}^E(p) = x_i(p)(1 - x_i(p)) \sum_{j=0}^m B_j (1 - 2x_i(p))^j \quad (7.5.1)$$

Os parâmetros são determinados minimizando o erro existente entre os resultados experimentais h^E e os valores calculados h_{RK}^E para cada ponto experimental. Dessa forma o erro E , calculado pelo método dos mínimos quadrados, é uma função dos parâmetros ajustáveis como mostra a equação 7.5.2.

$$E(B_j) = \sum_{p=1}^n (h_{RK}^E(p) - h^E(p))^2 \quad (7.5.2)$$

A minimização da função erro é expressa pela seguinte equação.

$$\frac{\partial E}{\partial B_j} = 2 \sum_{p=1}^n (h_{RK}^E(p) - h^E(p)) \frac{\partial h_{RK}^E(p)}{\partial B_j} = 0 \quad (7.5.3)$$

Aplicando-se distribuição, a equação 7.5.3 toma a forma da equação 7.5.4.

$$\sum_{p=1}^n h_{RK}^E(p) \frac{\partial h_{RK}^E(p)}{\partial B_j} = \sum_{p=1}^n h^E(p) \frac{\partial h_{RK}^E(p)}{\partial B_j} \quad (7.5.4)$$

Diferenciando-se a equação 7.5.1 em função dos parâmetros ajustáveis tem-se a equação 7.5.5.

$$\frac{\partial h_{RK}^E(p)}{\partial B_j} = x_i(p)(1-x_i(p)) \sum_{j=0}^m (1-2x_i(p))^j \quad (7.5.5)$$

Substituindo-se as equações 7.5.1 e 7.5.5 na equação 7.5.4 tem-se a seguinte equação.

$$\sum_{p=1}^n \sum_{j=0}^m B_j x_i^2(p)(1-x_i(p))^2 (1-2x_i(p))^{2m} = \sum_{p=1}^n h^E(p) \sum_{j=0}^m x_i(p)(1-x_i(p))(1-2x_i(p))^m \quad (7.5.6)$$

Resolvendo-se a equação 7.5.6, um sistema linear $n \times m$, pelo método de eliminação de Gauss utilizando-se o software Matlab® versão 6.1.0.450 release 12.1, encontram-se $m+1$ parâmetros. Substituindo o valor encontrado de cada parâmetro na equação 7.5.1 encontra-se o valor da entalpia molar em excesso correlacionada pela equação de Redlich-Kister para cada ponto experimental.

7.6 Determinação do desvio padrão

O desvio padrão existente entre os dados experimentais de entalpia em excesso e os valores calculados pela equação de Redlich-Kister é calculado pela equação 7.6.1.

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum_{p=1}^n |h^E(p) - h_{RK}^E|^2}{n - (m+1)}} \quad (7.6.1)$$

8. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os efeitos térmicos medidos neste trabalho, os valores das grandezas termodinâmicas calculadas e os dados dos componentes puros obtidos da literatura são dispostos sob a forma de tabelas. Os resultados obtidos para a entalpia molar em excesso também são apresentados graficamente.

8.1 Tabelas

8.1.1 Dados dos componentes puros

As informações físico-químicas de densidade e capacidade calorífica dos componentes utilizados neste trabalho, necessárias aos cálculos da entalpia molar em excesso, estão apresentadas na Tabela 8.1.1.1. As massas molares utilizadas, em $g\ mol^{-1}$, foram: água $18,05 \pm 0,005$, etanol $46,07 \pm 0,005$, ciclohexano $84,16 \pm 0,005$, n-hexano $86,18 \pm 0,005$, acetonitrila $41,05 \pm 0,005$, 1-pentanol $88,15 \pm 0,005$ e 1-hexanol $102,18 \pm 0,005$. As incertezas das massas molares, densidade e capacidade calorífica foram arbitradas.

Tabela 8.1.1.1 – Temperatura T , densidade ρ e capacidade calorífica molar C_p

<i>Componentes</i>	<i>T (K)</i>	<i>ρ ($g\ cm^{-3}$)</i>	<i>C_p ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$)</i>
Água	288,15	0,9876 ^(a)	75,44 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
	298,15	0,9957 ^(a)	75,18 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
	313,15	0,9922 ^(a)	75,16 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
	323,15	0,9881 ^(a)	75,20 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
	288,15	0,8034 ^(a)	108,77 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
Etanol	298,15	0,7901 ^(a)	112,70 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
	313,15	0,7850 ^(a)	116,80 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
	323,15	0,7801 ^(a)	120,70 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$

a – [77] b – [76]

Tabela 8.1.1.1 – Continuação

<i>Componentes</i>	<i>T (K)</i>	$\rho \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$	$C_p \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$
Ciclohexano	298,15	0,7734 ^(a)	152,40 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
n-Hexano	298,15	0,6603 ^(a)	195,11 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
Acetonitrila	288,15	0,7889 ^(a)	90,69 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
	298,15	0,7765 ^(a)	91,47 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
1-Pentanol	313,15	0,7612 ^(a)	92,76 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
	323,15	0,7504 ^(a)	93,71 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
	288,15	0,8190 ^(c)	200,68 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
	298,15	0,8108 ^(c)	208,26 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
1-Hexanol	313,15	0,8005 ^(c)	220,91 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
	323,15	0,7930 ^(c)	230,01 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
	288,15	0,8235 ^(c)	231,53 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
	298,15	0,8162 ^(c)	240,26 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
	313,15	0,8054 ^(c)	255,16 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$
	323,15	0,7979 ^(c)	265,97 ^(b)
		$\pm 0,00005$	$\pm 0,005$

a – [77] b – [76] c – [73]

8.1.2 Capacidade calorífica do vaso calorimétrico

Os resultados das capacidades caloríficas médias do vaso Dewar, para cada temperatura, calculados pela equação 7.1.5 são apresentados na Tabela 8.1.2.1. De posse dos valores de capacidade calorífica do vaso, através da equação 7.1.3 ou 7.1.4, foi determinada as quantidades de calor fornecidas pela resistência elétrica para cada temperatura. As quantidades de calor médios utilizados neste trabalho estão presentes na Tabela 8.1.2.2.

A variação da quantidade de calor fornecida é decorrente da grande sensibilidade das equações 7.1.3, 7.1.4 e 7.1.5 com a variação de temperatura. A quantidade de calor fornecida é feita de forma manual com auxílio de um cronômetro, dessa forma, um pequeno erro no intervalo de tempo em que se fornece energia acarreta em diferentes valores para a quantidade de calor fornecidas.

Tabela 8.1.2.1 - Capacidade calorífica média do vaso C_v

T (K)	288,15	298,15	313,15	323,15
C_v ($J K^{-1}$)	83,8 $\pm 0,7$	84,8 $\pm 0,7$	88,6 $\pm 0,8$	91,3 $\pm 0,8$

Tabela 8.1.2.2 - Quantidade de calor médio Q

T (K)	288,15	298,15	313,15	323,15
Q (J)	315,3 $\pm 0,8$	315,3 $\pm 0,8$	289,1 $\pm 0,8$	283,6 $\pm 0,8$

8.1.3 Parâmetros da equação de Redlich-Kister

Os parâmetros da equação de Redlich-Kister e os desvios padrões médios existentes entre as entalpias molares experimentais e as entalpias molares calculadas pela correlação de Redlich-Kister são apresentados na Tabela 8.1.3.1. Os parâmetros foram determinados pela resolução da equação 7.5.6 e os desvios padrões foram calculados pela equação 7.6.1.

Tabela 8.1.3.1 – Temperatura T (K), parâmetros da correlação de Redlich-Kister B_0 - B_4 ($J mol^{-1}$), desvio padrão médio σ ($J mol^{-1}$).

<i>Solução Binária</i>	T^1	B_0^2	B_1^3	B_2^4	B_3^5	B_4^6	σ^7
$C_2H_5OH + H_2O$	298,15	-1579	-1622	-2720	-3375	-3329	$\pm 12,5$
$C_6H_{12} + C_6H_{14}$	298,15	860	265	-32	-31	112	$\pm 1,8$
$C_5H_{11}OH + CH_3CN$	288,15	7765	678	1307	76	1431	$\pm 15,9$
	298,15	8021	1127	2415	213	115	$\pm 4,8$

Tabela 8.1.3.1 – Continuação

<i>Solução Binária</i>	T^1	B_0^2	B_1^3	B_2^4	B_3^5	B_4^6	σ^7
$C_5H_{11}OH + CH_3CN$	313,15	8531	930	1616	182	1930	$\pm 9,6$
	323,15	9157	343	427	36	4407	$\pm 26,0$
$C_6H_{13}OH + CH_3CN$	288,15	8346	772	-1218	-422	5767	$\pm 26,6$
	298,15	9253	1027	2917	1758	-1013	$\pm 15,4$
	313,15	9711	1316	789	234	3367	$\pm 11,1$
	323,15	10637	1758	-2301	-590	7143	$\pm 24,4$

8.1.4 Entalpia molar em excesso

As entalpias molares em excesso referentes aos ensaios foram calculadas utilizando as equações das seções 7.3 e 7.4. Os resultados, juntamente com os valores calculados pela correlação de Redlich-Kister, são apresentados sob a forma de tabelas para cada temperatura.

8.1.4.1 Soluções Etanol + Água

A Tabela 8.1.4.1.1 mostra os resultados das soluções binárias Etanol (A) + Água (B) à temperatura de referência de 298,15K.

Tabela 8.1.4.1.1 – Etanol (A) + Água (B) a 298,15K: fração molar do componente A $x_{A,N}$, capacidade calorífica da mistura com consideração de idealidade Cp_M^{ideal} , variação de temperatura na calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica da mistura Cp_M , capacidade calorífica em excesso Cp^E , temperatura de ensaio T e entalpia molar em excesso h^E .

Ensaio	$x_{A,N}^1$	$Cp_M^{ideal}^2$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^E^5	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^E^8
1	0,0646 $\pm 0,0002$	77,6	0,567	88,8 $\pm 0,3$	11,2 $\pm 0,3$	298,917	5,049	-538 ± 2

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$

Tabela 8.1.4.1.1 – Continuação

Ensaio	$x_{A,N}^1$	$C_{P_M}^{ideal\ 2}$	ΔT_R^3	$C_{P_M}^4$	C_P^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
2	0,1331 $\pm 0,0002$	80,2	0,570	99,9 $\pm 0,4$	19,8 $\pm 0,4$	301,032	2,043	-767 ± 2
3	0,2043 $\pm 0,0003$	82,9	0,643	97,1 $\pm 0,4$	14,3 $\pm 0,4$	301,827	0,450	-742 ± 3
4	0,2769 $\pm 0,0003$	85,6	0,710	95,6 $\pm 0,4$	10,0 $\pm 0,4$	300,306	-0,131	-652 ± 3
5	0,3494 $\pm 0,0004$	88,3	0,810	89,1 $\pm 0,4$	0,8 $\pm 0,4$	300,083	-0,163	-553 ± 3
6	0,4205 $\pm 0,0005$	91,0	0,830	93,9 $\pm 0,4$	3,0 $\pm 0,4$	301,121	-0,196	-475 ± 3
7	0,4887 $\pm 0,0006$	93,5	0,856	97,4 $\pm 0,4$	3,8 $\pm 0,4$	299,808	-0,116	-407 ± 3
8	0,5530 $\pm 0,0007$	95,9	0,912	95,7 $\pm 0,4$	-0,2 $\pm 0,4$	298,649	-0,017	-352 ± 3
9	0,6126 $\pm 0,0008$	98,2	0,950	96,0 $\pm 0,4$	-2,1 $\pm 0,4$	297,810	-0,020	-303 ± 2
10	0,6669 $\pm 0,0009$	100,2	1,042	89,0 $\pm 0,4$	-11,2 $\pm 0,4$	298,137	0,120	-275 ± 2
11	0,7156 $\pm 0,0010$	102,0	1,084	87,8 $\pm 0,5$	-14,2 $\pm 0,5$	298,023	0,140	-253 ± 2
12	0,7587 $\pm 0,0011$	103,6	1,132	85,6 $\pm 0,5$	-18,0 $\pm 0,5$	297,576	0,156	-237 ± 2
13	0,7964 $\pm 0,0012$	105,1	1,182	82,9 $\pm 0,5$	-22,1 $\pm 0,5$	297,772	0,146	-221 ± 2
14	0,8291 $\pm 0,0013$	106,3	1,238	79,5 $\pm 0,5$	-26,8 $\pm 0,5$	298,100	0,123	-200 ± 1
15	0,8571 $\pm 0,0014$	107,3	1,241	80,9 $\pm 0,5$	-26,4 $\pm 0,5$	298,665	0,087	-176 ± 1
16	0,8809 $\pm 0,0014$	108,2	1,301	76,7 $\pm 0,5$	-31,5 $\pm 0,5$	298,561	0,071	-151 ± 1
17	0,9011 $\pm 0,0015$	109,0	1,314	76,7 $\pm 0,5$	-32,3 $\pm 0,5$	298,572	0,046	-128 ± 1

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J\ mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4}\ K$

8.1.4.2 Soluções Ciclohexano + n-Hexano

As Tabelas 8.1.4.2.1 e 8.1.4.2.2 são referentes ao sistema n-Hexano (A) + Ciclohexano (B). A Tabela 8.1.4.2.3 é referente ao sistema Ciclohexano (A) + n-Hexano (B). Ambos sistemas a temperatura de referência de 298,15K.

Tabela 8.1.4.2.1 – n-Hexano (A) + Ciclohexano (B) a 298,15K

Ensaio	$x_{A,N}^1$	$Cp_M^{ideal^2}$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E^5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E^8}
1	0,0770 $\pm 0,0004$	155,7	1,244	170 ± 1	14 ± 1	297,955	-0,294	78,0 $\pm 0,4$
2	0,1490 $\pm 0,0004$	158,8	1,288	163 ± 1	4 ± 1	298,253	-0,237	131,0 $\pm 0,5$
3	0,2163 $\pm 0,0004$	161,6	1,295	164 ± 1	2 ± 1	298,491	-0,195	171,0 $\pm 0,7$
4	0,2790 $\pm 0,0004$	164,3	1,323	161 ± 1	-4 ± 1	298,582	-0,142	195 ± 1
5	0,3373 $\pm 0,0005$	166,8	1,328	161 ± 1	-6 ± 1	298,747	-0,120	210 ± 1
6	0,3915 $\pm 0,0005$	169,1	1,333	162 ± 1	-7 ± 1	299,065	-0,091	218 ± 2
7	0,4417 $\pm 0,0005$	171,3	1,338	163 ± 1	-9 ± 1	299,278	-0,069	220 ± 2
8	0,4881 $\pm 0,0005$	173,2	1,340	163 ± 1	-10 ± 1	299,241	-0,054	218 ± 3
9	0,5310 $\pm 0,0005$	175,1	1,355	162 ± 1	-13 ± 1	299,269	-0,027	211 ± 3

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$

Tabela 8.1.4.2.2 – n-Hexano (A) + Ciclohexano (B) a 298,15K

Ensaio	$x_{A,N}^1$	$Cp_M^{ideal^2}$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E^5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E^8}
1	0,1563 $\pm 0,0004$	159,1	1,214	179 ± 1	20 ± 1	298,094	-0,520	139,0 $\pm 0,6$
2	0,2916 $\pm 0,0004$	164,9	1,225	181 ± 1	16 ± 1	297,691	-0,310	200 ± 1
3	0,4078 $\pm 0,0005$	169,8	1,217	187 ± 1	17 ± 1	298,305	-0,189	219 ± 1

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$

Tabela 8.1.4.2.2 – Continuação

Ensaio	$x_{A,N}^1$	Cp_M^{ideal2}	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
4	0,5066 $\pm 0,0005$	174,0	1,282	176 ± 1	2 ± 1	298,110	-0,120	214,0 $\pm 0,7$
Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)								
Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$								

Tabela 8.1.4.2.3 – Ciclohexano (B) + n-Hexano (A) a 298,15K

Ensaio	$x_{A,N}^1$	Cp_M^{ideal2}	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
1	0,8929 $\pm 0,0008$	190,5	1,260	193 ± 1	2 ± 1	298,295	-0,215	62,0 $\pm 0,3$
2	0,8008 $\pm 0,0007$	186,6	1,304	181 ± 1	-6 ± 1	299,067	-0,189	116 ± 1
3	0,7192 $\pm 0,0007$	183,1	1,308	178 ± 1	-6 ± 1	300,496	-0,170	151 ± 3
4	0,6467 $\pm 0,0006$	180,0	1,316	174 ± 1	-6 ± 1	301,137	-0,145	178 ± 5
5	0,5821 $\pm 0,0006$	177,3	1,322	171 ± 1	-6 ± 1	301,486	-0,126	196 ± 6
Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)								
Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$								

8.1.4.3 Soluções 1-Pentanol + Acetonitrila

A Tabela 8.1.4.3.1 refere-se ao sistema Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B), a Tabela 8.1.4.3.2 refere-se ao sistema 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B), ambas corridas a 288,15K.

Tabela 8.1.4.3.1 – Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B) a 288,15K

Ensaio	$x_{B,N}^1$	Cp_M^{ideal2}	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
1	0,9103 $\pm 0,0010$	190,8	1,117	185 ± 1	-6 ± 1	291,149	-2,512	678 ± 4
2	0,8322 $\pm 0,0009$	182,2	1,055	192,2 $\pm 0,9$	10 ± 1	287,993	-1,953	1144 ± 4
Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)								
Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$								

Tabela 8.1.4.3.1 – Continuação

Ensaio	$x_{B,N}^1$	$Cp_M^{ideal\ 2}$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
3	0,7635 $\pm 0,0008$	174,7	1,141	165,4 $\pm 0,9$	-9,3 $\pm 0,9$	287,860	-1,588	1421 ± 5
4	0,7027 $\pm 0,0007$	168,0	1,141	159,5 $\pm 0,8$	-8,5 $\pm 0,8$	287,757	-1,376	1623 ± 5
5	0,6486 $\pm 0,0007$	162,0	1,151	152,3 $\pm 0,8$	-9,7 $\pm 0,8$	288,045	-1,155	1752 ± 5
6	0,6002 $\pm 0,0006$	156,7	1,130	151,6 $\pm 0,8$	-5,1 $\pm 0,8$	288,903	-1,052	1846 ± 5
7	0,5567 $\pm 0,0006$	151,9	1,037	166,2 $\pm 0,8$	14,3 $\pm 0,8$	289,779	-0,966	1903 ± 6
8	0,5174 $\pm 0,0005$	147,6	1,055	158,0 $\pm 0,8$	10,4 $\pm 0,8$	290,648	-0,716	1933 ± 6
9	0,4818 $\pm 0,0005$	143,7	1,065	152,1 $\pm 0,8$	8,4 $\pm 0,8$	291,410	-0,631	1938 ± 7
10	0,4494 $\pm 0,0005$	140,1	1,085	144,8 $\pm 0,7$	4,7 $\pm 0,7$	291,442	-0,555	1931 ± 8

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J\ mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4}\ K$

Tabela 8.1.4.3.2 – 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B) a 288,15K

Ensaio	$x_{A,N}^1$	$Cp_M^{ideal\ 2}$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
1	0,0461 $\pm 0,0002$	95,8	1,235	85,2 $\pm 0,5$	-10,6 $\pm 0,5$	288,747	-3,495	449 ± 2
2	0,0922 $\pm 0,0002$	100,8	1,140	100,2 $\pm 0,5$	-0,6 $\pm 0,5$	288,965	-2,796	822 ± 3
3	0,1379 $\pm 0,0003$	105,9	1,198	97,4 $\pm 0,5$	-8,4 $\pm 0,5$	289,482	-2,342	1126 ± 3
4	0,1833 $\pm 0,0003$	110,8	1,118	112,1 $\pm 0,6$	1,3 $\pm 0,6$	290,425	-1,860	1342 ± 4
5	0,2279 $\pm 0,0003$	115,8	1,103	118,9 $\pm 0,6$	3,2 $\pm 0,6$	291,344	-1,549	1523 ± 5
6	0,2717 $\pm 0,0003$	120,6	1,013	138,8 $\pm 0,7$	18,3 $\pm 0,7$	292,012	-1,343	1633 ± 6
7	0,3144 $\pm 0,0004$	125,3	1,112	126,2 $\pm 0,6$	1,0 $\pm 0,6$	291,827	-1,132	1800 ± 7

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J\ mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4}\ K$

Tabela 8.1.4.3.2 – Continuação

Ensaio	$x_{A,N}^1$	$Cp_M^{ideal\ 2}$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
8	0,3560	129,9	1,105	131,6	1,8	292,093	-0,962	1866
	$\pm 0,0004$			$\pm 0,7$	$\pm 0,7$			± 7
9	0,3963	134,3	1,079	140,4	6,1	292,537	-0,892	1906
	$\pm 0,0004$			$\pm 0,7$	$\pm 0,7$			± 8
Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)								
Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$								

A Tabela 8.1.4.3.3 refere-se ao sistema Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B), a Tabela 8.1.4.3.4 refere-se ao sistema 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B), ambas corridas a 298,15K.

Tabela 8.1.4.3.3 – Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B) a 298,15K

Ensaio	$x_{B,N}^1$	$Cp_M^{ideal\ 2}$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
1	0,9108	197,8	1,037	206	9	298,080	-2,439	700
	$\pm 0,0010$			± 1	± 1			± 3
2	0,8330	188,8	1,083	186,5	-2,3	298,289	-1,946	1154
	$\pm 0,0009$			$\pm 0,9$	$\pm 0,9$			± 4
3	0,7645	180,8	1,079	180,2	-0,5	298,313	-1,547	1451
	$\pm 0,0008$			$\pm 0,9$	$\pm 0,9$			± 4
4	0,7039	173,7	1,075	174,8	1,1	298,182	-1,334	1664
	$\pm 0,0007$			$\pm 0,9$	$\pm 0,9$			± 4
5	0,6500	167,4	1,125	158,6	-8,8	298,385	-1,148	1800
	$\pm 0,0007$			$\pm 0,8$	$\pm 0,8$			± 5
6	0,6016	161,7	1,126	153,5	-8,2	298,431	-0,986	1883
	$\pm 0,0006$			$\pm 0,8$	$\pm 0,8$			± 5
7	0,5582	156,7	1,137	147,2	-9,5	298,331	-0,963	1951
	$\pm 0,0006$			$\pm 0,8$	$\pm 0,8$			± 5
8	0,5189	152,1	1,101	150,1	-2,0	298,205	-0,858	1997
	$\pm 0,0005$			$\pm 0,8$	$\pm 0,8$			± 5
9	0,4833	147,9	1,099	146,8	-1,2	298,066	-0,757	2017
	$\pm 0,0005$			$\pm 0,7$	$\pm 0,8$			± 5
Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)								
Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$								

Tabela 8.1.4.3.4 – 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B) a 298,15K

Ensaio	$x_{A,N}^1$	$Cp_M^{ideal}{}^2$	ΔT_R^3	Cp_M^4	$Cp^E{}^5$	T^6	ΔT_{Cal}^7	$h^E{}^8$
1	0,0464 $\pm 0,0002$	96,9	1,142	96,5 $\pm 0,5$	-0,4 $\pm 0,5$	298,315	-3,629	505 ± 2
2	0,0927 $\pm 0,0002$	102,3	1,211	92,7 $\pm 0,5$	-9,6 $\pm 0,5$	298,247	-3,044	900 ± 3
3	0,1386 $\pm 0,0003$	107,7	1,197	98,4 $\pm 0,5$	-9,2 $\pm 0,5$	298,218	-2,502	1217 ± 3
4	0,1841 $\pm 0,0003$	113,0	1,186	104,0 $\pm 0,6$	-9,0 $\pm 0,6$	298,286	-2,069	1469 ± 4
5	0,2289 $\pm 0,0003$	118,2	1,204	105,8 $\pm 0,6$	-12,4 $\pm 0,6$	298,248	-1,709	1656 ± 4
6	0,2728 $\pm 0,0003$	123,3	1,188	111,8 $\pm 0,6$	-11,5 $\pm 0,6$	298,292	-1,425	1796 ± 4
7	0,3157 $\pm 0,0004$	128,3	1,191	115,4 $\pm 0,6$	-12,9 $\pm 0,6$	298,179	-1,221	1897 ± 4
8	0,3574 $\pm 0,0004$	133,2	1,173	121,9 $\pm 0,7$	-11,3 $\pm 0,7$	298,167	-1,033	1966 ± 4
9	0,4188 $\pm 0,0004$	140,4	1,183	126,1 $\pm 0,7$	-14,3 $\pm 0,7$	298,105	-1,239	2006 ± 5

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$

A Tabela 8.1.4.3.5 refere-se ao sistema Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B), a Tabela 8.1.4.3.6 refere-se ao sistema 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B), ambas corridas a 313,15K.

Tabela 8.1.4.3.5 – Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B) a 313,15K

Ensaio	$x_{B,N}^1$	$Cp_M^{ideal}{}^2$	ΔT_R^3	Cp_M^4	$Cp^E{}^5$	T^6	ΔT_{Cal}^7	$h^E{}^8$
1	0,9114 $\pm 0,0010$	209,6	0,922	215 ± 1	6 ± 1	313,169	-2,587	776 ± 4
2	0,8340 $\pm 0,0009$	199,6	0,943	200 ± 1	0 ± 1	313,309	-1,889	1241 ± 4
3	0,7658 $\pm 0,0008$	190,9	0,879	212 ± 1	21 ± 1	314,582	-1,552	1560 ± 5

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$

Tabela 8.1.4.3.5 – Continuação

Ensaio	$x_{B,N}^1$	$Cp_M^{ideal\ 2}$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
4	0,7054 $\pm 0,0007$	183,2	0,960	181 ± 1	-2 ± 1	313,099	-1,258	1758 ± 5
5	0,6516 $\pm 0,0007$	176,3	0,959	175 ± 1	-1 ± 1	313,403	-1,124	1903 ± 5
6	0,6033 $\pm 0,0006$	170,1	1,099	139,3 $\pm 0,9$	-30,8 $\pm 0,9$	313,397	-1,106	2001 ± 6
7	0,5599 $\pm 0,0006$	164,5	1,088	137,6 $\pm 0,9$	-26,9 $\pm 0,9$	313,292	-1,050	2074 ± 6
8	0,5207 $\pm 0,0005$	159,5	1,095	132,7 $\pm 0,8$	-26,8 $\pm 0,8$	312,832	-0,981	2124 ± 6
9	0,4850 $\pm 0,0005$	154,9	1,080	132,2 $\pm 0,8$	-22,7 $\pm 0,8$	313,266	-0,876	2151 ± 6
10	0,4526 $\pm 0,0005$	150,8	1,081	129,1 $\pm 0,8$	-21,7 $\pm 0,8$	313,343	-0,714	2145 ± 6
11	0,4229 $\pm 0,0004$	147,0	1,064	129,4 $\pm 0,8$	-17,6 $\pm 0,8$	313,078	-0,656	2131 ± 6

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J\ mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4}\ K$

Tabela 8.1.4.3.6 – 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B) a 313,15K

Ensaio	$x_{A,N}^1$	$Cp_M^{ideal\ 2}$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
1	0,0467 $\pm 0,0002$	98,7	1,123	86,9 $\pm 0,6$	-11,8 $\pm 0,6$	313,108	-3,941	521 ± 3
2	0,0933 $\pm 0,0003$	104,7	1,118	91,5 $\pm 0,6$	-13,2 $\pm 0,6$	313,161	-3,256	949 ± 4
3	0,1395 $\pm 0,0003$	110,6	1,109	96,7 $\pm 0,6$	-13,9 $\pm 0,6$	313,186	-2,606	1282 ± 4
4	0,1852 $\pm 0,0003$	116,5	1,117	99,6 $\pm 0,6$	-16,9 $\pm 0,6$	313,973	-2,076	1532 ± 4
5	0,2302 $\pm 0,0003$	122,3	1,122	102,9 $\pm 0,7$	-19,4 $\pm 0,7$	313,226	-1,734	1719 ± 4
6	0,2742 $\pm 0,0003$	127,9	1,061	116,0 $\pm 0,7$	-11,9 $\pm 0,7$	314,084	-1,453	1864 ± 5
7	0,3172 $\pm 0,0004$	133,4	1,074	117,9 $\pm 0,7$	-15,5 $\pm 0,7$	313,318	-1,224	1970 ± 5

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J\ mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4}\ K$

Tabela 8.1.4.3.6 – Continuação

Ensaio	$x_{A,N}^1$	$Cp_M^{ideal}{}^2$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
8	0,3590	138,8	1,028	129,9	-8,8	313,317	-1,058	2049
	$\pm 0,0004$			$\pm 0,8$	$\pm 0,8$			± 5

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)
 Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$

A Tabela 8.1.4.3.7 refere-se ao sistema Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B), a Tabela 8.1.4.3.8 refere-se ao sistema 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B), ambas corridas a 323,15K.

Tabela 8.1.4.3.7 – Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B) a 323,15K

Ensaio	$x_{B,N}^1$	$Cp_M^{ideal}{}^2$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
1	0,9118	218,0	0,943	202	-16	323,308	-2,569	906
	$\pm 0,0010$			± 1	± 1			± 4
2	0,8346	207,5	0,955	190	-17	323,156	-1,990	1402
	$\pm 0,0009$			± 1	± 1			± 4
3	0,7667	198,2	0,948	185	-13	323,216	-1,706	1716
	$\pm 0,0008$			± 1	± 1			± 4
4	0,7064	190,0	0,916	188	-2	323,321	-1,549	1895
	$\pm 0,0007$			± 1	± 1			± 5
5	0,6527	182,7	0,901	186	3	323,217	-1,348	2049
	$\pm 0,0007$			± 1	± 1			± 5
6	0,6045	176,1	0,882	186	10	323,171	-1,207	2143
	$\pm 0,0006$			± 1	± 1			± 5
7	0,5611	170,2	0,883	181	10	323,288	-1,055	2243
	$\pm 0,0006$			± 1	± 1			± 6
8	0,5219	164,8	0,874	179	14	323,100	-1,033	2303
	$\pm 0,0005$			± 1	± 1			± 6
9	0,4863	160,0	0,865	176,7	16,8	324,300	-0,923	2327
	$\pm 0,0005$			$\pm 0,9$	$\pm 0,9$			± 7
10	0,4538	155,6	0,850	177,0	21,5	324,748	-0,823	2305
	$\pm 0,0005$			$\pm 0,9$	$\pm 0,9$			± 7

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)
 Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$

Tabela 8.1.4.3.8 – 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B) a 323,15K

Ensaio	$x_{A,N}^1$	$Cp_M^{ideal\ 2}$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
1	0,0469 $\pm 0,0002$	100,1	1,082	89,2 $\pm 0,6$	-10,9 $\pm 0,6$	323,921	-3,822	531 ± 3
2	0,0937 $\pm 0,0003$	106,5	1,012	103,1 $\pm 0,6$	-3,4 $\pm 0,6$	323,112	-3,070	975 ± 4
3	0,1401 $\pm 0,0003$	112,8	1,026	105,4 $\pm 0,6$	-7,4 $\pm 0,6$	323,288	-2,475	1315 ± 4
4	0,1859 $\pm 0,0003$	119,1	1,120	96,0 $\pm 0,6$	-23,0 $\pm 0,6$	323,287	-2,065	1557 ± 4
5	0,2310 $\pm 0,0003$	125,2	1,029	113,6 $\pm 0,7$	-11,6 $\pm 0,7$	323,166	-1,702	1759 ± 4
6	0,2752 $\pm 0,0003$	131,2	1,007	121,6 $\pm 0,7$	-9,6 $\pm 0,7$	324,863	-1,446	1916 ± 5
7	0,3183 $\pm 0,0004$	137,1	1,035	120,8 $\pm 0,7$	-16,3 $\pm 0,7$	323,601	-1,189	2021 ± 5
8	0,3601 $\pm 0,0004$	142,8	1,152	105,7 $\pm 0,7$	-37,1 $\pm 0,7$	326,435	-0,984	2133 ± 6
9	0,4006 $\pm 0,0004$	148,3	0,905	156,2 $\pm 0,9$	7,8 $\pm 0,9$	323,225	-0,904	2194 ± 6

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$

8.1.4.4 Soluções 1-Hexanol + Acetonitrila

A Tabela 8.1.4.4.1 refere-se ao sistema Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B), a Tabela 8.1.4.4.2 refere-se ao sistema 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B), ambas corridas a 288,15K.

Tabela 8.1.4.4.1 – Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B) a 288,15K

Ensaio	$x_{B,N}^1$	$Cp_M^{ideal\ 2}$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
1	0,8980 $\pm 0,0011$	217,2	1,115	211 ± 1	-6 ± 1	292,872	-2,565	798 ± 6
2	0,8114 $\pm 0,0009$	205,0	1,144	193 ± 1	-12 ± 1	288,104	-2,058	1290 ± 6
3	0,7368 $\pm 0,0008$	194,5	1,185	174 ± 1	-20 ± 1	288,311	-1,657	1595 ± 6

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$

Tabela 8.1.4.4.1 – Continuação

Ensaio	$x_{B,N}^1$	$Cp_M^{ideal^2}$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E^5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E^8}
4	0,6722 $\pm 0,0007$	185,4	1,089	188 ± 1	3 ± 1	288,455	-1,245	1778 ± 6
5	0,6156 $\pm 0,0007$	177,4	1,161	164,6 $\pm 0,9$	-12,8 $\pm 0,9$	288,308	-1,174	1910 ± 6
6	0,5657 $\pm 0,0006$	170,4	1,139	162,8 $\pm 0,9$	-7,5 $\pm 0,9$	288,133	-1,040	1998 ± 6
7	0,5214 $\pm 0,0006$	164,1	1,117	161,7 $\pm 0,8$	-2,4 $\pm 0,8$	288,413	-0,934	2055 ± 6
8	0,4819 $\pm 0,0005$	158,6	1,049	171,0 $\pm 0,8$	12,4 $\pm 0,8$	288,530	-0,836	2092 ± 6
9	0,4465 $\pm 0,0005$	153,6	1,215	134,5 $\pm 0,7$	-19,1 $\pm 0,8$	288,419	-0,795	2104 ± 6
10	0,4145 $\pm 0,0004$	149,1	1,231	128,3 $\pm 0,7$	-20,8 $\pm 0,7$	288,823	-0,645	2079 ± 6

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$

Tabela 8.1.4.4.2 – 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B) a 288,15K

Ensaio	$x_{A,N}^1$	$Cp_M^{ideal^2}$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E^5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E^8}
1	0,0402 $\pm 0,0002$	96,4	1,205	88,8 $\pm 0,5$	-7,5 $\pm 0,5$	289,864	-3,256	438 ± 2
2	0,0809 $\pm 0,0002$	102,1	1,198	94,4 $\pm 0,5$	-7,7 $\pm 0,5$	289,216	-2,656	788 ± 3
3	0,1219 $\pm 0,0002$	107,9	1,194	99,7 $\pm 0,5$	-8,2 $\pm 0,5$	290,202	-2,150	1069 ± 3
4	0,1629 $\pm 0,0003$	113,6	1,210	102,5 $\pm 0,6$	-11,1 $\pm 0,6$	288,218	-1,771	1286 ± 4
5	0,2038 $\pm 0,0003$	119,4	1,187	110,3 $\pm 0,6$	-9,1 $\pm 0,6$	289,093	-1,499	1464 ± 4
6	0,2445 $\pm 0,0003$	125,1	1,151	120,4 $\pm 0,6$	-4,7 $\pm 0,6$	287,637	-1,289	1615 ± 4
7	0,2846 $\pm 0,0003$	130,8	1,154	124,9 $\pm 0,7$	-5,8 $\pm 0,7$	291,051	-1,204	1750 ± 5
8	0,3241 $\pm 0,0004$	136,3	1,152	130,2 $\pm 0,7$	-6,2 $\pm 0,7$	288,835	-1,076	1855 ± 5

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$

Tabela 8.1.4.4.2 – Continuação

Ensaio	$x_{A,N}^1$	$Cp_M^{ideal^2}$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E^5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E^8}
9	0,3628	141,8	1,237	121,6	-20,2	290,028	-0,965	1951
	$\pm 0,0004$			$\pm 0,7$	$\pm 0,7$			± 6
Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)								
Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$								

A Tabela 8.1.4.4.3 refere-se ao sistema Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B), a Tabela 8.1.4.4.4 refere-se ao sistema 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B), ambas corridas a 298,15K.

Tabela 8.1.4.4.3 – Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B) a 298,15K

Ensaio	$x_{B,N}^1$	$Cp_M^{ideal^2}$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E^5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E^8}
1	0,9580	234,0	1,058	237	3	298,233	-1,179	390
	$\pm 0,0012$			± 1	± 1			± 2
2	0,9187	228,2	1,037	238	10	298,724	-0,971	690
	$\pm 0,0011$			± 1	± 1			± 2
3	0,8295	214,9	1,029	227	13	299,190	-2,144	1293
	$\pm 0,0010$			± 1	± 1			± 4
4	0,7530	203,5	0,997	226	22	298,628	-1,758	1711
	$\pm 0,0009$			± 1	± 1			± 5
5	0,6866	193,6	1,125	182	-11	298,361	-1,531	1967
	$\pm 0,0008$			± 1	± 1			± 5
6	0,6286	185,0	1,116	176,8	-8,2	298,300	-1,251	2116
	$\pm 0,0007$			$\pm 0,9$	$\pm 0,9$			± 5
7	0,5774	177,4	1,015	194,3	16,9	298,447	-1,142	2242
	$\pm 0,0006$			$\pm 0,9$	$\pm 0,9$			± 6
8	0,5321	170,6	1,075	173,2	2,5	298,378	-0,941	2298
	$\pm 0,0006$			$\pm 0,9$	$\pm 0,9$			± 6
9	0,4916	164,6	1,113	159,6	-5,0	298,375	-0,878	2325
	$\pm 0,0005$			$\pm 0,8$	$\pm 0,8$			± 6
10	0,4554	159,2	1,074	162,9	3,7	298,519	-0,778	2329
	$\pm 0,0005$			$\pm 0,8$	$\pm 0,8$			± 6
11	0,4227	154,4	1,166	140,8	-13,5	298,662	-0,723	2318
	$\pm 0,0005$			$\pm 0,8$	$\pm 0,8$			± 6
Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)								
Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$								

Tabela 8.1.4.4.4 – 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B) a 298,15K

Ensaio	$x_{A,N}^1$	$Cp_M^{ideal}{}^2$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
1	0,0405 $\pm 0,0002$	97,5	1,077	105,5 $\pm 0,5$	8,0 $\pm 0,5$	298,342	-3,415	506 ± 2
2	0,0815 $\pm 0,0002$	103,6	1,064	113,0 $\pm 0,6$	9,4 $\pm 0,6$	298,182	-2,961	953 ± 3
3	0,1226 $\pm 0,0002$	109,7	1,097	113,7 $\pm 0,6$	4,0 $\pm 0,6$	298,215	-2,377	1294 ± 3
4	0,1639 $\pm 0,0003$	115,9	1,003	135,2 $\pm 0,6$	19,3 $\pm 0,6$	298,223	-1,962	1595 ± 4
5	0,2050 $\pm 0,0003$	122,0	1,140	118,0 $\pm 0,6$	-3,9 $\pm 0,6$	298,344	-1,705	1811 ± 4
6	0,2457 $\pm 0,0003$	128,0	1,083	132,6 $\pm 0,7$	4,6 $\pm 0,7$	298,480	-1,434	1984 ± 4
7	0,2860 $\pm 0,0003$	134,0	1,053	143,6 $\pm 0,7$	9,6 $\pm 0,7$	298,166	-1,201	2118 ± 5
8	0,3257 $\pm 0,0004$	139,9	1,189	125,3 $\pm 0,7$	-14,6 $\pm 0,7$	298,202	-1,030	2192 ± 5
9	0,3849 $\pm 0,0004$	148,7	1,024	163,8 $\pm 0,8$	15,1 $\pm 0,8$	298,191	-1,208	2271 ± 5

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$

A Tabela 8.1.4.4.5 refere-se ao sistema Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B), a Tabela 8.1.4.4.6 refere-se ao sistema 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B), ambas corridas a 313,15K.

Tabela 8.1.4.4.5 – Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B) a 313,15K

Ensaio	$x_{B,N}^1$	$Cp_M^{ideal}{}^2$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
1	0,8993 $\pm 0,0011$	238,8	0,900	253 ± 1	14 ± 1	313,104	-2,682	937 ± 4
2	0,8134 $\pm 0,0009$	224,9	0,957	220 ± 1	-5 ± 1	313,295	-2,023	1479 ± 5
3	0,7395 $\pm 0,0008$	212,9	0,991	199 ± 1	-14 ± 1	313,047	-1,664	1820 ± 5

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$

Tabela 8.1.4.4.5 – Continuação

Ensaio	$x_{B,N}^1$	$Cp_M^{ideal\ 2}$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
4	0,6752 $\pm 0,0007$	202,4	1,057	174 ± 1	-29 ± 1	313,076	-1,492	2043 ± 6
5	0,6188 $\pm 0,0007$	193,3	0,968	189 ± 1	-4 ± 1	313,165	-1,300	2222 ± 6
6	0,5690 $\pm 0,0006$	185,2	0,964	183 ± 1	-2 ± 1	313,318	-1,147	2341 ± 6
7	0,5248 $\pm 0,0006$	178,0	0,950	181 ± 1	3 ± 1	313,214	-1,004	2415 ± 7
8	0,4853 $\pm 0,0005$	171,6	1,006	161,5 $\pm 0,9$	-10,1 $\pm 0,9$	312,565	-0,933	2444 ± 7
9	0,4498 $\pm 0,0005$	165,8	1,073	142,7 $\pm 0,9$	-23,1 $\pm 0,9$	313,125	-0,827	2441 ± 7
10	0,4178 $\pm 0,0004$	160,6	1,019	149,8 $\pm 0,9$	-10,8 $\pm 0,9$	313,351	-0,707	2419 ± 7
11	0,3888 $\pm 0,0004$	155,9	1,025	144,8 $\pm 0,8$	-11,1 $\pm 0,9$	313,222	-0,643	2387 ± 7

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J\ mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4}\ K$

Tabela 8.1.4.4.6 – 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B) a 313,15K

Ensaio	$x_{A,N}^1$	$Cp_M^{ideal\ 2}$	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
1	0,0408 $\pm 0,0002$	99,4	1,033	99,0 $\pm 0,6$	-0,4 $\pm 0,6$	313,072	-3,808	551 ± 3
2	0,0819 $\pm 0,0002$	106,1	1,033	104,2 $\pm 0,6$	-1,9 $\pm 0,6$	313,111	-3,063	995 ± 4
3	0,1233 $\pm 0,0002$	112,8	1,104	99,2 $\pm 0,6$	-13,6 $\pm 0,6$	313,451	-2,528	1332 ± 4
4	0,1648 $\pm 0,0003$	119,5	1,101	104,4 $\pm 0,7$	-15,2 $\pm 0,7$	313,113	-2,074	1596 ± 4
5	0,2060 $\pm 0,0003$	126,2	1,022	121,9 $\pm 0,7$	-4,4 $\pm 0,7$	313,399	-1,836	1840 ± 5
6	0,2470 $\pm 0,0003$	132,9	1,012	129,0 $\pm 0,7$	-3,9 $\pm 0,7$	313,117	-1,548	2034 ± 5
7	0,2874 $\pm 0,0003$	139,4	1,119	115,6 $\pm 0,7$	-23,8 $\pm 0,7$	313,088	-1,314	2155 ± 5

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J\ mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4}\ K$

Tabela 8.1.4.4.6 – Continuação

Ensaio	$x_{A,N}^1$	Cp_M^{ideal2}	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
8	0,3271	145,9	1,068	128,8	-17,1	313,118	-1,143	2254
	$\pm 0,0004$			$\pm 0,8$	$\pm 0,8$			± 5

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$

A Tabela 8.1.4.4.7 refere-se ao sistema Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B), a Tabela 8.1.4.4.8 refere-se ao sistema 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B), ambas corridas a 323,15K.

Tabela 8.1.4.4.7 – Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B) a 323,15K

Ensaio	$x_{B,N}^1$	Cp_M^{ideal2}	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^{E8}
1	0,8997	248,7	0,834	273	24	323,218	-2,505	933
	$\pm 0,0011$			± 1	± 1			± 4
2	0,8142	234,0	0,962	212	-22	323,014	-2,126	1490
	$\pm 0,0009$			± 1	± 1			± 5
3	0,7404	221,3	0,911	218	-3	323,119	-1,747	1895
	$\pm 0,0008$			± 1	± 1			± 6
4	0,6762	210,2	0,917	207	-3	323,205	-1,523	2178
	$\pm 0,0007$			± 1	± 1			± 6
5	0,6199	200,5	0,938	192	-8	323,569	-1,400	2384
	$\pm 0,0007$			± 1	± 1			± 6
6	0,5702	191,9	0,963	178	-14	323,165	-1,231	2511
	$\pm 0,0006$			± 1	± 1			± 7
7	0,5260	184,3	0,942	178	-6	323,219	-1,140	2607
	$\pm 0,0006$			± 1	± 1			± 7
8	0,4865	177,5	0,956	169	-9	322,762	-1,018	2658
	$\pm 0,0005$			± 1	± 1			± 7
9	0,4510	171,4	0,990	155,8	-15,6	323,436	-0,956	2685
	$\pm 0,0005$			$\pm 0,9$	$\pm 0,9$			± 7
10	0,4190	165,9	1,060	137,0	-28,9	323,092	-0,853	2671
	$\pm 0,0004$			$\pm 0,9$	$\pm 0,9$			± 7
11	0,3900	160,9	1,035	138,4	-22,5	323,065	-0,641	2619
	$\pm 0,0004$			$\pm 0,9$	$\pm 0,9$			± 7

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$

Tabela 8.1.4.4.8 – 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B) a 323,15K

Ensaio	$x_{A,N}^1$	Cp_M^{ideal2}	ΔT_R^3	Cp_M^4	Cp^{E5}	T^6	ΔT_{Cal}^7	h^E8
1	0,0410	100,8	1,031	96,5	-4,3	322,893	-3,955	570
	$\pm 0,0002$			$\pm 0,6$	$\pm 0,6$			± 3
2	0,0823	107,9	1,001	106,1	-1,8	322,987	-3,072	1026
	$\pm 0,0002$			$\pm 0,6$	$\pm 0,6$			± 4
3	0,1239	115,1	1,083	99,0	-16,1	323,949	-2,556	1379
	$\pm 0,0002$			$\pm 0,6$	$\pm 0,6$			± 4
4	0,1655	122,2	1,024	112,9	-9,4	323,223	-2,140	1674
	$\pm 0,0003$			$\pm 0,7$	$\pm 0,7$			± 5
5	0,2069	129,3	1,053	113,1	-16,2	322,803	-1,825	1900
	$\pm 0,0003$			$\pm 0,7$	$\pm 0,7$			± 5
6	0,2479	136,4	1,105	109,6	-26,8	325,030	-1,703	2113
	$\pm 0,0003$			$\pm 0,7$	$\pm 0,7$			± 5
7	0,2884	143,4	1,081	118,0	-25,4	324,862	-1,577	2285
	$\pm 0,0003$			$\pm 0,8$	$\pm 0,8$			± 6
8	0,3282	150,2	1,065	125,3	-24,9	323,335	-1,302	2406
	$\pm 0,0004$			$\pm 0,8$	$\pm 0,8$			± 6

Unidades: 1 – adimensional 2,4 e 5 - ($J mol^{-1} K^{-1}$) 3,6 e 7 - (K) 8 - ($J mol^{-1}$)

Incerteza: 3,6 e 7 $\pm 5 \times 10^{-4} K$

8.2 Gráficos

Os resultados de entalpia molar em excesso são apresentados na forma de gráficos nas Figuras 8.2.1 a 8.2.12 em função da fração molar para todas as soluções estudadas. As soluções binárias, Etanol + Água e Ciclohexano + n-Hexano, foram utilizadas para teste do calorímetro. Os resultados obtidos das soluções teste foram comparados com resultados disponíveis na literatura.

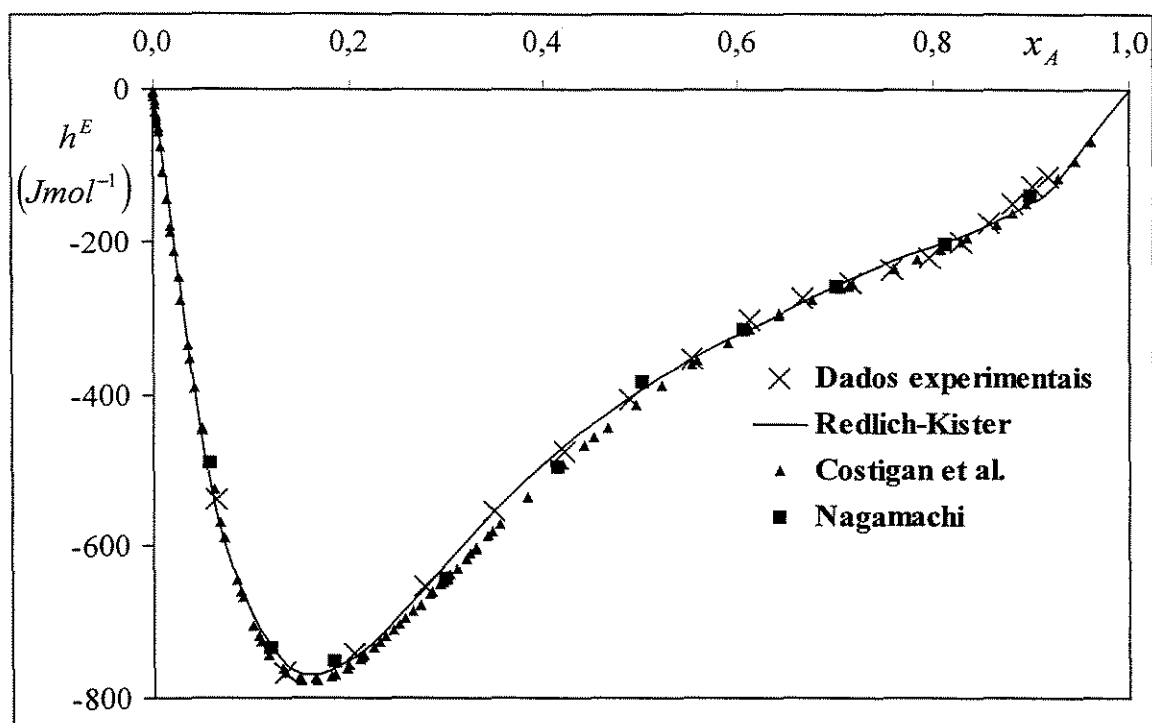


Figura 8.2.1 – Resultados experimentais e resultados da literatura [71, 78] para a solução binária Etanol (A) + Água (B) a 298,15K

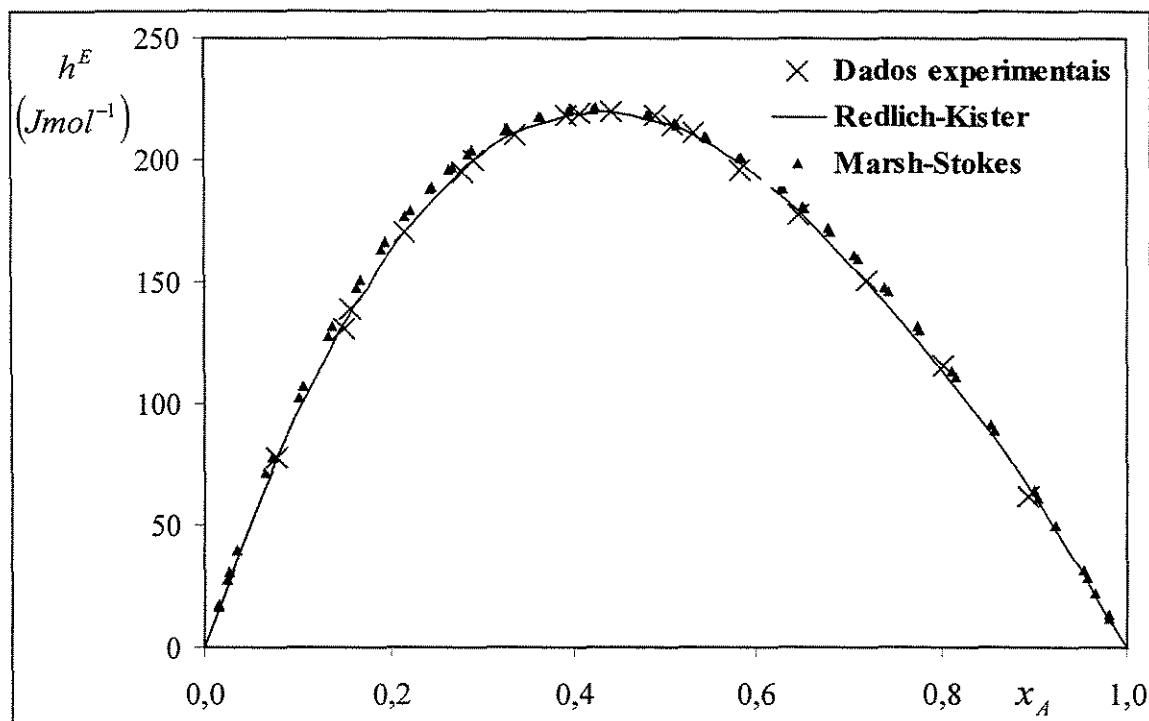


Figura 8.2.2 – Resultados experimentais e resultados da literatura [44] para a solução binária n-Hexano (A) + Ciclohexano (B) a 298,15K

Os resultados de entalpia molar em excesso para as soluções binárias de Acetonitrila + 1-Pentanol as temperaturas de 288,15, 298,15, 313,15 e 323,15K estão presentes nas Figuras 8.2.3 , 8.2.4 , 8.2.5 e 8.2.6 respectivamente.

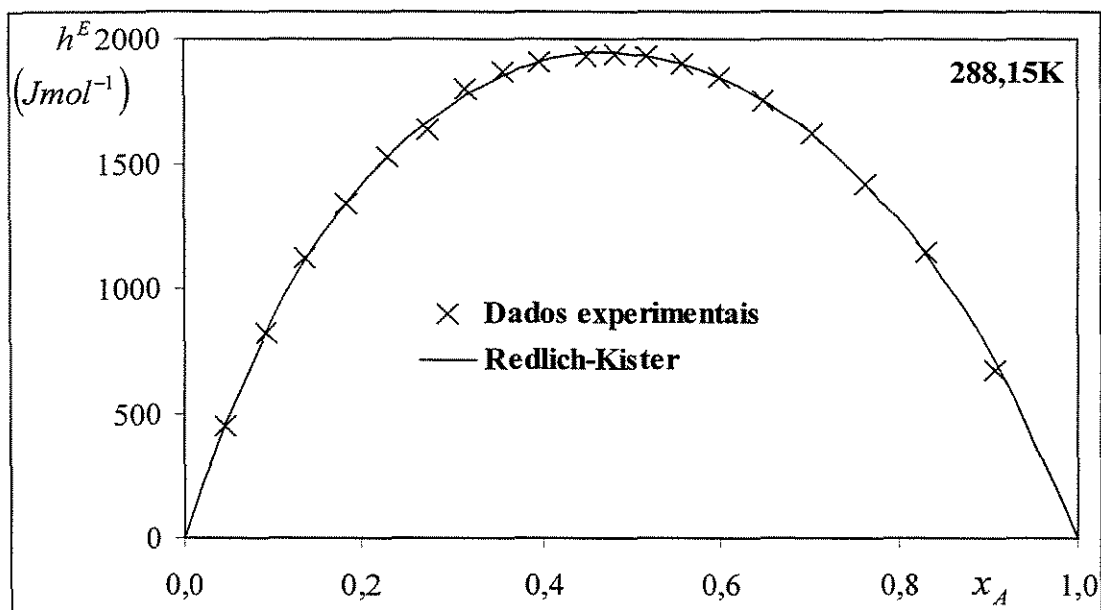


Figura 8.2.3 – Resultados experimentais para a solução binária 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B) a 288,15K.

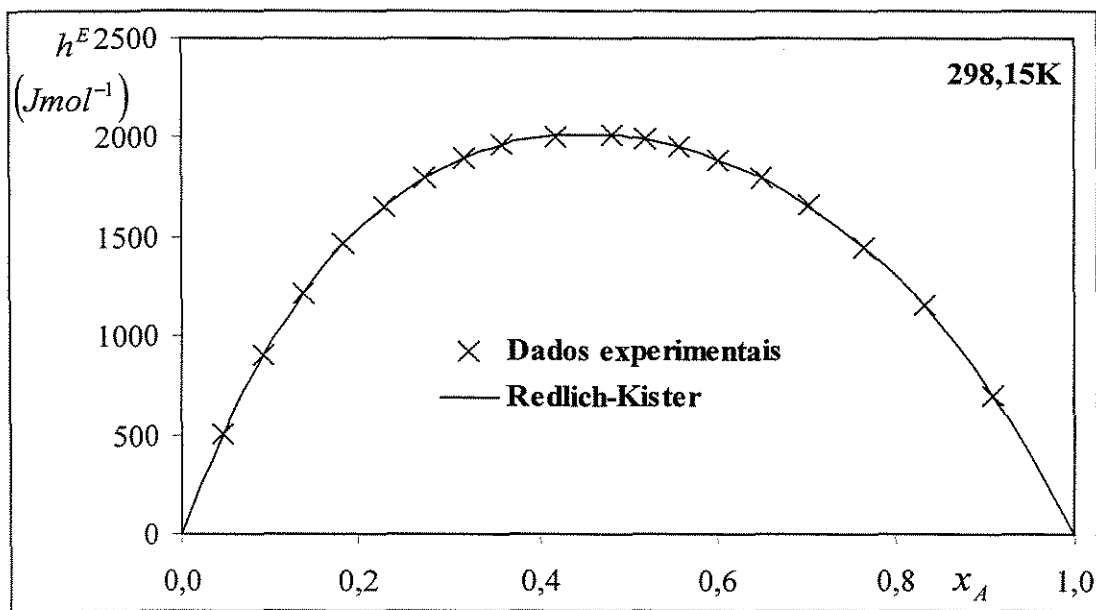


Figura 8.2.4 – Resultados experimentais para a solução binária 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B) a 298,15K.

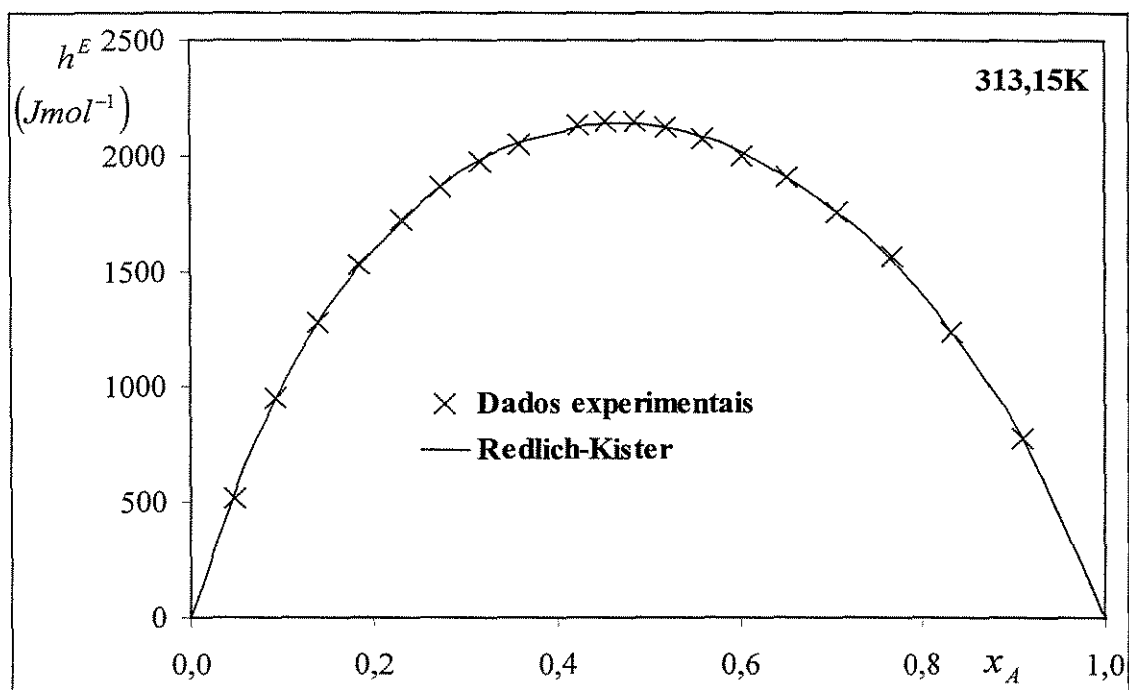


Figura 8.2.5 – Resultados experimentais para a solução binária 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B) a 313,15K.

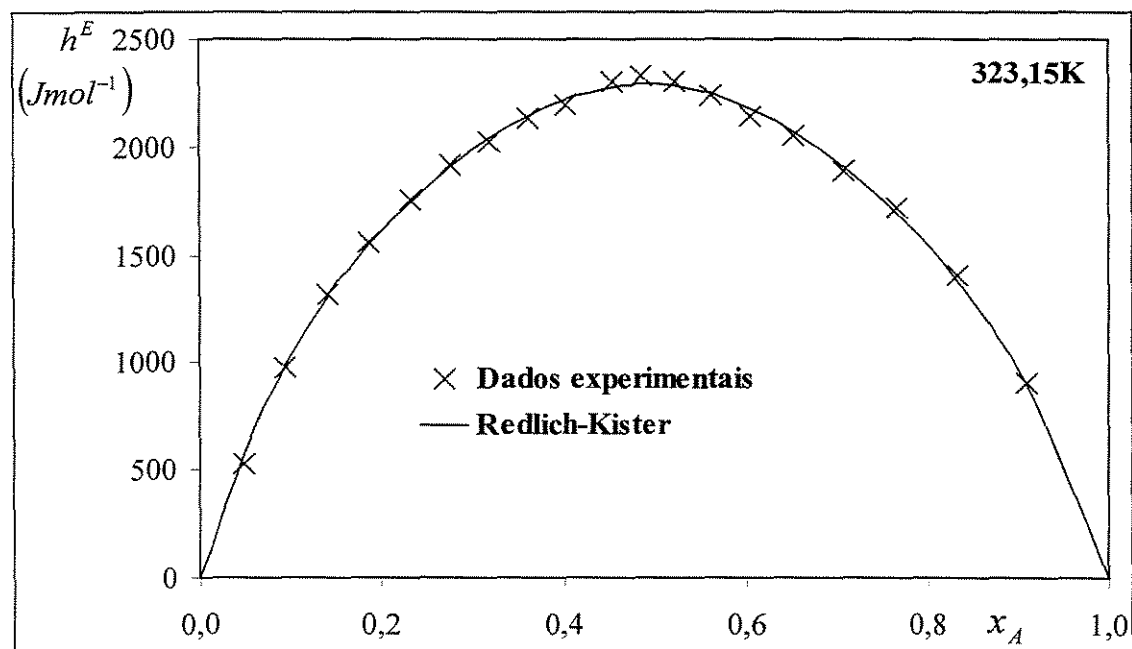


Figura 8.2.6 – Resultados experimentais para a solução binária 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B) a 323,15K.

Os resultados de entalpia molar em excesso para as soluções binárias de Acetonitrila + 1-Hexanol as temperaturas de 288,15, 298,15, 313,15 e 323,15K estão presentes nas Figuras 8.2.7, 8.2.8, 8.2.9 e 8.2.10 respectivamente.

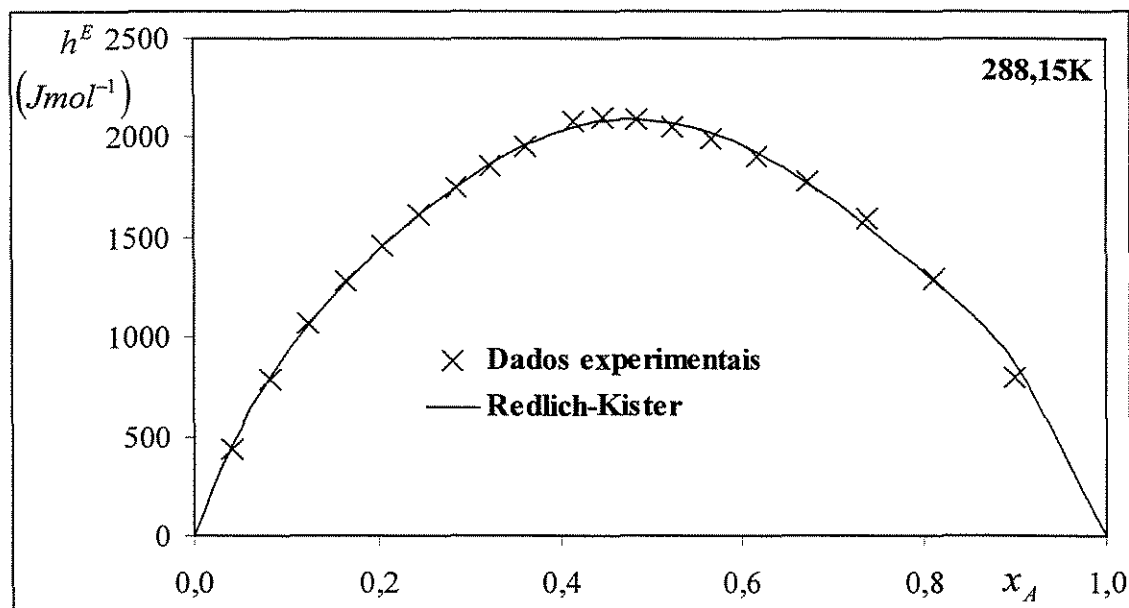


Figura 8.2.7 – Resultados experimentais para a solução binária 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B) a 288,15K.

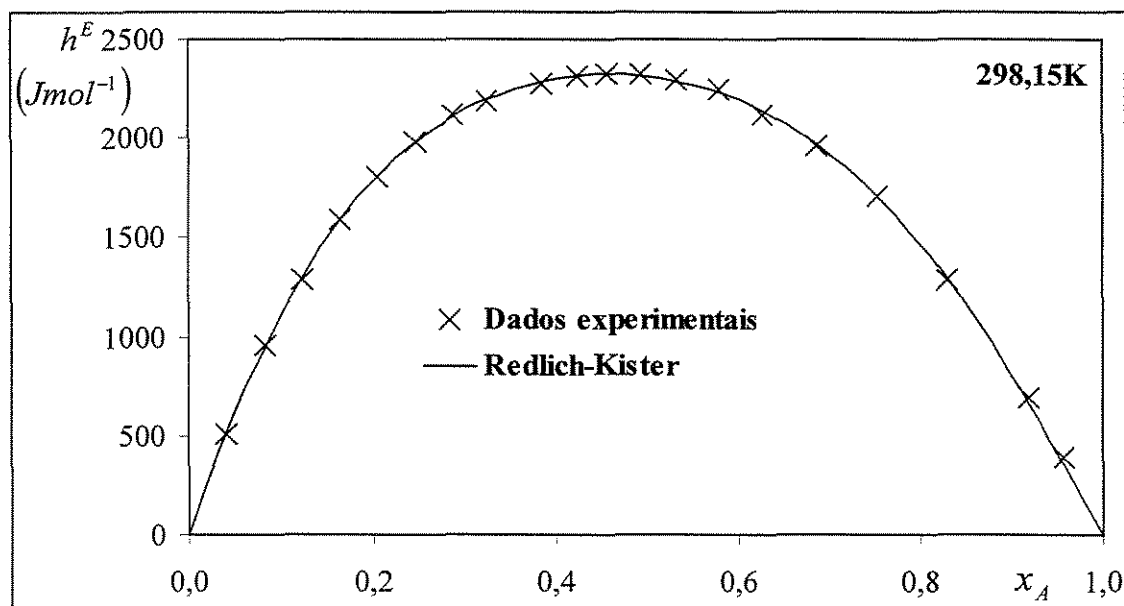


Figura 8.2.8 – Resultados experimentais para a solução binária 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B) a 298,15K.

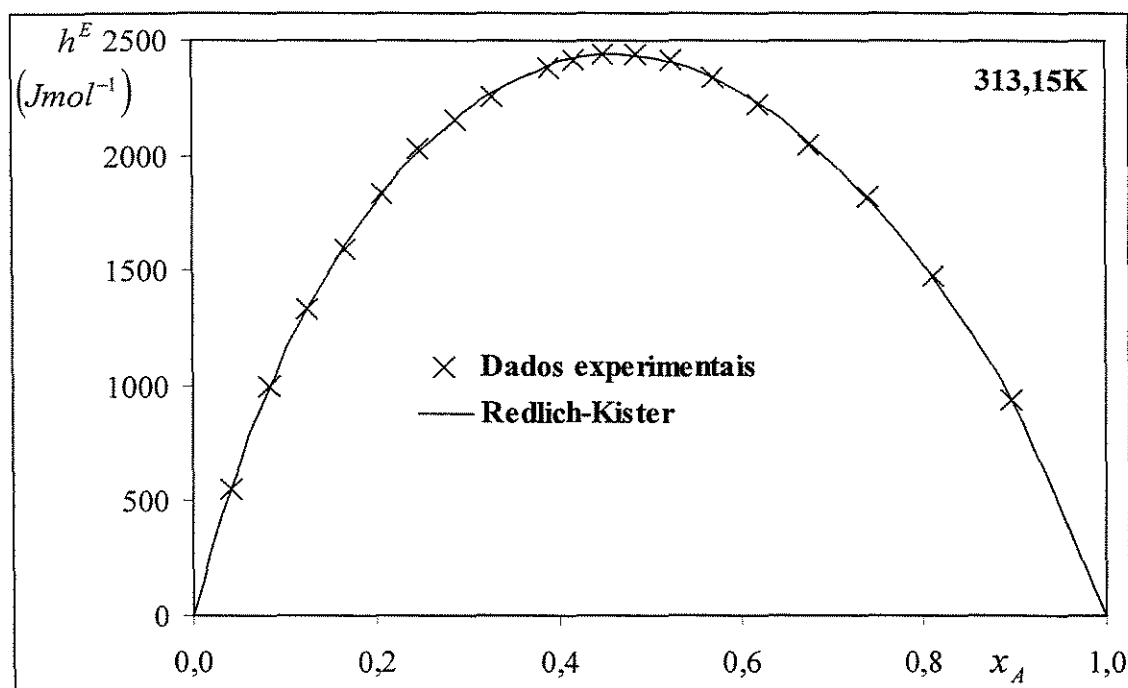


Figura 8.2.9 – Resultados experimentais para a solução binária 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B) a 313,15K.

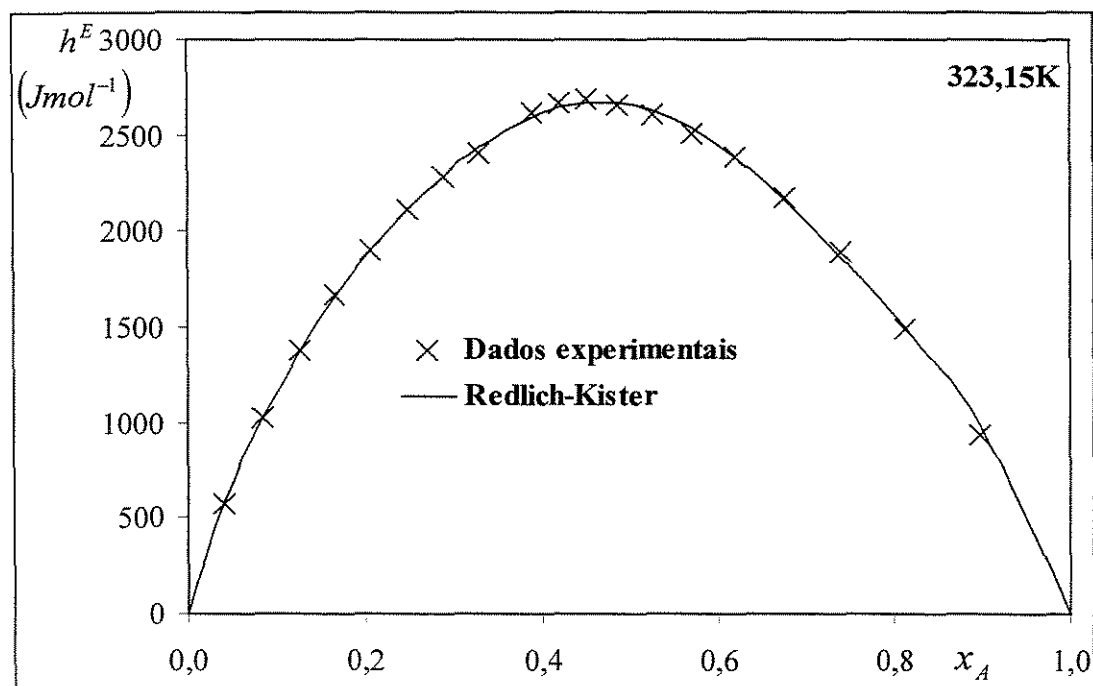


Figura 8.2.10 – Resultados experimentais para a solução binária 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B) a 323,15K.

As Figuras 8.2.11 e 8.2.12 mostram, respectivamente, o comportamento das soluções de Acetonitrila + 1-Pentanol e Acetonitrila + 1-Hexanol com o aumento da temperatura.

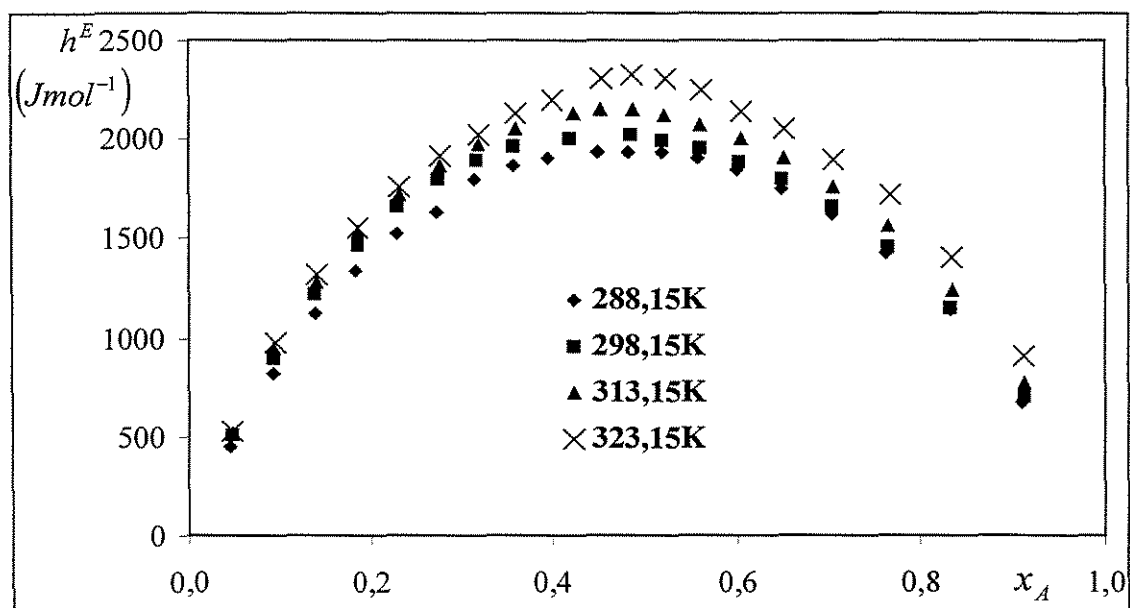


Figura 8.2.11 – Comportamento da solução binária 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B) com a temperatura

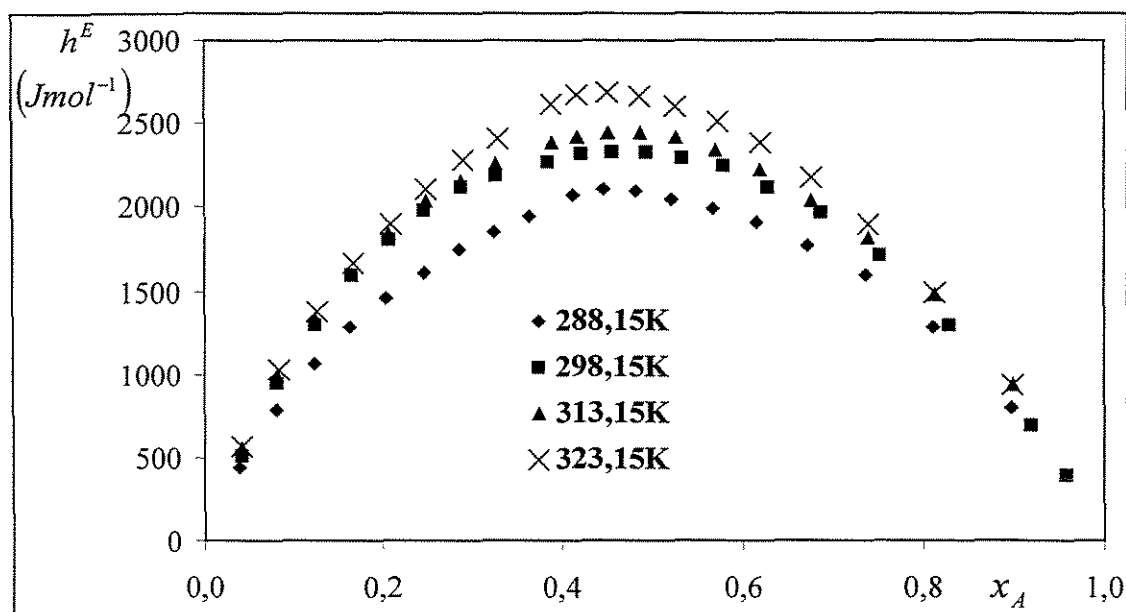


Figura 8.2.12 – Comportamento da solução binária 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B) com a temperatura

9. RESULTADOS DA MODELAGEM

Os resultados obtidos na aplicação dos modelos PFP e ERAS na correlação dos dados experimentais de entalpia molar em excesso são apresentados sob a forma de tabelas e gráficos.

Os dados tabelados de coeficiente de expansão térmica, coeficiente de compressibilidade isotérmica e volume molar V dos componentes puros necessários para os cálculos dos modelos PFP e ERAS são apresentados.

Tabela 9.1 – Temperatura T , coeficiente de expansão térmica α , coeficiente de compressibilidade isotérmica β e volume molar V

<i>Componentes</i>	$T (K)$	$\alpha \times 10^4 (K^{-1})$	$\beta \times 10^4 (MPa^{-1})$	$V (cm^3 mol^{-1})$
Acetonitrila	288,15	13,530 ^(c)	9,760 ^(c)	52,080 ^(d)
	298,15	13,680 ^(e)	10,700 ^(e)	52,780 ^(d)
	313,15	13,890 ^(c)	12,110 ^(c)	53,930 ^(d)
	323,15	14,030 ^(c)	13,050 ^(c)	54,700 ^(d)
1-Pentanol	288,15	8,796 ^(c)	8,310 ^(c)	107,565 ^(d)
	298,15	9,000 ^(a)	8,820 ^(a)	108,681 ^(d)
	313,15	9,480 ^(b)	9,650 ^(b)	110,544 ^(d)
	323,15	9,810 ^(c)	10,250 ^(c)	111,814 ^(d)
1-Hexanol	288,15	8,631 ^(c)	7,900 ^(c)	124,057 ^(d)
	298,15	8,800 ^(a)	8,390 ^(a)	125,321 ^(d)
	313,15	9,170 ^(b)	9,170 ^(b)	127,298 ^(d)
	323,15	9,420 ^(c)	9,730 ^(c)	128,674 ^(d)

a – [5] b – [31] c – estimado d – [76] e – [79]

9.1 Modelo PFP

Os parâmetros dos componentes puros, volume característico, volume reduzido, pressão característica e temperatura reduzida calculados pelo modelo PFP estão presentes na Tabela 9.1.1.

Tabela 9.1.1 - Temperatura T , volume característico V^* , volume reduzido $\tilde{V}$, pressão característica P^* e temperatura reduzida $\tilde{T}$

<i>Componentes</i>	$T (K)$	$V^* (cm^3 mol^{-1})$	$\tilde{V}$	$P^* (J cm^{-3})$	$\tilde{T}$
Acetonitrila	288,15	39,8302	1,3076	682,9433	0,0654
	298,15	40,0278	1,3186	662,7545	0,0668
	313,15	40,4037	1,3348	639,9239	0,0688
	323,15	40,6537	1,3455	628,9631	0,0700
1-Pentanol	288,15	88,4474	1,2161	451,0982	0,0519
	298,15	88,5865	1,2268	457,9113	0,0537
	313,15	88,6604	1,2468	478,2356	0,0569
	323,15	88,7037	1,2605	491,4262	0,0589
1-Hexanol	288,15	102,2998	1,2127	462,9647	0,0513
	298,15	102,5063	1,2226	467,4171	0,0530
	313,15	102,6516	1,2401	481,5745	0,0558
	323,15	102,7750	1,2520	490,3947	0,0576

Na Tabela 9.1.2 são apresentados os valores de entalpia molar em excesso calculados pelo modelo PFP, bem como os valores calculados para as contribuições de interação e de volume livre.

Tabela 9.1.2 – Fração molar do álcool x_A , contribuição de interação h^E (Inter), contribuição de volume livre h^E (VL) e resultado pelo modelo h^E (PFP)

x_A	h^E (Inter) (J mol ⁻¹)	h^E (VL) (J mol ⁻¹)	h^E (PFP) (J mol ⁻¹)	x_A	h^E (Inter) (J mol ⁻¹)	h^E (VL) (J mol ⁻¹)	h^E (PFP) (J mol ⁻¹)
1 – Pentanol + Acetonitrila α 288,15 K							
0.0461	471,0	-13,6	457,3	0,4818	2030,8	-63,7	1967,1
0.0922	867,5	-25,4	842,1	0,5174	1991,7	-62,8	1928,9
0.1379	1194,0	-35,3	1158,7	0,5567	1927,2	-61,1	1866,1
0.1833	1458,5	-43,5	1415,0	0,6002	1831,4	-58,4	1773,0
0.2279	1665,3	-50,1	1615,2	0,6486	1696,6	-54,4	1642,2
0.2717	1821,5	-55,2	1766,2	0,7027	1513,4	-48,9	1464,5
0.3144	1932,5	-59,1	1873,5	0,7635	1269,8	-41,3	1228,4
0.3560	2004,6	-61,7	1942,9	0,8322	950,5	-31,2	919,3
0.3963	2042,9	-63,3	1979,6	0,9103	536,2	-17,7	518,5
0.4494	2049,6	-64,0	1985,6				
1 – Pentanol + Acetonitrila α 298,15 K							
0,0464	496,7	-13,8	482,9	0,4833	2128,2	-62,4	2065,9
0,0927	913,6	-25,5	888,1	0,5189	2086,4	-61,4	2025,1
0,1386	1256,5	-35,3	1221,2	0,5582	2018,0	-59,6	1958,4
0,1841	1533,4	-43,4	1490,0	0,6016	1917,0	-56,8	1860,1
0,2289	1750,2	-49,8	1700,4	0,6500	1774,9	-52,9	1722,0
0,2728	1913,2	-54,8	1858,5	0,7039	1582,7	-47,4	1535,4
0,3157	2029,1	-58,4	1970,7	0,7645	1327,3	-39,9	1287,4
0,3574	2103,8	-60,8	2042,9	0,8330	992,9	-30,0	962,9
0,4188	2151,2	-62,6	2088,6	0,9108	559,6	-17,0	542,6

Tabela 9.1.2 – Continuação

x_A	h^E (Inter) (J mol ⁻¹)	h^E (VL) (J mol ⁻¹)	h^E (PFP) (J mol ⁻¹)	x_A	h^E (Inter) (J mol ⁻¹)	h^E (VL) (J mol ⁻¹)	h^E (PFP) (J mol ⁻¹)
<i>1 – Pentanol + Acetonitrila a 313,15K</i>							
0,0467	522,7	-12,8	509,9	0,4850	2229,9	-55,6	2174,4
0,0933	961,2	-23,6	937,6	0,5207	2185,3	-54,5	2130,8
0,1395	1321,5	-32,5	1289,0	0,5599	2113,1	-52,8	2060,4
0,1852	1611,6	-39,7	1571,9	0,6033	2006,5	-50,2	1956,4
0,2302	1838,5	-45,4	1793,1	0,6516	1857,1	-46,5	1810,6
0,2742	2008,5	-49,7	1958,9	0,7054	1655,2	-41,5	1613,7
0,3172	2129,2	-52,8	2076,5	0,7658	1387,5	-34,8	1352,7
0,3590	2206,7	-54,8	2152,0	0,8340	1037,4	-26,1	1011,3
0,4229	2255,6	-56,1	2199,5	0,9114	584,2	-14,7	569,5
0,4526	2251,8	-56,0	2195,8				
<i>1 – Pentanol + Acetonitrila a 323,15K</i>							
0,0469	553,3	-12,0	541,2	0,4863	2353,6	-50,9	2302,7
0,0937	1017,1	-22,1	995,0	0,5219	2306,2	-49,8	2256,3
0,1401	1398,2	-30,4	1367,8	0,5611	2229,5	-48,2	2181,3
0,1859	1704,2	-37,0	1667,2	0,6045	2116,4	-45,7	2070,7
0,2310	1943,4	-42,1	1901,3	0,6527	1958,4	-42,3	1916,1
0,2752	2123,0	-46,0	2076,9	0,7064	1745,0	-37,6	1707,4
0,3183	2249,9	-48,7	2201,1	0,7667	1462,1	-31,5	1430,6
0,3601	2331,0	-50,5	2280,5	0,8346	1093,3	-23,6	1069,8
0,4006	2372,9	-51,4	2321,5	0,9118	615,2	-13,2	602,0
0,4538	2377,3	-51,4	2325,9				

Tabela 9.1.2 – Continuação

x_A	h^E (Inter) (J mol ⁻¹)	h^E (VL) (J mol ⁻¹)	h^E (PFP) (J mol ⁻¹)	x_A	h^E (Inter) (J mol ⁻¹)	h^E (VL) (J mol ⁻¹)	h^E (PFP) (J mol ⁻¹)
1 – Hexanol + Acetonitrila α 288,15 K							
0,0402	457,7	-15,2	442,4	0,4465	2146,7	-74,5	2072,2
0,0809	850,9	-28,5	822,4	0,4819	2119,1	-73,7	2045,4
0,1219	1183,0	-39,8	1143,2	0,5214	2065,3	-72,0	1993,3
0,1629	1457,1	-49,3	1407,8	0,5657	1978,1	-69,2	1909,0
0,2038	1678,2	-57,0	1621,2	0,6156	1848,7	-64,9	1783,8
0,2445	1851,4	-63,1	1788,2	0,6722	1665,3	-58,6	1606,7
0,2846	1980,2	-67,8	1912,4	0,7368	1413,0	-49,9	1363,1
0,3241	2070,1	-71,1	1999,0	0,8114	1070,6	-38,0	1032,7
0,3628	2125,6	-73,2	2052,3	0,8980	612,5	-21,8	590,7
0,4145	2153,6	-74,5	2079,1				
1 – Hexanol + Acetonitrila α 298,15 K							
0,0405	527,8	-15,6	512,2	0,4554	2452,8	-73,9	2378,9
0,0815	980,6	-29,0	951,6	0,4916	2414,4	-72,8	2341,5
0,1226	1360,7	-40,4	1320,4	0,5321	2344,2	-70,8	2273,3
0,1639	1675,5	-49,8	1625,7	0,5774	2234,1	-67,6	2166,6
0,2050	1928,5	-57,5	1871,1	0,6286	2073,0	-62,8	2010,2
0,2457	2125,3	-63,5	2061,8	0,6866	1847,4	-56,1	1791,3
0,2860	2272,1	-68,0	2204,1	0,7530	1538,5	-46,8	1491,7
0,3257	2374,1	-71,2	2302,9	0,8295	1122,6	-34,2	1088,4
0,3849	2455,1	-73,8	2381,3	0,9187	566,2	-17,3	548,9
0,4227	2466,3	-74,2	2392,1	0,9580	299,1	-9,1	289,9

Tabela 9.1.2 – Continuação

x_A	h^E (Inter) (J mol ⁻¹)	h^E (VL) (J mol ⁻¹)	h^E (PFP) (J mol ⁻¹)	x_A	h^E (Inter) (J mol ⁻¹)	h^E (VL) (J mol ⁻¹)	h^E (PFP) (J mol ⁻¹)
1 – Hexanol + Acetonitrila α 313,15K							
0,0408	547,7	-15,2	532,5	0,4498	2535,7	-69,5	2466,2
0,0819	1015,0	-28,1	986,8	0,4853	2501,2	-68,5	2432,6
0,1233	1408,8	-39,0	1369,8	0,5248	2435,6	-66,7	2368,9
0,1648	1733,9	-47,9	1686,0	0,5690	2330,7	-63,7	2267,0
0,2060	1994,4	-55,1	1939,3	0,6188	2176,0	-59,5	2116,5
0,2470	2197,6	-60,6	2137,0	0,6752	1957,9	-53,4	1904,4
0,2874	2348,2	-64,7	2283,6	0,7395	1658,9	-45,2	1613,7
0,3271	2452,4	-67,5	2384,9	0,8134	1255,9	-34,2	1221,7
0,3888	2536,2	-69,7	2466,5	0,8993	716,8	-19,5	697,3
0,4178	2545,7	-69,9	2475,8				
1 – Hexanol + Acetonitrila α 323,15K							
0,0410	586,1	-14,9	571,2	0,4510	2703,5	-66,5	2637,0
0,0823	1085,8	-27,4	1058,4	0,4865	2666,0	-65,4	2600,6
0,1239	1506,7	-37,9	1468,8	0,5260	2595,4	-63,6	2531,8
0,1655	1853,1	-46,5	1806,7	0,5702	2482,9	-60,7	2422,2
0,2069	2131,0	-53,2	2077,8	0,6199	2317,5	-56,5	2261,0
0,2479	2346,6	-58,5	2288,2	0,6762	2084,6	-50,7	2033,9
0,2884	2506,7	-62,3	2444,4	0,7404	1765,5	-42,8	1722,7
0,3282	2617,0	-64,8	2552,2	0,8142	1335,5	-32,3	1303,2
0,3900	2705,2	-66,8	2638,4	0,8997	762,3	-18,4	743,9
0,4190	2714,7	-66,9	2647,8				

O parâmetro ajustável do modelo PFP e o desvio padrão médio existente entre os valores de entalpia molar em excesso calculados pelo modelo e experimentais são mostrados na Tabela 9.1.3 para as temperaturas estudadas.

Tabela 9.1.3 – Temperatura T , parâmetro ajustável χ_{AB} e desvio padrão médio σ

<i>Soluções</i>	T (K)	χ_{12} ($J\,cm^{-3}$)	σ ($J\,mol^{-1}$)
$C_5H_{11}OH + CH_3CN$	288,15	117,8	$\pm 108,2$
	298,15	122,8	$\pm 90,6$
	313,15	127,5	$\pm 109,6$
	323,15	133,7	$\pm 163,5$
$C_6H_{13}OH + CH_3CN$	288,15	113,2	$\pm 140,8$
	298,15	128,8	$\pm 107,5$
	313,15	131,6	$\pm 124,4$
	323,15	139,4	$\pm 127,4$

Os resultados do modelo PFP e os resultados das contribuições de volume livre e interação são comparados com os resultados experimentais em forma gráfica. Os gráficos apresentam os valores de entalpia molar em excesso em função da composição do álcool para as diferentes temperaturas estudadas. As Figuras 9.1.1 a 9.1.4 são referentes às soluções de 1-Pentanol + Acetonitrila e as Figuras 9.1.5 a 9.1.8 são referentes às soluções de 1-Hexanol + Acetonitrila.

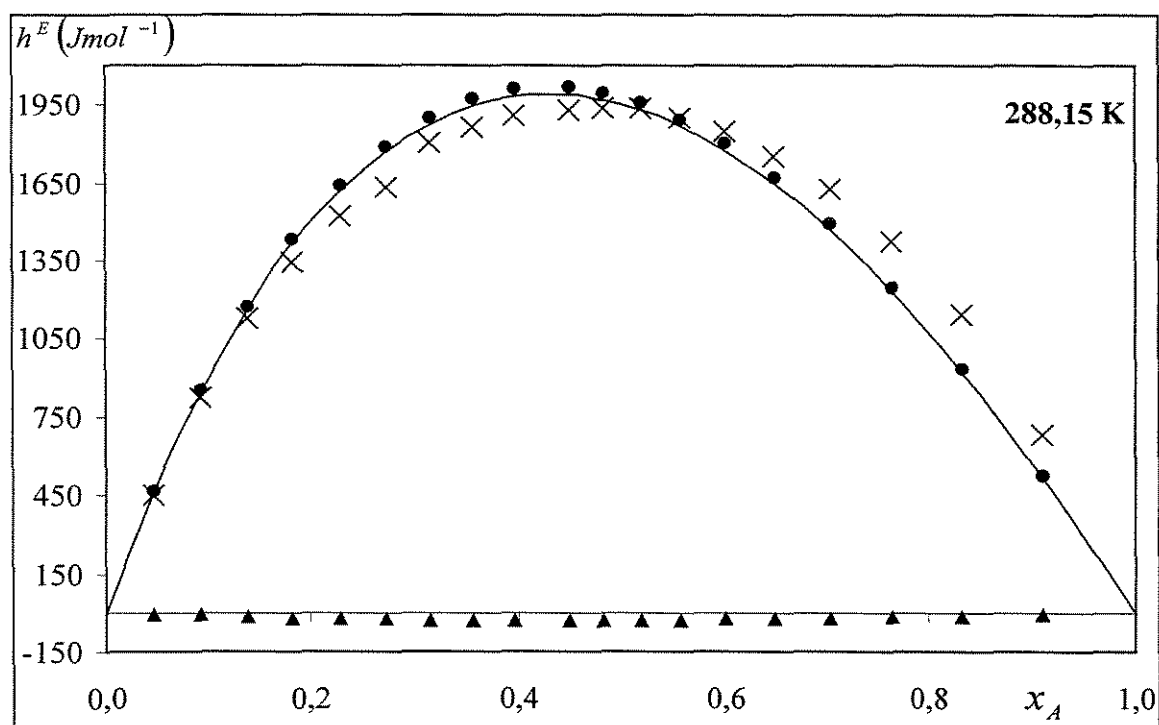


Figura 9.1.1 – 1-Pentanol + Acetonitrila: x dados experimentais, — modelo PFP, ▲ contribuição de volume livre, ● contribuição de interação

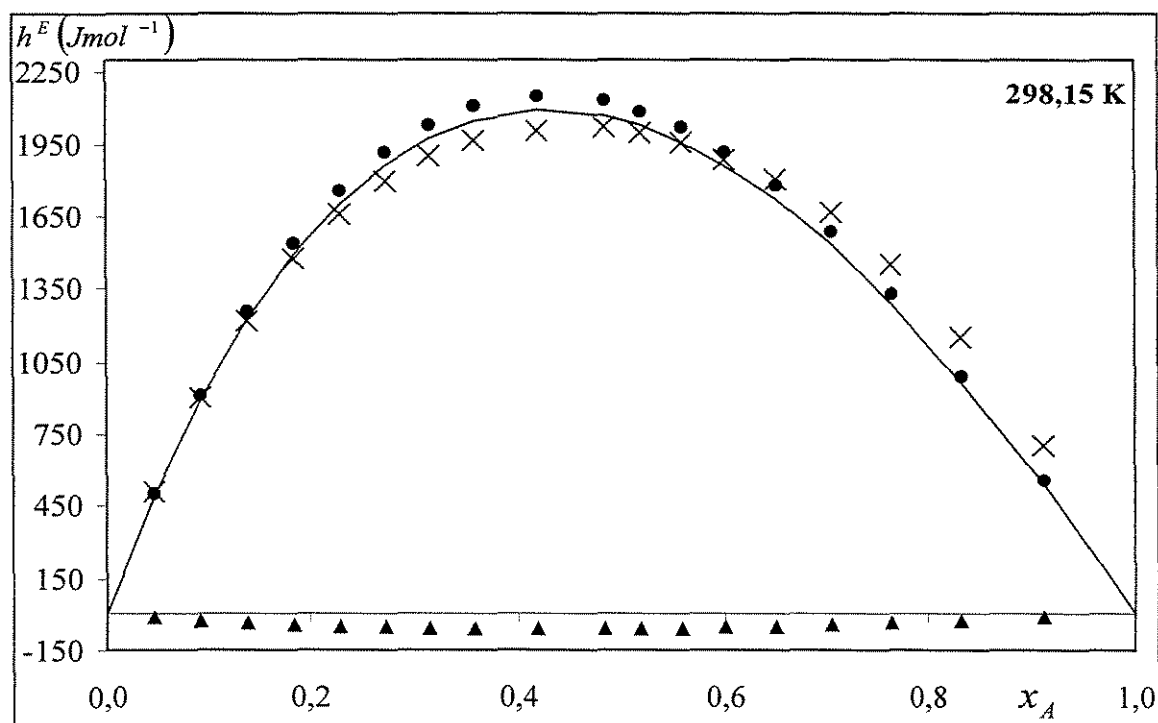


Figura 9.1.2 – 1-Pentanol + Acetonitrila: x dados experimentais, — modelo PFP, ▲ contribuição de volume livre, ● contribuição de interação

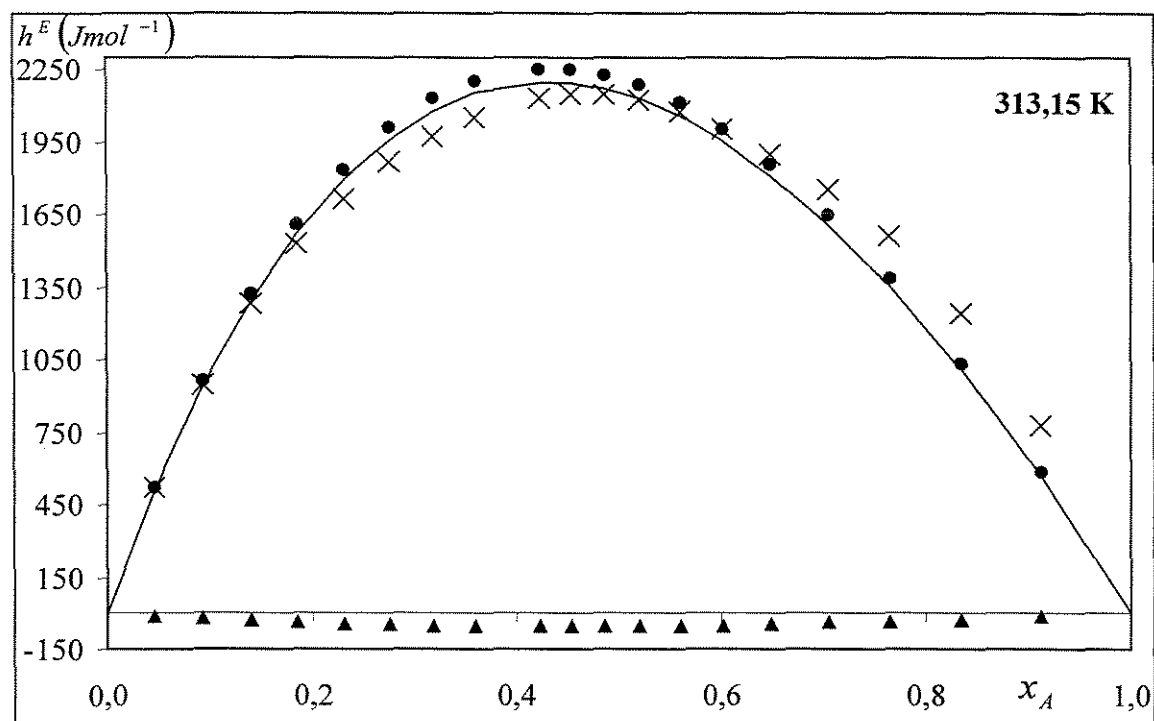


Figura 9.1.3 – 1-Pentanol + Acetonitrila: × dados experimentais, — modelo PFP, ▲ contribuição de volume livre, ● contribuição de interação

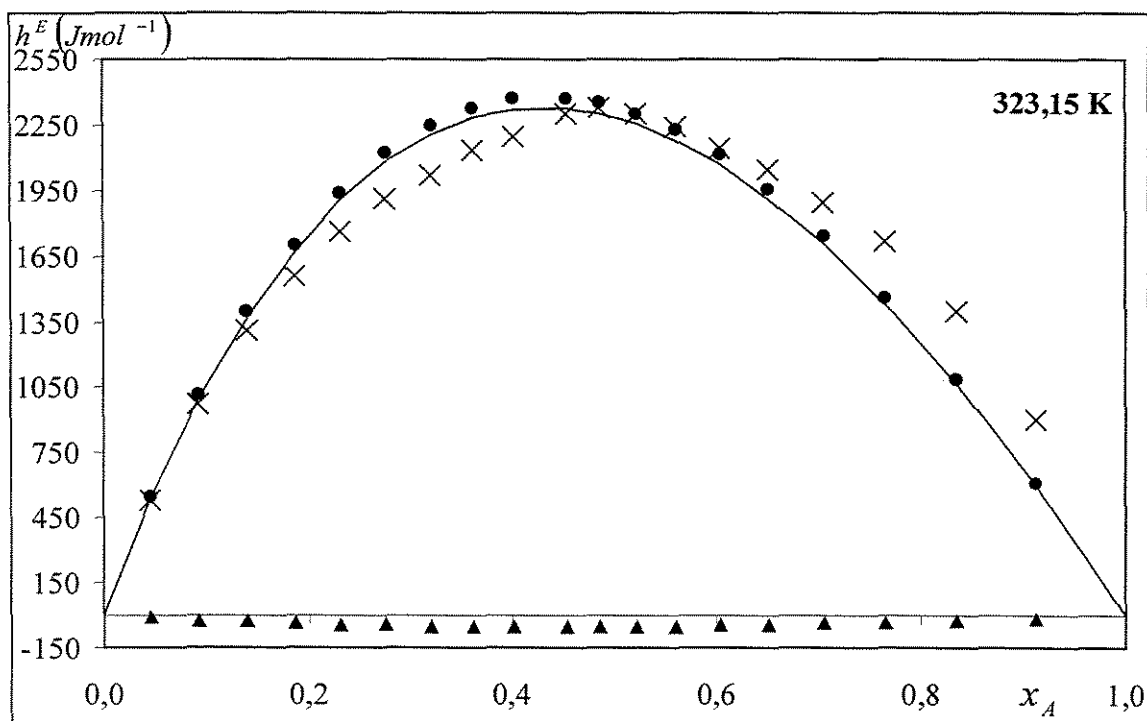


Figura 9.1.4 – 1-Pentanol + Acetonitrila: × dados experimentais, — modelo PFP, ▲ contribuição de volume livre, ● contribuição de interação

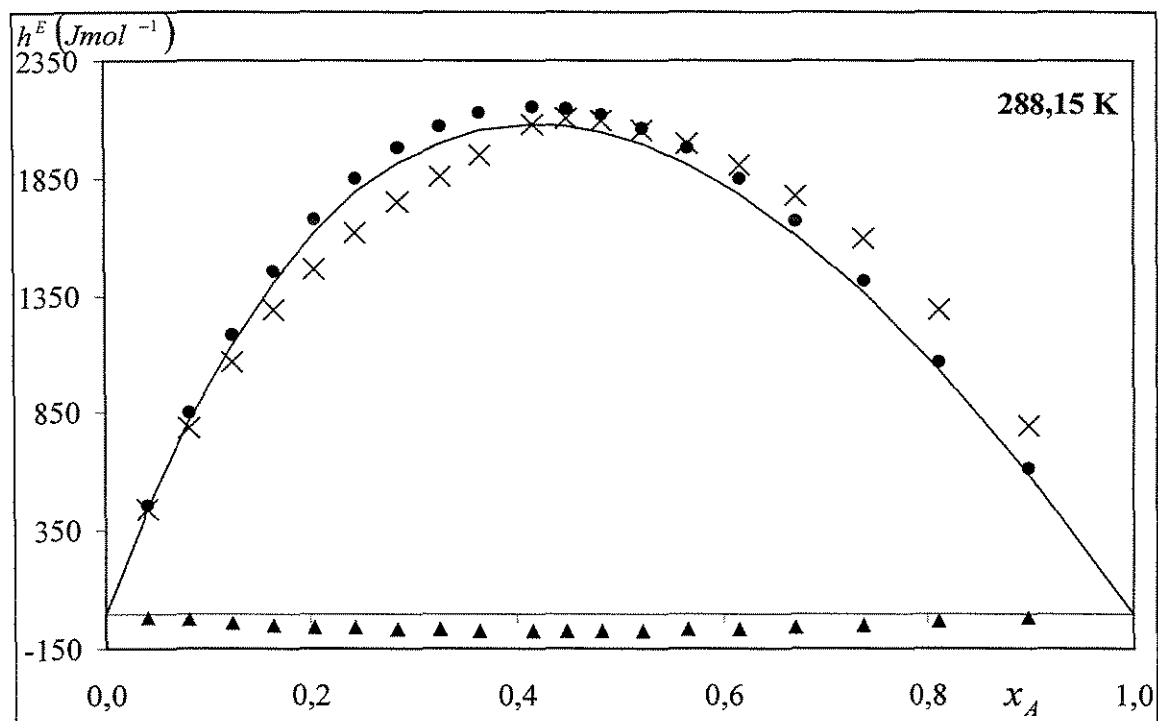


Figura 9.1.5 – 1-Hexanol + Acetonitrila: × dados experimentais, — modelo PFP, ▲ contribuição de volume livre, ● contribuição de interação

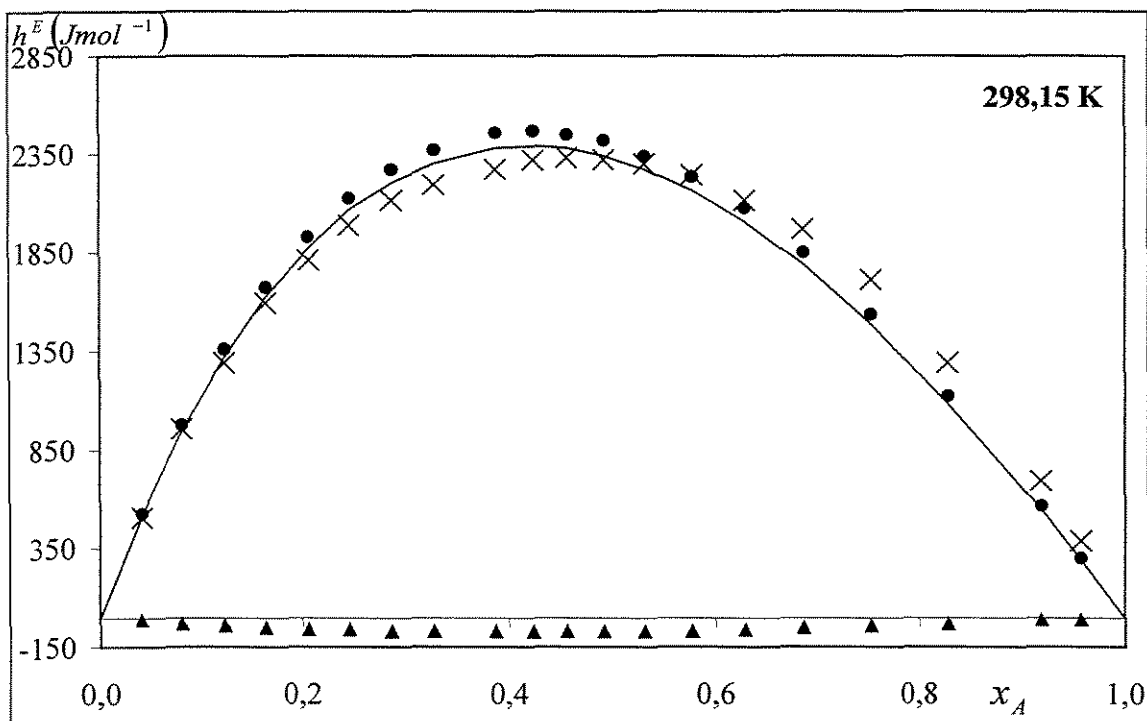


Figura 9.1.6 – 1-Hexanol + Acetonitrila: × dados experimentais, — modelo PFP, ▲ contribuição de volume livre, ● contribuição de interação

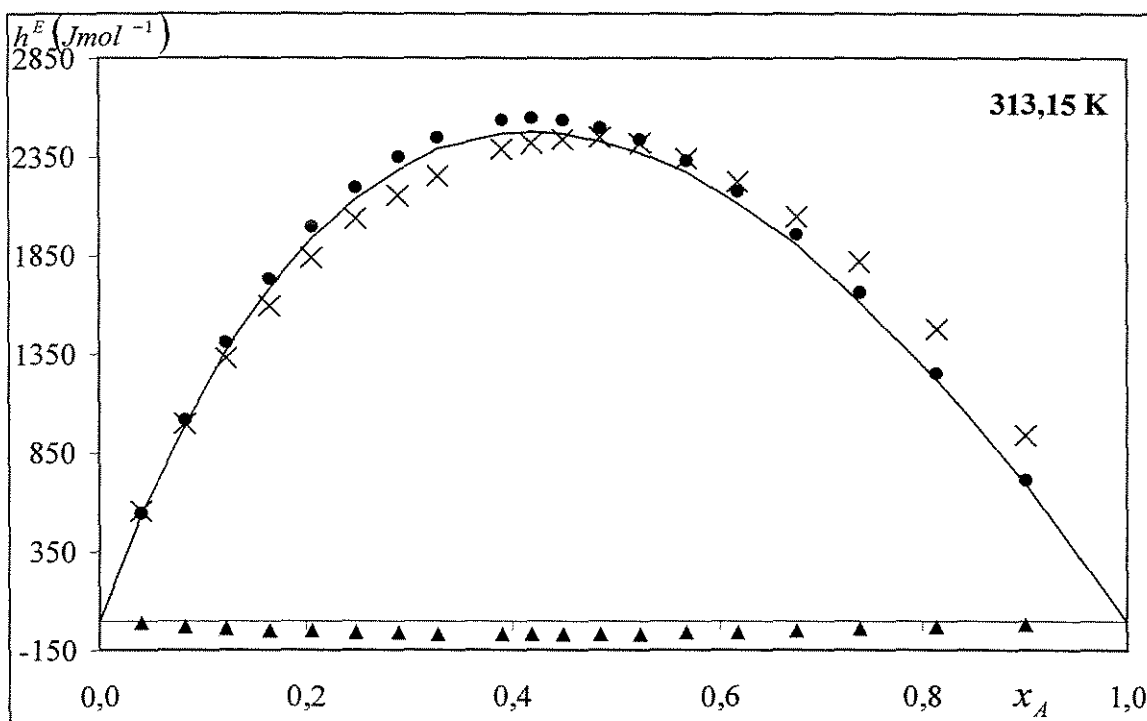


Figura 9.1.7 – 1-Hexanol + Acetonitrila: × dados experimentais, — modelo PFP, ▲ contribuição de volume livre, ● contribuição de interação

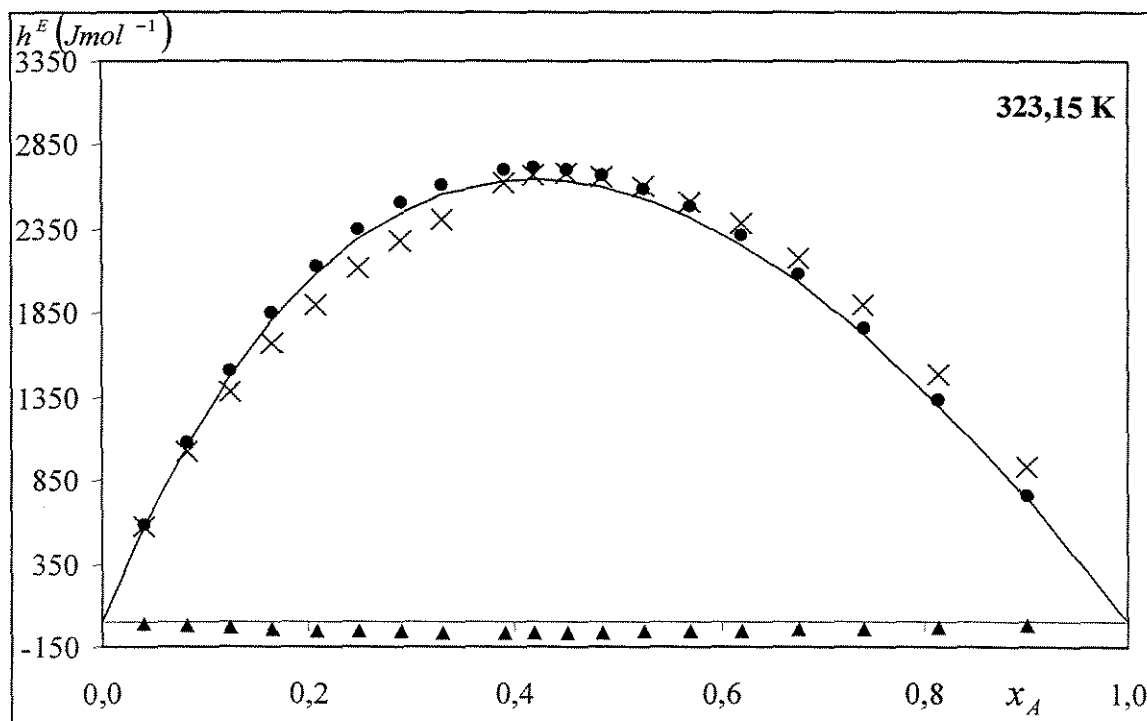


Figura 9.1.8 – 1-Hexanol + Acetonitrila: × dados experimentais, — modelo PFP, ▲ contribuição de volume livre, ● contribuição de interação

9.2 Modelo ERAS

Nos cálculos do modelo ERAS, além das grandezas físico-químicas apresentadas na Tabela 9.1, são necessários valores de grandezas referentes à associação dos álcoois. Neste trabalho assumiu-se que a acetonitrila não se associa. Essas grandezas, apresentadas na Tabela 9.2.1, são a constante de associação, a entalpia molar de associação e o volume molar de associação. Os valores da constante de associação a 298,15K foram calculados pelo método de Nath e Bender [68], os valores nas demais temperaturas foram calculados pela equação de vant'Hoff (5.3.2.9). Os valores de entalpia molar de associação e volume molar de associação foram obtidos da literatura [67].

Tabela 9.2.1 – Temperatura T , constante de associação K , entalpia molar de associação Δh^* e volume molar de associação Δv^*

<i>Componentes</i>	T (K)	K	Δh^* ($J mol^{-1}$)	Δv^* ($cm^3 mol^{-1}$)
1-Pentanol	288,15	167	-25100	-5,6
	298,15	135	-25100	-5,6
	313,15	72	-25100	-5,6
	323,15	54	-25100	-5,6
1-Hexanol	288,15	157	-25100	-5,6
	298,15	126	-25100	-5,6
	313,15	68	-25100	-5,6
	323,15	50	-25100	-5,6

Os parâmetros dos componentes puros, volume característico, volume reduzido, pressão característica, temperatura característica e correção do coeficiente de expansão térmica, calculados pelo modelo ERAS, estão presentes na Tabela 9.2.2.

Tabela 9.2.2 – Temperatura T , volume característico V^* , volume reduzido $\tilde{V}$, pressão característica P^* , temperatura característica T^* e correção do coeficiente de expansão térmica α^*

<i>Componentes</i>	$T(K)$	$V^*(cm^3 mol^{-1})$	$\tilde{V}$	$P^*(J cm^{-3})$	$T^*(K)$	$\alpha^* \times 10^5 (K^{-1})$
Acetonitrila	288,15	39,8302	1,3076	682,9433	4406,3	-
	298,15	40,0278	1,3186	662,7545	4464,2	-
	313,15	40,4037	1,3348	639,9239	4554,8	-
	323,15	40,6537	1,3455	628,9631	4616,3	-
1-Pentanol	288,15	89,7171	1,1989	400,4571	5887,0	8,1213
	298,15	89,9049	1,2088	405,9111	5883,0	8,3451
	313,15	90,2490	1,2249	415,9248	5867,0	9,9886
	323,15	90,3918	1,2370	425,2195	5840,7	10,6130
1-Hexanol	288,15	103,6153	1,1973	415,9053	5922,3	7,2346
	298,15	103,8791	1,2064	419,0730	5932,1	7,4530
	313,15	104,3048	1,2204	424,2182	5948,6	8,8619
	323,15	104,5540	1,2307	429,1634	5948,9	9,4828

Na Tabela 9.2.3 são apresentados os valores de entalpia molar em excesso calculados pelo modelo ERAS, bem como os valores calculados para as contribuições física e química.

Tabela 9.2.3 – Fração molar do álcool x_A , contribuição física h^E (Fis), contribuição química h^E (Qui) e resultado pelo modelo h^E (ERAS)

x_A	h^E (Fis) (J mol ⁻¹)	h^E (Qui) (J mol ⁻¹)	h^E (ERAS) (J mol ⁻¹)	x_A	h^E (Fis) (J mol ⁻¹)	h^E (Qui) (J mol ⁻¹)	h^E (ERAS) (J mol ⁻¹)
1 – Pentan ol + Acetonitrila a 288,15K							
0,0461	324,0	245,5	569,5	0,4818	1521,5	413,2	1934,7
0,0922	604,3	350,0	954,3	0,5174	1499,2	387,0	1886,2
0,1379	841,1	407,2	1248,3	0,5567	1457,9	365,8	1823,7
0,1833	1038,0	432,6	1470,6	0,6002	1392,6	339,0	1731,7
0,2279	1196,3	454,3	1650,6	0,6486	1297,2	305,8	1603,1
0,2717	1319,7	463,8	1783,5	0,7027	1163,8	265,1	1428,9
0,3144	1411,0	464,6	1875,6	0,7635	982,4	215,5	1197,8
0,3560	1473,9	458,9	1932,9	0,8322	740,0	150,7	890,8
0,3963	1511,7	448,5	1960,2	0,9103	420,3	83,5	503,8
0,4494	1528,6	428,4	1957,0				
1 – Pentan ol + Acetonitrila a 298,15K							
0,0464	344,8	266,3	611,1	0,4833	1604,1	416,2	2020,3
0,0927	641,9	361,7	1003,6	0,5189	1579,8	400,3	1980,1
0,1386	892,5	423,2	1315,7	0,5582	1535,3	378,5	1913,8
0,1841	1100,0	457,7	1557,8	0,6016	1465,8	349,5	1815,3
0,2289	1266,9	475,6	1742,5	0,6500	1364,3	311,3	1675,6
0,2728	1396,3	476,4	1872,7	0,7039	1223,3	271,2	1494,5
0,3157	1491,9	477,8	1969,7	0,7645	1031,9	219,6	1251,5
0,3574	1557,3	471,9	2029,2	0,8330	776,6	156,9	933,5
0,4188	1607,2	453,1	2060,3	0,9108	440,5	79,3	519,8

Tabela 9.2.3 – Continuação

x_A	$h^E (Fis)$ ($J mol^{-1}$)	$h^E (Qui)$ ($J mol^{-1}$)	$h^E (ERAS)$ ($J mol^{-1}$)	x_A	$h^E (Fis)$ ($J mol^{-1}$)	$h^E (Qui)$ ($J mol^{-1}$)	$h^E (ERAS)$ ($J mol^{-1}$)
1 – <i>Pentanol</i> + <i>Acetonitrila</i> a 313,15K							
0,0467	361,3	297,0	658,3	0,4850	1664,9	471,9	2136,7
0,0933	671,9	412,4	1084,2	0,5207	1638,6	447,6	2086,1
0,1395	933,3	476,0	1409,3	0,5599	1591,5	415,9	2007,4
0,1852	1148,8	530,9	1679,7	0,6033	1518,2	386,6	1904,8
0,2302	1321,7	545,3	1867,0	0,6516	1412,0	344,0	1756,0
0,2742	1455,1	544,2	1999,3	0,7054	1265,0	297,9	1562,8
0,3172	1553,3	537,1	2090,4	0,7658	1066,1	240,9	1307,0
0,3590	1620,0	531,7	2151,8	0,8340	801,6	172,2	973,7
0,4229	1670,8	503,2	2173,9	0,9114	454,1	93,5	547,6
0,4526	1674,5	483,1	2157,6				
1 – <i>Pentanol</i> + <i>Acetonitrila</i> a 323,15K							
0,0469	383,5	303,5	687,0	0,4863	1755,4	452,1	2207,5
0,0937	712,7	412,1	1124,9	0,5219	1726,9	425,0	2151,8
0,1401	989,3	477,6	1467,0	0,5611	1676,4	402,4	2078,8
0,1859	1216,6	511,7	1728,3	0,6045	1598,4	369,3	1967,7
0,2310	1398,5	520,9	1919,4	0,6527	1485,9	329,5	1815,3
0,2752	1538,9	528,3	2067,2	0,7064	1330,3	281,5	1611,9
0,3183	1641,7	524,9	2166,6	0,7667	1120,3	223,1	1343,4
0,3601	1711,0	514,2	2225,2	0,8346	842,2	166,2	1008,3
0,4006	1751,3	494,2	2245,5	0,9118	476,5	89,8	566,3
0,4538	1766,3	472,1	2238,4				

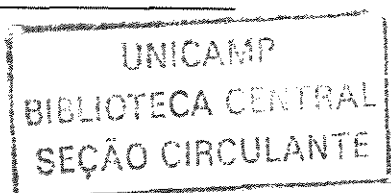


Tabela 9.2.3 – Continuação

x_A	$h^E (Fis)$ ($J mol^{-1}$)	$h^E (Qui)$ ($J mol^{-1}$)	$h^E (ERAS)$ ($J mol^{-1}$)	x_A	$h^E (Fis)$ ($J mol^{-1}$)	$h^E (Qui)$ ($J mol^{-1}$)	$h^E (ERAS)$ ($J mol^{-1}$)
1 – Hexanol + Acetonitrila a 288,15K							
0,0402	313,2	245,3	558,5	0,4465	1608,6	447,3	2055,9
0,0809	590,1	337,0	927,1	0,4819	1595,9	426,6	2022,5
0,1219	830,4	402,0	1232,4	0,5214	1563,5	405,1	1968,7
0,1629	1034,0	441,0	1475,0	0,5657	1505,8	378,0	1883,8
0,2038	1202,9	464,3	1667,1	0,6156	1415,4	344,1	1759,5
0,2445	1339,0	471,1	1810,1	0,6722	1282,7	301,8	1584,5
0,2846	1443,9	478,3	1922,2	0,7368	1095,3	249,3	1344,6
0,3241	1520,7	477,9	1998,6	0,8114	835,5	183,8	1019,3
0,3628	1572,1	471,7	2043,7	0,8980	481,3	102,4	583,7
0,4145	1606,1	454,3	2060,4				
1 – Hexanol + Acetonitrila a 298,15K							
0,0405	366,7	270,3	637,0	0,4554	1858,6	481,1	2339,7
0,0815	690,0	373,9	1063,9	0,4916	1838,2	462,1	2300,3
0,1226	968,4	442,2	1410,6	0,5321	1793,7	437,6	2231,3
0,1639	1204,8	484,2	1689,0	0,5774	1718,5	406,7	2125,2
0,2050	1399,8	509,4	1909,2	0,6286	1603,4	367,9	1971,3
0,2457	1555,8	514,3	2070,1	0,6866	1437,1	319,6	1756,7
0,2860	1676,2	521,6	2197,8	0,7530	1204,1	252,8	1456,9
0,3257	1763,8	521,1	2284,9	0,8295	884,2	180,3	1064,5
0,3849	1841,5	509,1	2350,6	0,9187	448,9	88,4	537,3
0,4227	1860,3	495,7	2356,0	0,9580	237,8	45,8	283,5

Tabela 9.2.3 – Continuação

x_A	$h^E (Fis)$ ($J mol^{-1}$)	$h^E (Qui)$ ($J mol^{-1}$)	$h^E (ERAS)$ ($J mol^{-1}$)	x_A	$h^E (Fis)$ ($J mol^{-1}$)	$h^E (Qui)$ ($J mol^{-1}$)	$h^E (ERAS)$ ($J mol^{-1}$)
1 – Hexanol + Acetonitrila a 313,15K							
0,0408	394,0	284,6	678,5	0,4498	1980,2	495,9	2476,1
0,0819	739,0	401,1	1140,1	0,4853	1962,0	483,6	2445,6
0,1233	1037,1	465,5	1502,6	0,5248	1919,6	455,9	2375,5
0,1648	1289,1	527,7	1816,8	0,5690	1846,1	418,5	2264,6
0,2060	1496,1	552,5	2048,6	0,6188	1732,4	383,7	2116,1
0,2470	1662,1	545,4	2207,5	0,6752	1567,2	330,9	1898,1
0,2874	1789,2	556,3	2345,5	0,7395	1335,5	273,3	1608,8
0,3271	1881,2	543,6	2424,8	0,8134	1017,1	199,7	1216,8
0,3888	1964,0	533,2	2497,2	0,8993	584,1	109,9	694,0
0,4178	1979,5	517,9	2497,4				
1 – Hexanol + Acetonitrila a 323,15K							
0,0410	436,4	262,4	698,9	0,4510	2178,5	419,8	2598,3
0,0823	818,0	368,3	1186,3	0,4865	2157,6	399,3	2556,9
0,1239	1147,1	421,4	1568,6	0,5260	2109,9	373,2	2483,1
0,1655	1424,4	455,9	1880,3	0,5702	2028,0	338,9	2366,9
0,2069	1652,2	471,4	2123,6	0,6199	1902,3	314,5	2216,8
0,2479	1833,7	476,2	2309,9	0,6762	1720,1	271,9	1991,9
0,2884	1972,7	476,3	2449,1	0,7404	1464,7	218,0	1682,7
0,3282	2072,9	467,2	2540,1	0,8142	1114,3	162,4	1276,7
0,3900	2162,4	438,4	2600,8	0,8997	639,8	87,6	727,4
0,4190	2178,5	435,9	2614,4				

Os parâmetros ajustáveis do modelo ERAS, constante de solvatação, parâmetro de Flory, entalpia molar de solvatação e volume molar de solvatação, bem como, o desvio padrão médio existente entre os valores de entalpia molar em excesso calculados pelo modelo e experimentais são mostrados na Tabela 9.2.4 para as temperaturas estudadas.

Tabela 9.2.4 – Temperatura T , constante de solvatação K_{AB} , parâmetro de Flory χ_{AB} , entalpia molar de solvatação Δh_{AB}^* , volume molar de solvatação Δv_{AB}^* e desvio padrão médio σ

T (K)	K_{AB}	χ_{AB}	$(J\ cm^{-3})$	Δh_{AB}^* $(J\ mol^{-1})$	Δv_{AB}^* $(cm^3\ mol^{-1})$	σ $(J\ mol^{-1})$
<i>1 – Pentanol + Acetonitrila</i>						
288,15	2,1	130		-6900	-1,2	$\pm 151,9$
298,15	1,7	135		-6700	-2,0	$\pm 130,0$
313,15	1,4	138		-7000	-1,0	$\pm 164,3$
323,15	0,8	144		-6700	-2,5	$\pm 234,3$
<i>1 – Hexanol + Acetonitrila</i>						
288,15	1,6	124		-4500	-1,1	$\pm 183,4$
298,15	1,4	140		-3500	-1,1	$\pm 143,0$
313,15	1,3	147		-6000	-1,3	$\pm 180,0$
323,15	0,6	160		-6000	-1,5	$\pm 183,9$

Os resultados do modelo ERAS e os resultados das contribuições química e física são comparados com os resultados experimentais em forma gráfica. Os gráficos apresentam os valores de entalpia molar em excesso em função da composição do álcool para as diferentes temperaturas estudadas. As Figuras 9.2.1 a 9.2.4 são referentes às soluções de 1-Pentanol + Acetonitrila e as Figuras 9.2.5 a 9.2.8 são referentes às soluções de 1-Hexanol + Acetonitrila.

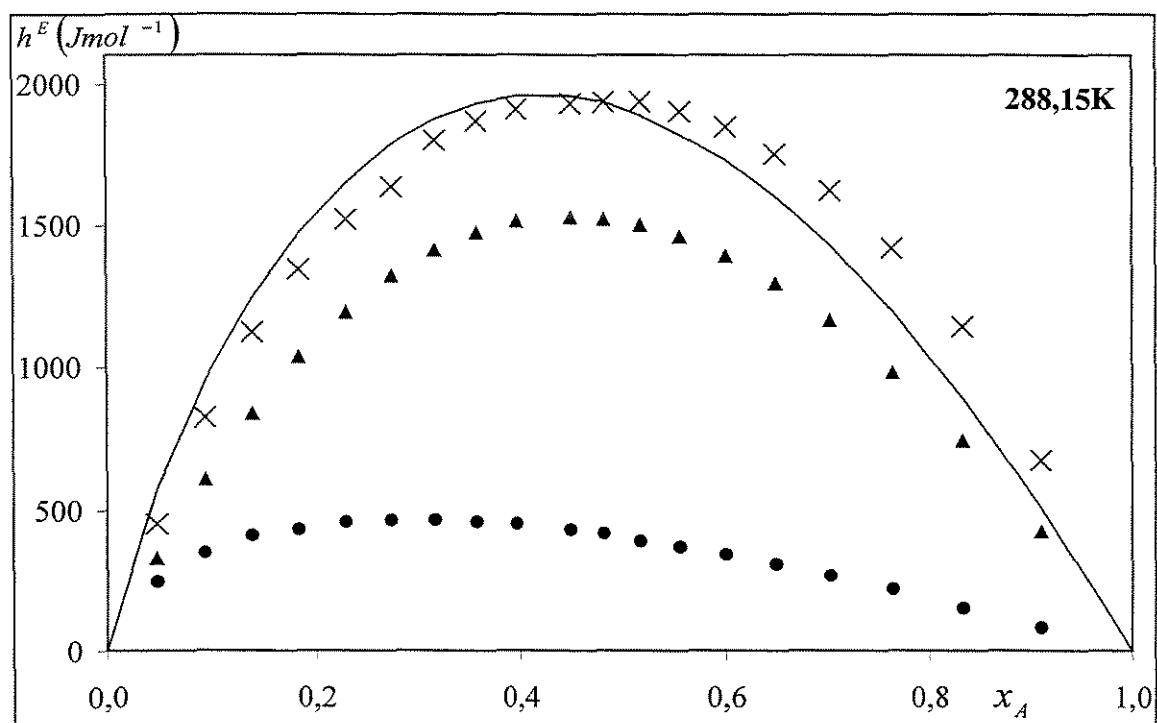


Figura 9.2.1 – 1-Pentanol + Acetonitrila: x dados experimentais, — modelo ERAS, ▲ contribuição física, ● contribuição química

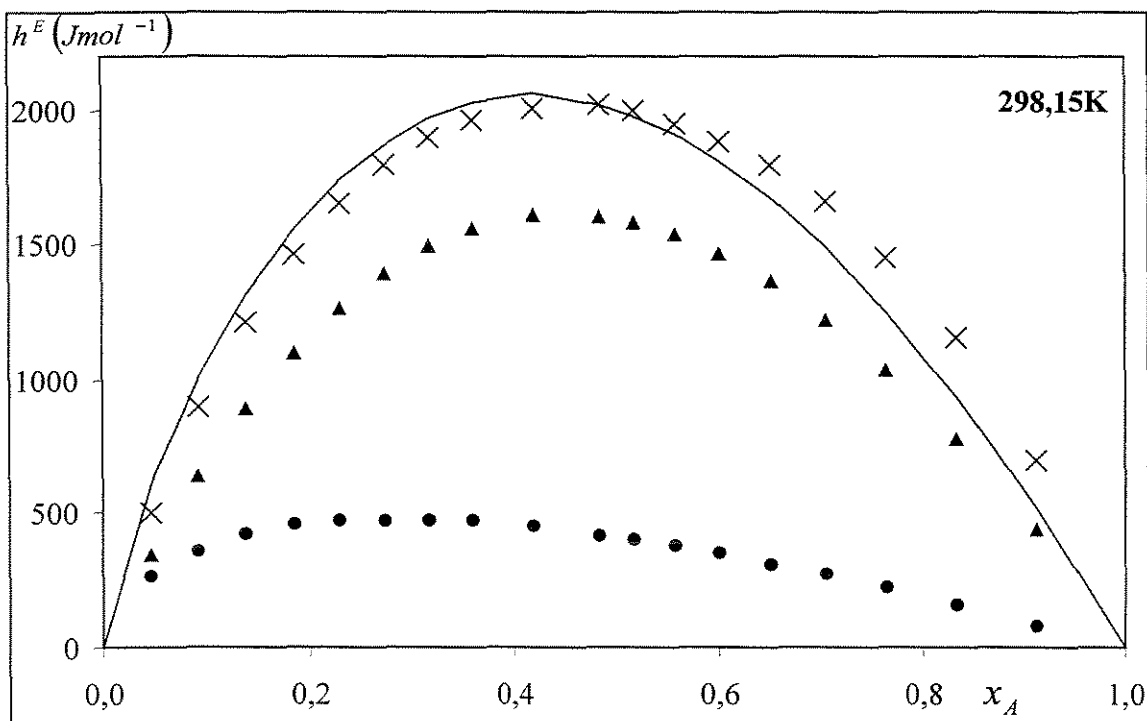


Figura 9.2.2 – 1-Pentanol + Acetonitrila: x dados experimentais, — modelo ERAS, ▲ contribuição física, ● contribuição química

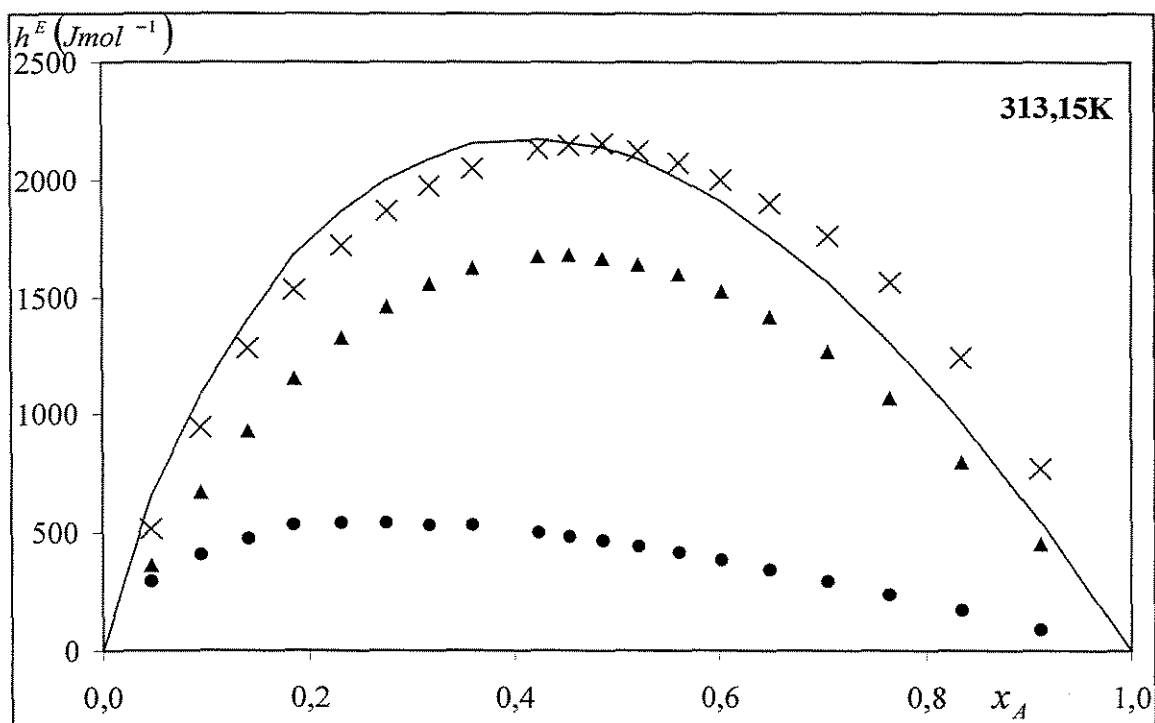


Figura 9.2.3 – 1-Pentanol + Acetonitrila: x dados experimentais, — modelo ERAS, ▲ contribuição física, ● contribuição química

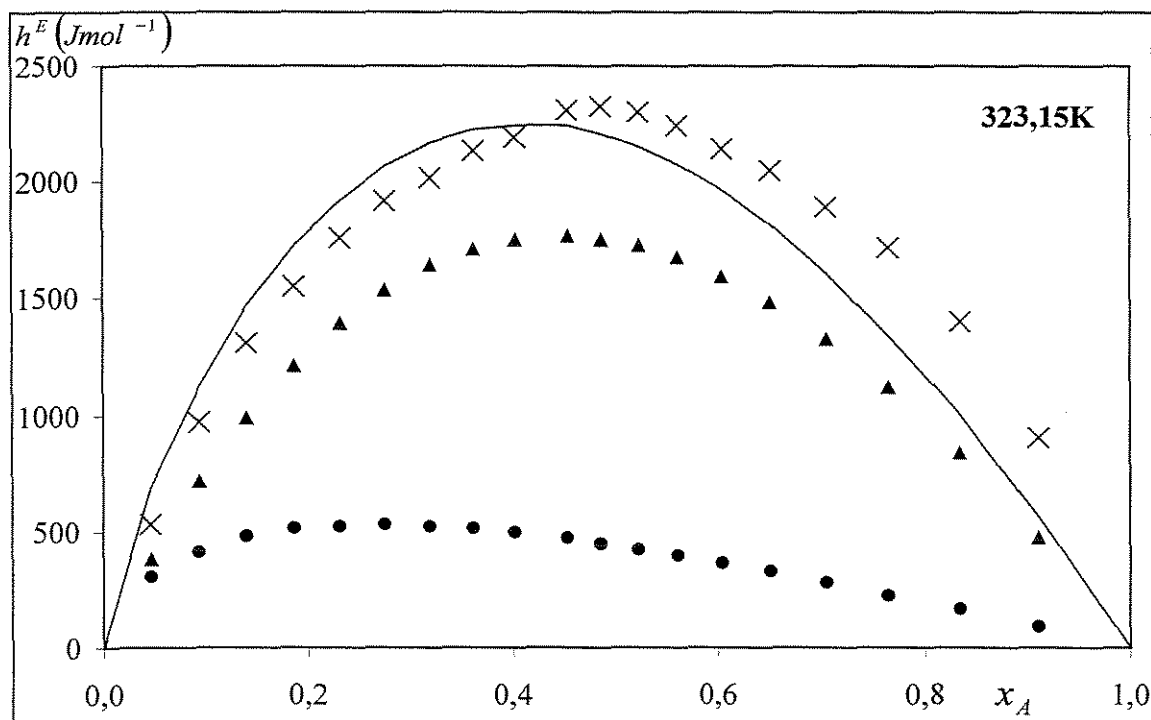


Figura 9.2.4 – 1-Pentanol + Acetonitrila: x dados experimentais, — modelo ERAS, ▲ contribuição física, ● contribuição química

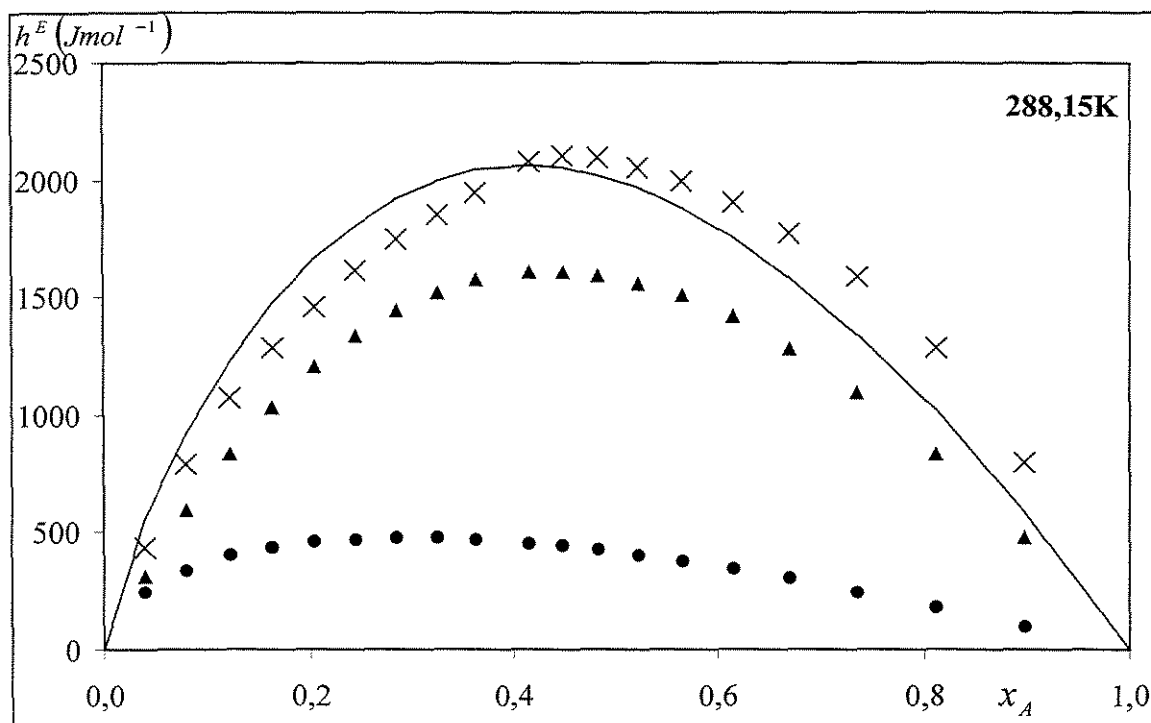


Figura 9.2.5 – 1-Hexanol + Acetonitrila: x dados experimentais, — modelo ERAS, ▲ contribuição física, ● contribuição química

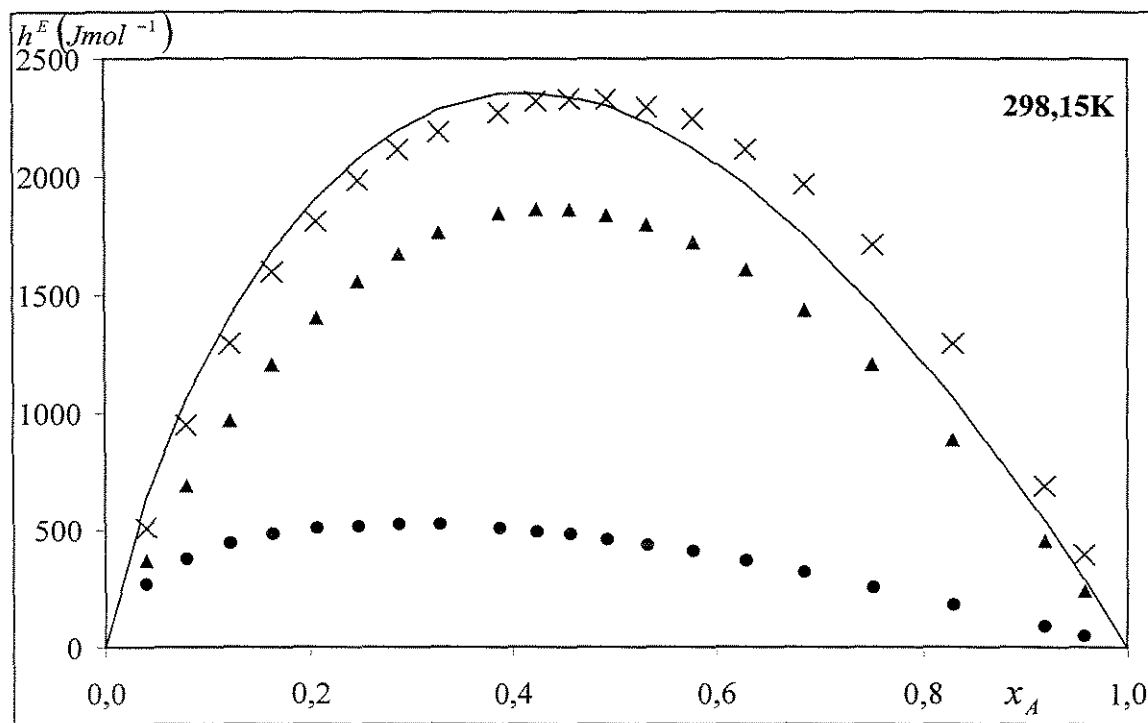


Figura 9.2.6 – 1-Hexanol + Acetonitrila: x dados experimentais, — modelo ERAS, ▲ contribuição física, ● contribuição química

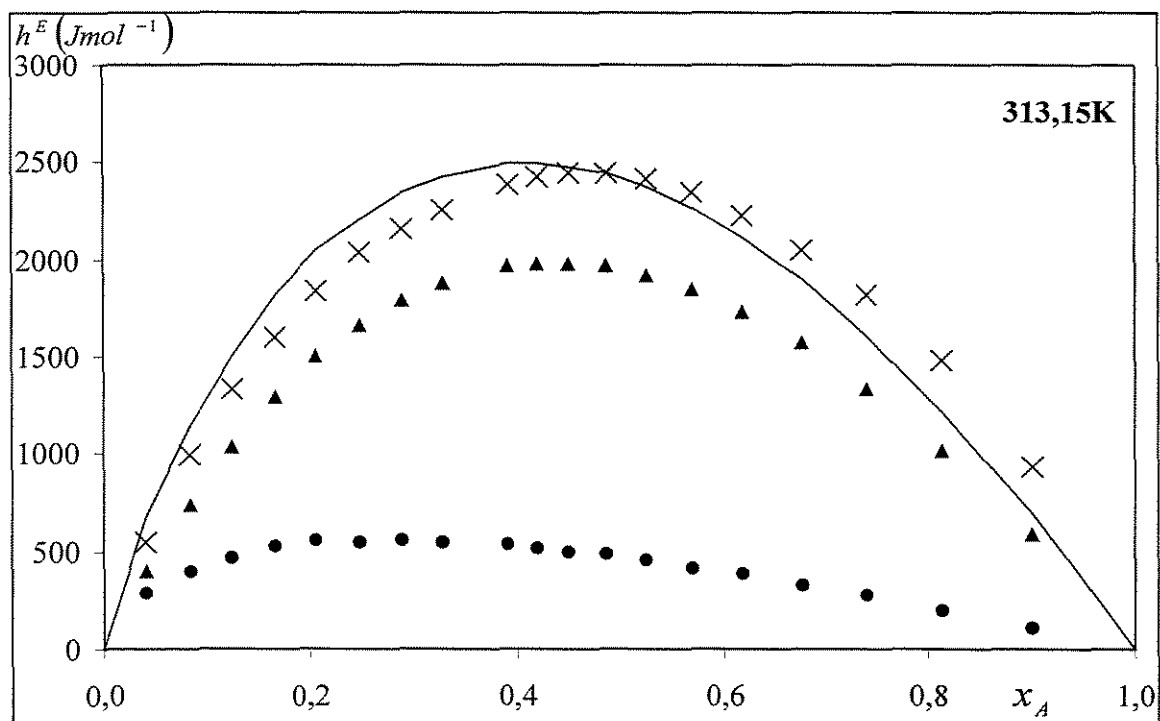


Figura 9.2.7 – 1-Hexanol + Acetonitrila: x dados experimentais, — modelo ERAS, ▲ contribuição física, ● contribuição química

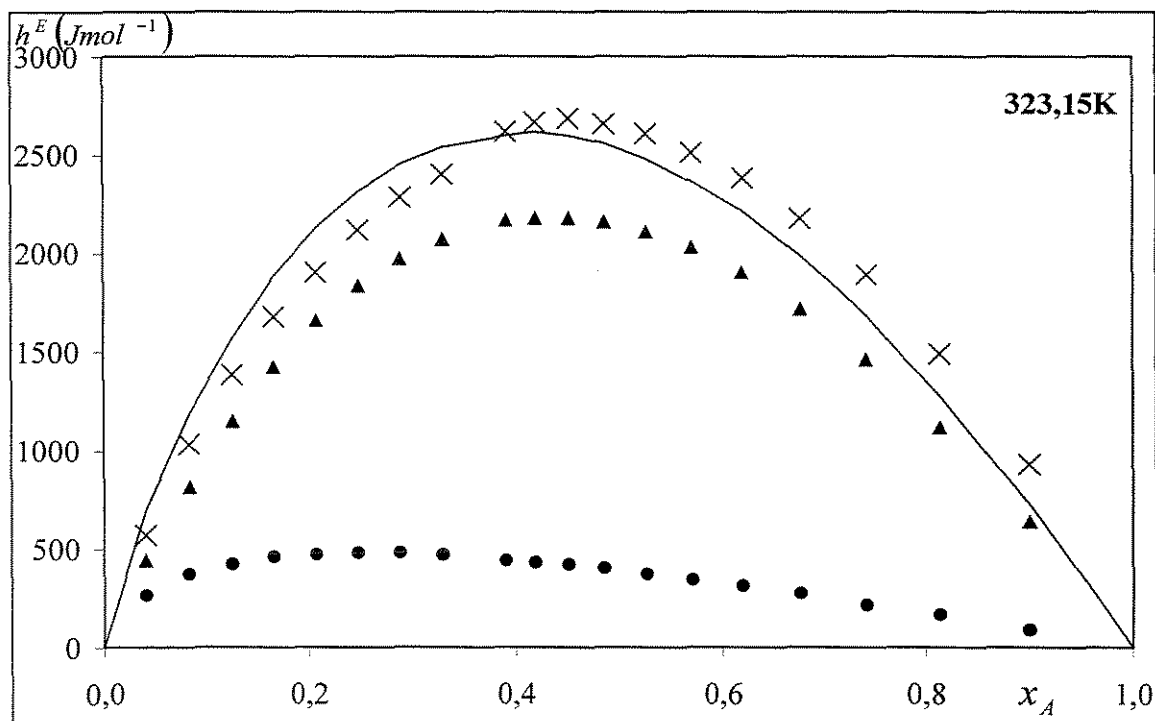


Figura 9.2.8 – 1-Hexanol + Acetonitrila: x dados experimentais, — modelo ERAS, ▲ contribuição física, ● contribuição química

9.2.1 Modelo ERAS – Forma simplificada

Com o objetivo de se utilizar apenas um parâmetro ajustável, utilizou-se o modelo ERAS em uma forma simplificada, ou seja, considerando-se apenas a contribuição física do modelo. Esse enfoque permite comparar os dois modelos em termos somente dos efeitos físicos envolvidos na solução.

Na Tabela 9.2.1.1 são apresentados os resultados do modelo ERAS trabalhado apenas com a contribuição física.

Tabela 9.2.1.1 – Fração molar do álcool x_A e entalpia molar em excesso pelo modelo ERAS considerando-se apenas a contribuição física h^E (ERAS FIS)

x_A	h^E (ERAS FIS) (J mol ⁻¹)	x_A	h^E (ERAS FIS) (J mol ⁻¹)	x_A	h^E (ERAS FIS) (J mol ⁻¹)
1 – Pentanol + Acetonitrila a 288,15 K					
0,0461	425,3	0,3144	1842,9	0,5567	1898,9
0,0922	792,4	0,3560	1924,1	0,6002	1813,3
0,1379	1101,9	0,3963	1972,4	0,6486	1688,4
0,1833	1358,7	0,4494	1993,2	0,7027	1514,1
0,2279	1564,7	0,4818	1983,2	0,7635	1277,5
0,2717	1724,8	0,5174	1953,5	0,8322	961,9
				0,9103	546,0
1 – Pentanol + Acetonitrila a 298,15 K					
0,0464	449,9	0,3157	1939,2	0,6016	1900,6
0,0927	836,9	0,3574	2023,3	0,6500	1768,4
0,1386	1162,7	0,4188	2086,9	0,7039	1585,2
0,1841	1432,2	0,4833	2081,8	0,7645	1336,7
0,2289	1648,4	0,5189	2049,7	0,8330	1005,7
0,2728	1815,8	0,5582	1991,4	0,9108	570,2

Tabela 9.2.1.1 – Continuação

x_A	h^E (ERAS FIS) (J mol ⁻¹)	x_A	h^E (ERAS FIS) (J mol ⁻¹)	x_A	h^E (ERAS FIS) (J mol ⁻¹)
1 – Pentanol + Acetonitrila a 313,15K					
0,0467	477,7	0,3172	2046,2	0,5599	2092,2
0,0933	887,7	0,3590	2133,2	0,6033	1995,3
0,1395	1232,1	0,4229	2198,7	0,6516	1855,2
0,1852	1515,7	0,4526	2203,0	0,7054	1661,5
0,2302	1742,8	0,4850	2189,9	0,7658	1399,8
0,2742	1917,7	0,5207	2154,7	0,8340	1052,1
				0,9114	595,8
1 – Pentanol + Acetonitrila a 323,15K					
0,0469	509,2	0,3183	2172,6	0,5611	2214,8
0,0937	945,7	0,3601	2263,6	0,6045	2111,2
0,1401	1311,8	0,4006	2316,1	0,6527	1962,0
0,1859	1612,2	0,4538	2335,0	0,7064	1756,2
0,2310	1852,4	0,4863	2320,1	0,7667	1478,6
0,2752	2037,4	0,5219	2282,0	0,8346	1111,1
				0,9118	628,5
1 – Hexanol + Acetonitrila a 288,15K					
0,0402	409,3	0,2846	1877,4	0,5214	2027,4
0,0809	770,3	0,3241	1976,2	0,5657	1951,7
0,1219	1082,9	0,3628	2041,8	0,6156	1833,9
0,1629	1347,2	0,4145	2084,8	0,6722	1661,3
0,2038	1566,0	0,4465	2087,3	0,7368	1418,0
0,2445	1742,0	0,4819	2070,1	0,8114	1081,1
				0,8980	622,5

Tabela 9.2.1.1 – Continuação

x_A	h^E (ERAS FIS) (J mol ⁻¹)	x_A	h^E (ERAS FIS) (J mol ⁻¹)	x_A	h^E (ERAS FIS) (J mol ⁻¹)
1 – Hexanol + Acetonitrila a 298,15K					
0,0405	475,0	0,3257	2276,1	0,6286	2064,7
0,0815	893,1	0,3849	2375,2	0,6866	1850,2
0,1226	1252,6	0,4227	2398,8	0,7530	1549,7
0,1639	1557,6	0,4554	2395,9	0,8295	1137,6
0,2050	1808,7	0,4916	2369,1	0,9187	577,4
0,2457	2009,3	0,5321	2311,1	0,9580	305,8
0,2860	2163,9	0,5774	2213,7		
1 – Hexanol + Acetonitrila a 313,15K					
0,0408	495,7	0,2874	2244,8	0,5248	2404,6
0,0819	929,3	0,3271	2359,4	0,5690	2312,0
0,1233	1303,3	0,3888	2462,2	0,6188	2169,2
0,1648	1619,3	0,4178	2481,1	0,6752	1961,9
0,2060	1878,5	0,4498	2481,6	0,7395	1671,4
0,2470	2086,1	0,4853	2458,3	0,8134	1272,6
				0,8993	730,6
1 – Hexanol + Acetonitrila a 323,15K					
0,0410	533,2	0,2884	2405,0	0,5260	2569,2
0,0823	999,0	0,3282	2526,5	0,5702	2469,1
0,1239	1400,3	0,3900	2634,7	0,6199	2315,7
0,1655	1738,1	0,4190	2654,0	0,6762	2093,4
0,2069	2015,4	0,4510	2653,5	0,7404	1782,3
0,2479	2236,1	0,4865	2627,6	0,8142	1355,6
				0,8997	778,2

O parâmetro ajustável do modelo ERAS, considerando-se apenas a contribuição física, e o desvio padrão médio existente entre os valores de entalpia molar em excesso calculados pelo modelo e experimentais são mostrados na Tabela 9.2.1.2 para as temperaturas estudadas.

Tabela 9.2.1.2 – Temperatura T , parâmetro de Flory χ_{AB} e desvio padrão médio σ

<i>Soluções</i>	T (K)	χ_{12} ($J\ cm^{-3}$)	σ ($J\ mol^{-1}$)
$C_5H_{11}OH + CH_3CN$	288,15	163,9	$\pm 80,5$
	298,15	170,5	$\pm 73,3$
	313,15	177,1	$\pm 88,5$
	323,15	186,5	$\pm 135,6$
$C_6H_{13}OH + CH_3CN$	288,15	156,1	$\pm 105,3$
	298,15	176,4	$\pm 82,2$
	313,15	181,0	$\pm 94,6$
	323,15	192,4	$\pm 87,0$

Os resultados do modelo ERAS, considerando-se apenas a contribuição física, são comparados com os resultados experimentais em forma gráfica. Os gráficos apresentam os valores de entalpia molar em excesso em função da composição do álcool para as diferentes temperaturas estudadas. As Figuras 9.2.1.1 a 9.2.1.4 são referentes às soluções de 1-Pentanol + Acetonitrila e as Figuras 9.2.1.5 a 9.2.1.8 são referentes às soluções de 1-Hexanol + Acetonitrila.

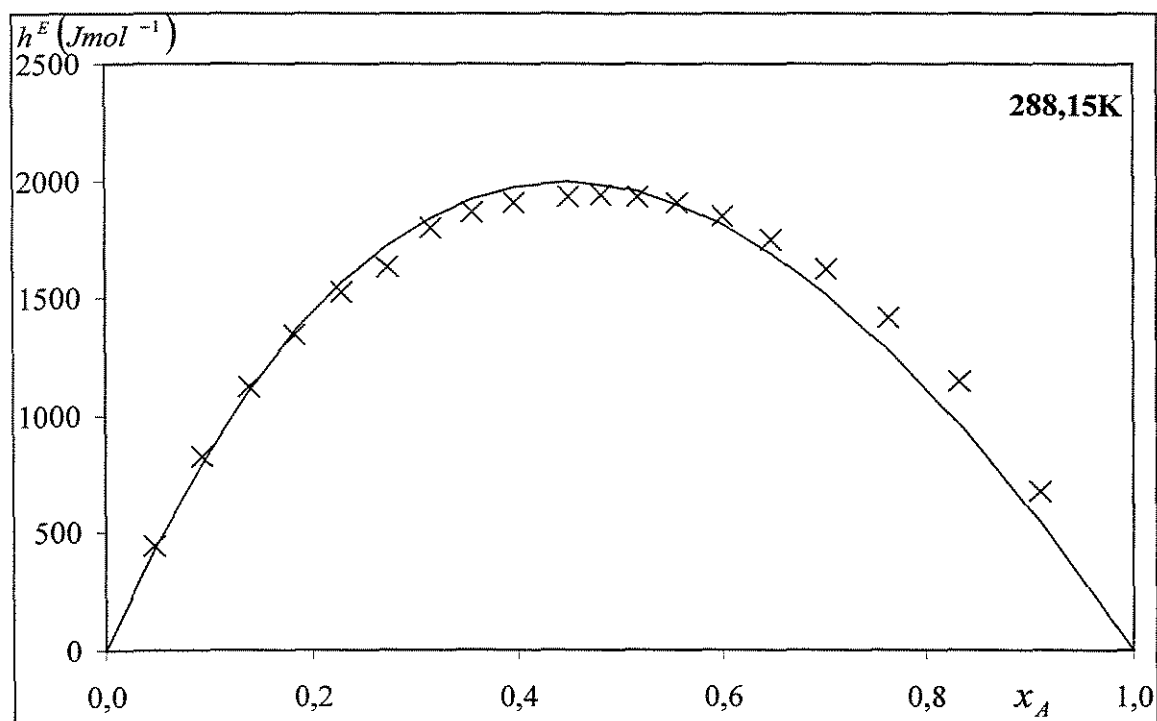


Figura 9.2.1.1 – 1-Pentanol + Acetonitrila: x dados experimentais, — modelo ERAS com apenas a contribuição física

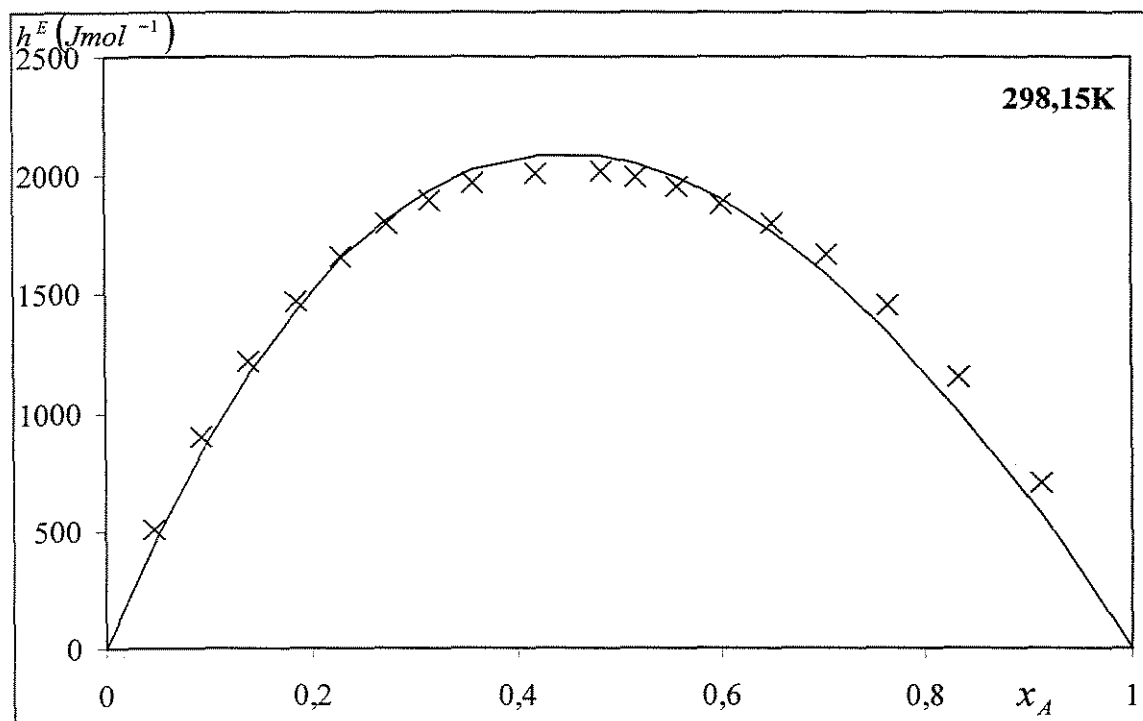


Figura 9.2.1.2 – 1-Pentanol + Acetonitrila: x dados experimentais, — modelo ERAS com apenas a contribuição física

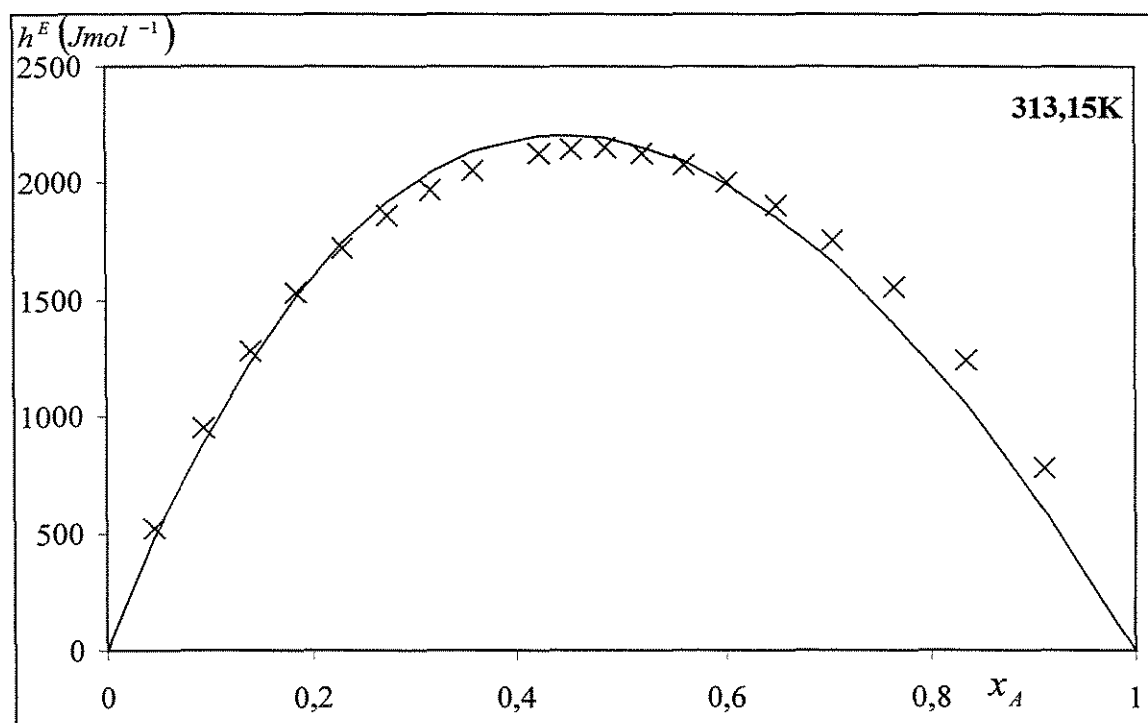


Figura 9.2.1.3 – 1-Pentanol + Acetonitrila: × dados experimentais, — modelo ERAS com apenas a contribuição física

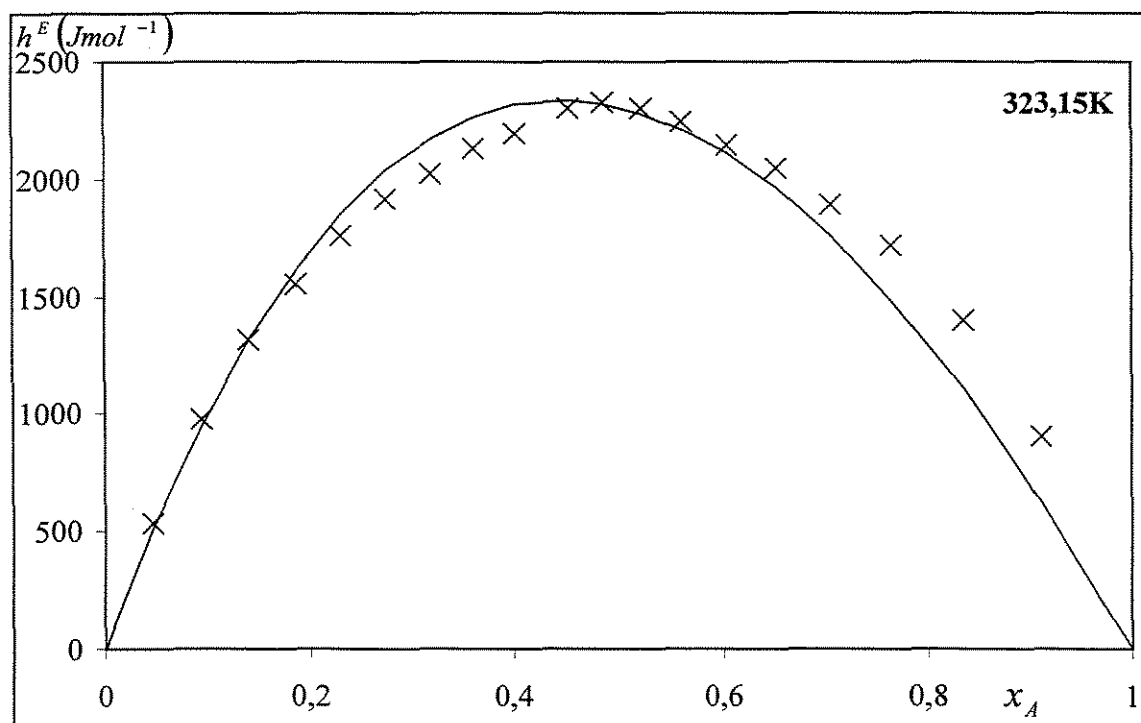


Figura 9.2.1.4 – 1-Pentanol + Acetonitrila: × dados experimentais, — modelo ERAS com apenas a contribuição física

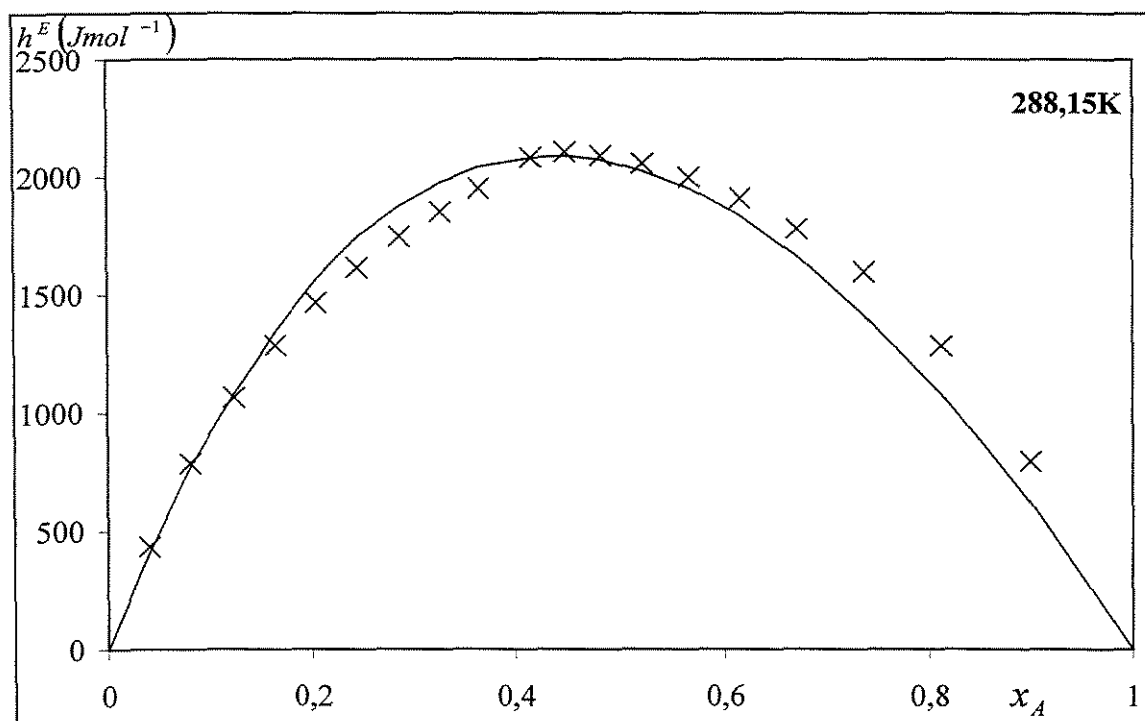


Figura 9.2.1.5 – 1-Hexanol + Acetonitrila: × dados experimentais, — modelo ERAS com apenas a contribuição física

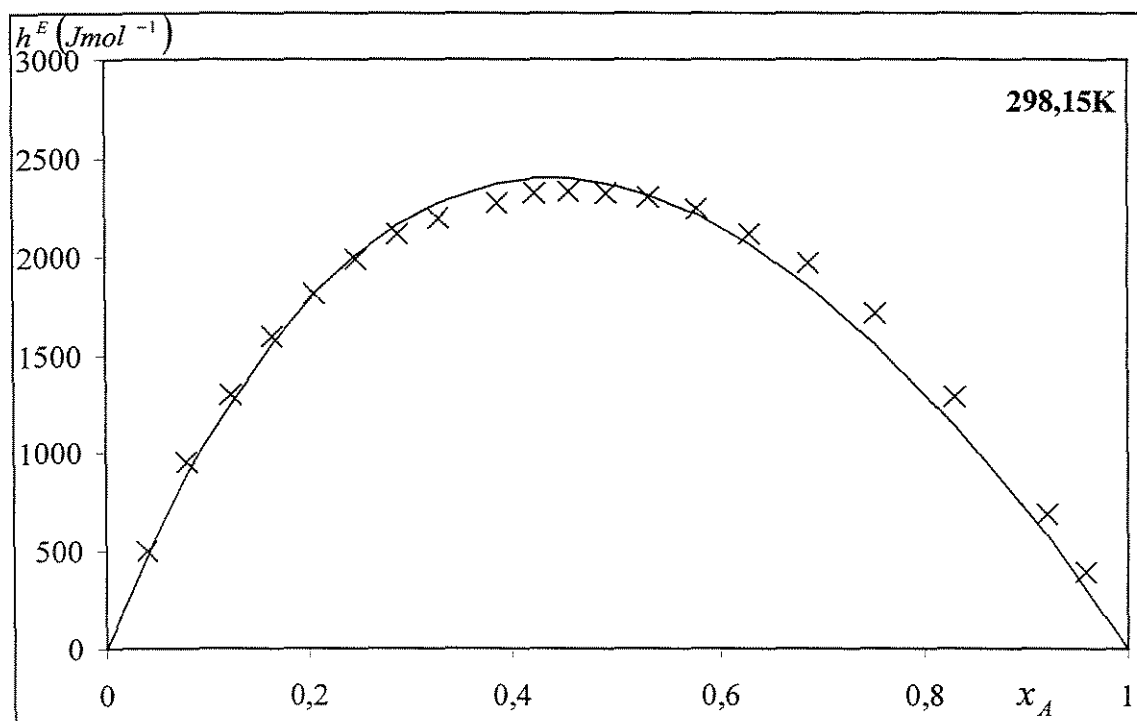


Figura 9.2.1.6 – 1-Hexanol + Acetonitrila: × dados experimentais, — modelo ERAS com apenas a contribuição física

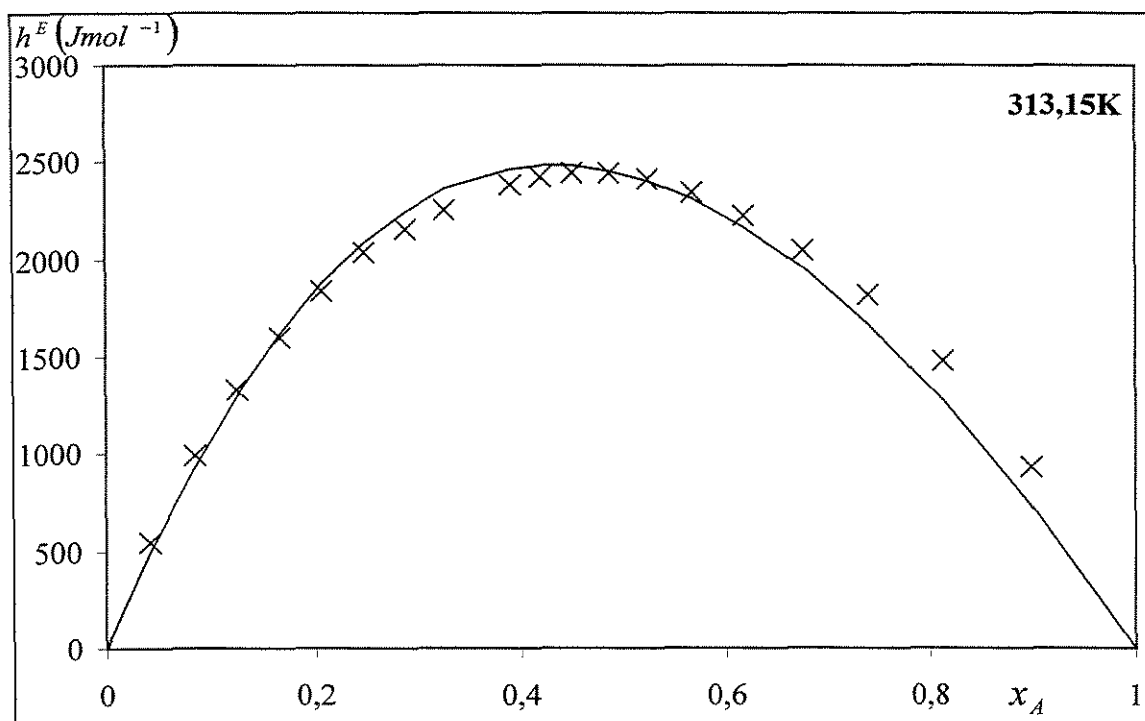


Figura 9.2.1.7 – 1-Hexanol + Acetonitrila: x dados experimentais, — modelo ERAS com apenas a contribuição física

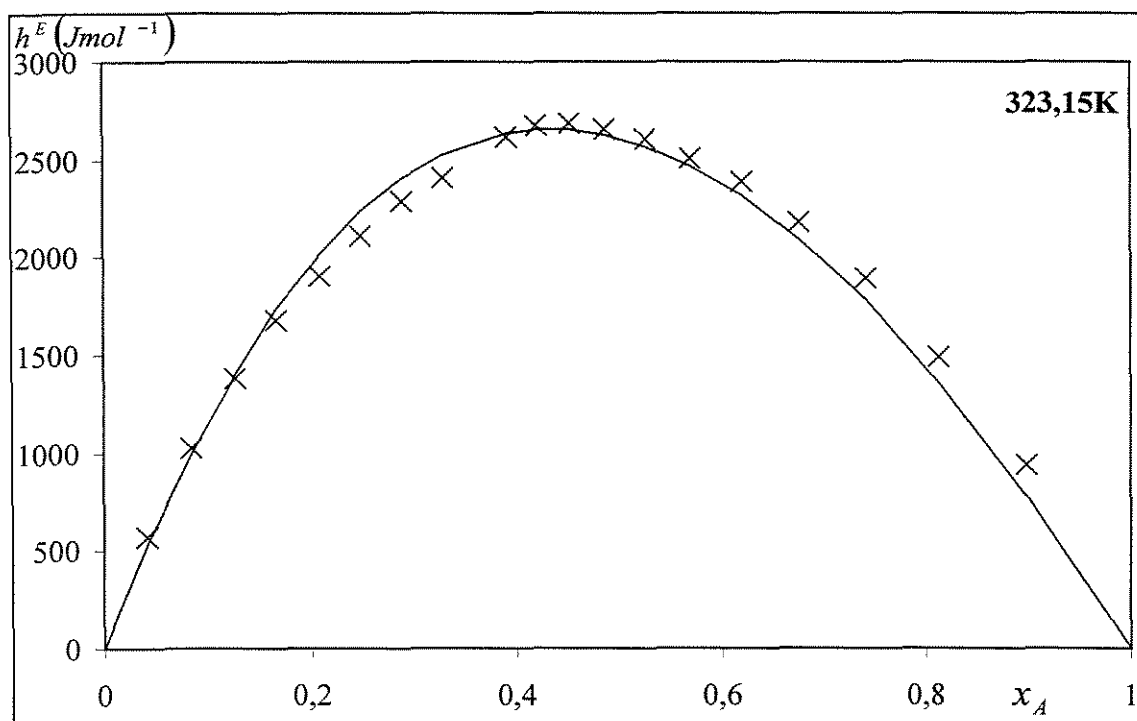


Figura 9.2.1.8 – 1-Hexanol + Acetonitrila: x dados experimentais, — modelo ERAS com apenas a contribuição física

10. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

10.1 Soluções teste

Soluções de água + etanol e n-hexano + ciclohexano foram ensaiadas, ambas a 298,15K, com a finalidade de avaliar o desempenho do calorímetro em determinar a entalpia molar em excesso de soluções líquidas binárias.

Na Figura 8.2.1 (página 73) estão apresentados os dados experimentais das soluções de água + etanol correlacionados pela equação de Redlich-Kister e dados experimentais disponíveis na literatura. O desvio padrão médio existente entre os dados experimentais e a equação de Redlich-Kister é de $\pm 12,5 \text{ J mol}^{-1}$. Os dados de Costigan *et al* [78] foram correlacionados com auxílio de curvas francesas e tomados como referência. A tomada de decisão em considerar esses dados como referência foi feita baseada em dois fatores: a existência de uma grande quantidade de pontos experimentais (100 pontos) e a ótima correlação dos dados. Os dados experimentais deste trabalho apresentaram um desvio padrão médio de $\pm 5,4 \text{ J mol}^{-1}$ em relação aos dados de Costigan *et al*.

Os resultados experimentais das soluções de ciclohexano + n-hexano, correlacionados pela equação de Redlich-Kister, bem como os dados experimentais disponíveis na literatura são mostrados na Figura 8.2.2 (página 73). O desvio padrão médio existente entre os dados experimentais e a equação de correlação é de $\pm 1,8 \text{ J mol}^{-1}$. Os dados de Marsh-Stokes [44], 63 pontos com ótima correlação entre eles, foram tomados como referência. Os dados experimentais apresentaram um desvio padrão médio de $\pm 3,0 \text{ J mol}^{-1}$ em relação aos dados de Marsh-Stokes.

A análise da concordância dos dados foi feita plotando-se regiões diferentes da função, contendo pontos experimentais e pontos da literatura em papel milimetrado, com escalas de $1,0J - 1,0mm$ e $2,0J - 1,0mm$ para as soluções água + etanol e, $0,5J - 1,0mm$, $0,2J - 1,0mm$ e $0,4J - 1,0mm$ para as soluções ciclohexano + n-hexano. Ambos sistemas apresentaram concordância qualitativa com os dados da literatura, confirmando assim, o desempenho do equipamento em se estudar a entalpia molar em excesso.

10.2 Soluções álcool + acetonitrila

O comportamento de h^E em função da composição dos álcoois, correlacionados pela equação de Redlich-Kister, são apresentados nas Figuras 8.2.3 a 8.2.10 (páginas 74 a 77). Os resultados mostram comportamento aproximadamente parabólico com valores positivos para toda a faixa de concentração, os pontos de máximo se encontram na região de fração molar entre 0,45 e 0,50. Os desvios padrões médios existentes entre a correlação e os dados experimentais estão presentes na Tabela 8.1.3.1 (página 56). Os valores de h^E aumentam com o aumento da temperatura, como mostram as figuras 8.2.11 e 8.2.12 (página 78). Os resultados experimentais também mostram uma dependência com o tamanho da cadeia carbônica do álcool: h^E aumenta com o aumento da cadeia carbônica. Essa dependência é observada em outros trabalhos, Nagata e Tamura [80] para soluções de acetonitrila com 1-propanol e 1-butanol e D'Agostini [81] para soluções de acetonitrila com 1-heptanol e 1-octanol. Na Figura 10.2.1 é apresentada a dependência de h^E (pontos de máximo) com o número de carbonos da cadeia do álcool.

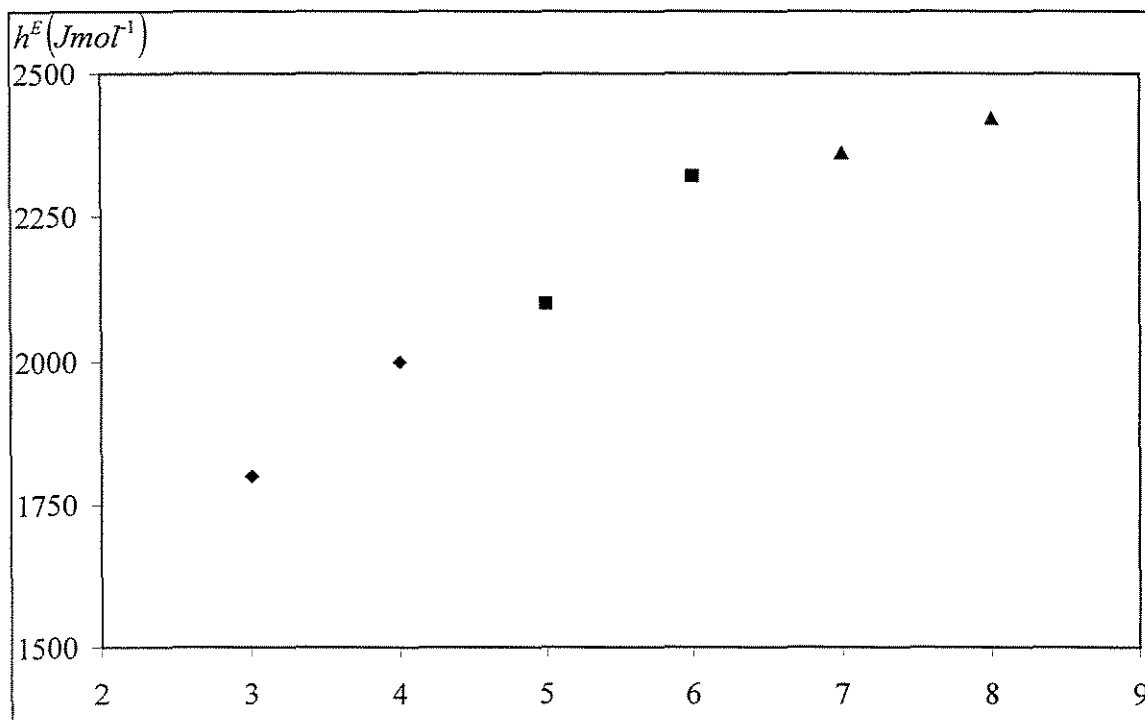


Figura 10.2.1 – Dependência da entalpia molar em excesso com o número de carbonos do álcool: ♦ Nagata e Tamura ■ Este trabalho ▲ D'Agostini

10.3 Comportamento da capacidade calorífica molar em excesso

Na tentativa de agregar conhecimento sobre o comportamento das soluções de 1-pentanol ou 1-hexanol + acetonitrila foi analisada a capacidade calorífica molar em excesso das soluções em função da composição dos álcoois e da temperatura. Os resultados são apresentados nas Figuras 10.3.1 e 10.3.2.

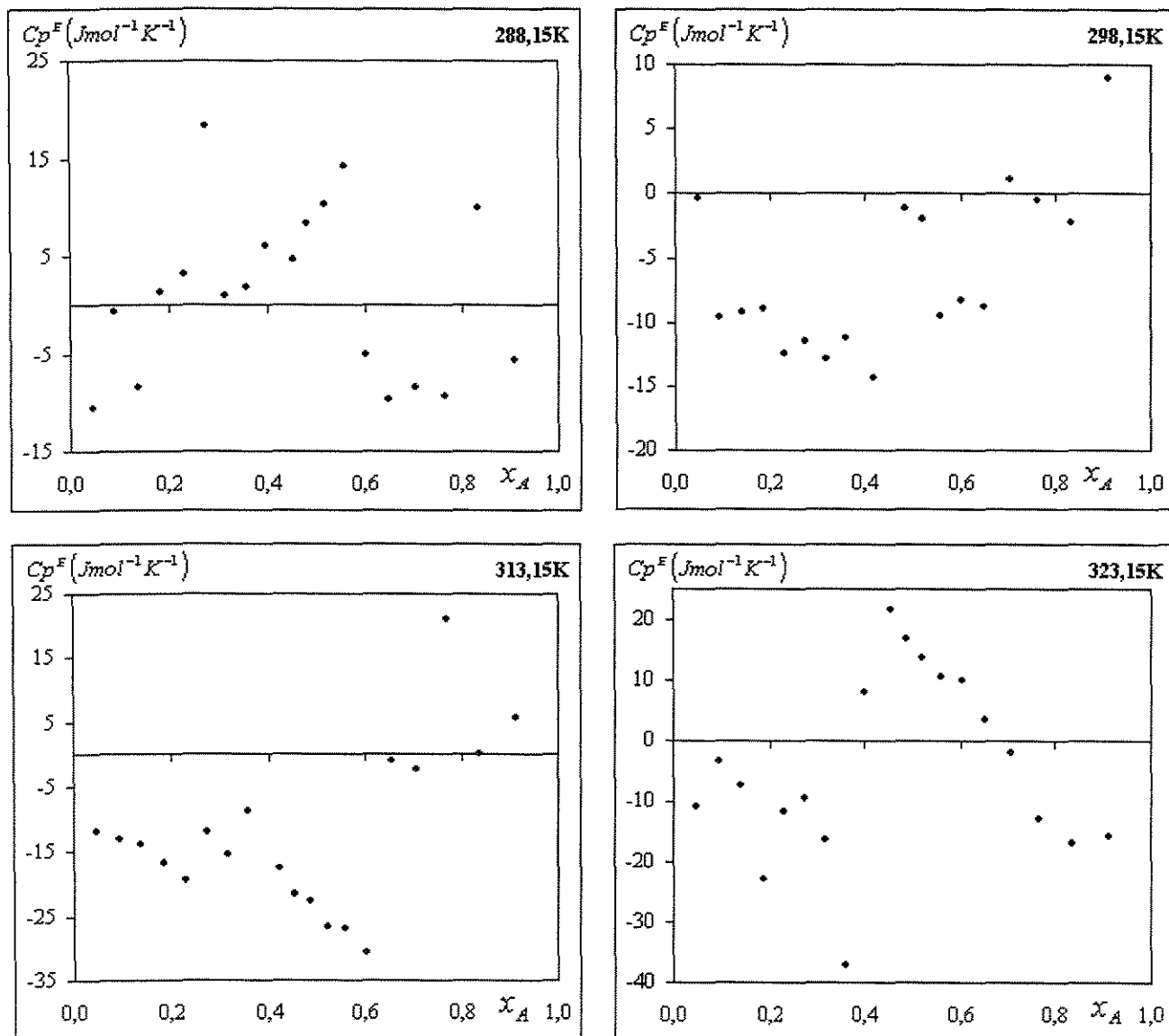


Figura 10.3.1 – Comportamento da capacidade calorífica molar das soluções de 1-pentanol (x_A) + acetonitrila para as temperaturas estudadas.

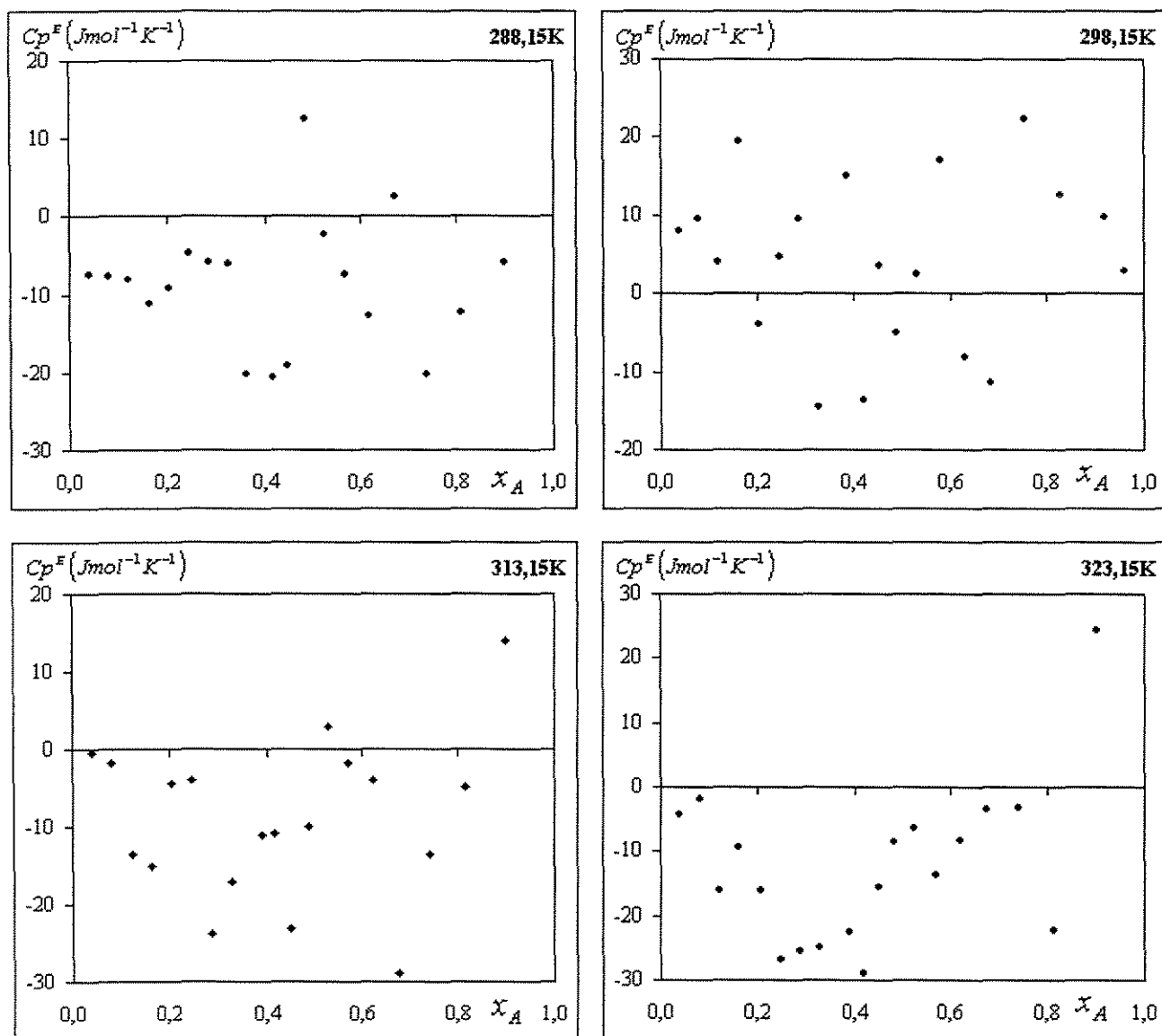


Figura 10.3.2 - Comportamento da capacidade calorífica molar das soluções de 1-hexanol (x_A) + acetonitrila para as temperaturas estudadas.

Analisando o comportamento da capacidade calorífica com a composição para as diferentes temperaturas é observada uma disposição completamente irregular dos dados, apresentando valores positivos e negativos. Esse comportamento, apesar da dificuldade de ser explicado, descreve qualitativamente [85] o comportamento da capacidade calorífica molar em excesso de soluções polares em que a entalpia molar em excesso apresenta magnitude da ordem de $2000 J mol^{-1}$.

10.4 Interações físicas e químicas entre as moléculas

O comportamento das soluções pode ser interpretado em termos de interações físicas e químicas existentes entre as moléculas. Contribuições físicas são referentes à existência de forças de dispersão, dipolo-dipolo e indução, as quais, fazem com que a entalpia molar em excesso [6, 27 e 29] e o volume molar em excesso [4, 5, 28 e 30] tenham valores positivos.

Neste trabalho assumiu-se que a acetonitrila não se associa. Dessa forma, a contribuição química pode ser atribuída à existência de associação dos álcoois, dissociação dos álcoois e da possibilidade de formação de complexo de solvatação entre o álcool e a acetonitrila. A associação dos álcoois leva a valores negativos para h^E e para v^E , a dissociação dos álcoois leva a valores positivos para h^E e para v^E , e a solvatação leva a valores negativos para h^E e para v^E .

Promovida a mistura do álcool com a acetonitrila pode-se especular a existência de pelo menos três fenômenos na solução:

- (i) as moléculas de acetonitrila promovem a quebra das ligações de hidrogênio da estrutura dos álcoois bem como a quebra dos oligômeros do álcool. Para que essa quebra ocorra, as moléculas retiram energia do sistema contribuindo para um efeito endotérmico na solução;
- (ii) as moléculas de acetonitrila solvatam as moléculas do álcool, a formação das ligações entre as moléculas promove um efeito exotérmico na solução;
- (iii) devido à forte tendência dos álcoois em se associar, conforme a solução vai se concentrando em álcool é possível que as moléculas do álcool se associem contribuindo para um efeito exotérmico na solução.

Uma análise das informações citadas anteriormente pode sugerir que a quebra das ligações de hidrogênio, e a quebra dos oligômeros de álcool desempenham papel de destaque na solução. Sendo assim, pode-se sugerir que a contribuição física é predominante nas soluções estudadas. Análise de dados de energia livre de Gibbs em excesso, apresentada posteriormente nesse capítulo, contribuirão na análise da predominância da contribuição física nas soluções estudadas.

10.5 Efeito da temperatura na solução

Valores experimentais de h^E aumentam com o aumento da temperatura sugerindo uma maior participação dos efeitos físicos na solução com o aumento da temperatura. Essa dependência dos valores positivos de h^E com a temperatura podem ser atribuídos, também, por um possível aumento da ruptura da cadeia dos oligômeros do álcool e a um aumento do desempacotamento da estrutura a temperaturas mais altas.

Outro fato a ser relevado consiste na diminuição da constante de associação dos componentes puros (Tabela 9.2.1 – página 90) e da constante de solvatação (Tabela 9.2.4 – página 96) com o aumento da temperatura. Esse fato, apesar de não ser baseado em dados experimentais (método de Nath e Bender e modelo ERAS) pode sugerir uma diminuição dos efeitos químicos na solução com o aumento da temperatura e então, levar a uma predominância dos efeitos físicos com o aumento da temperatura, refletindo, dessa forma, em valores positivos de h^E .

10.6 Energia livre de Gibbs em excesso

Uma melhor discussão dos efeitos existentes nas soluções leva em consideração o conhecimento do comportamento de várias grandezas termodinâmicas. Assim, a interpretação de dados de energia livre de Gibbs em excesso para os sistemas estudados pode ser muito útil, pois, valores negativos de g^E indicam a existência de afinidade entre as moléculas na solução sugerindo a possibilidade da formação de moléculas complexas. Valores positivos de g^E indicam a não existência de afinidade entre as moléculas na solução diminuindo assim a possibilidade da formação de moléculas complexas.

Não foi encontrado na literatura dados de equilíbrio de fases ou energia livre de Gibbs em excesso para os sistemas estudados, porém, estudos para soluções de 1-propanol + acetonitrila [7] e 1-butanol + acetonitrila [83] mostram valores positivos para g^E . Esse fato induz a acreditar-se que os valores de energia livre de Gibbs em excesso para soluções de acetonitrila com 1-pentanol e 1-hexanol também são positivos. Dessa forma, pode-se acreditar na não existência de afinidade entre moléculas de 1-pentanol e 1-hexanol em solução com moléculas de acetonitrila levando assim a sugerir a existência da pequena possibilidade de formação de moléculas complexas na solução.

10.7 Modelo PFP

O comportamento do modelo PFP para os sistemas estudados é apresentado nas Figuras 9.1.1 a 9.1.8 (páginas 86 a 89). Os desvios padrões médios existentes entre os dados experimentais e o modelo e os valores do parâmetro ajustável estão presentes na Tabela 9.1.3 (página 85). É observado que a contribuição de interação é predominante na solução. A contribuição de volume livre, a qual representa a acomodação molecular, é negativa para todos os sistemas, com baixa magnitude e com um comportamento quase regular.

O parâmetro ajustável χ_{AB} reflete as interações energéticas quando moléculas iguais e diferentes entram em contato. O parâmetro apresenta um comportamento crescente, aumentando com o aumento da temperatura e com o aumento da cadeia carbônica (exceto para 288,15K). Este comportamento pode ser interpretado como um aumento da contribuição física com o aumento da temperatura e da cadeia carbônica.

O modelo, que só leva em consideração fenômenos físicos, é capaz de prever satisfatoriamente as principais características da solução.

10.8 Modelo ERAS

As Figuras 9.2.1 a 9.2.8 (páginas 97 a 100) mostram o comportamento do modelo ERAS, as contribuições física e química são positivas para toda a faixa de concentração. A contribuição física é predominante sobre a contribuição química.

A contribuição química mostra valores mais pronunciados para altas concentrações de acetonitrila podendo sugerir a existência do efeito da quebra dos oligômeros de álcool pela acetonitrila.

Os desvios padrões médios existentes entre os dados experimentais e o modelo, bem como os valores dos parâmetros ajustáveis são mostrados na Tabela 9.2.4 (página 96). O parâmetro χ_{AB} refere-se as contribuições físicas, seus valores aumentam com o aumento da temperatura e com o aumento da cadeia carbônica do álcool (exceto para 288,15K). Esse comportamento, como no modelo PFP, reflete a dependência da contribuição física com a temperatura e a cadeia carbônica do álcool.

Os três parâmetros ajustáveis restantes são responsáveis pela determinação da contribuição química, entre eles, a constante de solvatação K_{AB} e a entalpia molar de solvatação Δh_{AB} apresentam maior relevância na interpretação no desempenho do modelo.

O parâmetro K_{AB} mostra uma dependência decrescente com o aumento da temperatura e com o aumento da cadeia carbônica do álcool. Esse comportamento reflete o comportamento que se pode esperar da solução, ou seja, a diminuição da solvatação com o aumento da temperatura e da cadeia carbônica.

O parâmetro Δh_{AB} , apesar de não apresentar uma regularidade nos valores, mostra valores negativos com baixa magnitude e mesma ordem de grandeza refletindo a fraca ligação entre moléculas diferentes.

De maneira geral, o modelo é capaz de descrever satisfatoriamente o comportamento da entalpia molar em excesso da solução.

10.8.1 Modelo ERAS – Forma simplificada

Como o comportamento experimental da solução mostra a predominância de interações físicas, uma versão simplificada do modelo ERAS foi aplicada. Essa versão considera apenas a existência de efeitos físicos na solução, com apenas um parâmetro ajustável. O desvio padrão médio entre os dados experimentais e modelados e os valores do parâmetro ajustável são apresentados na Tabela 9.2.1.2 (página 104). O parâmetro de Flory apresenta comportamento semelhante ao apresentado pelos modelos ERAS e PFP frente à temperatura e a cadeia carbônica dos álcoois.

A versão simplificada do modelo ERAS é capaz de descrever satisfatoriamente o comportamento das soluções estudadas como mostra as Figuras 9.2.1.1 a 9.2.1.8 (páginas 105 a 108).

10.9 Comparação entre os modelos

Os modelos PFP, ERAS e ERAS simplificado mostraram comportamento satisfatório em descrever as principais características da entalpia molar em excesso. Entre os modelos ERAS e PFP, o modelo PFP correlacionou melhor os dados experimentais,

porém, uma comparação apenas de efeitos físicos, modelo PFP e ERAS simplificado, mostrou que o modelo ERAS simplificado é capaz de correlacionar os dados experimentais com maior precisão.

Uma comparação apenas do parâmetro χ_{AB} mostra valores na mesma ordem de grandeza para todos os modelos, a dependência com a temperatura e cadeia carbônica do álcool é semelhante para os três modelos avaliados. Esse comportamento não é surpreendente pois ambos modelos, ERAS e PFP utilizam a mesma equação de estado e possuem alguns parâmetros característicos e reduzidos em comum.

Do ponto de vista matemático, o modelo PFP é muito mais simples de se trabalhar que o modelo ERAS, pois o modelo PFP apresenta apenas um parâmetro ajustável. Além disso, observou-se que o modelo ERAS gera uma função com mínimos locais. Foi observada a existência de parâmetros otimizados, que, apesar de minimizarem o desvio entre os dados experimentais e o modelo, geram contribuições com comportamento em desacordo com os efeitos que se poderia observar experimentalmente. Dessa forma, é importante analisar os parâmetros otimizados levando em consideração o comportamento dos efeitos que possam existir na solução.

11. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos experimentalmente da entalpia molar em excesso para as soluções de 1-pentanol + acetonitrila e 1-hexanol + acetonitrila são positivos para toda a faixa de concentração, os valores aumentam com a temperatura e com o número de carbonos da cadeia alcoólica.

Considerando-se alguns conceitos da teoria de forças intermoleculares e o comportamento das grandezas em excesso, volume, entalpia e energia livre de Gibbs, provavelmente predominam os efeitos físicos na solução.

Os modelos matemáticos utilizados foram capazes de correlacionar os dados experimentais, porém, o modelo ERAS, mesmo sendo mais completo que o modelo PFP, apresentou desempenho menos satisfatório.

Para trabalhos futuros é sugerida a avaliação da isomeria dos álcoois em soluções de acetonitrila + álcool nas grandezas em excesso, e teste de aplicabilidade do modelo PFP. É sugerido também o estudo de grandezas em excesso de soluções poliméricas com teste de aplicabilidade do modelo ERAS, modificado para soluções contendo polímeros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Narayanaswamy, G., Dharmaraju, G. and Raman, G.K. Excess volumes and isentropic compressibilities of acetonitrile + n-propanol, + i-propanol, + n-butanol, + i-butanol, and + cyclohexanol at 303.15K. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 13, p.327-331, 1981.
- [2] Cibulka, I., Nguyen, V.D. and Holub, R. Excess molar volumes of an alkanol + acetonitrile at 298.15 and 308.15K. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 16, p.159-164, 1984.
- [3] Dewan, R.K. and Mehta, S.K. Excess volumes of n-octanol + acetonitrile, + butyronitrile, + nitromethane, and + nitroethane. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 18, p.101-106, 1986.
- [4] Sandhu, J.S., Sharma, A.K. and Wadl, R.K. Excess molar volumes of 1-alkanol (C_1 - C_5) binary mixtures with acetonitrile. *J. Chem. Eng. Data*, v. 31, p.152-154, 1986.
- [5] Aznarez, S.B. and Postigo, M.A. Excess molar volumes of binary mixtures of acetonitrile with n-alkanols at 25°C. *J. Solution Chemistry*, v. 27, n. 11, p.1045-1053, 1998.
- [6] Coomber, B.A. and Wormald, C.J. The excess enthalpies of acetone + water and acetone + some normal alcohols. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 8, p.793-799, 1976.
- [7] Dohnal, V., Vesely, F. and Vins, J. Liquid-vapour equilibrium and heats of mixing in the 1-propanol-acetonitrile system. *Collection Czechoslovak Chem. Commun.*, v. 47, p.3188-3198, 1982.
- [8] Letcher, T.M., Lachwa, J. and Domaska, U. The excess molar enthalpies and volumes of n-methyl-2-pyrrolidinone + an alkan-1-ol at 298.15K. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 34, p.1581-1599, 2002.
- [9] Easteal, A.J. and Woolf, L.A. Measurement of p, V, x for water + acetonitrile at 298.15K. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 14, p.755-762, 1982.
- [10] French, H.T. Vapour pressures and activity coefficients of acetonitrile + water at 308.15K. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 19, p.1155-1161, 1987.
- [11] Garriga, R., Ilarraza, J., Pérez, P. and Gracia, M. Excess functions at 298.15K of butanenitrile + methanol, + pentan-1-ol, + heptan-1-ol, + nonan-1-ol or + decan-1-ol. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 28, p.233-243, 1996.

- [12] Patterson, D. and Delmas, G. *Disc. Faraday Soc.*, v. 49, 1970.
- [13] Prigogine, I. *The molecular theory of solutions*. Amsterdam: North-Holland, 1957.
- [14] Flory, P.J. *Disc. Faraday Soc.*, v. 49, 1970.
- [15] Treszczanowicz, A.J. and Benson, G.C. Excess volumes of alkanol + alkane binary systems in terms of an association model with a Flory contribution term. *Fluid Phase Equilibria*, v. 23, p.117-135, 1985.
- [16] Flory, P.J. Statistical thermodynamics of liquid mixtures. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 87, p.1833-1838, 1965.
- [17] Orwoll, R.A. and Flory, P.J. Thermodynamics properties of binary mixtures of n-alkanes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 89, p.6822-6829, 1967.
- [18] Heintz, A. A new theoretical approach for predicting excess properties of alkanol-alkane mixtures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v. 89, p.172-181, 1985.
- [19] Flory, P.J., Orwoll, R.A. and Vrij, A. Statistical thermodynamics of chain molecule liquids. I. An equation of state for normal paraffin hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 86, p.3507-3514, 1964.
- [20] Kretschmer, C.B. and Wiebe, R. Thermodynamics of alcohol-hydrocarbon mixtures. *J. Chem. Phys.*, v. 22, p.1697-1701, 1954.
- [21] Reimann, R. and Heintz, A. Thermodynamics excess properties of alkanol + amine mixtures and application of the ERAS model. *J. Solution Chemistry*, v. 20, n. 1, p.29-37, 1991.
- [22] Heintz, A. and Papaioannou, D. Excess enthalpies of alcohol + amine mixtures. Experimental results and theoretical description using the ERAS model. *Thermochimica Acta*, v. 310, p.69-76, 1998.
- [23] Letcher, T.M. and Goldon, A. The excess molar volumes of n-butylamin + an ether at the temperature 298.15 K and the application of the ERAS model. *Fluid Phase Equilibria*, v. 114, p.147-159, 1996.
- [24] Letcher, T.M. and Govender, P.U. The excess molar volumes of an alkanol + a branched chain ether at the temperature 298.15 K and the application of the ERAS model. *Fluid Phase Equilibria*, v. 140, p.207-220, 1997.

- [25] Kammerer, K. and Lichtenthaler, R.N. Excess properties of binary alkanol-ether mixtures and the application of the ERAS model. *Thermochimica Acta*, v. 310, p.61-67, 1998.
- [26] Mohren, S. and Heintz, A. Excess properties of propan-1-ol + polyether and propan-1-ol + polyamine mixtures. Experimental results of H^E and V^E and application of a multiple cross-association theory based on the ERAS model. *Fluid Phase Equilibria*, v. 133, p.247-264, 1997.
- [27] Letcher, T.M. and Domanska, U. The excess enthalpies of acetonitrile + an ether at the temperature 298.15K. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 26, p.75-84, 1994.
- [28] Pina, C.G. and Francesconi, A.Z. New applications of the ERAS model: excess volumes of binary liquid mixtures of 1-alkanols with acetonitrile. *Fluid Phase Equilibria*, v. 143, p.143-152, 1998.
- [29] Letcher, T.M. and Naicker, P.K. Excess molar enthalpies and excess molar volumes of an alkanol + a nitrile compound at 298.15K and 0.1Mpa. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 33, p.1035-1047, 2001.
- [30] Tôrres, R.B., Francesconi, A.Z. and Volpe, P.L.O. Thermodynamics of binary mixtures: application of the Prigogine-Flory-Patterson theory to excess molar volumes of acetonitrile + 1-alkanol systems. *J. Molecular Liquids*, v. 110, p.81-85, 2004.
- [31] Oswal, S.L. Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures 5. Characterization of excess molar volume of 1-alkanol with alkylamines, dialkylamines and trialkylamines in terms of the ERAS model. *Thermochimica Acta*, v. 425, p.59-68, 2005.
- [32] Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. and Azevedo, E.G. *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. 2nd edition, Prentice-Hall Inc., 1986.
- [33] McGlashan, M.L. *Chemical Thermodynamics*. Academic Press Inc., 1979.
- [34] Smith, J.M. e Van Ness, H.C. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 3^a edição, Guanabara Koogan, 1980.
- [35] Koenigbauer, M.J. Pharmaceutical applications of microcalorimetry. *Pharmaceutical Research*, v. 11, n. 6, p.777-783, 1994.

- [36] Silva Filho, E.A. e Volpe, P.L.O. Estudo calorimétrico da interação de álcoois com *Saccharomyces cerevisiae* a 298 K. *Quím. Nova*, v. 22, n. 3, p.309-311, 1999.
- [37] Chagas, A.P. Métodos Calorimétricos. Notas de aula. UNICAMP. 1977.
- [38] Hemminger, W. and Höhne, G. *Calorimetry – Fundamentals and Practice*. Verlag Chemie, 1984.
- [39] Hudson, J. *The History of Chemistry*. The McMillan Press, London, 1992.
- [40] Höhne, G.W.H., Hemminger, W.F. and Flammersheim, H.J. *Differential scanning calorimetry*. 2^{sd} edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [41] Watts, H., Clarke, E.C.W. and Glew, D.N. New calorimeter for measurement of the enthalpy of mixing of liquids. The enthalpy of mixing of benzene with carbon tetrachloride and of n-hexane with cyclohexane. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 46, n. 6, p.815-821, 1968.
- [42] McGlashan, M.L. and Stoeckli, H.F. A flow calorimeter for enthalpies of mixing. The enthalpy of mixing of n-hexane + cyclohexane at 298.15K. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 1, p.589-594, 1969.
- [43] Murakami, S. and Benson, G.C. An isothermal dilution calorimeter for measuring enthalpies of mixing. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 1, p.559-572, 1969.
- [44] Marsh, K.N. and Stokes, R.H. Enthalpies of mixing of n-hexane + cyclohexane at 25°C. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 1, p.223-225, 1969.
- [45] Stokes, R.H., Marsh, K.N. and Tomlins, R.P. An isothermal displacement calorimeter for endothermic enthalpies of mixing. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 1, p.211-221, 1969.
- [46] IUPAC Recommended reference materials for the realization of physicochemical properties (Ed. E. F. G. Herington). *Pure Appl. Chem.*, v. 40, p.393, 1974.
- [47] Manahan, S.E. *Toxicological chemistry*. Lewis Publishers, Inc. 4th edition, Michigan, 1991.
- [48] Van Laar, J.J. *Z. Physik. Chem.*, v. 72, p.723, 1910.
- [49] Scatchard, G. *Chem. Rev.*, v. 8, p.321, 1931.

- [50] Kehiaian, H. Thermodynamics of Organic Mixtures. In: Skinner, H.A. (Editor), MTP International Review of Science, v. 10, Thermochemistry and Thermodynamics. Butterworths, London, Chap. 5, 1972.
- [51] Treszczanowicz, A., Treszczanowicz, T. and Rogalski, M. Correlation of n-alcohol association constants and parameters of physical interaction contributions in a series of binary systems formed by homologous n-alcohols with inert solvents. Third International Conference on Chemical Thermodynamics, Baden, Austria, paper 5/2, p.11-17, 1973.
- [52] Wilson, G.M. Vapor-liquid equilibrium XI. A new expression for the excess free energy of mixing. J. Am. Chem. Soc., v. 86, p.127-130, 1964.
- [53] Renon, H. and Prausnitz, J.M. Local composition in Thermodynamic excess function for liquid mixtures. AIChE Journal, v.14, n. 1, 1968.
- [54] Fredenslund, A., Jones, R.L. and Prausnitz, J.M. Group contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. AIChE Journal, v. 21, n. 6, 1975.
- [55] Abrams, D.S. and Prausnitz, M.J. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess gibbs energy of partly or completely miscible systems. AIChE Journal, v.21, n.1, 1975.
- [56] Chapman, W.G., Gubbins, K.E., Jackson, G. and Radosz, M. SAFT: equation of state solution model for associating fluids. Fluid Phase Equilibria, v. 52, p.31-38, 1989.
- [57] Chapman, W.G., Gubbins, K.E., Jackson, G. and Radosz, M. New reference equation of state for associating liquids. Ind. Eng. Chem. Reser., v. 29, p.1709-1721, 1990.
- [58] Wertheim, M.S. Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. J. Stat. Phys., v. 35, p.19-34, 1984.
- [59] Wertheim, M.S. Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. J. Stat. Phys., v. 35, p.35-47, 1984.
- [60] Wertheim, M.S. Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites. J. Stat. Phys., v. 42, p.459-476, 1986.
- [61] Flory, P.J., Orwoll, R.A. and Vrij, A. Statistical thermodynamics of chain molecule liquids. II Liquid mixtures of normal paraffin hydrocarbons. J. Am. Chem. Soc., v. 86, p.3515, 1964.

- [62] Orwoll, R.A. and Flory, P.J. Equation of state parameter for normal alkanes. Correlation with chain length. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 89, p.6814, 1967.
- [63] Abe, A. and Flory, P.J. The thermodynamic properties of mixtures of small, nonpolar molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 87, p.1838, 1965.
- [64] Prigogine, I., Trappeniers, N. and Mathot, V. *Dis. Faraday Soc.*, v. 15, p.93, 1953.
- [65] Prigogine, I., Trappeniers, N. and Mathot, V. *J. Chem. Phys.*, v. 25, p.559, 1953.
- [66] Barbe, M. and Patterson, D. Thermodynamics of mixtures of hexane and heptane isomers with normal and branched hexadecane. *J. Sol. Chem.*, v. 9, n. 10, p.753-769, 1980.
- [67] Funke, H., Wetzel, M. and Heintz, A. New applications of the ERAS model. Thermodynamics of amine + alkane and alcohol + amine mixtures. *Pure Appl. Chem.*, v. 61, n. 8, p.1429-1439, 1989.
- [68] Nath, A. and Bender, E. On the thermodynamics of associated solutions. I. An analytical method for determining the enthalpy and entropy of association and equilibrium constant for pure liquid substances. *Fluid Phase Equilibria*, v. 7, p.257-287, 1981.
- [69] Nath, A. and Bender, E. On the thermodynamics of associated solutions. II. Vapor-liquid equilibria of binary systems with one associating component. *Fluid Phase Equilibria*, v. 7, p.289-307, 1981.
- [70] Nath, A. and Bender, E. On the thermodynamics of associated solutions. III. vapor-liquid equilibria of binary and ternary systems with any number of associating components. *Fluid Phase Equilibria*, v. 10, p.43-56, 1983.
- [71] Nagamachi, M.Y. Modificações e testes de um calorímetro de mistura e a obtenção de dados de 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.
- [72] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58th edition, CRC Press. Inc., 1977-1978.
- [73] Wilhoit, R.C. and Zwolinski, B.J. Physical and thermodynamic properties of aliphatic alcohols. *Phys. Che. Ref. Data*, v. 2, n. 1, p.123-130 155-159, 1973.
- [74] Wadsö I. Calculation methods in reaction calorimetry. *Science Tools-The LKB Instrument Journal*, v. 13, n. 3, p.33-39, 1966.

- [75] Redlich, O. and Kister, T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Ind. Eng. Chem.*, v. 40, n. 2, p.345-348, 1948.
- [76] Lide, D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*, 71th edition, 1990-1991.
- [77] Yaws, C.L. *A guide to Physical, Thermodynamic and Transport Property Data of Industrially Important Chemical Compounds*, McGraw-Hill Co, 1977.
- [78] Costigan, M.J., Hodges, L.J., Marsh, K.N., Stokes, R.H. and Tuxford, C.W. The isothermal displacement calorimeter: Design modifications for measuring exothermic enthalpies of mixing. *Aust. J. Chem.*, v. 33, p.2103-2119, 1980.
- [79] Schaefer, C.R., Davolio, F. and Katz, M. Molar excess volumes of 1,4-dioxane + acetonitrile, n-butylamine + acetonitrile and n-butylamine + 1,4-dioxane at different temperatures. *J. Sol. Chem.*, v. 19, n.3, p.289-299, 1990.
- [80] Nagata, I., Tamura, K. and Gotoh, K. Association model of fluids. Phase equilibria and excess enthalpies in mixtures containing alcohol and acetonitrile. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, v. 199, p.1-23, 1997.
- [81] D'Agostine, L. 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 e 323,15K e pressão atmosférica. Tese de mestrado, UNICAMP, 2003.
- [82] Tôrres, R.B., Francesconi, A.Z. and Volpe, P.L.O. Experimental study and modelling using the ERAS model of the excess molar volume of acetonitrile-alkanol mixtures at different temperatures and atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*, v. 210, p.287-306, 2003.
- [83] Nagata, I. and Tamura, K. Thermodynamics of solution containing acetonitrile and 1-butanol. *Thermoch. Acta*, v. 124, p.53-63, 1988.
- [84] Pugh, E.W. and Winslow, G.H. *The Analysis of Physical Measurements*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1966.
- [85] Saint-Victor M.E. and Patterson D. The w-shape concentration dependence of C_p^E and solution non-randomness: ketones + normal and branched alkanes. *Fluid Phase Equilibria*, v.35, p.237-252, 1987.

APÊNDICE A

DETERMINAÇÃO DAS FRAÇÕES MOLARES DAS SOLUÇÕES

As frações molares das soluções foram calculadas pelas equações da seção 7.2. As tabelas dessa seção apresentam as quantidades volumétricas utilizadas, os valores calculados das quantidades de substância e das frações molares. As incertezas das quantidades volumétricas são de $\pm 0,05 \text{ mL}$.

A.1 Soluções de Etanol + Água

As Tabelas A.1.1 e A.1.2 são referentes às soluções binária Etanol (A) + Água (B) à temperatura de referência de 298,15K.

Tabela A.1.1 – Etanol (A) + Água (B) a 298,15K: Volume do reagente puro na célula $V_{Célula}$, volume do reagente puro (ensaio 1) e da solução no vaso Dewar V_{Dewar} , volume total da solução V_T , quantidade de substância do reagente A na solução n_A , quantidade de substância do reagente B na solução n_B , quantidade de substância total da solução n_T , volume de solução descartada V_D e quantidade de substância da solução descartada n_D .

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	20,00	90,00	110,00	0,3430	4,965	5,308	0,00	0,0
2	20,00	90,00	110,00	0,3430	4,965	5,308	20,00	0,965
3	20,00	90,00	110,00	0,6236	4,062	4,686	20,00	0,852
4	20,00	90,00	110,00	0,8533	3,324	4,177	20,00	0,759
5	20,00	90,00	110,00	1,0411	2,719	3,760	20,00	0,684
6	20,00	90,00	110,00	1,1948	2,225	3,420	20,00	0,622
7	20,00	90,00	110,00	1,3206	1,820	3,141	20,00	0,571
8	20,00	90,00	110,00	1,4235	1,489	2,913	20,00	0,530
9	20,00	90,00	110,00	1,5077	1,2189	2,726	20,00	0,496
10	20,00	90,00	110,00	1,5766	0,997	2,574	20,00	0,468
11	20,00	90,00	110,00	1,6329	0,816	2,449	20,00	0,445

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.1.1 – Continuação

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
12	20,0	90,0	110,0	1,6790	0,6674	2,3465	20,0	0,4266
13	20,0	90,0	110,0	1,7168	0,5461	2,2628	20,0	0,4114
14	20,0	90,0	110,0	1,7476	0,4468	2,1944	20,0	0,3990
15	20,0	90,0	110,0	1,7729	0,3655	2,1384	20,0	0,3888
16	20,0	90,0	110,0	1,7936	0,2991	2,0926	20,0	0,3805
17	20,0	90,0	110,0	1,8105	0,2447	2,0552	20,0	0,3737
18	20,0	90,0	110,0	1,8243	0,2002	2,0245	20,0	0,3681

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.1.2 – Etanol (A) + Água (B) a 298,15K: Volume restante da solução V_R , quantidade de substância do componente A na solução restante $n_{A,R}$, quantidade de substância do componente B na solução restante $n_{B,R}$, quantidade de substância total restante n_R , volume do componente A adicionado $V_{A,P}$, quantidade de substância do componente A adicionado $n_{A,P}$, quantidade de substância total final da solução n_{TF} , fração molar do componente A na solução ensaiada $x_{A,N}$ e fração molar do componente B na solução ensaiada $x_{B,N}$.

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,3430	4,9647	5,3077	0,0	0,0	5,3077	0,0646	0,9354
2	90,0	0,2806	4,0620	4,3427	20,0	0,3430	4,6857	0,1331	0,8669
3	90,0	0,5103	3,3235	3,8337	20,0	0,3430	4,1767	0,2043	0,7957
4	90,0	0,6981	2,7192	3,4173	20,0	0,3430	3,7603	0,2769	0,7231
5	90,0	0,8518	2,2248	3,0766	20,0	0,3430	3,4197	0,3494	0,6506
6	90,0	0,9776	1,8203	2,7979	20,0	0,3430	3,1409	0,4205	0,5795
7	90,0	1,0805	1,4893	2,5698	20,0	0,3430	2,9128	0,4887	0,5113
8	90,0	1,1647	1,2185	2,3832	20,0	0,3430	2,7262	0,5530	0,4470

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

Tabela A.1.2 – Continuação

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
8	90,0	1,1647	1,2185	2,3832	20,0	0,3430	2,7262	0,5530	0,4470
9	90,0	1,2336	0,9970	2,2306	20,0	0,3430	2,5736	0,6126	0,3874
10	90,0	1,2899	0,8157	2,1056	20,0	0,3430	2,4487	0,6669	0,3331
11	90,0	1,3360	0,6674	2,0034	20,0	0,3430	2,3465	0,7156	0,2844
12	90,0	1,3738	0,5461	1,9198	20,0	0,3430	2,2628	0,7587	0,2413
13	90,0	1,4046	0,4468	1,8514	20,0	0,3430	2,1944	0,7964	0,2036
14	90,0	1,4299	0,3655	1,7954	20,0	0,3430	2,1384	0,8291	0,1709
15	90,0	1,4505	0,2991	1,7496	20,0	0,3430	2,0926	0,8571	0,1429
16	90,0	1,4675	0,2447	1,7122	20,0	0,3430	2,0552	0,8809	0,1191
17	90,0	1,4813	0,2002	1,6815	20,0	0,3430	2,0245	0,9011	0,0989
18	90,0	1,4926	0,1638	1,6564	20,0	0,3430	1,9994	0,9181	0,0819

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

A.2 Soluções Ciclohexano + n-Hexano

O estudo das soluções binárias Ciclohexano + n-Hexano, à temperatura de referência de 298,15K, foi feito por três corridas experimentais. As Tabelas A.2.1, A.2.2, A.2.3 e A.2.4 são referentes ao sistema n-Hexano (A) + Ciclohexano (B). As Tabelas A.2.5 e A.2.6 são referentes ao sistema Ciclohexano (A) + n-Hexano (B).

Tabela A.2.1 – n-Hexano (A) + Ciclohexano (B) a 298,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	10,0	100,0	110,0	0,0766	0,9190	0,9956	0,0	0,0
2	10,0	100,0	110,0	0,0766	0,9190	0,9956	10,0	0,0905
3	10,0	100,0	110,0	0,1463	0,8354	0,9817	10,0	0,0892

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.2.1 – Continuação

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
3	10,0	100,0	110,0	0,1463	0,8354	0,9817	10,0	0,0892
4	10,0	100,0	110,0	0,2096	0,7595	0,9691	10,0	0,0881
5	10,0	100,0	110,0	0,2672	0,6904	0,9576	10,0	0,0871
6	10,0	100,0	110,0	0,3195	0,6277	0,9472	10,0	0,0861
7	10,0	100,0	110,0	0,3671	0,5706	0,9377	10,0	0,0852
8	10,0	100,0	110,0	0,4103	0,5187	0,9290	10,0	0,0845
9	10,0	100,0	110,0	0,4496	0,4716	0,9212	10,0	0,0837

Unidades: 1,2,3 e 7 - (ml) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.2.2 – n-Hexano (A) + Ciclohexano (B) a 298,15K

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,0766	0,9190	0,9956	0,0	0,0	0,9956	0,0770	0,9230
2	100,0	0,0697	0,8354	0,9051	10,0	0,0766	0,9817	0,1490	0,8510
3	100,0	0,1330	0,7595	0,8924	10,0	0,0766	0,9691	0,2163	0,7837
4	100,0	0,1905	0,6904	0,8810	10,0	0,0766	0,9576	0,2790	0,7210
5	100,0	0,2429	0,6277	0,8705	10,0	0,0766	0,9472	0,3373	0,6627
6	100,0	0,2904	0,5706	0,8610	10,0	0,0766	0,9377	0,3915	0,6085
7	100,0	0,3337	0,5187	0,8524	10,0	0,0766	0,9290	0,4417	0,5583
8	100,0	0,3730	0,4716	0,8446	10,0	0,0766	0,9212	0,4881	0,5119
9	100,0	0,4088	0,4287	0,8375	10,0	0,0766	0,9141	0,5310	0,4690

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

Tabela A.2.3 – n-Hexano (A) + Ciclohexano (B) a 298,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	20,0	90,0	110,0	0,1532	0,8271	0,9803	0,0	0,0
2	20,0	90,0	110,0	0,1532	0,8271	0,9803	20,0	0,1782
3	20,0	90,0	110,0	0,2786	0,6767	0,9553	20,0	0,1737
4	20,0	90,0	110,0	0,3812	0,5537	0,9349	20,0	0,1700

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.2.4 – n-Hexano (A) + Ciclohexano (B) a 298,15K

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,1532	0,8271	0,9803	0,0	0,0	0,9803	0,1563	0,8437
2	90,0	0,1254	0,6767	0,8021	20,0	0,1532	0,9553	0,2916	0,7084
3	90,0	0,2280	0,5537	0,7816	20,0	0,1532	0,9349	0,4078	0,5922
4	90,0	0,3119	0,4530	0,7649	20,0	0,1532	0,9181	0,5066	0,4934

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

Tabela A.2.5 – Ciclohexano (A) + n-Hexano (B) a 298,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	10,0	100,0	110,0	0,0919	0,7662	0,8581	0,0	0,0
2	10,0	100,0	110,0	0,0919	0,7662	0,8581	10,0	0,0780
3	10,0	100,0	110,0	0,1733	0,6965	0,8698	10,0	0,0791
4	10,0	100,0	110,0	0,2473	0,6332	0,8805	10,0	0,0800
5	10,0	100,0	110,0	0,3145	0,5756	0,8902	10,0	0,0809

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.2.6 – Ciclohexano (A) + n-Hexano (B) a 298,15K

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,0919	0,7662	0,8581	0,0	0,0	0,8581	0,1071	0,8929
2	100,0	0,0835	0,6965	0,7801	10,0	0,0897	0,8698	0,1992	0,8008
3	100,0	0,1575	0,6332	0,7907	10,0	0,0897	0,8805	0,2808	0,7192
4	100,0	0,2248	0,5756	0,8004	10,0	0,0897	0,8902	0,3533	0,6467
5	100,0	0,2859	0,5233	0,8093	10,0	0,0897	0,8990	0,4179	0,5821

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

A.3 Soluções 1-Pentanol + Acetonitrila

O sistema binário 1-Pentanol + Acetonitrila foi estudado as temperaturas de 288,15, 298,15, 313,15 e 323,15K. Para cada temperatura o sistema foi estudado efetuando-se duas corridas experimentais.

As Tabelas A.3.1 e A.3.2 referem-se ao sistema Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B), as Tabelas A.3.3 e A.3.4 referem-se ao sistema 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B), ambas corridas a 288,15K.

Tabela A.3.1 – Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B) a 288,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	5,0	105,0	110,0	0,0961	0,9756	1,0716	0,0	0,0
2	5,0	105,0	110,0	0,0961	0,9756	1,0716	5,0	0,0487
3	5,0	105,0	110,0	0,1878	0,9312	1,1190	5,0	0,0509
4	5,0	105,0	110,0	0,2754	0,8889	1,1642	5,0	0,0529
5	5,0	105,0	110,0	0,3589	0,8485	1,2074	5,0	0,0549
6	5,0	105,0	110,0	0,4387	0,8099	1,2486	5,0	0,0568
7	5,0	105,0	110,0	0,5149	0,7731	1,2880	5,0	0,0585

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.3.1 – Continuação

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
8	5,0	105,0	110,0	0,5875	0,7380	1,3255	5,0	0,0603
9	5,0	105,0	110,0	0,6569	0,7044	1,3613	5,0	0,0619
10	5,0	105,0	110,0	0,7232	0,6724	1,3956	5,0	0,0634

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.3.2 – Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B) a 288,15K

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,0961	0,9756	1,0716	0,0	0,0	1,0716	0,0897	0,9103
2	105,0	0,0917	0,9312	1,0229	5,0	0,0961	1,1190	0,1678	0,8322
3	105,0	0,1793	0,8889	1,0682	5,0	0,0961	1,1642	0,2365	0,7635
4	105,0	0,2628	0,8485	1,1113	5,0	0,0961	1,2074	0,2973	0,7027
5	105,0	0,3426	0,8099	1,1525	5,0	0,0961	1,2486	0,3514	0,6486
6	105,0	0,4188	0,7731	1,1919	5,0	0,0961	1,2880	0,3998	0,6002
7	105,0	0,4915	0,7380	1,2294	5,0	0,0961	1,3255	0,4433	0,5567
8	105,0	0,5608	0,7044	1,2653	5,0	0,0961	1,3613	0,4826	0,5174
9	105,0	0,6271	0,6724	1,2995	5,0	0,0961	1,3956	0,5182	0,4818
10	105,0	0,6903	0,6418	1,3321	5,0	0,0961	1,4282	0,5506	0,4494

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

Tabela A.3.3 – 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B) a 288,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	10,0	100,0	110,0	0,0929	1,9218	2,0147	0,0	0,0
2	10,0	100,0	110,0	0,0929	1,9218	2,0147	10,0	0,1832

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.3.3 – 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B) a 288,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
3	10,0	100,0	110,0	0,1774	1,7471	1,9245	10,0	0,1750
4	10,0	100,0	110,0	0,2542	1,5883	1,8424	10,0	0,1675
5	10,0	100,0	110,0	0,3240	1,4439	1,7678	10,0	0,1607
6	10,0	100,0	110,0	0,3874	1,3126	1,7000	10,0	0,1545
7	10,0	100,0	110,0	0,4451	1,1933	1,6384	10,0	0,1489
8	10,0	100,0	110,0	0,4976	1,0848	1,5824	10,0	0,1439
9	10,0	100,0	110,0	0,5452	0,9862	1,5314	10,0	0,1392

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.3.4 – 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B) a 288,15K

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,0929	1,9218	2,0147	0,0	0,0	2,0147	0,0461	0,9539
2	100,0	0,0845	1,7471	1,8316	10,0	0,0929	1,9245	0,0922	0,9078
3	100,0	0,1612	1,5883	1,7495	10,0	0,0929	1,8424	0,1379	0,8621
4	100,0	0,2311	1,4439	1,6749	10,0	0,0929	1,7678	0,1833	0,8167
5	100,0	0,2945	1,3126	1,6071	10,0	0,0929	1,7000	0,2279	0,7721
6	100,0	0,3522	1,1933	1,5455	10,0	0,0929	1,6384	0,2717	0,7283
7	100,0	0,4046	1,0848	1,4895	10,0	0,0929	1,5824	0,3144	0,6856
8	100,0	0,4523	0,9862	1,4385	10,0	0,0929	1,5314	0,3560	0,6440
9	100,0	0,4957	0,8965	1,3922	10,0	0,0929	1,4851	0,3963	0,6037

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

As Tabelas A.3.5 e A.3.6 referem-se ao sistema Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B), as Tabelas A.3.7 e A.3.8 referem-se ao sistema 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B), ambas corridas a 298,15K.

Tabela A.3.5 – Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B) a 298,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	5,0	105,0	110,0	0,0946	0,9658	1,0604	0,0	0,0
2	5,0	105,0	110,0	0,0946	0,9658	1,0604	5,0	0,0482
3	5,0	105,0	110,0	0,1849	0,9219	1,1067	5,0	0,0503
4	5,0	105,0	110,0	0,2710	0,8800	1,1510	5,0	0,0523
5	5,0	105,0	110,0	0,3533	0,8400	1,1933	5,0	0,0542
6	5,0	105,0	110,0	0,4318	0,8018	1,2336	5,0	0,0561
7	5,0	105,0	110,0	0,5068	0,7654	1,2721	5,0	0,0578
8	5,0	105,0	110,0	0,5783	0,7306	1,3089	5,0	0,0595
9	5,0	105,0	110,0	0,6466	0,6974	1,3440	5,0	0,0611

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.3.6 – Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B) a 298,15K

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,0946	0,9658	1,0604	0,0	0,0	1,0604	0,0892	0,9108
2	105,0	0,0903	0,9219	1,0122	5,0	0,0946	1,1067	0,1670	0,8330
3	105,0	0,1765	0,8800	1,0564	5,0	0,0946	1,1510	0,2355	0,7645
4	105,0	0,2587	0,8400	1,0987	5,0	0,0946	1,1933	0,2961	0,7039
5	105,0	0,3372	0,8018	1,1390	5,0	0,0946	1,2336	0,3500	0,6500
6	105,0	0,4122	0,7654	1,1775	5,0	0,0946	1,2721	0,3984	0,6016
7	105,0	0,4837	0,7306	1,2143	5,0	0,0946	1,3089	0,4418	0,5582
8	105,0	0,5520	0,6974	1,2494	5,0	0,0946	1,3440	0,4811	0,5189
9	105,0	0,6172	0,6657	1,2829	5,0	0,0946	1,3774	0,5167	0,4833

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

Tabela A.3.7 – 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B) a 298,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	10,0	100,0	110,0	0,0920	1,8916	1,9836	0,0	0,0
2	10,0	100,0	110,0	0,0920	1,8916	1,9836	10,0	0,1803
3	10,0	100,0	110,0	0,1756	1,7196	1,8952	10,0	0,1723
4	10,0	100,0	110,0	0,2516	1,5633	1,8149	10,0	0,1650
5	10,0	100,0	110,0	0,3207	1,4212	1,7419	10,0	0,1584
6	10,0	100,0	110,0	0,3835	1,2920	1,6755	10,0	0,1523
7	10,0	100,0	110,0	0,4407	1,1745	1,6152	10,0	0,1468
8	10,0	100,0	110,0	0,4926	1,0678	1,5603	10,0	0,1418
9	15,0	95,0	110,0	0,5398	0,9707	1,5105	15,0	0,2060

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.3.8 – 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B) a 298,15K

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,0920	1,8916	1,9836	0,0	0,0	1,9836	0,0464	0,9536
2	100,0	0,0836	1,7196	1,8033	10,0	0,0920	1,8952	0,0927	0,9073
3	100,0	0,1596	1,5633	1,7229	10,0	0,0920	1,8149	0,1386	0,8614
4	100,0	0,2287	1,4212	1,6499	10,0	0,0920	1,7419	0,1841	0,8159
5	100,0	0,2916	1,2920	1,5835	10,0	0,0920	1,6755	0,2289	0,7711
6	100,0	0,3487	1,1745	1,5232	10,0	0,0920	1,6152	0,2728	0,7272
7	100,0	0,4006	1,0678	1,4684	10,0	0,0920	1,5603	0,3157	0,6843
8	100,0	0,4478	0,9707	1,4185	10,0	0,0920	1,5105	0,3574	0,6426
9	95,0	0,4662	0,8383	1,3045	15,0	0,1380	1,4425	0,4188	0,5812

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

As Tabelas A.3.9 e A.3.10 referem-se ao sistema Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B), as Tabelas A.3.11 e A.3.12 referem-se ao sistema 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B), ambas corridas a 313,15K.

Tabela A.3.9 – Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B) a 313,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	5,0	105,0	110,0	0,0927	0,9535	1,0462	0,0	0,0
2	5,0	105,0	110,0	0,0927	0,9535	1,0462	5,0	0,0476
3	5,0	105,0	110,0	0,1812	0,9102	1,0914	5,0	0,0496
4	5,0	105,0	110,0	0,2657	0,8688	1,1345	5,0	0,0516
5	5,0	105,0	110,0	0,3463	0,8293	1,1756	5,0	0,0534
6	5,0	105,0	110,0	0,4233	0,7916	1,2149	5,0	0,0552
7	5,0	105,0	110,0	0,4968	0,7556	1,2524	5,0	0,0569
8	5,0	105,0	110,0	0,5669	0,7213	1,2882	5,0	0,0586
9	5,0	105,0	110,0	0,6339	0,6885	1,3224	5,0	0,0601
10	5,0	105,0	110,0	0,6978	0,6572	1,3550	5,0	0,0616
11	5,0	105,0	110,0	0,7588	0,6273	1,3861	5,0	0,0630

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.3.10 – Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B) a 313,15K

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,0927	0,9535	1,0462	0,0	0,0	1,0462	0,0886	0,9114
2	105,0	0,0885	0,9102	0,9987	5,0	0,0927	1,0914	0,1660	0,8340
3	105,0	0,1730	0,8688	1,0418	5,0	0,0927	1,1345	0,2342	0,7658
4	105,0	0,2536	0,8293	1,0829	5,0	0,0927	1,1756	0,2946	0,7054
5	105,0	0,3306	0,7916	1,1222	5,0	0,0927	1,2149	0,3484	0,6516

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

Tabela A.3.10 – Continuação

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
6	105,0	0,4041	0,7556	1,1597	5,0	0,0927	1,2524	0,3967	0,6033
7	105,0	0,4742	0,7213	1,1955	5,0	0,0927	1,2882	0,4401	0,5599
8	105,0	0,5412	0,6885	1,2297	5,0	0,0927	1,3224	0,4793	0,5207
9	105,0	0,6051	0,6572	1,2623	5,0	0,0927	1,3550	0,5150	0,4850
10	105,0	0,6661	0,6273	1,2934	5,0	0,0927	1,3861	0,5474	0,4526
11	105,0	0,7243	0,5988	1,3231	5,0	0,0927	1,4158	0,5771	0,4229

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

Tabela A.3.11 – 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B) a 313,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	10,0	100,0	110,0	0,0908	1,8543	1,9451	0,0	0,0
2	10,0	100,0	110,0	0,0908	1,8543	1,9451	10,0	0,1768
3	10,0	100,0	110,0	0,1734	1,6857	1,8591	10,0	0,1690
4	10,0	100,0	110,0	0,2484	1,5325	1,7809	10,0	0,1619
5	10,0	100,0	110,0	0,3166	1,3932	1,7098	10,0	0,1554
6	10,0	100,0	110,0	0,3787	1,2665	1,6452	10,0	0,1496
7	10,0	100,0	110,0	0,4351	1,1514	1,5864	10,0	0,1442
8	10,0	100,0	110,0	0,4863	1,0467	1,5330	10,0	0,1394

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.3.12 – 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B) a 313,15K

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,0908	1,8543	1,9451	0,0	0,0	1,9451	0,0467	0,9533

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

Tabela A.3.12 – Continuação

Ensaio	V_R ¹	$n_{A,R}$ ²	$n_{B,R}$ ³	n_R ⁴	$V_{A,P}$ ⁵	$n_{A,P}$ ⁶	n_{TF} ⁷	$x_{A,N}$ ⁸	$x_{B,N}$ ⁹
2	100,0	0,0826	1,6857	1,7683	10,0	0,0908	1,8591	0,0933	0,9067
3	100,0	0,1576	1,5325	1,6901	10,0	0,0908	1,7809	0,1395	0,8605
4	100,0	0,2258	1,3932	1,6190	10,0	0,0908	1,7098	0,1852	0,8148
5	100,0	0,2879	1,2665	1,5544	10,0	0,0908	1,6452	0,2302	0,7698
6	100,0	0,3442	1,1514	1,4956	10,0	0,0908	1,5864	0,2742	0,7258
7	100,0	0,3955	1,0467	1,4422	10,0	0,0908	1,5330	0,3172	0,6828
8	100,0	0,4421	0,9516	1,3937	10,0	0,0908	1,4845	0,3590	0,6410

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

As Tabelas A.3.13 e A.3.14 referem-se ao sistema Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B), as Tabelas A.3.15 e A.3.16 referem-se ao sistema 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B), ambas corridas a 323,15K.

Tabela A.3.13 – Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B) a 323,15K

Ensaio	$V_{Célula}$ ¹	V_{Dewar} ²	V_T ³	n_A ⁴	n_B ⁵	n_T ⁶	V_D ⁷	n_D ⁸
1	5,0	105,0	110,0	0,0914	0,9446	1,0360	0,0	0,0
2	5,0	105,0	110,0	0,0914	0,9446	1,0360	5,0	0,0471
3	5,0	105,0	110,0	0,1786	0,9016	1,0803	5,0	0,0491
4	5,0	105,0	110,0	0,2619	0,8607	1,1226	5,0	0,0510
5	5,0	105,0	110,0	0,3414	0,8215	1,1630	5,0	0,0529
6	5,0	105,0	110,0	0,4173	0,7842	1,2015	5,0	0,0546
7	5,0	105,0	110,0	0,4897	0,7486	1,2383	5,0	0,0563
8	5,0	105,0	110,0	0,5589	0,7145	1,2734	5,0	0,0579
9	5,0	105,0	110,0	0,6249	0,6821	1,3069	5,0	0,0594

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.3.13 – Continuação

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
10	5,0	105,0	110,0	0,6879	0,6510	1,3389	5,0	0,0609

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.3.14 – Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B) a 323,15K

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,0914	0,9446	1,0360	0,0	0,0	1,0360	0,0882	0,9118
2	105,0	0,0872	0,9016	0,9889	5,0	0,0914	1,0803	0,1654	0,8346
3	105,0	0,1705	0,8607	1,0312	5,0	0,0914	1,1226	0,2333	0,7667
4	105,0	0,2500	0,8215	1,0716	5,0	0,0914	1,1630	0,2936	0,7064
5	105,0	0,3259	0,7842	1,1101	5,0	0,0914	1,2015	0,3473	0,6527
6	105,0	0,3983	0,7486	1,1469	5,0	0,0914	1,2383	0,3955	0,6045
7	105,0	0,4675	0,7145	1,1820	5,0	0,0914	1,2734	0,4389	0,5611
8	105,0	0,5335	0,6821	1,2155	5,0	0,0914	1,3069	0,4781	0,5219
9	105,0	0,5965	0,6510	1,2475	5,0	0,0914	1,3389	0,5137	0,4863
10	105,0	0,6566	0,6215	1,2781	5,0	0,0914	1,3694	0,5462	0,4538

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

Tabela A.3.15 – 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B) a 323,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	10,0	100,0	110,0	0,0900	1,8280	1,9180	0,0	0,0
2	10,0	100,0	110,0	0,0900	1,8280	1,9180	10,0	0,1744
3	10,0	100,0	110,0	0,1717	1,6618	1,8336	10,0	0,1667
4	10,0	100,0	110,0	0,2461	1,5107	1,7568	10,0	0,1597

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.3.15 – Continuação

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
5	10,0	100,0	110,0	0,3137	1,3734	1,6871	10,0	0,1534
6	10,0	100,0	110,0	0,3751	1,2485	1,6237	10,0	0,1476
7	10,0	100,0	110,0	0,4310	1,1350	1,5660	10,0	0,1424
8	10,0	100,0	110,0	0,4818	1,0319	1,5136	10,0	0,1376
9	10,0	100,0	110,0	0,5279	0,9380	1,4660	10,0	0,1333

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.3.16 – 1-Pentanol (A) + Acetonitrila (B) a 323,15K

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,0900	1,8280	1,9180	0,0	0,0	1,9180	0,0469	0,9531
2	100,0	0,0818	1,6618	1,7436	10,0	0,0900	1,8336	0,0937	0,9063
3	100,0	0,1561	1,5107	1,6669	10,0	0,0900	1,7568	0,1401	0,8599
4	100,0	0,2237	1,3734	1,5971	10,0	0,0900	1,6871	0,1859	0,8141
5	100,0	0,2852	1,2485	1,5337	10,0	0,0900	1,6237	0,2310	0,7690
6	100,0	0,3410	1,1350	1,4761	10,0	0,0900	1,5660	0,2752	0,7248
7	100,0	0,3918	1,0319	1,4237	10,0	0,0900	1,5136	0,3183	0,6817
8	100,0	0,4380	0,9380	1,3760	10,0	0,0900	1,4660	0,3601	0,6399
9	100,0	0,4799	0,8528	1,3327	10,0	0,0900	1,4227	0,4006	0,5994

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

A.4 Soluções 1-Hexanol + Acetonitrila

O sistema binário 1-Hexanol + Acetonitrila foi estudado às temperaturas de 288,15, 298,15, 313,15 e 323,15K. Para cada temperatura o sistema foi estudado efetuando-se duas corridas experimentais.

As Tabelas A.4.1 e A.4.2 referem-se ao sistema Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B), as Tabelas A.4.3 e A.4.4 referem-se ao sistema 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B), ambas corridas a 288,15K.

Tabela A.4.1 – Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B) a 288,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	5,0	105,0	110,0	0,0961	0,8462	0,9423	0,0	0,0
2	5,0	105,0	110,0	0,0961	0,8462	0,9423	5,0	0,0428
3	5,0	105,0	110,0	0,1878	0,8078	0,9956	5,0	0,0453
4	5,0	105,0	110,0	0,2754	0,7710	1,0464	5,0	0,0476
5	5,0	105,0	110,0	0,3589	0,7360	1,0949	5,0	0,0498
6	5,0	105,0	110,0	0,4387	0,7025	1,1413	5,0	0,0519
7	5,0	105,0	110,0	0,5149	0,6706	1,1855	5,0	0,0539
8	5,0	105,0	110,0	0,5875	0,6401	1,2277	5,0	0,0558
9	5,0	105,0	110,0	0,6569	0,6110	1,2680	5,0	0,0576
10	5,0	105,0	110,0	0,7232	0,5833	1,3064	5,0	0,0594

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.4.2 – Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B) a 288,15K

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,0961	0,8462	0,9423	0,0	0,0	0,9423	0,1020	0,8980
2	105,0	0,0917	0,8078	0,8995	5,0	0,0961	0,9956	0,1886	0,8114
3	105,0	0,1793	0,7710	0,9503	5,0	0,0961	1,0464	0,2632	0,7368
4	105,0	0,2628	0,7360	0,9988	5,0	0,0961	1,0949	0,3278	0,6722
5	105,0	0,3426	0,7025	1,0452	5,0	0,0961	1,1413	0,3844	0,6156
6	105,0	0,4188	0,6706	1,0894	5,0	0,0961	1,1855	0,4343	0,5657

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

Tabela A.4.2 – Continuação

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
7	105,0	0,4915	0,6401	1,1316	5,0	0,0961	1,2277	0,4786	0,5214
8	105,0	0,5608	0,6110	1,1719	5,0	0,0961	1,2680	0,5181	0,4819
9	105,0	0,6271	0,5833	1,2103	5,0	0,0961	1,3064	0,5535	0,4465
10	105,0	0,6903	0,5567	1,2470	5,0	0,0961	1,3431	0,5855	0,4145

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

Tabela A.4.3 – 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B) a 288,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	10,0	100,0	110,0	0,0806	1,9218	2,0024	0,0	0,0
2	10,0	100,0	110,0	0,0806	1,9218	2,0024	10,0	0,1820
3	10,0	100,0	110,0	0,1539	1,7471	1,9010	10,0	0,1728
4	10,0	100,0	110,0	0,2205	1,5883	1,8087	10,0	0,1644
5	10,0	100,0	110,0	0,2810	1,4439	1,7249	10,0	0,1568
6	10,0	100,0	110,0	0,3361	1,3126	1,6487	10,0	0,1499
7	10,0	100,0	110,0	0,3861	1,1933	1,5794	10,0	0,1436
8	10,0	100,0	110,0	0,4316	1,0848	1,5164	10,0	0,1379
9	10,0	100,0	110,0	0,4730	0,9862	1,4591	10,0	0,1326

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.4.4 – 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B) a 288,15K

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,0806	1,9218	2,0024	0,0	0,0	2,0024	0,0402	0,9598
2	100,0	0,0733	1,7471	1,8204	10,0	0,0806	1,9010	0,0809	0,9191

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

Tabela A.4.4 – Continuação

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
3	100,0	0,1399	1,5883	1,7281	10,0	0,0806	1,8087	0,1219	0,8781
4	100,0	0,2004	1,4439	1,6443	10,0	0,0806	1,7249	0,1629	0,8371
5	100,0	0,2555	1,3126	1,5681	10,0	0,0806	1,6487	0,2038	0,7962
6	100,0	0,3055	1,1933	1,4988	10,0	0,0806	1,5794	0,2445	0,7555
7	100,0	0,3510	1,0848	1,4358	10,0	0,0806	1,5164	0,2846	0,7154
8	100,0	0,3924	0,9862	1,3785	10,0	0,0806	1,4591	0,3241	0,6759
9	100,0	0,4300	0,8965	1,3265	10,0	0,0806	1,4071	0,3628	0,6372

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 - adimensional

As Tabelas A.4.5 e A.4.6 referem-se ao sistema Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B), as Tabelas A.4.7 e A.4.8 referem-se ao sistema 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B), ambas corridas a 298,15K.

Tabela A.4.5 – Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B) a 298,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	2,0	108,0	110,0	0,0378	0,8627	0,9005	0,0	0,0
2	2,0	108,0	110,0	0,0378	0,8627	0,9005	2,0	0,0164
3	5,0	105,0	110,0	0,0750	0,8470	0,9220	5,0	0,0419
4	5,0	105,0	110,0	0,1661	0,8085	0,9746	5,0	0,0443
5	5,0	105,0	110,0	0,2532	0,7718	1,0249	5,0	0,0466
6	5,0	105,0	110,0	0,3362	0,7367	1,0729	5,0	0,0488
7	5,0	105,0	110,0	0,4155	0,7032	1,1187	5,0	0,0509
8	5,0	105,0	110,0	0,4912	0,6712	1,1625	5,0	0,0528
9	5,0	105,0	110,0	0,5635	0,6407	1,2042	5,0	0,0547

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

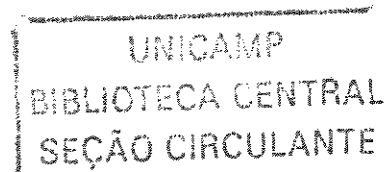


Tabela A.4.5 – Continuação

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
10	5,0	105,0	110,0	0,6324	0,6116	1,2440	5,0	0,0565
11	5,0	105,0	110,0	0,6983	0,5838	1,2821	5,0	0,0583

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.4.6 – Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B) a 298,15K

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,0378	0,8627	0,9005	0,0	0,0	0,9005	0,0420	0,9580
2	108,0	0,0371	0,8470	0,8841	2,0	0,0378	0,9220	0,0813	0,9187
3	105,0	0,0716	0,8085	0,8801	5,0	0,0946	0,9746	0,1705	0,8295
4	105,0	0,1586	0,7718	0,9303	5,0	0,0946	1,0249	0,2470	0,7530
5	105,0	0,2417	0,7367	0,9783	5,0	0,0946	1,0729	0,3134	0,6866
6	105,0	0,3210	0,7032	1,0241	5,0	0,0946	1,1187	0,3714	0,6286
7	105,0	0,3966	0,6712	1,0679	5,0	0,0946	1,1625	0,4226	0,5774
8	105,0	0,4689	0,6407	1,1096	5,0	0,0946	1,2042	0,4679	0,5321
9	105,0	0,5379	0,6116	1,1495	5,0	0,0946	1,2440	0,5084	0,4916
10	105,0	0,6037	0,5838	1,1875	5,0	0,0946	1,2821	0,5446	0,4554
11	105,0	0,6665	0,5573	1,2238	5,0	0,0946	1,3184	0,5773	0,4227

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

Tabela A.4.7 – 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B) a 298,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	10,0	100,0	110,0	0,0799	1,8916	1,9715	0,0	0,0
2	10,0	100,0	110,0	0,0799	1,8916	1,9715	10,0	0,1792

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.4.7 – Continuação

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
3	10,0	100,0	110,0	0,1525	1,7196	1,8721	10,0	0,1702
4	10,0	100,0	110,0	0,2185	1,5633	1,7818	10,0	0,1620
5	10,0	100,0	110,0	0,2785	1,4212	1,6997	10,0	0,1545
6	10,0	100,0	110,0	0,3331	1,2920	1,6251	10,0	0,1477
7	10,0	100,0	110,0	0,3827	1,1745	1,5572	10,0	0,1416
8	10,0	100,0	110,0	0,4278	1,0678	1,4955	10,0	0,1360
9	15,0	95,0	110,0	0,4688	0,9707	1,4394	15,0	0,1963

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.4.8 – 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B) a 298,15K

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,0799	1,8916	1,9715	0,0	0,0	1,9715	0,0405	0,9595
2	100,0	0,0726	1,7196	1,7922	10,0	0,0799	1,8721	0,0815	0,9185
3	100,0	0,1386	1,5633	1,7019	10,0	0,0799	1,7818	0,1226	0,8774
4	100,0	0,1986	1,4212	1,6198	10,0	0,0799	1,6997	0,1639	0,8361
5	100,0	0,2532	1,2920	1,5452	10,0	0,0799	1,6251	0,2050	0,7950
6	100,0	0,3028	1,1745	1,4773	10,0	0,0799	1,5572	0,2457	0,7543
7	100,0	0,3479	1,0678	1,4156	10,0	0,0799	1,4955	0,2860	0,7140
8	100,0	0,3889	0,9707	1,3596	10,0	0,0799	1,4394	0,3257	0,6743
9	95,0	0,4048	0,8383	1,2432	15,0	0,1198	1,3630	0,3849	0,6151

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

As Tabelas A.4.9 e A.4.10 referem-se ao sistema Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B), as Tabelas A.4.11 e A.4.12 referem-se ao sistema 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B), ambas corridas a 313,15K.

Tabela A.4.9 – Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B) a 313,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	5,0	105,0	110,0	0,0927	0,8276	0,9203	0,0	0,0
2	5,0	105,0	110,0	0,0927	0,8276	0,9203	5,0	0,0418
3	5,0	105,0	110,0	0,1812	0,7900	0,9712	5,0	0,0441
4	5,0	105,0	110,0	0,2657	0,7541	1,0198	5,0	0,0464
5	5,0	105,0	110,0	0,3463	0,7198	1,0662	5,0	0,0485
6	5,0	105,0	110,0	0,4233	0,6871	1,1104	5,0	0,0505
7	5,0	105,0	110,0	0,4968	0,6559	1,1527	5,0	0,0524
8	5,0	105,0	110,0	0,5669	0,6261	1,1930	5,0	0,0542
9	5,0	105,0	110,0	0,6339	0,5976	1,2315	5,0	0,0560
10	5,0	105,0	110,0	0,6978	0,5704	1,2682	5,0	0,0576
11	5,0	105,0	110,0	0,7588	0,5445	1,3033	5,0	0,0592

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.4.10 – Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B) a 313,15K

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,0927	0,8276	0,9203	0,0	0,0	0,9203	0,1007	0,8993
2	105,0	0,0885	0,7900	0,8785	5,0	0,0927	0,9712	0,1866	0,8134
3	105,0	0,1730	0,7541	0,9271	5,0	0,0927	1,0198	0,2605	0,7395
4	105,0	0,2536	0,7198	0,9734	5,0	0,0927	1,0662	0,3248	0,6752
5	105,0	0,3306	0,6871	1,0177	5,0	0,0927	1,1104	0,3812	0,6188
6	105,0	0,4041	0,6559	1,0599	5,0	0,0927	1,1527	0,4310	0,5690
7	105,0	0,4742	0,6261	1,1003	5,0	0,0927	1,1930	0,4752	0,5248

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

Tabela A.4.10 – Continuação

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
8	105,0	0,5412	0,5976	1,1388	5,0	0,0927	1,2315	0,5147	0,4853
9	105,0	0,6051	0,5704	1,1755	5,0	0,0927	1,2682	0,5502	0,4498
10	105,0	0,6661	0,5445	1,2106	5,0	0,0927	1,3033	0,5822	0,4178
11	105,0	0,7243	0,5198	1,2440	5,0	0,0927	1,3368	0,6112	0,3888

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

Tabela A.4.11 – 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B) a 313,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	10,0	100,0	110,0	0,0788	1,8543	1,9331	0,0	0,0
2	10,0	100,0	110,0	0,0788	1,8543	1,9331	10,0	0,1757
3	10,0	100,0	110,0	0,1505	1,6857	1,8362	10,0	0,1669
4	10,0	100,0	110,0	0,2156	1,5325	1,7481	10,0	0,1589
5	10,0	100,0	110,0	0,2748	1,3932	1,6680	10,0	0,1516
6	10,0	100,0	110,0	0,3287	1,2665	1,5952	10,0	0,1450
7	10,0	100,0	110,0	0,3776	1,1514	1,5290	10,0	0,1390
8	10,0	100,0	110,0	0,4221	1,0467	1,4688	10,0	0,1335

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.4.12 – 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B) a 313,15K

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,0788	1,8543	1,9331	0,0	0,0	1,9331	0,0408	0,9592
2	100,0	0,0717	1,6857	1,7574	10,0	0,0788	1,8362	0,0819	0,9181
3	100,0	0,1368	1,5325	1,6693	10,0	0,0788	1,7481	0,1233	0,8767

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

Tabela A.4.12 – Continuação

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
4	100,0	0,1960	1,3932	1,5892	10,0	0,0788	1,6680	0,1648	0,8352
5	100,0	0,2499	1,2665	1,5164	10,0	0,0788	1,5952	0,2060	0,7940
6	100,0	0,2988	1,1514	1,4502	10,0	0,0788	1,5290	0,2470	0,7530
7	100,0	0,3433	1,0467	1,3900	10,0	0,0788	1,4688	0,2874	0,7126
8	100,0	0,3837	0,9516	1,3353	10,0	0,0788	1,4141	0,3271	0,6729

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

As Tabelas A.4.13 e A.4.14 referem-se ao sistema Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B), as Tabelas A.4.15 e A.4.16 referem-se ao sistema 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B), ambas corridas a 323,15K.

Tabela A.4.13 – Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B) a 323,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	5,0	105,0	110,0	0,0914	0,8199	0,9113	0,0	0,0
2	5,0	105,0	110,0	0,0914	0,8199	0,9113	5,0	0,0414
3	5,0	105,0	110,0	0,1786	0,7827	0,9613	5,0	0,0437
4	5,0	105,0	110,0	0,2619	0,7471	1,0090	5,0	0,0459
5	5,0	105,0	110,0	0,3414	0,7131	1,0545	5,0	0,0479
6	5,0	105,0	110,0	0,4173	0,6807	1,0980	5,0	0,0499
7	5,0	105,0	110,0	0,4897	0,6498	1,1395	5,0	0,0518
8	5,0	105,0	110,0	0,5589	0,6202	1,1791	5,0	0,0536
9	5,0	105,0	110,0	0,6249	0,5920	1,2169	5,0	0,0553
10	5,0	105,0	110,0	0,6879	0,5651	1,2530	5,0	0,0570
11	5,0	105,0	110,0	0,7480	0,5394	1,2874	5,0	0,0585

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.4.14 – Acetonitrila (A) + 1-Hexanol (B) a 323,15K

Ensaio	V_R^1	$n_{A,R}^2$	$n_{B,R}^3$	n_R^4	$V_{A,P}^5$	$n_{A,P}^6$	n_{TF}^7	$x_{A,N}^8$	$x_{B,N}^9$
1	110,0	0,0914	0,8199	0,9113	0,0	0,0	0,9113	0,1003	0,8997
2	105,0	0,0872	0,7827	0,8699	5,0	0,0914	0,9613	0,1858	0,8142
3	105,0	0,1705	0,7471	0,9176	5,0	0,0914	1,0090	0,2596	0,7404
4	105,0	0,2500	0,7131	0,9631	5,0	0,0914	1,0545	0,3238	0,6762
5	105,0	0,3259	0,6807	1,0066	5,0	0,0914	1,0980	0,3801	0,6199
6	105,0	0,3983	0,6498	1,0481	5,0	0,0914	1,1395	0,4298	0,5702
7	105,0	0,4675	0,6202	1,0877	5,0	0,0914	1,1791	0,4740	0,5260
8	105,0	0,5335	0,5920	1,1255	5,0	0,0914	1,2169	0,5135	0,4865
9	105,0	0,5965	0,5651	1,1616	5,0	0,0914	1,2530	0,5490	0,4510
10	105,0	0,6566	0,5394	1,1960	5,0	0,0914	1,2874	0,5810	0,4190
11	105,0	0,7140	0,5149	1,2289	5,0	0,0914	1,3203	0,6100	0,3900

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

Tabela A.4.15 – 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B) a 323,15K

Ensaio	$V_{Célula}^1$	V_{Dewar}^2	V_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	V_D^7	n_D^8
1	10,0	100,0	110,0	0,0781	1,8280	1,9061	0,0	0,0
2	10,0	100,0	110,0	0,0781	1,8280	1,9061	10,0	0,1733
3	10,0	100,0	110,0	0,1491	1,6618	1,8109	10,0	0,1646
4	10,0	100,0	110,0	0,2136	1,5107	1,7243	10,0	0,1568
5	10,0	100,0	110,0	0,2723	1,3734	1,6457	10,0	0,1496
6	10,0	100,0	110,0	0,3256	1,2485	1,5742	10,0	0,1431
7	10,0	100,0	110,0	0,3741	1,1350	1,5091	10,0	0,1372
8	10,0	100,0	110,0	0,4182	1,0319	1,4500	10,0	0,1318

Unidades: 1,2,3 e 7 - (mL) 4,5,6 e 8 - (mol)

Tabela A.4.16 – 1-Hexanol (A) + Acetonitrila (B) a 323,15K

Ensaio	V_R ¹	$n_{A,R}$ ²	$n_{B,R}$ ³	n_R ⁴	$V_{A,P}$ ⁵	$n_{A,P}$ ⁶	n_{TF} ⁷	$x_{A,N}$ ⁸	$x_{B,N}$ ⁹
1	110,0	0,0781	1,8280	1,9061	0,0	0,0	1,9061	0,0410	0,9590
2	100,0	0,0710	1,6618	1,7328	10,0	0,0781	1,8109	0,0823	0,9177
3	100,0	0,1355	1,5107	1,6463	10,0	0,0781	1,7243	0,1239	0,8761
4	100,0	0,1942	1,3734	1,5676	10,0	0,0781	1,6457	0,1655	0,8345
5	100,0	0,2475	1,2485	1,4961	10,0	0,0781	1,5742	0,2069	0,7931
6	100,0	0,2960	1,1350	1,4311	10,0	0,0781	1,5091	0,2479	0,7521
7	100,0	0,3401	1,0319	1,3719	10,0	0,0781	1,4500	0,2884	0,7116
8	100,0	0,3802	0,9380	1,3182	10,0	0,0781	1,3963	0,3282	0,6718

Unidades: 1 e 5 - (mL) 2,3,4,6 e 7 - (mol) 8 e 9 – adimensional

APÊNDICE B

DETERMINAÇÃO DAS INCERTEZAS

As incertezas das grandezas calculadas a partir de dados experimentais foram determinadas utilizando-se propagação de incerteza. A propagação de incerteza, definida em 1966 por Pugh e Winslow [84] é expressa pela expressão B.0 em que, δF é a incerteza da grandeza a ser calculada e δx e δy são as incertezas das medidas experimentais.

$$\delta F = \left[\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)^2 (\delta x)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)^2 (\delta y)^2 + \dots \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.0})$$

B.1 Propagação de incerteza da capacidade calorífica do vaso

De acordo com a equação 7.1.5 $C_v = C_v(n_A, n_B, Cp_A, Cp_B, \Delta T_A, \Delta T_B)$, assim, a incerteza é descrita pela equação B.1.1.

$$\delta C_v = \left[\left(\frac{\partial C_v}{\partial n_A} \right)^2 (\delta n_A)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial n_B} \right)^2 (\delta n_B)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial Cp_A} \right)^2 (\delta Cp_A)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial Cp_B} \right)^2 (\delta Cp_B)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_A} \right)^2 (\delta \Delta T_A)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_B} \right)^2 (\delta \Delta T_B)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.1.1})$$

Diferenciando-se a equação 7.1.5 em função de cada variável tem-se

$$\frac{\partial C_v}{\partial n_A} = \frac{Cp_A \Delta T_A}{\Delta T_B - \Delta T_A} \quad (\text{B.1.2})$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial n_B} = \frac{-Cp_B \Delta T_B}{\Delta T_B - \Delta T_A} \quad (\text{B.1.3})$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial Cp_A} = \frac{n_A \Delta T_A}{\Delta T_B - \Delta T_A} \quad (\text{B.1.4})$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial Cp_B} = \frac{-n_B \Delta T_B}{\Delta T_B - \Delta T_A} \quad (\text{B.1.5})$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_A} = \frac{\Delta T_B (n_A Cp_A - n_B Cp_B)}{(\Delta T_B - \Delta T_A)^2} \quad (\text{B.1.6})$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_B} = \frac{\Delta T_A (n_B C_{p_B} - n_A C_{p_A})}{(\Delta T_B - \Delta T_A)^2} \quad (\text{B.1.7})$$

Pela equação 7.2.1 $n_i = n_i(\rho_i, V_i, M_i)$, então, a incerteza da quantidade de substância é dada por:

$$\delta n_i = \left(\left(\frac{\partial n_i}{\partial \rho_i} \right)^2 (\delta \rho_i)^2 + \left(\frac{\partial n_i}{\partial V_i} \right)^2 (\delta V_i)^2 + \left(\frac{\partial n_i}{\partial M_i} \right)^2 (\delta M_i)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.1.8})$$

Diferenciando-se a equação 7.2.1 em função de cada variável tem-se:

$$\frac{\partial n_i}{\partial \rho_i} = \frac{V_i}{M_i} \quad (\text{B.1.9})$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial V_i} = \frac{\rho_i}{M_i} \quad (\text{B.1.10})$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial M_i} = \frac{-\rho_i V_i}{M_i^2} \quad (\text{B.1.11})$$

B.2 Propagação de incerteza da quantidade de calor fornecida ao vaso

Pela equação 7.1.3, a quantidade de calor $Q = Q(n_i, C_{p_i}, C_v, \Delta T_i)$, dessa forma:

$$\delta Q = \left(\left(\frac{\partial Q}{\partial n_i} \right)^2 (\delta n_i)^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial C_{p_i}} \right)^2 (\delta C_{p_i})^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial C_v} \right)^2 (\delta C_v)^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial \Delta T_i} \right)^2 (\delta \Delta T_i)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.1.12})$$

Diferenciando-se a equação 7.1.3 em função de cada variável tem-se:

$$\frac{\partial Q}{\partial n_i} = C_{p_i} \Delta T_i \quad (\text{B.1.13})$$

$$\frac{\partial Q}{\partial C_{p_i}} = n_i \Delta T_i \quad (\text{B.1.14})$$

$$\frac{\partial Q}{\partial C_v} = \Delta T_i \quad (\text{B.1.15})$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \Delta T_i} = n_i C p_i + C v \quad (\text{B.1.16})$$

A incerteza da quantidade de substância é dada pela equação B.1.8.

B.3 Propagação de incerteza da entalpia molar em excesso

Pela equação 7.4.3 $h^E = h^E(n_0, n, h_0^E, C p_0^E, T_0, C p_M, C v, \Delta T_{calor}, C p^E)$, assim, a incerteza da entalpia molar em excesso é descrita pela equação B.1.17.

$$\delta h^E = \left[\left(\left(\frac{\partial h^E}{\partial n_0} \right)^2 (\delta n_0)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial n} \right)^2 (\delta n)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial h_0^E} \right)^2 (\delta h_0^E)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial C p_0^E} \right)^2 (\delta C p_0^E)^2 + \right. \right. \\ \left. \left(\frac{\partial h^E}{\partial T_0} \right)^2 (\delta T_0)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial C p_M} \right)^2 (\delta C p_M)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial C v} \right)^2 (\delta C v)^2 + \right. \\ \left. \left(\frac{\partial h^E}{\partial \Delta T_{calor}} \right)^2 (\delta \Delta T_{calor})^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial C p^E} \right)^2 (\delta C p^E)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.1.17})$$

Diferenciando-se a equação 7.4.3 em função de cada variável tem-se:

$$\frac{\partial h^E}{\partial n_0} = \frac{h_0^E + C p_0^E (T_0 - T)}{n} \quad (\text{B.1.18})$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial n} = \frac{-n_0 [h_0^E + C p_0^E (T_0 - T)] + C v \Delta T_{calor}}{n^2} \quad (\text{B.1.19})$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial h_0^E} = \frac{n_0}{n} \quad (\text{B.1.20})$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial C p_0^E} = \frac{n_0 (T_0 - T)}{n} \quad (\text{B.1.21})$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial T_0} = \frac{n_0 C p_0^E}{n} - C p^E \quad (\text{B.1.22})$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial C p_M} = -\Delta T_{calor} \quad (\text{B.1.23})$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial C v} = \frac{-\Delta T_{calor}}{n} \quad (\text{B.1.24})$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial \Delta T_{calor}} = -Cp_M - \frac{Cv}{n} \quad (B.1.25)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial Cp^E} = T - T_0 \quad (B.1.26)$$

Pela equação 7.3.2 $Cp_M = Cp_M(n, Q, \Delta T_R, Cv)$, assim temos:

$$\delta Cp_M = \left(\left(\frac{\partial Cp_M}{\partial n} \right)^2 (\delta n)^2 + \left(\frac{\partial Cp_M}{\partial Q} \right)^2 (\delta Q)^2 + \left(\frac{\partial Cp_M}{\partial \Delta T_R} \right)^2 (\delta \Delta T_R)^2 + \left(\frac{\partial Cp_M}{\partial Cv} \right)^2 (\delta Cv)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (B.1.27)$$

Diferenciando-se a equação 7.3.2 em função de cada variável tem-se:

$$\frac{\partial Cp_M}{\partial n} = \frac{-1}{n^2} \left(\frac{Q}{\Delta T_R} - Cv \right) \quad (B.1.28)$$

$$\frac{\partial Cp_M}{\partial Q} = \frac{1}{n \Delta T_R} \quad (B.1.29)$$

$$\frac{\partial Cp_M}{\partial \Delta T_R} = \frac{-Q}{n \Delta T_R^2} \quad (B.1.30)$$

$$\frac{\partial Cp_M}{\partial Cv} = \frac{-1}{n} \quad (B.1.31)$$

Pela equação 7.4.2 $Cp^E = Cp^E(Cp_M, Cp_M^{ideal})$, assim temos:

$$\delta Cp^E = \left(\left(\frac{\partial Cp^E}{\partial Cp_M} \right)^2 (\delta Cp_M)^2 + \left(\frac{\partial Cp^E}{\partial Cp_M^{ideal}} \right)^2 (\delta Cp_M^{ideal})^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (B.1.32)$$

Diferenciando-se a equação 7.4.2 em função de cada variável tem-se:

$$\frac{\partial Cp^E}{\partial Cp_M} = 1 \quad (B.1.33)$$

$$\frac{\partial Cp^E}{\partial Cp_M^{ideal}} = -1 \quad (B.1.34)$$

Pela equação 7.3.1 $Cp_M^{ideal} = Cp_M^{ideal}(x_A, Cp_A, Cp_B)$, então:

$$\delta Cp_M^{ideal} = \left(\left(\frac{\partial Cp_M^{ideal}}{\partial x_A} \right)^2 (\delta x_A)^2 + \left(\frac{\partial Cp_M^{ideal}}{\partial Cp_A} \right)^2 (\delta Cp_A)^2 + \left(\frac{\partial Cp_M^{ideal}}{\partial Cp_B} \right)^2 (\delta Cp_B)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (B.1.35)$$

Diferenciando-se a equação 7.3.1 em função de cada variável tem-se:

$$\frac{\partial Cp_M^{ideal}}{\partial x_A} = Cp_A - Cp_B \quad (B.1.36)$$

$$\frac{\partial Cp_M^{ideal}}{\partial Cp_A} = x_A \quad (B.1.37)$$

$$\frac{\partial Cp_M^{ideal}}{\partial Cp_B} = 1 - x_A \quad (B.1.38)$$

De acordo com a equação 7.2.3 $x_A = x_A(n_A, n_B)$, assim, a incerteza da fração molar do componente A é dada por:

$$\delta x_A = \left(\left(\frac{\partial x_A}{\partial n_A} \right)^2 (\delta n_A)^2 + \left(\frac{\partial x_A}{\partial n_B} \right)^2 (\delta n_B)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (B.1.39)$$

Diferenciando-se a equação 7.2.3 em função de cada variável tem-se:

$$\frac{\partial x_A}{\partial n_A} = \frac{n_B}{(n_A + n_B)^2} \quad (B.1.40)$$

$$\frac{\partial x_A}{\partial n_B} = -\frac{n_A}{(n_A + n_B)^2} \quad (B.1.41)$$

APÊNDICE C

EXEMPLO DE CÁLCULO PARA DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA MOLAR EM EXCESSO EXPERIMENTAL**C1. Determinação de Q e Cv**

A quantidade de calor fornecida e a capacidade calorífica do vaso são determinadas utilizando-se água (A) e etanol (B). Fornece-se calor através do acionamento da resistência elétrica à quantidade de cada reagente por 50 segundos. Efetua-se o ensaio em duplicata e toma-se a média dos quatro pontos combinados. No cálculo utiliza-se as equações 7.1.3 e 7.1.5. A determinação da quantidade de substância envolvida é calculada pela equação 7.2.1.

$$100\text{mL água} \rightarrow \rho = 0,9957\text{g cm}^{-3} \quad Cp_A = 75,18\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (\text{Tabela 8.1.1.1})$$

$$100\text{mL etanol} \rightarrow \rho = 0,7901\text{g cm}^{-3} \quad Cp_B = 112,70\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \quad (\text{Tabela 8.1.1.1})$$

$$n_A = \frac{100 \times 0,9957}{18,05} = 5,5162\text{mol} \quad n_B = 1,7151\text{mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta T_A = 0,653\text{K} \\ \Delta T_B = 1,150\text{K} \end{aligned} \rightarrow \begin{aligned} C_v &= \frac{5,5162 \times 75,18 \times 0,653 - 1,7151 \times 112,7 \times 1,150}{1,150 - 0,653} = 97,62\text{J K}^{-1} \\ Q &= (5,5162 \times 75,18 + 97,62) \times 0,653 = 334,55\text{J} \end{aligned}$$

C2. Determinação dos volumes dos reagentes e das quantidades de matéria envolvidas

Na apresentação da sequência de cálculos considera-se como exemplo o quinto ponto experimental das soluções Acetonitrila (A) + 1-Pentanol (B) a 298,15K na primeira corrida experimental. Os resultados destes cálculos são apresentados nas tabelas A.3.5 e A.3.6.

Como utilizou-se do método da diluição sucessiva, a solução inicial no vaso Dewar é aquela referente ao quarto ponto experimental. As densidades e capacidades caloríficas dos componentes A e B estão presentes na Tabela 8.1.1.

$$\begin{aligned} \rho_A &= 0,7765\text{g cm}^{-3} \quad \rho_B = 0,8108\text{g cm}^{-3} \quad Cp_A = 91,4698\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \\ Cp_B &= 208,2625\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \end{aligned}$$

As grandezas e quantidades do quarto ponto experimental são dadas abaixo.

$$n_A = 0,3533 \text{ mol} \quad n_B = 0,8400 \text{ mol} \quad n_T = 1,1933 \text{ mol} \quad x_A = 0,2961 \quad x_B = 0,7039$$

$$Cp_0^E = 1,0860 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad h_0^E = 1664,0655 \text{ J mol}^{-1}$$

A quantidade de solução descartada é de $5,0 \text{ mL}$, a quantidade de substância restante na solução é calculada pela equação 7.2.5.

$$n_R = 1,1933 \times \left(1 - \frac{5,0}{110,0}\right) = 1,1391 \text{ mol}$$

As quantidades dos componentes A e B restantes são determinadas pelas equações 7.2.6 e 7.2.7

$$n_{A,R} = 1,1391 \times 0,2961 = 0,3373 \text{ mol}$$

$$n_{B,R} = 1,1391 \times 0,7039 = 0,8018 \text{ mol}$$

A quantidade do componente A adicionado é de $5,0 \text{ mL}$, a quantidade de substância adicionada é calculada pela equação 7.2.1.

$$n_{A,P} = \frac{0,7765 \times 5,0}{41,05} = 0,0946 \text{ mol}$$

Após adicionar o componente A, a nova quantidade de substância restante é:

$$n_R = 1,1391 + 0,0946 = 1,2337 \text{ mol}$$

Por fim, a fração molar do componente A na solução é calculada pela equação 7.2.8.

$$x_{A,N} = \frac{0,3373 + 0,0946}{1,1391 + 0,0946} = 0,3500 \quad x_{B,N} = 0,6500$$

C3. Determinação da entalpia molar em excesso da solução

A capacidade calorífica molar da solução, considerando-a ideal, é dada pela equação 7.3.1.

$$Cp_M^{ideal} = 0,3500 \times 91,4698 + 0,6500 \times 208,2625 = 167,3806 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

A capacidade calorífica molar da solução, considerando-a real, é dada pela equação 7.3.2. A variação de temperatura determinada na calorimetria reversa é $1,1245\text{ K}$.

$$Cp_M = \frac{1}{1,2337} \left(\frac{315,30}{1,1245} - 84,76 \right) = 158,5887\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

A capacidade calorífica molar em excesso é calculada pela equação 7.4.3.

$$Cp^E = 158,5887 - 167,3806 = -8,7919\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$$

A entalpia molar em excesso da solução é dada pela equação 7.4.5, a variação de temperatura do calorímetro é $-1,1480\text{ K}$, a temperatura de ensaio é $298,3850\text{ K}$ e a temperatura de referencia é $298,15\text{ K}$.

$$\begin{aligned} h^E &= \frac{1,1391}{1,2336} [1664,0655 + 1,0860 \times (298,3850 - 298,15)] - \left(158,5887 + \frac{84,76}{1,2336} \right) \times (-1,1480) \\ &+ (-8,7919) \times (298,15 - 298,3850) = 1800\text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

APÊNDICE D

EXEMPLO DE CÁLCULO PARA DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA MOLAR EM EXCESSO PELO MODELO PFP

Os dados da literatura necessários aos cálculos do modelo PFP estão apresentados na Tabela 9.1.

Na apresentação da seqüência de cálculos considera-se como exemplo o décimo quarto ponto do modelo das soluções 1–*pentanol*(A)+*acetonitrila*(B) a 298,15K. Os resultados destes cálculos são apresentados nas Tabelas 9.1.1 e 9.1.2.

$$x_A = 0,6500 \quad x_B = 0,3500$$

D1. Cálculo das grandezas características e reduzidas dos componentes puros

Os volumes reduzidos dos componentes puros são calculados pela equação 5.2.1.6.

$$\alpha_A = 9,00 \times 10^{-4} K^{-1} \quad \alpha_B = 13,68 \times 10^{-4} K^{-1} \quad \beta_A = 8,82 \times 10^{-4} cm^3 J^{-1}$$

$$\beta_B = 10,70 \times 10^{-4} cm^3 J^{-1} \quad V_A = 108,681 cm^3 mol^{-1} \quad V_B = 52,780 cm^3 mol^{-1}$$

$$\tilde{V}_A = \left[\frac{9,00 \times 10^{-4} \times 298,15}{3 \times (1 + 9,00 \times 10^{-4} \times 298,15)} + 1 \right]^3 = 1,2268 \quad \tilde{V}_B = 1,3186$$

Os volumes característicos dos componentes puros são calculados pela equação 5.2.1.14.

$$V_A^* = \frac{108,681}{1,2268} = 88,5865 cm^3 mol^{-1} \quad V_B^* = \frac{52,780}{1,3186} = 40,0278 cm^3 mol^{-1}$$

Pela equação 5.2.1.15 calculam-se as pressões características dos componentes puros.

$$P_A^* = \frac{9,00 \times 10^{-4}}{8,82 \times 10^{-4}} \times 298,15 \times (1,2268)^2 = 457,9113 J cm^{-3} \quad P_B^* = 662,7545 J cm^{-3}$$

Pela equação 5.2.1.13 calculam-se as temperaturas reduzidas dos componentes puros.

$$\tilde{T}_A = \frac{1,2268^{1/3} - 1}{1,2268^{4/3}} = 0,0537 \quad \tilde{T}_B = 0,0668$$

A relação entre os quocientes área/volume das moléculas é dada pela relação 5.2.1.17.

$$\frac{A_A}{A_B} = \left(\frac{88,5865}{40,0278} \right)^{-1/3} = 0,7674$$

A capacidade calorífica reduzida dos componentes puros é determinada pela equação 5.2.1.12.

$$\tilde{C}_{p_A} = \frac{3 \times 1,2268^{1/3}}{4 - 3 \times 1,2268^{1/3}} = 4,0733 \quad \tilde{C}_{p_B} = 4,6315$$

A energia configuracional reduzida dos componentes puros é dada pela equação 5.2.1.7.

$$\tilde{U}_A = \frac{-1}{1,2268} = -0,8151 \quad \tilde{U}_B = -0,7584$$

A energia configuracional característica dos componentes puros é dada pela equação 5.2.1.11.

$$U_A^* = 457,9113 \times 88,5865 = 40564,759 J mol^{-1} \quad U_B^* = 26528,605 J mol^{-1}$$

D.2 Cálculo das frações dos componentes na solução

A fração de energia de contato dos componentes na solução é dada pela equação 5.2.1.10.

$$\psi_A = \frac{0,6500 \times 40565}{0,6500 \times 40565 + 0,3500 \times 26529} = 0,7396 \quad \psi_B = 0,2604$$

Pela equação 5.2.1.16 calculam-se as frações de superfície dos componentes na solução.

$$\theta_A = \frac{0,6500 \times 88,5865 \times 0,7674}{0,6500 \times 88,5865 \times 0,7674 + 0,3500 \times 40,0278} = 0,7593 \quad \theta_B = 0,2407$$

D.3 Cálculos relativos à solução

Utilizando-se a equação 5.2.1.8 calcula-se a energia configuracional reduzida da solução.

$$\tilde{U}(\tilde{T}_U) = 0,7396 \times (-0,8151) + 0,2604 \times (-0,7584) = -0,8003$$

Pela equação 5.2.1.9 calcula-se a capacidade calorífica reduzida da solução.

$$\tilde{C}_P(\tilde{T}_U) = 0,7396 \times (4,0733) + 0,2604 \times (4,6315) = 4,2187$$

O volume reduzido da solução é calculado pela equação 5.2.1.5.

$$\tilde{V}_U = 0,7396 \times (1,2268) + 0,2604 \times (1,3186) = 1,2507$$

A temperatura reduzida média da solução é calculada pela equação 5.2.1.4

$$\tilde{T}_U = \frac{(1,2507)^{1/3} - 1}{(1,2507)^{4/3}} = 0,0575$$

D.4 Cálculo da entalpia molar em excesso

A contribuição de volume livre da entalpia molar em excesso é dada pela equação 5.2.1.2.

$$h_{VL}^E = (0,6500 \times 40564,759 + 0,3500 \times 26528,605) \times 4,2187 \times (0,7396 \times 0,0537 + 0,2604 \times 0,0668 - 0,0575) = -52,86 J mol^{-1}$$

A contribuição de interação é definida pela equação 5.2.1.2. O parâmetro ajustável, determinado por método de otimização é $122,7930 J cm^{-3}$.

$$h_I^E = (0,6500 \times 40564,759 + 0,3500 \times 26528,605) [-1 \times (-0,8003) + 0,0575 \times 4,2187] \times 122,7930 \times 0,7396 \times 0,2407 \times \frac{1}{457,9113} = 1774,94 J mol^{-1}$$

A entalpia molar em excesso é a soma das duas contribuições como descrito pela equação 5.2.1.1.

$$h_m^E = -52,86 + 1774,94 = 1722,08 J mol^{-1}$$

APÊNDICE E

EXEMPLO DE CÁLCULO PARA DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA MOLAR EM EXCESSO PELO MODELO ERAS

Os dados necessários aos cálculos do modelo ERAS estão apresentados nas Tabelas 9.1 e 9.2.1.

Na apresentação da sequência de cálculos considera-se como exemplo o décimo quarto ponto do modelo das soluções 1 – *pentanol*(A) + *acetonitrila*(B) a 298,15K. Os resultados destes cálculos são apresentados nas Tabelas 9.2.2 e 9.2.3.

$$x_A = 0,6500 \quad x_B = 0,3500$$

E1. Cálculo das grandezas características e reduzidas dos componentes puros

O coeficiente de expansão térmica e o volume característico do componente associante são calculados simultaneamente pelas equações 5.3.1.7 e 5.3.1.8. O volume característico do componente não associante também é calculado pela equação 5.3.1.7, porém, faz-se o coeficiente de expansão térmica característico igual a zero.

$$V_A^* = 108,681 \times \left[\frac{1 + (9,00 \times 10^{-4} - \alpha_A^*) \times 298,15}{1 + \frac{4}{3} \times (9,00 \times 10^{-4} - \alpha_A^*) \times 298,15} \right]^3$$

$$\alpha_A^* = -5,6 \times (-25100) \times \frac{(4 \times 135 + 1)^{1/2} - 2 \times 135 \times (4 \times 135 + 1)^{-1/2} - 1}{2 \times 135 \times V_A^* \times 8,314 \times (298,15)^2}$$

$$V_A^* = 89,9049 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad \alpha_A^* = 8,3451 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1} \quad V_B^* = 40,0278 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Os volumes reduzidos dos componentes puros são calculados pela equação 5.3.1.12.

$$\tilde{V}_A = \frac{108,681}{89,9049} = 1,2088 \quad \tilde{V}_B = 1,3186$$

As pressões características dos componentes puros são calculadas pela equação 5.3.1.10, no caso do componente não associante o coeficiente de expansão térmica é igual a zero.

$$P_A^* = (9,00 \times 10^{-4} - 8,3451 \times 10^{-5}) \times 298,15 \times (1,2088)^2 \times \left(\frac{8,82 \times 10^{-4} - 8,3451 \times 10^{-5} \times 298,15 \times \frac{(-5,6)}{(-25100)}}{(-25100)} \right)^{-1}$$

$$P_A^* = 405,9191 J cm^{-3} \quad P_B^* = 662,7545 J cm^{-3}$$

Pela equação 5.3.1.11 calculam-se as temperaturas características dos componentes puros.

$$T_A^* = 298,15 \times \left(\frac{1,2088^{4/3}}{1,2088^{1/3} - 1} \right) = 5883,0 K \quad T_B^* = 4464,2 K$$

A relação entre os quocientes área/volume das moléculas é dada pela relação 5.3.1.22.

$$\frac{A_B}{A_A} = \left(\frac{40,0278}{89,9049} \right)^{-1/3} = 1,3096$$

E.2 Cálculo das frações dos componentes na solução

As frações volumétricas dos componentes na solução são calculadas pela equação 5.3.1.17.

$$\phi_A = \frac{0,6500 \times 89,9049}{0,6500 \times 89,9049 + 0,3500 \times 40,0278} = 0,8066 \quad \phi_B = 0,1934$$

Pela equação 5.3.1.21 calculam-se as frações de superfície dos componentes na solução.

$$\theta_B = \frac{0,3500 \times 40,0278 \times 1,3096}{0,3500 \times 40,0278 \times 1,3096 + 0,6500 \times 89,9049} = 0,2389$$

As frações volumétricas dos monômeros na solução são determinadas pela resolução do sistema não linear formado pelas equações 5.3.1.19 e 5.3.1.20. A constante de solvatação é calculada por método de otimização e é igual a 1,7.

$$0,8066 = \frac{\phi_{A1}}{(1-135 \times \phi_{A1})^2} \times \left[1 + \frac{108,681 \times 1,7 \times \phi_{B1}}{52,780} \right]$$

$$0,1934 = \phi_{B1} \times \left[1 + \frac{1,7 \times \phi_{A1}}{(1-135 \times \phi_{A1})} \right]$$

$$\phi_{A1} = 0,0066 \quad \phi_{B1} = 0,1762$$

A fração volumétrica do monômero A no líquido puro A também é calculada resolvendo o sistema não linear formado pelas equações 5.3.1.19 e 5.3.1.20, porém, faz-se $\phi_A = 1$ e $\phi_B = 0$.

$$1 = \frac{\phi_{A1}^0}{(1-135 \times \phi_{A1}^0)^2}$$

A resolução da equação de segundo grau acima fornece os resultados 0,0081 e 0,0068. Nos cálculos foi utilizado o valor de 0,0068 pois este apresenta maior coerência com os resultados da fração volumétrica do monômero na solução.

D.3 Cálculos relativos à mistura

As pressões características da mistura são calculadas pela equação 5.3.1.16, o parâmetro de Flory utilizado é $135J\text{ cm}^{-3}$.

$$P_M^* = 405,9191 \times 0,8066 + 662,7545 \times 0,1934 - 0,8066 \times 0,2389 \times 135$$

$$P_M^* = 429,5593J\text{ cm}^{-3}$$

As temperaturas características da mistura são calculadas pela equação 5.3.1.15.

$$T_M^* = \frac{429,5593}{\frac{405,9191 \times 0,8066}{5883,0} + \frac{662,7545 \times 0,1934}{4464,2}} = 5091,7K$$

Os volumes reduzidos da mistura são calculados pela equação 5.3.1.18 utilizando método iterativo.

$$5091,7 = 298,15 \times \frac{\tilde{V}_M^{4/3}}{\tilde{V}_M^{1/3} - 1} \quad \tilde{V}_M = 1,2301$$

D.4 Cálculo da entalpia molar em excesso

A contribuição química de volume em excesso é calculada pela equação 5.3.1.6.

$$v_{Química}^E = 0,65 \times 135 \times (-5,6) \times 1,2301 \times (0,0066 - 0,0068) + 0,65 \times 1,7 \times (-2,0) \times 1,2301 \times \frac{0,1762 \times (1 - 135 \times 0,0066)}{\frac{52,780}{108,681} + 1,7 \times 0,1762}$$

$$v_{Química}^E = 0,0735 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

A contribuição química da entalpia em excesso é calculada pela equação 5.3.1.5.

$$h_{Química}^E = 0,65 \times 135 \times (-25100) \times (0,0066 - 0,0068) + 0,65 \times 1,7 \times (-6700) \times \frac{0,1762 \times (1 - 135 \times 0,0066)}{\frac{52,780}{108,681} + 1,7 \times 0,1762} - \frac{429,5593 \times 0,0735}{(1,2301)^2}$$

$$h_{Química}^E = 311,32 \text{ J mol}^{-1}$$

A contribuição física da entalpia em excesso é calculada pela equação 5.3.1.2.

$$h_{Física}^E = (0,65 \times 89,9049 + 0,35 \times 40,0278) \times \left(\frac{0,8066 \times 405,9191}{1,2088} + \frac{0,1934 \times 662,7545}{1,3186} - \frac{429,5593}{1,2301} \right)$$

$$h_{Física}^E = 1364,3 \text{ J mol}^{-1}$$

A entalpia molar em excesso calculada pelo modelo ERAS é a soma das entalpias das contribuições química e física.

$$h^E = 1364,3 + 311,32 = 1675,62 \text{ J mol}^{-1}$$