

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

**ESTUDO EXPERIMENTAL E PROPOSTA DE MODELO PARA
A ENTALPIA MOLAR EM EXCESSO DE SOLUÇÕES AQUOSAS
CONTENDO ELETRÓLITOS**

**Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.**

Aluno: Ricardo Figueiredo Checoni

Orientador: Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

Co-Orientador: Prof. Dr. José Vicente Hallak D'Angelo

**Campinas – São Paulo
Abril 2009**

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

C412e Checoni, Ricardo Figueiredo
Estudo experimental e proposta de modelo para a entalpia molar em excesso de soluções líquidas contendo eletrólitos / Ricardo Figueiredo Checoni. --Campinas, SP: [s.n.], 2009.

Orientadores: Artur Zaghini Francesconi, José Vicente Hallak D'Angelo.

Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Termodinâmica. 2. Soluções (Química). 3. Entalpia. 4. Água. 5. Eletrólitos. I. Francesconi, Artur Zaghini. II. D'Angelo, José Vicente Hallak. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Experimental study and modeling for excess molar enthalpy of liquid solutions containing electrolytes

Palavras-chave em Inglês: Thermodynamics, Solution, Enthalpy, Water, Electrolytes

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Frederico Wanderley Tavares, Pedro de Alcântara

Pessoa Filho, Martin Aznar, Sergio Persio Ravagnani

Data da defesa: 30/04/2009

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

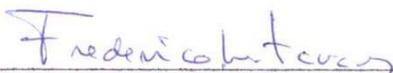
**“Estudo experimental e proposta de modelo para a entalpia molar em excesso de
soluções líquidas contendo eletrólitos”**

Autor: Ricardo Figueiredo Checoni

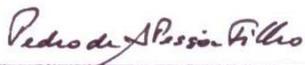
Tese defendida e aprovada em 30 de abril de 2009 pela banca examinadora
constituída pelos professores doutores:



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



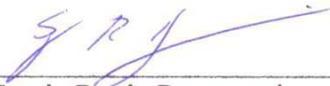
Prof. Dr. Frederico Wanderley Tavares
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)



Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho
Universidade Estadual de São Paulo (USP)

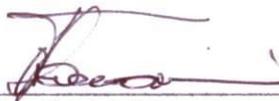


Prof. Dr. Martin Aznar
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)



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

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por Ricardo Figueiredo Checoni e aprovada pela comissão julgadora em 30 de Abril de 2009.



Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de prestar uma homenagem à memória de meus pais que foram meus incentivadores, mas não puderam participar deste momento importante de minha vida. À minha esposa Cynthia e à minha filha Mariana pelo carinho, apoio, motivação e compreensão dedicados ao longo do tempo de execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Artur Z. Francesconi pela orientação, ensinamentos e atenção dispensados durante a execução deste trabalho científico. Ao Prof. José Vicente H. D'Angelo pela Co-orientação e motivação. Ao Prof. Dr. Sergio P. Ravagnani pela amizade, motivação e pelas valiosas contribuições e sugestões acadêmicas dadas ao longo dos anos. Ao Prof. Dr. Jarbas J. R. Rohwedder pelo suporte técnico na informatização do calorímetro. Aos professores membros da Banca Examinadora por terem aceitado ao convite de participação e pela contribuição a este trabalho. Ao amigo Alessandro C. Galvão pela troca de informações e conhecimentos (acadêmicos ou não) e pelo convívio durante a execução dos experimentos. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro durante todo o período deste trabalho.

Abstract

Excess molar enthalpies (h^E) of ternary mixtures containing water + (1,2-propanediol, or 1,3-propanediol, or 1,2-butanediol, or 1,3-butanediol, or 1,4-butanediol, or 2,3-butanediol) + (sodium bromide, or ammonium bromide, or tetraethyl ammonium bromide, or 1-n-butyl-3-methylimidazolium bromide at 0.1 M) at 298.15 K and atmospheric pressure have been determined as a function of composition using a modified 1455 Parr mixture calorimeter; the h^E are negative for all mixtures over the whole composition range.

A modification of the Peng-Robinson equation of state (PR EOS) is proposed: the repulsive term is described by the Carnahan-Starling hard-sphere repulsive term. Further, the temperature dependence of the attractive term is described using an alpha function $\alpha(Tr, \omega)$ based on the modified Mathias-Copeman correlation; the temperature dependence of the repulsion term is described using a beta function $\beta(Tr, \omega)$, analog to the Mathias-Copeman function. This modification is applied in the equation of state proposed by Zuo et al (2000) in which is developed to describe the thermophysical properties of the ternary mixtures containing water + co-solvent + electrolyte. The agreement between experimental and calculated h^E data is satisfactory since the new model of solution proposed is obtained from an equation of state.

Resumo

O presente trabalho consiste na determinação de dados experimentais de entalpia molar em excesso (h^E) de soluções líquidas ternárias contendo água + (1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol) + (brometo de sódio, brometo de amônio, brometo de tetraetilamônio, brometo de 1-n-butil-3-metil-imidazolio) de molalidade igual a 0,1 M, a 298,15 K e pressão atmosférica, utilizando-se um calorímetro de mistura modelo Parr 1455; dados experimentais de entalpia molar em excesso de soluções líquidas binárias contendo água + (1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol) foram também determinados. Dados experimentais de volume molar em excesso (v^E) para as soluções acima citadas foram obtidos. Ambos os dados de h^E e de v^E são negativos em toda a faixa de composição.

Um modelo para o cálculo da entalpia molar em excesso de soluções líquidas ternárias contendo solvente + co-solvente + eletrólito é proposto partindo-se da modificação da equação de estado proposta por Zuo et al (2000). Tal modificação consiste na substituição dos termos de repulsão e de atração originais (Soave-Redlich-Kwong (1972)) pelo termo de repulsão proposto por Carnahan-Starling (1969) pelo termo de atração da equação de Peng-Robinson (1976). Além disso, os parâmetros referentes às forças de interação molecular e do co-volume são considerados dependentes da temperatura, através da aplicação de uma versão modificada da função alfa proposta por Mathias-Copeman nas funções $\alpha(Tr)$ e $\beta(Tr)$. A concordância entre os dados experimentais de entalpia molar em excesso e os valores calculados através do modelo proposto é satisfatória, tendo em vista que a expressão proposta foi obtida a partir de uma equação de estado.

NOMENCLATURA

A	Energia de Helmholtz
A_1, A_2, A_3	Parâmetros ajustáveis da função alfa (6.4.1.16)
a	Parâmetro da equação de estado – atração
a	Energia de Helmholtz molar
B_1, B_2, B_3	Parâmetros ajustáveis da função beta (6.4.1.17)
b	Parâmetro da equação de estado – repulsão
C_p	Capacidade calorífica molar da substância
C_v	Capacidade calorífica do vaso Dewar
D	Constante dielétrica da solução
d	Densidade
e	Carga do elétron
g	Energia de Gibbs molar
H	Entalpia
h	Entalpia molar
k	Constante de Boltzmann
M	Massa molar
m	Massa específica
N	Número de Avogadro
n	Quantidade de matéria
P	Pressão
Q	Calor
R	Constante universal dos gases
r	Distância entre as espécies
S	Entropia
s	Entropia molar
T	Temperatura
Tr	Temperatura reduzida
V	Volume
\bar{v}	Volume parcial molar

v	Volume molar
x	Fração molar das espécies presentes na solução
U	Energia interna
$u(r)$	Energia potencial de interação
Z	Carga do íon

LETRAS GREGAS

α	Grandeza definida pela expressão (6.1.4), $m^{1/2}$
α_{kl}	Parâmetro da expressão (6.3.4), K^{-1}
$\alpha(Tr)$ e $\beta(Tr)$	Funções da temperatura reduzida
γ	Constante da expressão (6.3.4), $10^{-5} K^{-1}$
Γ	Fator de cobertura – “Shielding Factor”
Δ	Indicativo de variação de uma grandeza
δ	Incerteza
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo
η	Viscosidade do solvente
θ	Grandeza definida pela expressão (6.1.6)
Λ^0_c	Condutância limite do cátion
ξ	Grandeza definida pela expressão (6.1.10)
∂	Indicativo de variação (derivada)
ρ	Massa específica
σ	Diâmetro dos íons
χ	Fator de polaridade – Halm-Stiel
ω	Fator acêntrico de Pitzer

ÍNDICES INFERIORES

A	Ânion
a	Água
$a + da$	Interação solvente – co-solvente
C	Cátion
C	Condição crítica

<i>aC</i>	Interação água – cátion
<i>da</i>	di-álcool
<i>El</i>	Eletrólito, Sal
<i>M</i>	Mistura, solução
<i>m</i>	Molar
<i>i</i>	Substância pura
<i>j</i>	Íon
<i>k</i>	Solvente ou co-solvente na solução contendo eletrólito
<i>kl</i>	Interações iônicas
<i>LR</i>	Forças de longo alcance envolvendo eletrólitos
<i>p</i>	Pressão
<i>RF</i>	Forças de repulsão
<i>S</i>	Sal, eletrólito
<i>SR1</i>	Forças de curto alcance (atração) envolvendo solvente e co-solvente
<i>SR2</i>	Forças de curto alcance (atração) envolvendo eletrólitos
<i>T</i>	Total

ÍNDICES SUPERIORES

0	Condição ideal
∞	Diluição infinita
<i>E</i>	Grandeza em excesso
<i>S</i>	Solução, mistura
<i>S.Ideal</i>	Solução ideal

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 SOLUÇÕES CONTENDO ÁGUA + DI-ÁLCOOIS.....	6
2.2 SOLUÇÕES AQUOSAS COM ELETRÓLITOS.....	8
2.3 LÍQUIDOS IÔNICOS.....	10
2.4 MODELOS DE SOLUÇÕES E EQUAÇÕES DE ESTADO PARA ELETRÓLITOS.....	13
2.5 MODELOS DE SOLUÇÕES A PARTIR DE UMA EQUAÇÃO DE ESTADO.....	15
2.6 MODELAGEM DE SOLUÇÕES CONTENDO LÍQUIDOS IÔNICOS.....	18
3. FORMALISMO TERMODINÂMICO.....	22
3.1 ENERGIA DE HELMHOLTZ.....	22
3.2 ELETRÓLITOS.....	25
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	27
4.1 ENTALPIA MOLAR EM EXCESSO.....	27
4.1.1 Procedimento Experimental.....	27
4.1.2 Roteiro de Cálculos.....	35
4.2 VOLUME MOLAR EM EXCESSO.....	49
4.2.1 Procedimentos Experimentais.....	49
4.2.2 Roteiro de Cálculos.....	51
5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	56
5.1 REAGENTES.....	56
5.2 SOLUÇÕES BINÁRIAS E SOLUÇÕES TERNÁRIAS.....	57
6. MODELAGEM.....	81
6.1 EQUAÇÃO DE ESTADO PARA SOLUÇÕES TERNÁRIAS CONTENDO ELETRÓLITOS.....	81
6.2 ENERGIA DE HELMHOLTZ MOLAR E ENERGIA DE HELMHOLTZ MOLAR EM EXCESSO.....	84
6.3 ENTALPIA MOLAR EM EXCESSO.....	88
6.4 RESULTADOS DO MODELO.....	97
6.4.1 Entalpia Molar em Excesso – Soluções Binárias.....	97
6.4.2 Entalpia Molar em Excesso – Soluções Ternárias.....	110
7. DISCUSSÃO.....	124
7.1 COMPORTAMENTO EXPERIMENTAL DE H^E	124
7.2 COMPORTAMENTO EXPERIMENTAL DE V^E	132
7.3 MODELAGEM – SOLUÇÕES BINÁRIAS.....	136
7.4 MODELAGEM – SOLUÇÕES TERNÁRIAS CONTENDO ELETRÓLITOS.....	140
8. CONCLUSÃO.....	144
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	148
APÊNDICE A.....	159
APÊNDICE B.....	164
APÊNDICE C.....	169
APÊNDICE D.....	171
APÊNDICE E.....	175
APÊNDICE F.....	180
APÊNDICE G.....	183

1. INTRODUÇÃO

Estudos experimentais de entalpia molar em excesso, bem como do volume molar em excesso (v^E), são amplamente divulgados na literatura, devido à possibilidade desses resultados trazerem informações relacionadas ao comportamento das forças de interação e também os efeitos estruturais existentes entre as moléculas. A maioria desses dados está relacionada às soluções líquidas binárias formadas por hidrocarbonetos, álcoois e água, cuja importância industrial e ambiental é expressiva (Funke et al, 1989; Reimann e Heintz, 1991; Torres, 1998; Morrone, 1998; Pina e Francesconi 1998; Nagamachi 1998 e 2001; Torres et al, 2003; Zarei e Iloukhani, 2003; Checoni e Francesconi, 2005; Galvão e Francesconi, 2006; Checoni et al, 2008).

Também são importantes os efeitos energéticos e estruturais em soluções líquidas causados pela presença de um grupo de substâncias em abundância na natureza: os eletrólitos (ou sais). Efeitos salinos, como são conhecidos, causam algumas alterações no comportamento das grandezas molares em excesso, bem como em dados de equilíbrio de fases. Portanto, quantificá-los pode ajudar a reduzir custos em alguns processos industriais, como os reativos ou de separação, tanto na construção de equipamentos como na diminuição do consumo energético e de recursos não-renováveis. Além disso, para a elaboração ou modificação de um modelo de solução ou de uma equação de estado, os efeitos causados pelas interações entre íons e moléculas presentes na solução devem ser levados em consideração, para que os resultados obtidos (parâmetros ajustáveis) através da teoria proposta sejam fisicamente significativos.

Um grupo específico de eletrólitos tem chamado a atenção de alguns pesquisadores que há muito se dedicam ao estudo de soluções (Heintz, 2005; Heintz et al, 2001 e 2002; Domanska, 2002, 2003 e 2005; Kumelan et al, 2005; Gmehling, 2004 e 2005; Letcher, 2003) pelas características que apresentam: alta condutividade iônica, baixa pressão de vapor (não-voláteis), não inflamabilidade, além de alta estabilidade térmica e química. São os líquidos iônicos, definidos como sais que têm ponto de fusão < 100 °C. Apesar de comprovada a eficiência da utilização de líquidos iônicos em alguns processos industriais, pouco ainda se conhece sobre o comportamento de suas grandezas termofísicas, principalmente aquelas relacionadas à sua interferência nos dados experimentais do equilíbrio de fases e de grandezas molares em excesso como entalpia e volume de soluções líquidas (Heintz, 2005).

Assim como o estudo do comportamento de h^E e v^E , estudos envolvendo equações de estado tornaram-se ferramentas indispensáveis para o dimensionamento adequado de equipamentos e otimização de processos industriais, já que são consideradas eficazes para a representação do comportamento das propriedades termofísicas das substâncias como densidade e entalpia. Além dos interesses industriais, estes estudos também motivam diversos pesquisadores, devido à possibilidade de se desenvolver teorias capazes de identificar os principais efeitos estruturais e energéticos existentes entre as moléculas de um determinado conjunto de substâncias, partindo da predição de dados experimentais de equilíbrio de fases, usando-se uma equação de estado. Outra motivação se deve ao fato de que uma única equação de estado não representa adequadamente as propriedades de equilíbrio de todos os compostos existentes. Por isso é possível observar na literatura grande quantidade de trabalhos dedicados ao desenvolvimento e modificação de equações de estado, capazes de prever dados experimentais de pressão, volume e temperatura (compostos puros) bem como de equilíbrio de fases (soluções) com a tentativa de estreitar as diferenças entre experimentos e teoria (Wei e Sadus (2000)).

Para o caso do estudo de soluções, é necessário adotar-se regras de mistura adequadas a uma determinada equação de estado, que sejam compatíveis com suas características, de tal forma que, após a aplicação de procedimentos matemáticos, seja possível obter-se uma expressão capaz de representar a energia de Gibbs molar em excesso (g^E), de indiscutível importância para o estudo de soluções, que possui intensa relação com dados de equilíbrio de fases e com outra importante grandeza: a entalpia molar em excesso (h^E).

Equações de estado e modelos específicos para soluções contendo eletrólitos existem em menor número comparado àqueles envolvendo soluções de não-eletrólitos, diminuindo ainda mais se considerado apenas soluções contendo dois solventes e um eletrólito; modelos específicos para soluções contendo líquidos iônicos não são encontrados na literatura. Também são pouco divulgados os trabalhos relacionados a propostas de modelos para a predição de g^E e h^E , partindo-se de uma equação de estado específica para soluções contendo um solvente e um co-solvente e um eletrólito.

Baseado no exposto, a primeira parte do presente trabalho consiste na determinação de dados experimentais de entalpia molar em excesso (usando-se um calorímetro de mistura) e de volume molar em excesso (por meio de um picnômetro) de

soluções ternárias contendo água + di-álcool (álcoois com dois grupos OH) + eletrólito à temperatura de 298.15 K e pressão atmosférica. Os di-álcoois utilizados são aqueles cuja cadeia carbônica possui três carbonos (1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol) e quatro carbonos (1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol e 2,3-butanodiol) e os eletrólitos, cujo ânion comum é o brometo (Br^-): brometo de sódio, brometo de amônio, brometo de tetraetilamônio e o brometo de 1-n-butil-3-metil-imidazolio (líquido iônico). Os experimentos foram realizados para a faixa de concentração (fração molar) 0.0 até 0.8 dos di-álcoois, com molalidades de 0,1 mols de eletrólito por kg de (água + di-álcool). Dados de v^E de soluções binárias contendo água + di-álcool (mencionados acima), bem como dados h^E para água + 1,2-butanodiol, água + 1,3-butanodiol e água + 2,3-butanodiol, a 298,15 K e pressão atmosférica, foram obtidos em função da concentração do di-álcool, já que dados de h^E para as soluções binárias de água + (1,2-propanodiol, ou + 1,3-propanodiol, ou + 1,4-butanodiol) foram determinados previamente por Nagamachi, 2001. A determinação da entalpia molar em excesso e do volume molar em excesso das soluções binárias citadas se faz necessária, pois a influência gerada pela presença de cada eletrólito nos efeitos hidrofóbicos destas soluções será discutida. A equação de Redlich-Kister foi utilizada para correlacionar os dados experimentais de entalpia molar em excesso e de volume molar em excesso para as soluções binárias e ternárias estudadas.

A segunda parte está relacionada com a proposta de uma nova equação de estado, através de modificações da equação proposta por Zuo et al, 2000, que é representada pela soma de quatro termos: dois relacionados à contribuição física (que são os termos de repulsão e atração da equação de Soave, 1972) e dois relativos aos efeitos gerados pela presença do eletrólito na solução. Uma destas modificações caracteriza-se pela substituição da equação de estado de Soave, 1972, pela proposta por Peng e Robinson (PR), 1976; a outra modificação é a substituição do termo de repulsão contido na equação de (PR) (semelhante ao da equação de estado de van der Waals (Abbot, 1989)) por um que tenha melhor consistência teórica: termo de repulsão proposto por Carnahan e Starling (CS), 1969. A equação obtida é explícita em relação à pressão e representada em termos do volume molar, da temperatura e dos termos relacionados à estrutura e às interações moleculares contidos na solução. Tais modificações possuem elevado grau de originalidade, pois não há estudos relacionados à substituição do termo de repulsão da equação de Peng e Robinson, 1976 pelo de Carnahan e Starling, 1969 na literatura e nem equações de estado para eletrólitos que contemplem o emprego da equação de (PR), cujo termo de repulsão considerado é aquele proposto por (CS).

Em seguida, por meio da aplicação dos conceitos associados ao formalismo da termodinâmica de soluções, obtém-se uma expressão representada pelo comportamento da energia de Helmholtz molar em excesso, que pode ser considerada igual à energia de Gibbs molar em excesso (pois se dados de g^E são determinados a baixas pressões, v^E assume valores relativamente baixos, podendo ser desconsiderados). Dividindo a expressão de g^E pela temperatura e diferenciando-a em relação a $1/T$, obtém-se uma expressão para h^E , que é um novo modelo de soluções, proposto a partir de uma equação de estado, ao qual os dados experimentais de h^E das soluções aquosas contendo eletrólitos podem ser correlacionados.

Além da equação proposta para soluções contendo eletrólitos, uma versão modificada da equação de Peng e Robinson, 1976 é obtida, aplicável a não-eletrólitos. Esta versão pode prever dados do equilíbrio de fases de soluções (usando-se regras de mistura), empregando-se somente dados dos componentes puros na condição crítica e o fator acêntrico. Dessa forma, utilizando-se os dados da água e dos di-álcoois (a 298,15 K e pressão atmosférica), calcula-se a entalpia molar em excesso das soluções binárias formadas por essas substâncias, em função da composição, cujos valores serão comparados aos dados experimentais obtidos.

Vale ressaltar que propostas para modificações dos termos de repulsão e de atração de equações de estado para não-eletrólitos, na tentativa de melhorar sua consistência teórica e capacidade preditiva, são amplamente divulgadas na literatura. Comparando-se as formas originais das equações de estado Soave, 1972 e Peng e Robinson, 1976, a segunda é mais adequada do que a primeira, para a predição dos dados PVT, bem como equilíbrio de fases (Wei e Sadus, 2000). Apesar disso, propostas de troca do termo original de repulsão são feitas apenas para a equação de Soave, 1972, não existindo propostas deste tipo para a equação de Peng e Robinson, 1976. Para equações de estado cuja aplicação destina-se a soluções contendo eletrólitos ocorre o mesmo: existem propostas de adequações que descrevem o comportamento termofísico de soluções contendo um solvente e um eletrólito para, por exemplo, soluções contendo dois ou mais solventes e um eletrólito; um dos resultados destas adequações é a equação de Zuo e Fürst, 1998 e Zuo et al, 2000. Mas substituições dos termos SRK presentes na equação original (Planche e Renon, 1981) nunca foram propostas.

Os resultados experimentais de h^E das soluções aquosas binárias e ternárias estudadas serão comparados àqueles calculados através da nova equação de estado, com a intenção de testar sua viabilidade. Embora seja possível obter-se uma expressão para o cálculo do volume molar em excesso das soluções estudadas a partir da equação de estado proposta, tal expressão não foi determinada. Entretanto, os dados experimentais de v^E obtidos contribuirão para as discussões relacionadas aos efeitos estruturais e de interação existentes entre as moléculas das soluções formadas por di-álcoois, água e eletrólitos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão apresenta um levantamento cronológico dos trabalhos presentes na literatura que envolve estudos de grandezas em excesso (h^E e v^E) relacionadas a soluções binárias (água + di-álcoois) e ternárias (água + co-solvente + eletrólito), soluções contendo líquido iônico, equações de estado e modelos de soluções.

2.1 Soluções Contendo Água + Di-álcoois.

Dados experimentais da entalpia molar em excesso de soluções contendo água + etanodiol, ou + 1,2-propanodiol, ou + 1,3-propanodiol a 298,15 K foram determinados por Matsumoto et al (1977) e discutidos qualitativamente em termos de interações específicas existentes entre as moléculas das soluções estudadas.

Hawrylak et al (1998) determinaram dados experimentais de volume molar em excesso de soluções binárias contendo água + butano-di-álcoois (1,2-; 1,3-; 1,4- e 2,3-butanodiol). Segundo os autores, a similaridade do comportamento dos dados de v^E das soluções (água + 1,2-butanodiol e água + 2,3-butanodiol) pode ser atribuída à exposição dos grupos metil ($-CH_3$) desses di-álcoois às moléculas da água; já a similaridade do comportamento de v^E das soluções (água + 1,3-butanodiol e água + 1,4-butanodiol) foi atribuída à cobertura (proteção) dos grupos $-CH_3$ pelos grupos hidroxila ($-OH$) dos di-álcoois dessas soluções.

Kracht et al (1999) determinaram os dados experimentais de entalpia molar em excesso das soluções binárias formadas por água + etanodiol, ou + 1,2-propanodiol, ou + 1,2-butanodiol no intervalo de temperaturas 285,65 K e 338,15 K, correlacionando-os aos modelos EBGCM e UNIFAC modificado. Os resultados, segundo os autores, são qualitativamente satisfatórios e os modelos são capazes de descrever o comportamento dos dados de h^E .

Geyer et al (2000) obtiveram dados experimentais de densidade e v^E das soluções aquosas binárias contendo etanodiol, ou 1,2-propanodiol, ou 1,2-butanodiol, ou 2,3-butanodiol a várias temperaturas e a pressão atmosférica. Os resultados foram

correlacionados à equação de Redlich-Kister e discutidos em termos do tamanho das moléculas dos di-álcoois. Dados experimentais de densidade e volume molar em excesso de soluções contendo água + 1,2-propanodiol e água + 1,2-butanodiol, a temperaturas entre 288,15 K e 308,15 K, e a pressões de 0,1, 20, 40 e 60 MPa foram determinados por Geyer et al (2001). Analisando-se as tabelas apresentadas nesse artigo, é possível observar que as densidades de ambas as soluções diminuem com o aumento da temperatura e aumentam com o aumento da pressão; já os dados de volume molar em excesso diminuem (em valores absolutos) com o aumento da pressão, à temperatura constante.

Kapadi et al (2001) determinaram experimentalmente dados de volume molar em excesso, viscosidade e energia de Gibbs em excesso da solução aquosa binária contendo 1,2-propanodiol nas temperaturas de 303,15 K até 318,15 K. Os resultados são discutidos em relação às interações moleculares características da solução estudada e o ajuste dos dados foi feito usando-se a equação de Redlich-Kister.

Dados da energia de Gibbs molar em excesso a 323,15 K e da entalpia molar em excesso a 298,15 K, 323,15 K e 343,15 K foram determinados experimentalmente para soluções contendo água + 1,2-propanodiol, ou 1,3 propanodiol, ou 1,4-butanodiol por Nagamachi (2001). Os resultados foram discutidos em termos dos efeitos hidrofóbicos presentes nessas soluções e um termo relacionado a tais efeitos foi combinado ao modelo UNIFAC. Tal combinação resultou em um modelo capaz de representar satisfatoriamente o comportamento dos dados de h^E das soluções aquosas estudadas.

Além de demonstrarem alguns usos interessantes dos di-álcoois, George e Sastry (2003) determinaram experimentalmente dados de densidade, viscosidade, velocidade do som e permissividade relativa de soluções contendo água + di-álcoois (1,2 ou 1,3-propanodiol e 1,2, 1,3, 1,4 e 2,3-butanodiol) para o intervalo de temperaturas 298,15 K e 338,15K. Os dados de volume parcial molar à diluição infinita foram calculados para as soluções estudadas e discutidos em termos das diferenças existentes entre cada isômero, buscando informações relacionadas à estrutura formada por moléculas de água em torno dos di-álcoois.

Yang et al (2004) determinaram dados experimentais de volume molar em excesso, viscosidade e capacidade calorífica molar em excesso de soluções contendo 1,4-butanodiol + água para o intervalo de temperaturas 293,15 K e 353,15 K. Os dados foram correlacionados à equação de Redlich-Kister e discutidos em relação ao comportamento das grandezas em função da variação da temperatura.

Marcolli e Peter (2005) determinaram os coeficientes de atividade da água em soluções contendo água + di-álcoois (cujo número de átomos de carbono varia entre dois e sete) a 298,15 K em todo intervalo de composição. Os resultados foram correlacionados ao modelo UNIFAC, que demonstrou, segundo os autores, ser limitado para descrever o comportamento das não-idealidades das soluções estudadas.

Romero e Páez (2007) determinaram o volume molar em excesso e os volumes parciais molares através de dados experimentais de densidade das soluções aquosas contendo mono álcool, di-álcool, tri-álcool e tetrálcool, cuja cadeia possui quatro átomos de carbono. Determinaram também os volumes parciais molares à diluição infinita por extrapolação dos dados de volume parcial molar. O intervalo de composição das soluções é $0,0 < x < 0,11$, em que x é a fração molar do di-álcool. Os resultados são discutidos em relação às interações moleculares presentes nas soluções aquosas, bem como o efeito da posição dos grupos hidroxila na cadeia carbônica dos diferentes di-álcoois.

Características estruturais de soluções aquosas contendo etanodiol, 1,2 e 1,3-propanodiol e 1,2 e 1,4-butanodiol foram determinadas por Zaichikov et al (2007) e discutidas com base em dados de pressão interna $(-\delta U / \delta V)_T$, coeficientes de expansão térmica e de compressibilidade, energia interna, entalpia e capacidade calorífica molares em excesso.

2.2 Soluções Aquosas com Eletrólitos

Soluções aquosas contendo eletrólitos podem ser de vários tipos, contendo: um solvente e um eletrólito, um solvente e vários eletrólitos, vários solventes e um eletrólito; vários solventes e vários eletrólitos. Apesar dessa variedade, nesta revisão somente serão

considerados trabalhos envolvendo o estudo de soluções ternárias contendo dois solventes e um eletrólito.

Pietrzak et al (1995) estudaram o comportamento da entalpia de dissolução dos eletrólitos NaBPh_4 e Ph_4PCl em soluções aquosas contendo etanodiol, 1,2-propanodiol e 1,2-butanodiol a 298,15 K. Os resultados são utilizados para calcular a entalpia de transferência (dos sais da água pura para soluções de água + di-álcoois) e discutidos em termos dos efeitos hidrofóbicos presentes nessas soluções.

Taniewska-Osinska e Pietrzak (1997) determinaram os dados experimentais de entalpia de dissolução de NaCl em soluções aquosas contendo butanodióis ((1,2), (1,3), (2,3) e (1,4)) a diferentes molalidades do eletrólito. Os autores discutem os resultados em termos dos efeitos relacionados à estrutura molecular dos di-álcoois e sugerem que as interações entre as moléculas dos di-álcoois são influenciadas pela presença de NaCl . No mesmo ano, os autores determinaram dados experimentais da entalpia de dissolução de cloreto de sódio e iodeto de sódio em soluções aquosas contendo os seguintes di-álcoois: etanodiol, ou 1,2-propanodiol, ou 1,2-butanodiol, ou 1,2-pentanodiol, a 298,15 K e a diversas molalidades. Além dos efeitos estruturais, os resultados são também discutidos em termos das interações hidrofóbicas existentes nessas soluções.

Friese et al (1998) estudaram os efeitos provocados em dados experimentais de h^E em função da concentração do álcool, na presença de NaCl em soluções de etanol + água, ciclohexano + metanol, álcool benzílico + água e metanol + água, à temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica. Em todos os casos, o efeito entálpico diminui na presença do sal, bem como com o aumento de sua concentração na solução.

Friese et al (1999) estudaram os efeitos provocados em dados experimentais de h^E em função da concentração do álcool, na presença de NaCl e KCl em soluções de (metanol, ou etanol, ou 1-propanol, ou 2-propanol) + água na faixa de temperatura 288,65 até 323,15 K e pressão atmosférica, variando-se também a molalidade do eletrólito presente nas soluções: 1 a 10 % em massa do eletrólito. Observa-se, por exemplo, que para uma determinada temperatura, a adição de NaCl ou de KCl em soluções aquosas contendo

(metanol, ou etanol, ou 1-propanol, ou 2-propanol) bem como o aumento da molalidade desses sais na solução, a entalpia molar em excesso diminui.

Kumar e Rajendran (1999) obtiveram dados experimentais da entalpia molar em excesso de soluções contendo água + metanol e estudaram os efeitos provocados pela adição de eletrólitos (NH_4Cl , CdCl_2 , HgCl_2). Os resultados são discutidos em relação à solubilidade e à concentração (molalidade) de cada eletrólito: dependendo do eletrólito, h^E aumenta ou diminui em função de sua quantidade.

Brendel e Sandler (1999) determinaram dados experimentais do coeficiente de atividade à diluição infinita de clorofórmio, diclorometano, 1,2-dicloroetano, tricloroetileno e benzeno em soluções aquosas contendo NaCl cujas molalidades variam entre 0 e 2,5. Em todas as soluções os autores observam que ocorre o efeito conhecido como salting-out, que é a diminuição da solubilidade dos solventes em água devido à presença do cloreto de sódio. Os valores dos coeficientes de atividade à diluição infinita se comportam de maneiras diferentes com o aumento da temperatura: em alguns casos aumentam, em outros diminuem e em outros aumentam e depois diminuem.

Na faixa 285,65 – 323,15 K e concentrações de NaCl e KCl variando entre 0,0 e 10,0 % em massa, Friese et al (1999) estudaram os efeitos provocados pela presença desses eletrólitos nos dados experimentais de entalpia molar em excesso em soluções aquosas contendo metanol, ou etanol, ou 1-propanol, ou 2-propanol. Além da discussão dos dados em termos da influência da presença dos sais nos dados de h^E nessas soluções, os autores apresentam a proposta de uma equação empírica para calcular a entalpia molar em excesso à diluição infinita e sugerem o uso da equação de Gibbs-Helmholtz para o cálculo de parâmetros ajustáveis de modelos de g^E .

2.3 Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos são definidos como sais que possuem temperatura de fusão inferior a 100 °C e baixa pressão de vapor (não voláteis). Algumas características apresentadas por essa classe de eletrólitos como alta condutividade iônica, não inflamabilidade e estabilidade térmica e química são favoráveis a certos processos industriais: podem ser empregados como solventes em processos extrativos, no lugar dos

solventes convencionalmente aplicados nesse tipo de procedimento; devido à sua característica polar (causada pelas forças que atuam entre os íons) podem ser empregados em reações catalíticas homogêneas ou bifásicas (Dupont et al (2002)) incluindo as biocatalises (Seongsoon e Kazlauskas (2003)); apresentam características seletivas, sendo possível sua aplicação em processos de separação, como agente extrativo (Marsh et al (2004) e Heintz (2005)).

A maioria das pesquisas envolvendo líquidos iônicos consiste na obtenção de métodos de síntese orgânica e reações químicas envolvendo essas substâncias. Entretanto, investigações sistemáticas de propriedades termofísicas e termodinâmicas desses compostos (puros ou em soluções), ainda são escassas. Dessa forma, grupos de pesquisa têm dedicado seus esforços buscando preencherem as lacunas existentes relativas a dados de tais propriedades. A seguir, serão apresentados trabalhos relacionados ao estudo de soluções (binárias e ternárias) contendo líquidos iônicos, água e álcoois.

Heintz et al (2001) e (2002) obtiveram dados experimentais do coeficiente de atividade à diluição infinita de hidrocarbonetos e substâncias polares (álcoois, clorometanos, éters, acetonitrila, acetona, acetato de etila) em líquidos iônicos (considerados como solventes) usando-se cromatografia líquido-gás nas temperaturas 313,15 K até 343,15 K. Dados de entalpia parcial molar em excesso à diluição infinita foram determinados usando-se a equação de Gibbs-Helmholtz. Os resultados de γ_i^∞ e $h_i^{E,\infty}$ foram discutidos em termos das características estruturais dos compostos apolares e polares bem como em relação as interações moleculares características das soluções estudadas.

Huddleston et al (2001) prepararam e caracterizaram uma série de líquidos iônicos, cujos cátions pertencem ao grupo 1-alkil-3-metil-imidazolio, identificando como a quantidade de água, densidade, viscosidade, tensão superficial, ponto de fusão e estabilidade térmica são afetadas em relação à variação do comprimento da cadeia carbônica do cátion e ao tipo de ânion de cada eletrólito.

O comportamento experimental do equilíbrio de fases de soluções ternárias contendo água + etanol + hexafluorofosfato de 1-butyl-3-metil-imidazolio foi estudado por Najdanovic-Visac et al (2002). Os resultados obtidos são discutidos em relação ao efeito

provocado nos dados de equilíbrio de fases com a variação da concentração do sal nas soluções.

Domanska et al (2002) determinaram dados experimentais de equilíbrio sólido-líquido de soluções contendo álcoois (etanol, propanol, butanol, hexanol e dodecanol) + líquidos iônicos (cujos cátions pertencem ao grupo dos imidazólios) nas temperaturas de 270 K até a temperatura de fusão dos eletrólitos, utilizando um método desenvolvido pelo grupo de pesquisa. Temperatura e entalpia de fusão e a variação da capacidade calorífica (à temperatura de fusão) foram também determinados por calorimetria. A solubilidade desses imidazólios é menor nos álcoois mencionados do que em água e, em geral, diminui com o aumento da cadeia carbônica dos álcoois.

Dados experimentais de equilíbrio líquido-líquido de soluções ternárias contendo cloreto de 1-metil-3-octil-imidazólio + benzeno + (heptano, ou dodecano, ou hexadecano) foram determinados por Letcher e Deenadayalu (2003), cuja intenção foi investigar a possibilidade de utilizar um líquido iônico como um solvente para a separação do benzeno de compostos alifáticos. O líquido iônico mostrou-se eficaz para o processo de separação proposto. Os dados obtidos foram correlacionados através do modelo de soluções NRTL (Renon-Prausnitz (1968)), mostrando satisfatória concordância entre experimento e teoria.

Zafarani-Moattar e Shekaari (2005) determinaram dados experimentais de densidade e velocidade do som de soluções contendo brometo de 1-butil-3-metil-imidazólio + (água, ou metanol, ou etanol) no intervalo de temperaturas 298,15 K e 318,15 K. Esses dados foram utilizados para calcular o volume molar aparente e o coeficiente de compressibilidade aparente molar dessas soluções, inclusive à diluição infinita bem como os efeitos estruturais existentes. De acordo com os resultados, as interações entre água + líquido iônico são mais intensas que as interações presentes nas soluções álcool + líquido iônico.

Dados experimentais de densidade de soluções aquosas contendo etil sulfato de 1-methyl-3-etilimidazólio, no intervalo de temperaturas 278,15 K e 333,15 K, foram determinados por Lu et al (2005). Os valores de propriedades volumétricas (volumes aparentes molares e volumes parciais molares) foram calculados e utilizados para

determinar o coeficiente de expansão térmica das soluções, a expansibilidade aparente molar do líquido iônico. Os dados de volume aparente molar foram correlacionados à equação de Pitzer, mostrando satisfatória concordância entre experimento e modelo.

A influência da adição de líquidos iônicos ((brometo, ou cloreto, ou hexafluorofosfato) de 1-butil-3-metil-imidazolio, dimetilfosfato de 1,3-dimetil-imidazolio e dietilfosfato de 1-etil-3-metil-imidazolio) nos dados de equilíbrio líquido-vapor de soluções água + etanol foram estudadas por Zhao et al (2006), a pressão atmosférica. Essas soluções apresentaram o efeito salting-out, aumentando a volatilidade relativa do etanol. Os resultados foram discutidos em termos da influência dos íons dos líquidos iônicos nas interações entre água-íon, etanol-íon e água-etanol.

2.4 Modelos de Soluções e Equações de Estado para Eletrólitos

Um modelo de soluções é a representação matemática do comportamento de grandezas em excesso, podendo ser classificado como preditivo (cujos parâmetros ajustáveis são determinados a partir das propriedades termofísicas das substâncias puras que compõem o sistema, como o Modelo de Soluções Regulares de Scatchard e Hildebrand (Prausnitz et al (1986)) ou como correlativo (cujos parâmetros são ajustados aos dados experimentais do sistema em estudo, como NRTL (Renon e Prausnitz (1968)), UNIQUAC (Abrams e Prausnitz (1975)), UNIFAC (Fredenslund et al (1975)), ERAS (Heintz (1985))). Esses modelos foram desenvolvidos para descrever o comportamento experimental de grandezas em excesso de soluções contendo não-eletrólitos. Entretanto, dados experimentais dessas grandezas sofrem variações quando há a presença de eletrólitos em soluções contendo dois ou mais solventes. Dessa forma, é necessária a elaboração de uma representação matemática adequada à existência de um ou mais eletrólitos em uma solução.

Modelos de soluções contendo eletrólitos começaram a ser propostos a partir de 1923 com o trabalho de Debye-Huckel (D-H) (Tester e Model (1997)) que, inicialmente, desenvolveram uma expressão matemática para descrever o comportamento do coeficiente de atividade médio (γ_{\pm}) de um eletrólito em um solvente a diluições muito inferiores que 0,1 molal (mol do eletrólito por quilograma de solvente); Guggenheim e Turgeon (1935)

modificaram a equação de D-H validando-a para soluções aquosas a molalidades de até 0,1 (Rastogi e Tassios (1987)).

Nos anos que se seguiram à apresentação da equação de Debye-Huckel, várias propostas de equações para descrever o comportamento do coeficiente de atividade de eletrólitos na presença de solventes foram propostas (uma relação de trabalhos encontra-se em Zerres e Prausnitz (1994) para soluções contendo um solvente + um eletrólito), algumas como modificações da expressão de D-H. Uma das mais divulgadas é a expressão proposta por Pitzer (1973) que é, junto com a de Debye-Huckel, a mais utilizada como termo de representação dos efeitos de eletrólitos em grandezas termodinâmicas relativas a soluções binárias e ternárias. Disponíveis na literatura existem excelentes revisões considerando os trabalhos dedicados ao desenvolvimento de modelos empíricos e semi-empíricos de soluções contendo eletrólitos (Zemaitis et al (1986), Renon (1986), Pitzer (1991), Rafal et al (1994), Loehe e Donohue (1997), Anderko et al (2002)).

Considerando soluções contendo dois solventes + um eletrólito (ternárias), é comum somar-se os termos de um modelo desenvolvido para soluções contendo não-eletrólitos (como NRTL, UNIQUAC, UNIFAC) com termos de modelos específicos a soluções contendo eletrólitos (como Debye-Huckel ou Pitzer), para o desenvolvimento de um modelo de soluções capaz de correlacionar dados experimentais de grandezas molares em excesso: Cruz e Renon (1978) – NRTL + D-H, Chen et al (1982, 1986) – NRTL + Pitzer; Sander et al (1986) e (1990) – UNIQUAC + D-H; Rastogi e Tassios (1987) – NRTL + D-H; Achard et al (1994) – UNIFAC + Pitzer; Liu e Watanasiri (1996) – NRTL + D-H; Morrone (1998) – ERAS + D-H; Wang et al (2002) – UNIQUAC + D-H; Sadeghi (2005) – Wilson + Pitzer; Pérez-Salado Kamps (2005) – UNIQUAC + Pitzer.

Além de correlacionar dados experimentais de grandezas em excesso, um modelo de soluções pode, após algumas manipulações algébricas, ser transformado em uma equação de estado adequada para a predição ou correlação de dados experimentais de equilíbrio de fases de soluções contendo eletrólitos, já que tais modelos estabelecem estreitas relações entre a energia de Helmholtz molar em excesso (a^E) (através da energia de Helmholtz molar (a)) e a pressão de vapor da solução. Existe também a possibilidade inversa, ou seja: a partir de uma equação de estado, é possível obter-se um modelo de

soluções para descrever o comportamento de grandezas em excesso, conforme se verifica nos trabalhos abaixo citados.

2.5 Modelos de Soluções a partir de uma Equação de Estado

Adachie e Sugie (1988) modificaram a regra de mistura de van der Waals, tornando o parâmetro de interação binária dependente da composição; essa modificação introduziu também dois parâmetros ajustáveis no modelo, dependentes da temperatura. Essa regra de mistura proposta pelos autores foram introduzidas nas equações de estado de van der Waals e de Peng-Robinson para correlacionar os dados experimentais de entalpia molar em excesso e de volume molar em excesso de algumas soluções binárias contendo substâncias apolares. Os resultados mostram que a correlação dos dados das grandezas molares em excesso é melhor quando se aplica a modificação proposta do que os resultados obtidos através da aplicação da regra de mistura original nas equações de estado.

Chen et al (1991) usaram a equação de estado de Martin – Hou para correlacionar os dados de entalpia molar em excesso de soluções líquidas e gasosas contendo hidrocarbonetos e de soluções líquidas contendo água + etanol; os parâmetros ajustáveis de interação binária foram considerados dependentes da temperatura. Segundo os autores, a predição de dados de equilíbrio de fases, usando-se os parâmetros obtidos a partir dos dados de entalpia molar em excesso das soluções líquidas, através da equação de estado mencionada é satisfatória.

Linchtenstein et al (1993) usaram uma versão modificada da equação de Peng-Robinson para correlacionar simultaneamente dados de equilíbrio de fases e dados de entalpia molar em excesso de soluções contendo hidrocarbonetos e soluções contendo metanol + hidrocarbonetos. Apesar de razoáveis os resultados obtidos, desvios significantes foram observados especialmente para soluções contendo metanol + n-alcanos.

Serbanovic et al (2004) aplicou a três diferentes regras de mistura (Schwartzentruber e Renon (1989), Huron – Vidal de primeira ordem – Michelsen (1990) e Huron – Vidal de segunda ordem – Dahl e Michelsen (1990)) a equação de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera (1986) para correlacionar dados de equilíbrio de fases (ELV),

entalpia molar em excesso e capacidade calorífica molar em excesso (Cp^E) bem como correlacionar simultaneamente dados de $ELV + h^E$, $ELV + Cp^E$, $h^E + Cp^E$ e $ELV + h^E + Cp^E$ de soluções contendo (1,4-dioxano ou 1,3-dioxolano) + n-alcenos. Os resultados mostram que o desempenho da equação de estado de Peng-Robinson-Stryjek-Vera é melhor quando as regras de mistura acima mencionadas são utilizadas, comparada à regra de mistura de van der Waals original, especialmente se os parâmetros ajustáveis forem dependentes da temperatura.

A seguir, encontram-se trabalhos em que expressões explícitas em relação à energia de Helmholtz molar foram desenvolvidas para soluções ternárias contendo um solvente + dois eletrólitos ou solvente + co-solvente + eletrólito, e que equações de estado relativas a essas expressões foram apresentadas.

Ball et al (1985) desenvolveram uma equação semi-empírica para a energia de Helmholtz, a partir do modelo não primitivo de interações proposto por Planche-Renon (1981), para soluções contendo mais que um eletrólito e mais que um solvente. A correlação dos dados experimentais do coeficiente osmótico das soluções binárias (eletrólito + solvente) com a expressão proposta é satisfatória para concentrações até 6.0 molal, usando-se apenas um parâmetro ajustável para cada solução. A predição dos coeficientes osmóticos de soluções ternárias (dois eletrólitos + um solvente) é feita usando-se somente os parâmetros obtidos através das soluções binárias, não se fazendo necessária a inclusão de um novo parâmetro. Através da expressão da energia de Helmholtz molar é possível obter-se equações de estado e do potencial químico.

Levando-se em consideração a soma dos termos da equação de estado proposta por Schwartztruber et al (1989) (que representa as interações entre moléculas do solvente por meio da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong adaptada a substâncias polares) e dos termos que levam em conta as interações de longo alcance e de curto alcance dos íons, uma equação de estado foi proposta por Fürst e Renon (1993), explícita em relação à energia de Helmholtz molar. O modelo possui seis parâmetros ajustáveis envolvendo íons para correlacionar os dados do coeficiente osmótico de soluções contendo um eletrólito e um solvente, já que os parâmetros do solvente foram ajustados aos dados de pressão de vapor e densidade, pela equação de Schwartztruber et al (1989): dois para os diâmetros dos íons,

dois para os co-volumes dos íons e dois considerando as interações do cátion com o solvente e com o ânion, respectivamente. Entretanto, os autores propõem a redução desse número para dois: considerando que sejam conhecidos os diâmetros de cada íon que compõem o eletrólito (em geral, esses valores são obtidos experimentalmente e divulgados amplamente na literatura), os co-volumes também podem ser calculados. Tais parâmetros são obtidos através da correlação dos dados experimentais dos diâmetros iônicos e utilizados para prever o coeficiente osmótico de soluções contendo um solvente + dois eletrólitos, sem a necessidade de se introduzir um parâmetro que represente a solução ternária. Vale destacar que uma característica interessante dessa equação de estado relaciona-se à possibilidade de os parâmetros iônicos serem determinados usando-se as correlações relacionadas às propriedades de solvatação dos íons, caracterizando tal equação como preditiva.

Zuo e Furst (1998) propuseram modificações na equação de estado de Furst e Renon (1993), adequando-a para a predição do comportamento de coeficientes de atividade médios dos eletrólitos e dados de equilíbrio líquido-vapor de soluções ternárias contendo água, um co-solvente e um sal; um ano antes, Zuo e Furst (1997) propuseram uma expressão que representa os mesmos dados, mas para soluções não-aquosas. Uma dessas modificações foi considerar as equações do modelo UNIQUAC (Abrams e Prausnitz (1975)), com a regra de mistura proposta por Wong e Sandler (1992), para representar as interações entre as moléculas da água e do co-solvente. Outra modificação foi a proposta de uma nova regra de mistura para representar a solvatação preferencial dos íons em relação à água e aos co-solventes. Tais modificações diminuíram os desvios entre os dados experimentais e os calculados através da nova equação de estado, comparados com desvios obtidos em outros trabalhos (Zuo e Furst (1998)).

Nova modificação foi proposta por Zuo et al (2000) na tentativa de prever dados de equilíbrio líquido-líquido de soluções contendo água + co-solvente + eletrólito, na equação de Furst e Renon (1993); um quinto termo é adicionado à expressão que representa a energia de Helmholtz dessas soluções: o termo de Born, cuja importância está associada a uma correção do estado padrão dos íons, não interferindo nos cálculos do coeficiente osmótico ou coeficiente de atividade médio, mas exerce influências nos cálculos de solubilidade do sal e dados de equilíbrio líquido-líquido. Como nos modelos anteriormente

propostos, boa concordância é estabelecida entre os resultados preditos e os dados experimentais dos coeficientes osmóticos e de atividade médios.

2.6 Modelagem de Soluções Contendo Líquidos Iônicos

Dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor e de entalpia molar em excesso de soluções binárias contendo hidrocarbonetos (hexano, ciclohexano, 1-hexeno, ciclohexeno, benzeno e tolueno) + líquidos iônicos (1,3-dimethyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide, 1-buty-3-methyl-limidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide e 1-ethyl imidazolium ethylsulfate foram obtidos por Kato et al (2004) e correlacionados usando-se os modelos de soluções NRTL e UNIQUAC. Os desvios obtidos para os dados de equilíbrio líquido-vapor, coeficiente de atividade à diluição infinita dos solventes nos líquidos iônicos e entalpia molar em excesso, para os modelos (NRTL e UNIQUAC) são, respectivamente, (4,6 % e 4,8 %), (1,7 % e 1,9 %) e (3,6 % e 3,2 %).

Döker e Gmehling (2005) determinaram experimentalmente dados de equilíbrio líquido-vapor de soluções ternárias contendo líquidos iônicos (1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide e 1-buty-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsul-fonyl)imide + acetona ou 2-propanol + água, bem como de soluções binárias contendo líquidos iônicos + acetona, líquidos iônicos + 2-propanol e líquidos iônicos + água. Os dados das soluções binárias foram correlacionados aos modelos Wilson, NRTL e UNIQUAC com erros médios de 3,92 %, 1,45 % e 1,53 %, respectivamente. Os parâmetros ajustáveis determinados a partir dos dados experimentais para g^E das soluções binárias, foram utilizados para prever o comportamento dos dados de equilíbrio líquido-vapor das soluções ternárias e os desvios encontrados estão em ótima concordância com os dados experimentais (ternários).

Usando os modelos UNIFAC original, UNIFAC Do, e COSMO-RS, Kato e Gmehling (2005) correlacionaram dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor e de coeficiente de atividade à diluição infinita de alcanos, alcenos, cicloalcanos, aromáticos, álcoois, cetonas, éteres, ésteres e água em líquidos iônicos (1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, 1-butyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsul-

fonyl)imide, 1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide e N-ethylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) no intervalo de temperaturas entre 293,15K e 353,15K. De acordo com os resultados obtidos, os autores concluem que o modelo COSMO-RS apresenta qualitativa concordância com os dados experimentais; já o modelo UNIFAC Do apresenta resultados quantitativamente melhores para as grandezas estudadas que aqueles obtidos através do modelo UNIFAC original.

O modelo de Skjold-Jorgensen (1984) e (1988), baseado na teoria da contribuição de grupos, foi utilizado por Breure et al (2007) para prever os dados experimentais do equilíbrio de fases de soluções binárias contendo líquidos iônicos (das famílias hexafluorofosfato e tetrafluoroborato de 1-alkil-3-metilimidazolio) + CO₂. Para isso, [mim][PF₆] e [mim][BF₄] foram segmentados e considerados grupos funcionais assim como (CH₂) e (CH₃), conforme representado na Figura 2.6.1.

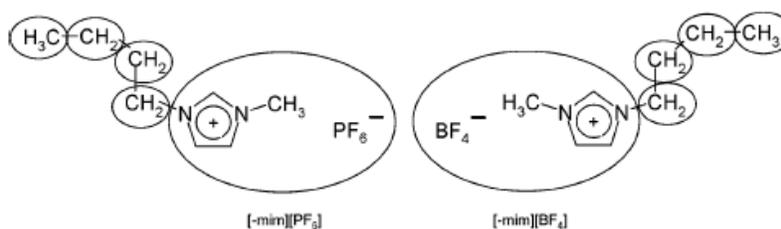


Figura 2.6.1. Representação esquemática da divisão dos grupos funcionais proposta por Breure et al (2007).

Dessa forma, os parâmetros de interação de cada grupo funcional foram estimados. Esses parâmetros foram utilizados para prever equilíbrios de fase (a altas pressões) de outras soluções binárias contendo CO₂ + líquidos iônicos, cujos ânions são [PF₆] e [BF₄]: [emim], ou [bmim], ou [hmim], ou [omim]. Para pressões até 20 MPa, a concordância entre experimento e predição é excelente; entretanto, para pressões até 100 MPa, a concordância é boa, segundo os autores.

Zafarani-Moattar e Shekaari (2006) aplicaram o modelo de Prigogine-Flory-Paterson (PFP) para correlacionar dados experimentais (previamente determinados pelos mesmos autores em 2005) de volume molar em excesso, velocidade do som e fator de compressibilidade em excesso de soluções binárias contendo (hexafluorofosfato ou tetrafluoroborato) de 1-n-butil-3-metilimidazolio + (metanol ou acetonitrila) no intervalo de

temperaturas 298,15 K e 318,15 K e pressão atmosférica. O modelo, segundo os autores é adequado para representar as principais características das grandezas referentes às soluções estudadas.

Os modelos PFP e FBT (Flory-Benson-Treszczanowicz) foram utilizados por Domanska et al (2006) para correlacionar os dados experimentais de volume molar em excesso de soluções binárias contendo líquidos iônicos (metilsulfato de 1-metil-3-metilimidazolio, metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazolio) + (metanol, ou 1-butanol, ou 1-hexanol, ou 1-octanol, ou 1-decanol, ou água) e para prever dados experimentais de entalpia molar em excesso dessas soluções. Segundo os autores, o modelo FBT é mais preciso na descrição das grandezas em excesso do que o modelo PFP. Entretanto, observando-se as curvas que reproduzem os cálculos de v^E através dos modelos é possível concluir que a representação dos dados experimentais é apenas qualitativa. Em relação a h^E , não é possível concluir se a predição é satisfatória, pois os dados experimentais dessa grandeza não são apresentados para as soluções em que se aplicaram as predições (apresentadas graficamente no artigo).

Dados experimentais de densidade e velocidade do som de soluções binárias contendo (metanol, etanol, 1-propanol, água) + líquido iônico (trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio) foram determinados, nas temperaturas 278,15 K até 338,15 K e pressão atmosférica, por Vercher et al (2007). Valores de volume molar em excesso, fator de compressibilidade em excesso e velocidade do som em excesso foram calculados e os dados de v^E foram correlacionados ao modelo PFP. Os autores concluem que o desempenho do modelo é satisfatório para as soluções estudadas exceto para água + trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio.

Utilizando o modelo UNIFAC, Wang et al (2008) determinaram os parâmetros de interação entre os grupos funcionais usando-se os dados experimentais do coeficiente de atividade à diluição infinita de soluções binárias contendo (alcanos, alcenos, aromáticos, álcoois, cetonas, água) + líquidos iônicos (1,3-dimethyl-imidazolium dimethylphosphate, 1,3-dimethyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, 1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, 1-butyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, 1-hexyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide e 1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) no

intervalo de temperaturas entre 303,15 K e 373,15 K. Com esses parâmetros, o modelo UNIFAC foi capaz de prever adequadamente as pressões de vapor dessas soluções binárias em todo intervalo de concentração.

3. FORMALISMO TERMODINÂMICO

As expressões e definições apresentadas neste capítulo estão presentes em Sandler (1994), Prausnitz et al (1986) e Tester e Modell (1997).

3.1 Energia de Helmholtz

Grande parte das equações de estado propostas é explícita em relação à pressão, nas quais temperatura e volume são considerados como variáveis independentes. A grandeza termodinâmica relacionada a uma equação de estado explícita em relação à pressão é a energia de Helmholtz (A). Partindo da equação fundamental da termodinâmica para essa grandeza, tem-se

$$A = U - TS \quad \text{e} \quad dA = dU - d(TS) \quad (3.1.1)$$

com

$$U = H - PV \quad \text{e} \quad dU = dH - d(PV) \quad (3.1.2)$$

Então

$$dA = -PdV - SdT \quad (3.1.3)$$

Integrando-se a equação (3.1.3) à temperatura constante

$$\int_{(\infty)}^{(V)} dA = \int_{(\infty)}^{(V)} -PdV \quad \Rightarrow \quad A(V, T) - A(\infty, T) = \int_{(\infty)}^{(V)} -PdV \quad (3.1.4)$$

e para o estado de gás ideal

$$\int_{(V^0)}^{(\infty)} dA = \int_{V^0}^{\infty} -PdV \quad \Rightarrow \quad A(\infty, T) - A(V^0, T) = \int_{V^0}^{\infty} -PdV \quad (3.1.5)$$

Igualando-se (3.1.4) e (3.1.5) e somando-se $\int_{(\infty)}^{(V)} \frac{RT}{V} dV$ nos dois membros tem-se

$$A(V, T) - A(V^0, T) + \int_{(\infty)}^{(V)} \frac{RT}{V} dV = -\int_{\infty}^V PdV - \int_{V^0}^{\infty} PdV + \int_{(\infty)}^{(V)} \frac{RT}{V} dV \quad (3.1.6)$$

que rearranjando obtém-se

$$A(V, T) - A(V^0, T) = -\int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV - \int_{V^0}^{\infty} P dV - \int_{(\infty)}^{(V)} \frac{RT}{V} dV \quad (3.1.7)$$

Mas para o estado de gás ideal, $P = RT/V$; a equação (3.1.7) torna-se

$$A(V, T) - A(V^0, T) = -\int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV - \int_{V^0}^{\infty} \frac{RT}{V} dV - \int_{(\infty)}^{(V)} \frac{RT}{V} dV \quad (3.1.8)$$

Desenvolvendo-se as integrais do segundo e terceiro termos do segundo membro da equação (3.1.8) tem-se, após rearranjo

$$A(V, T) - A(V^0, T) = -\int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV + RT \ln \frac{V^0}{V} \quad (3.1.9)$$

A variação da energia de Helmholtz molar de uma solução é representada pela diferença entre a energia de Helmholtz molar da solução e a mesma energia para o estado de gás ideal à mesma temperatura e composição:

$$\Delta a(T, v, x) = a(T, v, x) - a^0(T, v^0, x) = -\int_{\infty}^v \left(P - \frac{RT}{v} \right) dv + RT \ln \frac{v^0}{v} \quad (3.1.10)$$

em que P é a pressão, R é a constante universal dos gases, a temperatura, v é o volume molar e v^0 é o volume molar no estado de gás ideal; para substâncias puras

$$\Delta a_i(T, v) = a_i(T, v) - a_i^0(T, v^0) = -\int_{\infty}^{v_i} \left(P - \frac{RT}{v_i} \right) dv_i + RT \ln \frac{v_i^0}{v_i} \quad (3.1.11)$$

na qual v_i é o volume molar da substância pura e v_i^0 é o volume molar da substância pura no estado de gás ideal.

A energia de Helmholtz molar em excesso (a^E) é expressa pela diferença entre a energia de Helmholtz molar da solução real e a energia de Helmholtz molar referente a solução ideal, a qual é representada por

$$a^E(T, v, x) = a - a^{S.Ideal} = \Delta a(T, v, x) - \sum_i x_i \Delta a_i(T, x_i = 1, v_i) - RT \sum_i x_i \ln x_i \quad (3.1.12)$$

Uma das relações que a energia de Helmholtz molar em excesso estabelece é com a energia de Gibbs molar em excesso através da expressão

$$a^E = u^E - Ts^E = h^E - Pv^E - Ts^E = g^E - Pv^E \quad (3.1.13)$$

No caso de Pv^E muito pequeno

$$a_v^E \approx g_p^E \quad (3.1.14)$$

(No presente trabalho verificou-se que o produto Pv^E das soluções estudadas é desprezível em relação aos valores de h^E , pois não são conhecidos os dados experimentais de g^E das soluções estudadas). Essa expressão mostra que, a partir de uma equação de estado, é possível estabelecer-se relações com grandezas molares em excesso, já que

$$g^E = h^E - Ts^E \quad (3.1.15)$$

$$g^E = a^E + Pv^E \quad (3.1.16)$$

Dividindo-se a expressão (3.1.15) por T (temperatura), tem-se

$$\frac{g^E}{T} = \frac{h^E}{T} - s^E \quad (3.1.17)$$

e derivando-se (3.1.17) em relação à T , obtém-se

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{g^E}{T} \right)}{\partial T} \right)_{p,x} = -\frac{h^E}{T^2} \quad (3.1.18)$$

Essa expressão é importante, pois mostra a relação entre uma grandeza relacionada com o equilíbrio de fases (g^E) e a entalpia molar em excesso h^E , que pode ser obtida através da calorimetria: através de um processo adiabático ou isoperibólico, por exemplo, observa-se o efeito térmico provocado pelo procedimento de mistura de duas ou mais substâncias, pela variação da temperatura da solução que se forma no interior do calorímetro. Por essa variação de temperatura, obtém-se o calor devido ao processo de mistura que é igual à variação da entalpia, que por sua vez é igual à entalpia molar em excesso ($\Delta H_M = Q = h^E$).

Derivando-se a expressão (3.1.16) e relação à pressão (P) tem-se:

$$\left(\frac{\partial g^E}{\partial P} \right)_{T,x} = v^E \quad (3.1.19)$$

O volume molar em excesso (v^E) é uma grandeza que se obtém através de dados experimentais de densidade de soluções, usando-se um densímetro ou um picnômetro.

3.2 Eletrólitos

Quando se trata de soluções aquosas contendo eletrólitos, a apresentação de alguns conceitos mais específicos desse tipo de soluções se faz necessário. Tais conceitos se encontram em Sandler (1994).

Molalidade. Normalmente a unidade de concentração de uma substância **i** diluída em uma solução aquosa é expressa em termos de molalidade (m), que é definida como a quantidade dessa substância, em mols, por quilograma de água (mol / kg H₂O). Entretanto, no presente trabalho, molalidade é definida como quantidade de substância por quilograma de (solvente + co-solvente) – (mol / kg (H₂O + di-álcool))

Grandezas termodinâmicas. Em soluções aquosas de eletrólitos, as grandezas termodinâmicas das substâncias presentes nessas soluções, com exceção da água, são expressas em unidades parciais molais. Tais grandezas são expressas como a soma entre a grandeza parcial molal do estado padrão e a grandeza parcial molal em excesso.

Estado padrão. Refere-se ao valor da grandeza parcial molal padrão em um estado definido (pressão, temperatura e concentração). Os desvios dessa grandeza são considerados excessos – grandeza parcial molal em excesso. O estado padrão de soluções aquosas de eletrólitos refere-se a uma solução a diluição infinita em função da temperatura.

Estado de referência. Refere-se a um estado padrão específico: 298,15 K e pressão atmosférica. Para soluções aquosas de eletrólitos o estado de referência é empregado na determinação das grandezas parciais molares tais como energia de Gibbs, energia de Helmholtz, entalpia, entropia, capacidade calorífica e volume.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Entalpia Molar em Excesso

Para a determinação dos dados experimentais de entalpia molar em excesso das soluções ternárias estudadas, foi utilizado um calorímetro de mistura de fabricação Parr modelo 1455, modificado por Nagamachi (1996), cujo esquema está representado pela figura 4.1.

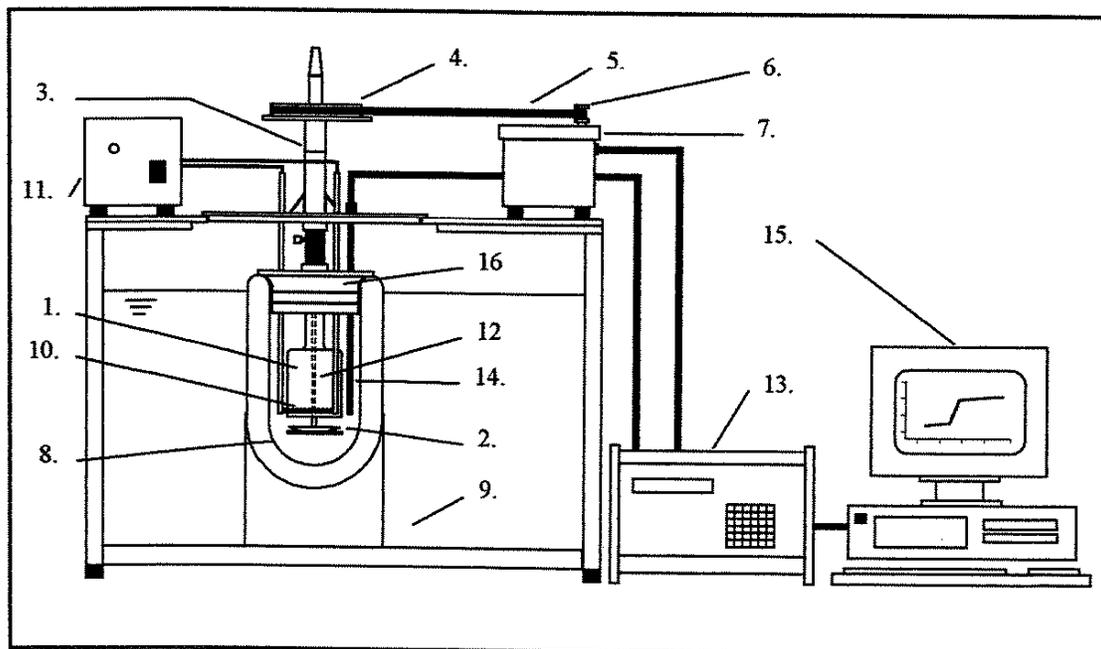


Figura 4.1 – Esquema do Calorímetro. 1 – Célula de vidro, 2 – Disco de Teflon, 3 – Eixo, 4 – Polia, 5 – Correia, 6 – Polia do motor, 7 – Motor Elétrico, 8 – Vaso Dewar, 9 – Banho Termostático, 10 – Resistência Elétrica, 11 – Fonte de Tensão, 12 – Haste de Vidro, 13 – Unidade Microprocessadora, 14 – Termistor, 15 – Computador e 16 – Tampa do Vaso Dewar (Teflon).

4.1.1 Procedimento Experimental

Para se determinar as quantidades de substâncias contidas em cada uma das soluções, foi necessária a utilização de duas balanças analíticas (representadas pela figura 4.2), com resoluções 10^{-4} g e 10^{-2} g e capacidades 210 g e 3100 g, respectivamente. As incertezas nas medidas das massas foram consideradas como a metade da menor escala de cada balança ($\pm 5 \times 10^{-5}$ g e $\pm 5 \times 10^{-3}$ g), respectivamente.



Figura 4.2 – Balanças utilizadas para o preparo das soluções. Sartorius MC210P (precisão, $\pm 10^{-4}$ g) e Mettler Toledo PB 3002 (precisão, $\pm 10^{-2}$ g).

Em se tratando de soluções binárias água + di-álcoois, segue-se o seguinte procedimento, utilizando-se as peças mostradas na figura (4.3): inicialmente, fecha-se a célula de vidro com o disco de Teflon (Figura 4.4) e coloca-se o conjunto sobre o prato da balança (Mettler Toledo); com o auxílio de uma seringa de vidro, carrega-se a quantidade desejada de di-álcool no interior da célula.



Figura 4.3 – Itens necessários para a montagem da célula de vidro na tampa do vaso Dewar.



Figura 4.4 – Célula de vidro com disco de Teflon.

Após retirar a célula preenchida da balança, coloca-se o vaso Dewar sobre o prato da balança, insere-se a quantidade de água desejada em seu interior e, após retirá-lo da balança, encaixa-se a tampa de teflon já com a célula e o termistor nela montada (figura 4.5).



Figura 4.5 – Tampa de teflon do vaso Dewar. Nesta tampa se encontram inseridos a célula de vidro, o termistor e a resistência elétrica.

Já para soluções ternárias contendo água + di-álcool + eletrólito executam-se os seguintes procedimentos: com o disco de Teflon sobre o prato da balança analítica de precisão (10^{-4} g), insere-se a quantidade desejada do eletrólito; em seguida, encaixa-se a célula de vidro no disco e coloca-se o conjunto sobre o prato da balança analítica (10^{-2} g),

para que seja adicionada a quantidade de álcool que se deseja. Com a água previamente inserida no vaso Dewar, encaixa-se a tampa com o conjunto (célula de vidro + tampa de teflon), fechando-o. Em ambas as soluções binárias ou ternárias, ao vaso Dewar fechado, encaixam-se o suporte do termistor, o termistor e a polia, conforme representado pela figura 4.6.

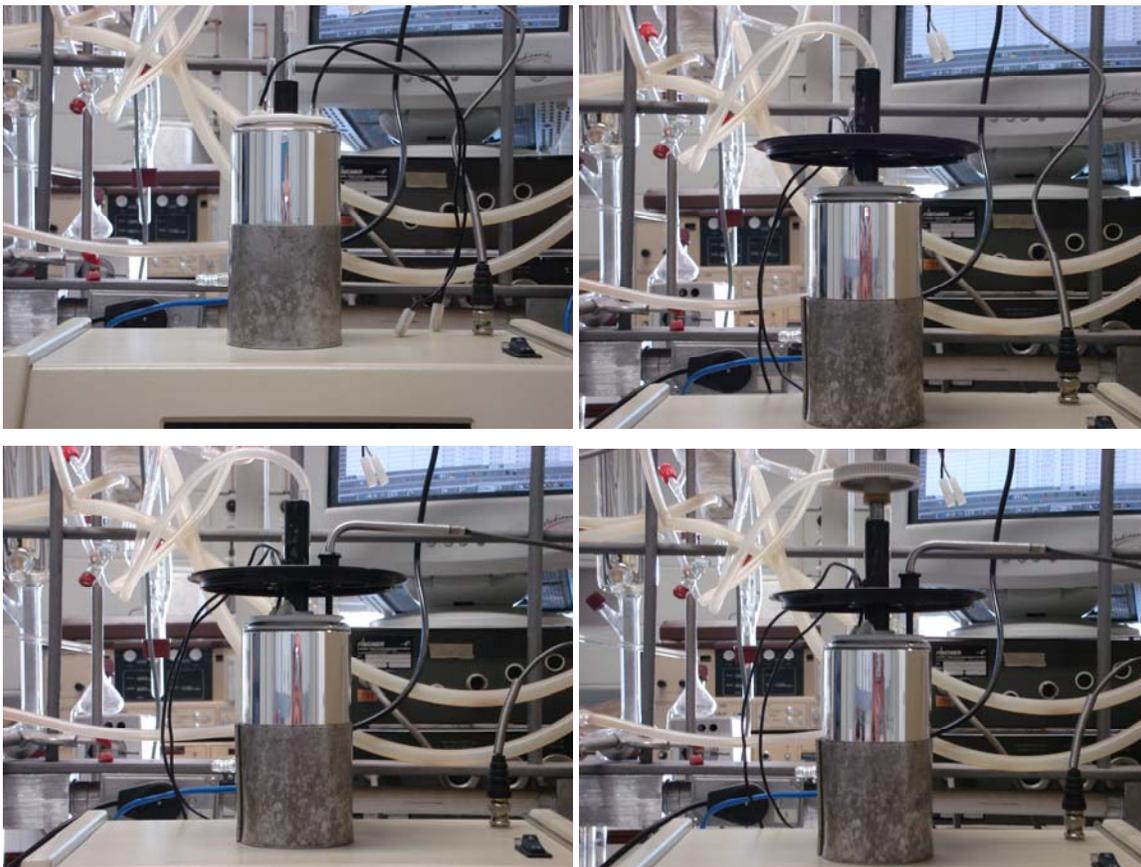


Figura 4.6 – Sequência de montagem do suporte do termistor e da polia na tampa do vaso Dewar.

Em seguida, mergulha-se o conjunto no banho termostático, conectam-se os fios da fonte de tensão com a resistência elétrica e a correia com a polia e o motor elétrico (figura 4.7). Iniciam-se, então, os preparativos para a execução dos procedimentos experimentais de observação do efeito térmico referente ao calor de mistura bem como a variação da temperatura pelo fornecimento de energia térmica (via resistor), relativos à solução estudada.

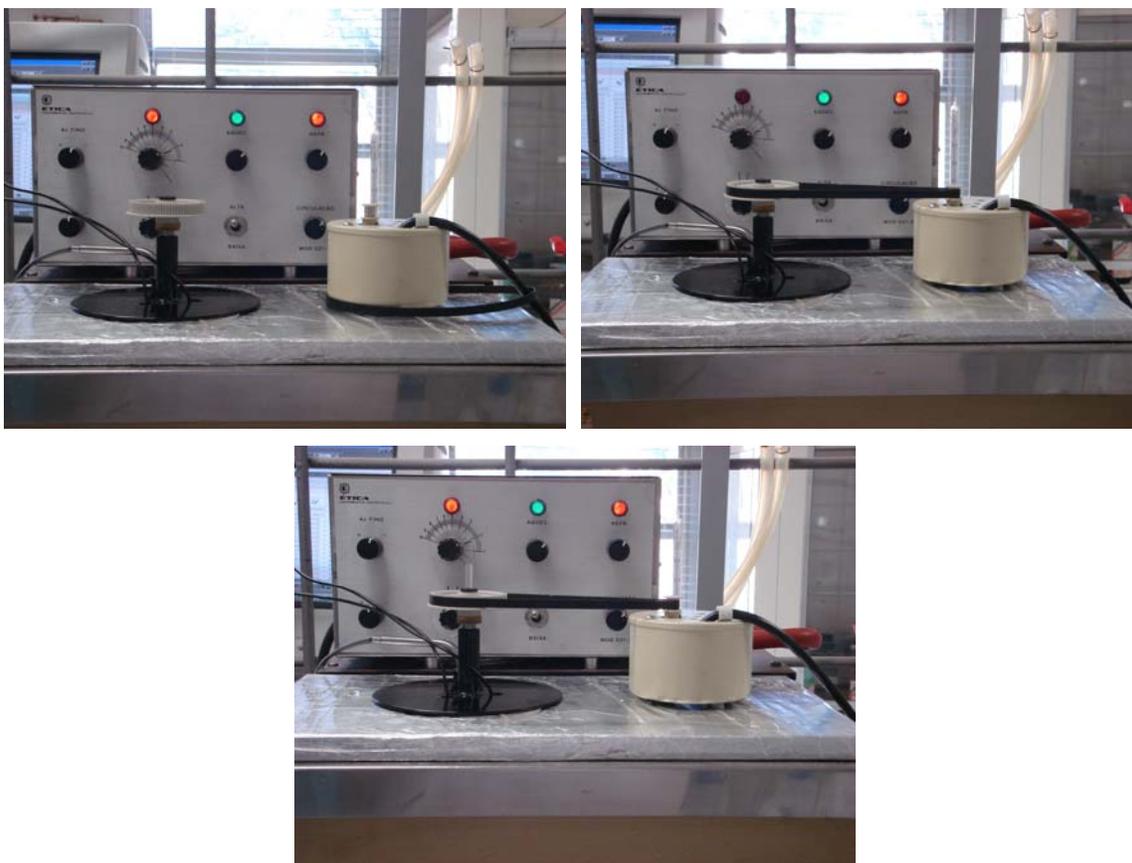


Figura 4.7 – Posicionamento do conjunto (vaso Dewar + suporte do termistor e da polia) no interior do banho termostático, da correia interligando o motor e a polia de agitação e da haste de vidro para abertura da célula de vidro no interior do Dewar.

Com o computador e a unidade processadora ligados e interligados (via cabo com conexão RS 232 em uma extremidade e serial (9 pinos) na outra) e o programa desenvolvido para a operação do calorímetro (em linguagem Visual Basic) acionado (no computador aparecerá um diagrama de temperatura em função do tempo), insere-se o código *301, seguido do comando “on”, na unidade processadora para que a comunicação computador – unidade seja estabelecida. Em seguida, aciona-se o comando “Comunicação” que aparece na tela do computador, cujo código *194 aparecerá no visor da unidade, após seu acionamento, indicando que a comunicação foi estabelecida. Outro indicativo de comunicação estabelecida é o aparecimento, na tela do computador, do valor correspondente à temperatura do meio no qual o termistor está inserido. Por alguns instantes não há variação desse valor (entre 5 e 10 segundos) mas, em seguida, os valores começam a mudar com o passar do tempo (o valor da temperatura no computador deve ser idêntico ao apresentado no visor da unidade processadora). Após a verificação do funcionamento dos equipamentos é necessário interromper o registro da temperatura

(comando “Parar” presente na tela do programa), pois esse registro não é aplicável ao experimento.

Após o acionamento do agitador (código *101 – 1) na unidade processadora, aciona-se o comando “Ler” via computador e o registro da temperatura do interior do Dewar é iniciado. Com a estabilização da temperatura no interior do vaso Dewar (observada pela linha reta que se apresenta no gráfico que aparece na tela do computador) abre-se a tampa de teflon da célula de vidro com o auxílio da haste de vidro inserida no orifício da célula. Dessa forma, a substância que está contida na célula irá entrar em contato com a substância que está no vaso Dewar e uma solução será formada. Essa adição provocará um efeito térmico que se constata pela variação da temperatura (observada no gráfico através de uma curva formada) com o passar do tempo, no interior do vaso Dewar. Após alguns segundos, observa-se que a temperatura volta a ficar constante, significando que o procedimento de mistura está encerrado. Nesse momento aciona-se o comando “Parar” que aparece na tela do computador e armazenam-se em um arquivo eletrônico (com terminação “.dat”) as informações geradas – temperatura e tempo. Com esses dados é possível construir um gráfico utilizando-se o aplicativo EXCEL, no qual é se observa o comportamento da variação da temperatura com o passar do tempo. Um exemplo dos dados obtidos e da curva gerada por eles é apresentado na figura 4.8.

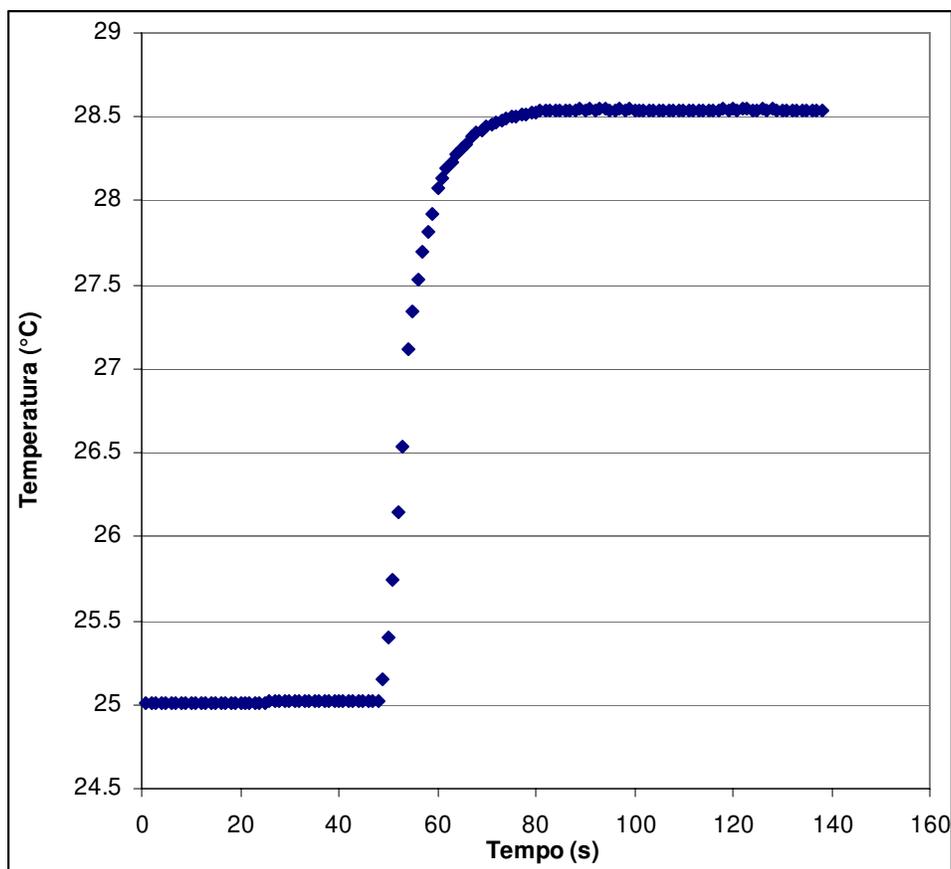


Figura 4.8 – Variação da temperatura devido à adição de 1,2-propanodiol à solução aquosa contendo brometo de 1-n-butil-3-metil-imidazolio, para a preparação da solução (2), de molalidade $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$, cuja temperatura inicial é de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (ou $298,15 \text{ K}$).

Para a determinação da variação da temperatura da solução pelo fornecimento de certa quantidade de calor (calorimetria reversa), aciona-se com o comando “Ler” do programa do calorímetro, aguarda-se até que a temperatura fique constante e aciona-se, então, a resistência elétrica. Neste trabalho, adotou-se o fornecimento de energia elétrica de 110 segundos, divididos em 50, 30 e 30 segundos, pois se entende que o tempo pode ser escolhido arbitrariamente desde que seja aplicado em todos os procedimentos, como é o caso. Ao final do procedimento, armazenam-se os dados em outro arquivo eletrônico. Um exemplo da curva obtida devido ao fornecimento de calor à solução em função do tempo é representado pela Figura 4.9, para a solução contendo água + 1,2-propanodiol + brometo de 1-n-butil-3-metil-imidazolio.

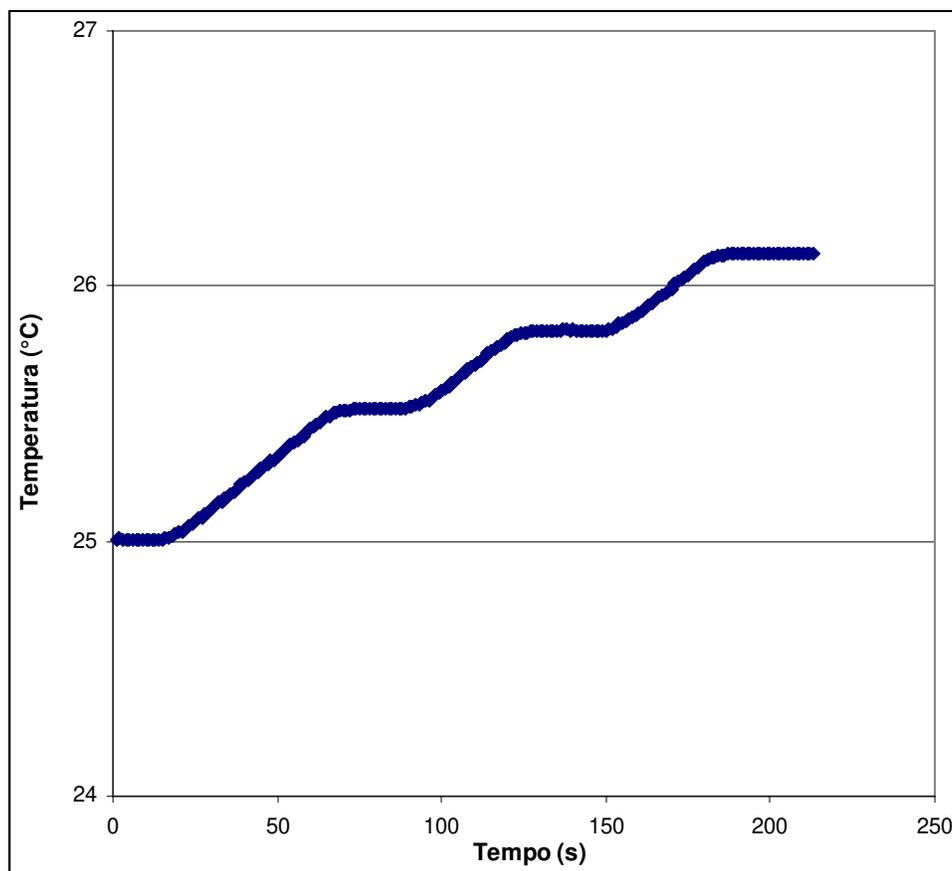


Figura 4.9 – Variação da temperatura devido ao acionamento da resistência elétrica (calorimetria reversa) para a solução (2) contendo água + 1,2-propanodiol + 1-n-butil-3-metil-imidazolio, de molalidade $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$, a temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (ou $298,15 \text{ K}$).

Algumas informações adicionais sobre as curvas representadas nas figuras 4.8 e 4.9 são necessárias: a) a constatação de que a temperatura da solução do interior do Dewar atingiu o valor estabelecido para a realização dos experimentos é feita muito antes do tempo zero representado nas figuras acima. É necessário que se inicie e pare o registro várias vezes, até que a temperatura se torne constante. Mas esses dados preliminares não são considerados nos cálculos de variação da temperatura dos experimentos e, então, não estão presentes nessas Figuras, já que não foram armazenados em um arquivo; b) ao ser verificado que a temperatura do final do experimento é atingida, o registro é interrompido e os dados são armazenados. Entretanto, após essa interrupção, continua-se observando o comportamento da curva (por mais dois ou três minutos) para verificação da ocorrência de possíveis variações de temperatura no sistema, que não são mostradas nas Figuras. Se não ocorrem variações, os valores considerados como temperaturas finais do experimento são

aqueles presentes na parte linear (final) das figuras; se variações ocorrem, recomenda-se repetir o experimento.

4.1.2 Roteiro de Cálculos

A variação térmica ΔT_{calor} , resultante da mistura dos reagentes, é obtida através da diferença entre as temperaturas final e inicial referentes ao procedimento de mistura. Essa variação relaciona-se com a entalpia molar em excesso h^E através da expressão

$$h^E = -(nCp_M + Cv)\Delta T_{calor} \equiv \Delta h \quad (4.1.2.1)$$

em que n é a quantidade de matéria em estudo (mol), Cp_M é a capacidade calorífica molar da solução ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e Cv é a capacidade calorífica do vaso Dewar ($J \text{ K}^{-1}$). Essa equação aplica-se somente quando são utilizadas substâncias puras no procedimento de mistura.

Devido à limitação volumétrica do vaso Dewar e da célula de vidro, é necessário empregar-se o método de diluição. Esse método consiste em colocar no vaso (no lugar de uma substância pura) uma solução (n_0) de entalpia molar em excesso inicial (h_0^E) previamente conhecida e adicionar-se uma quantidade de substância pura (via célula), para preparar uma nova solução (n), cujo h^E se deseja determinar. O experimento, nessas condições, fornece a entalpia de diluição calculada através da expressão

$$nh^E = n_0h_0^E + \Delta H \quad (4.1.2.2)$$

Substituindo-se a expressão (4.1.2.1) em (4.1.2.2) tem-se

$$h^E = \frac{n_0}{n}h_0^E - \left(Cp_M + \frac{Cv}{n}\right)\Delta T_{calor}. \quad (4.1.2.3)$$

A entalpia molar em excesso da solução inicial h_0^E é relativa à mesma temperatura de referência (T_r) (neste trabalho 298,15 K). Há, então, a necessidade de corrigi-la para a temperatura (T) em que o ensaio efetivamente ocorre, utilizando-se Cp_0^E , que é a capacidade calorífica molar em excesso da solução inicial; há também a necessidade de se obter a entalpia molar em excesso h^E corrigida desde T até T_r , desta vez utilizando-se Cp^E , que é a capacidade calorífica molar em excesso da solução final no Dewar. A equação (4.1.2.3) torna-se

$$h^E = \frac{n_0}{n} [h_0^E + Cp_0^E (T - T_r)] - \left(Cp_M + \frac{C_V}{n} \right) \Delta T_{Calor.} + Cp^E (T_r - T) \quad (4.1.2.4)$$

A leitura dos termogramas representados pelas figuras 4.8 e 4.9 foi feita utilizando-se um método de extrapolação gráfica baseado no método de Dickinson, apresentado por Wadsö (1966). Segundo Dickinson, se o gráfico da variação da temperatura em função do tempo de uma reação química for caracterizado por uma curva exponencial, deve-se proceder como segue: prolonga-se a linha do pré-período do gráfico, no sentido em que o tempo aumenta; prolonga-se a linha do pós-período do gráfico no sentido em que o tempo diminui; traça-se uma reta perpendicular ao eixo do tempo, unindo-se esses dois prolongamentos, de modo que ela cruze a curva exatamente no ponto que representa 63% da temperatura total do experimento realizado; a variação da temperatura ocorrida nesse procedimento é a distância entre os dois prolongamentos, respeitando-se as escalas do gráfico, que devem ser conhecidas. Para obter-se a variação de temperatura ocorrida no processo de mistura, procede-se dessa maneira; já para a obtenção da variação da temperatura pelo processo da calorimetria reversa, procede-se da mesma forma, considerando-se não 63% da variação total da temperatura, e sim 50%.

Para substâncias puras $n_0 = 0$ e a equação (4.1.2.4) reduz-se a

$$h^E = - \left(Cp_M + \frac{C_V}{n} \right) \Delta T_{Calor.} + Cp^E (T_r - T) \quad (4.1.2.5)$$

Os termos presentes nas equações (4.1.2.1) até (4.1.2.5) são determinados conforme os procedimentos a seguir.

a) Quantidades de Substâncias Puras e de Soluções

Devido às limitações volumétricas mencionadas, é necessário o emprego do procedimento de diluições sucessivas para a preparação das soluções a serem estudadas que diferem quanto ao tipo de solução que se deseja estudar: binária ou ternária.

Para soluções binárias, a primeira solução preparada é a partir das substâncias puras, no caso água e di-álcool. Após a determinação das massas da água (no vaso Dewar) e do di-álcool (na célula de vidro), é possível calcular-se as quantidades molares de cada uma delas através da expressão

$$n_{a_1} = \frac{m_a}{M_a} \quad (4.1.2.6)$$

e

$$n_{da_1} = \frac{m_{da}}{M_{da}} \quad (4.1.2.7)$$

em que m_a e m_{da} são as massas e M_a e M_{da} são as massas molares, ambas da água e do di-álcool, respectivamente. A soma das quantidades n_{a_1} e n_{da_1} resulta na quantidade de substância de solução formada (n_{T1}), ou seja:

$$n_{T1} = n_{a_1} + n_{da_1} \quad (4.1.2.8)$$

As frações molares das substâncias presentes na solução são determinadas pelas expressões:

$$x_{a_1} = \frac{n_{a_1}}{n_{a_1} + n_{da_1}} \quad (4.1.2.9)$$

e

$$x_{da_1} = \frac{n_{da_1}}{n_{a_1} + n_{da_1}} \quad (4.1.2.10)$$

A preparação da segunda solução segue o seguinte procedimento: da quantidade n_{T1} de solução retira-se uma parte de tal modo que seja utilizada a quantidade de substância adequada ao volume do vaso Dewar, representada por

$$n_1 = n_{T1} \frac{M_1}{M_{T1}} \quad (4.1.2.11)$$

em que M_1 é a massa da solução 1 que fará parte da solução 2 e M_{T1} é a massa total da solução 1. À célula de vidro vazia, insere-se uma nova quantidade de di-álcool puro para ser adicionada à quantidade n_1 , já carregada no vaso Dewar, para a preparação da solução de número 2, de quantidade n_{T2} . Então a quantidade de matéria dessa nova solução será

$$n_{T2} = n_1 + n_{da} = n_{a_{n1}} + n_{da_{n1}} + n_{da} \quad (4.1.2.12)$$

Em termos de quantidade de substância presente na solução 2, tem-se

$$n_{a_2} = n_{a_{n1}} \quad (4.1.2.13)$$

e

$$n_{da_2} = \frac{m_{da_{n1}} + m_{da}}{M_{da}} \quad (4.1.2.14)$$

Em termos de fração molar, a solução 2 terá

$$x_{a_2} = \frac{n_{a_2}}{n_{a_2} + n_{da_2}} \quad (4.1.2.15)$$

e

$$x_{da_2} = \frac{n_{da_2}}{n_{a_2} + n_{da_2}} \quad (4.1.2.16)$$

Partindo-se da quantidade de matéria n_{T2} , é possível obter-se n_{T3} , n_{T4} , etc., de maneira análoga à obtenção da quantidade n_{T2} .

b) Capacidade Calorífica do Vaso Dewar (C_V) e Quantidade de Calor (Q)

A expressão matemática utilizada para a obtenção da quantidade de calor (Q) fornecida a uma determinada substância pura inserida no vaso Dewar é representada por

$$Q = (n_i C_p + C_V) \Delta T_{calib} \quad (4.1.2.17)$$

em que n_i é a quantidade de substância pura i (mol), C_{p_i} é a capacidade calorífica molar da substância pura i ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), C_V é a capacidade calorífica do vaso Dewar ($J \text{ K}^{-1}$) e ΔT_{calib} é a variação da temperatura (K) da substância pura devido ao fornecimento de calor pela passagem de energia elétrica na resistência do calorímetro. Aplicando-se esse procedimento em duas substâncias líquidas puras de quantidades de matéria n_a e n_{da} e capacidades caloríficas molares C_{p_a} e $C_{p_{da}}$ conhecidas, é possível resolver-se o sistema de equações

$$Q = (n_a C_{p_a} + C_V) \Delta T_{a\,calib} \quad (4.1.2.18)$$

$$Q = (n_{da} C_{p_{da}} + C_V) \Delta T_{da\,calib} \quad (4.1.2.19)$$

pois a quantidade de calor Q (via resistor) fornecida às substâncias puras é a mesma. Dessa forma, obtém-se

$$C_V = \frac{n_{da} C_{p_{da}} \Delta T_{da\,calib} - n_a C_{p_a} \Delta T_{a\,calib}}{\Delta T_{a\,calib} - \Delta T_{da\,calib}} \quad (4.1.2.20)$$

Para obter-se Q , substitui-se o valor de C_v em qualquer uma das equações (4.1.2.18) ou (4.1.2.19).

c) Determinação das Capacidades Caloríficas

A capacidade calorífica molar C_{p_M} é obtida utilizando-se a expressão

$$C_{p_M} = \left(\frac{Q}{\Delta T_{rev.}} - C_v \right) \frac{1}{n} \quad (4.1.2.21)$$

em que $\Delta T_{rev.}$ é variação da temperatura na calorimetria reversa. No caso das soluções, uma estimativa pode ser feita através do modelo de solução ideal, conhecendo-se apenas as composições e as capacidades caloríficas molares de cada substância. Para os sistemas binários, tem-se

$$C_{p_M}^{S.Ideal} = x_1 C_{p_1} + x_2 C_{p_2} \quad (4.1.2.22)$$

A capacidade calorífica molar C_{p_M} está relacionada com a capacidade calorífica molar em excesso C_{p^E} através da equação

$$C_{p^E} = C_{p_M} - C_{p_M}^{S.Ideal} \quad (4.1.2.23)$$

As expressões acima apresentadas são aplicáveis na preparação de qualquer solução binária formada por substâncias puras totalmente miscíveis em todo o intervalo de composições, como é o caso das soluções binárias estudadas (água + di-álcool).

Para a preparação de soluções ternárias constituídas por água + di-álcool + eletrólito, utilizando-se o método de diluições sucessivas, é necessário inserir-se no vaso Dewar uma solução binária contendo água + eletrólito de molalidade (m_0) conhecida

(obtida através da razão entre a quantidade de eletrólito (mol) e a massa de água), e adicionar-se (via célula de vidro) uma outra solução contendo certa quantidade de di-álcool + eletrólito, de tal forma que a solução ternária (1) tenha a mesma molalidade m_0 . As quantidades de matéria da solução 1 são

$$n_{a_1} = \frac{m_{a_1}}{M_a} \quad (4.1.2.24)$$

$$n_{da_1} = \frac{m_{da_1}}{M_{da}} \quad (4.1.2.25)$$

$$n_{sal_1} = \frac{m_{sal_1}}{M_{sal}} \quad (4.1.2.26)$$

em que n_{sal} é a quantidade de eletrólito presente na solução. Em termos de fração molar

$$x_{a_1} = \frac{n_{a_1}}{n_{a_1} + n_{da_1} + n_{sal_1}} \quad (4.1.2.27)$$

$$x_{da_1} = \frac{n_{da_1}}{n_{a_1} + n_{da_1} + n_{sal_1}} \quad (4.1.2.28)$$

$$x_{sal_1} = \frac{n_{sal_1}}{n_{a_1} + n_{da_1} + n_{sal_1}} \quad (4.1.2.29)$$

A molalidade dessa solução é calculada utilizando-se a seguinte expressão:

$$m_1 = \frac{n_{sal_{solucao0}} + n_{sal_{célula}}}{M_{a_{solucao0}} + M_{da_{célula}}} \quad (4.1.2.30)$$

na qual $n_{sal_{solucao0}}$ é a quantidade de sal existente na solução inicial (solução 0), $n_{sal_{célula}}$ é a quantidade de sal a ser adicionada para que a solução 1 tenha molalidade igual a 0,1 M, $M_{a_{solucao0}}$ é a massa de água da solução inicial (solução 0) e $M_{da_{célula}}$ é a massa do di-álcool a ser adicionada para preparar a solução 1.

Para a preparação da solução ternária 2 deve-se retirar certa quantidade da solução 1 n_1 que é representada pela expressão

$$n_1 = (n_{a_1} - n_{a_{1desc}}) + (n_{da_1} - n_{da_{1desc}}) + (n_{sal_1} - n_{sal_{1desc}}) \quad (4.1.2.31)$$

e preparar-se uma nova solução a ser inserida na célula de vidro (di-álcool + eletrólito) de tal forma que ao ser adicionada à solução ternária contida no vaso Dewar, novamente a molalidade seja igual a 0,1. A quantidade total da solução 2 é representada por

$$n_{T2} = (n_{a_1} - n_{a_{1desc}}) + (n_{da_1} - n_{da_{1desc}}) + (n_{sal_1} - n_{sal_{1desc}}) + (n_{da_2} + n_{sal_2}) \quad (4.1.2.32)$$

em que

$$n_{a_2} = \frac{(n_{a_1} - n_{a_{1desc}})}{M_a} \quad (4.1.2.33)$$

$$n_{da_2} = \frac{n_{da_2} + (n_{da_1} - n_{da_{1desc}})}{M_{da}} \quad (4.1.2.34)$$

$$n_{sal_2} = \frac{n_{sal_2} + (n_{sal_1} - n_{sal_{1desc}})}{M_{sal}} \quad (4.1.2.35)$$

com M_{sal} representando a massa molar do eletrólito. Em termos de frações molares

$$x_{a_2} = \frac{(n_{a_1} - n_{a_{1desc}})}{(n_{a_1} - n_{a_{1desc}}) + (n_{da_1} - n_{da_{1desc}}) + (n_{sal_1} - n_{sal_{1desc}}) + (n_{da_2} + n_{sal_2})} \quad (4.1.2.36)$$

$$x_{da_2} = \frac{n_{da_2} + (n_{da_1} - n_{da_{1desc}})}{(n_{a_1} - n_{a_{1desc}}) + (n_{da_1} - n_{da_{1desc}}) + (n_{sal_1} - n_{sal_{1desc}}) + (n_{da_2} + n_{sal_2})} \quad (4.1.2.37)$$

$$x_{sal_2} = \frac{n_{sal_2} + (n_{sal_1} - n_{sal_{1,desc}})}{(n_{a_1} - n_{a_{1,desc}}) + (n_{da_1} - n_{da_{1,desc}}) + (n_{sal_1} - n_{sal_{1,desc}}) + (n_{da_2} + n_{sal_2})} \quad (4.1.2.38)$$

As soluções subseqüentes são obtidas de maneira análoga à exposta acima.

Além da molalidade m_0 , o valor da entalpia molar em excesso h_{0a}^E da solução binária (água + eletrólito) é conhecido (determinado através do procedimento de preparação de uma solução binária); é necessário também obter-se o valor da entalpia molar em excesso da solução formada entre di-álcool + eletrólito (h_{0da}^E), para o cálculo de h^E da solução ternária

$$h^E = \frac{n_{0a}}{n_a} [h_{0a}^E + Cp_{0a}^E (T - T_r)] + \frac{n_{0da}}{n_{da}} [h_{0da}^E + Cp_{0da}^E (T - T_r)] - \left(Cp_M + \frac{Cv}{n} \right) \Delta T_{calor} + Cp^E (T_r - T) \quad (4.1.2.39)$$

em que os subscritos a e da estão relacionados às grandezas das soluções contendo (água + eletrólito) e (di-álcool + eletrólito), respectivamente. Entretanto, observou-se que ao serem preparadas as soluções binárias entre di-álcoois + eletrólitos, não houve variação da temperatura devido ao processo de mistura e mais: ao verificar-se a solução preparada (visual), constatou-se que não houve diluição da quantidade de eletrólito inserida em di-álcool para formar uma solução de molalidade igual a 0,1 (observação de precipitado no fundo do vaso Dewar).

Devido à não variação de temperatura (procedimento de mistura) e a impossibilidade de se realizar o experimento da calorimetria reversa em uma solução homogênea (única fase), os termos da equação (4.1.2.38) referentes à solução di-álcool + eletrólito são desconsiderados, tornando-a semelhante à equação (4.1.2.4).

Apesar da imiscibilidade apresentada nos di-álcoois (para molalidades iguais a 0,1 e temperatura de 298,15 K), os eletrólitos utilizados no presente estudo são miscíveis em soluções contendo água + di-álcoois até frações molares próximas a 0,80 (di-álcool), nas mesmas condições de molalidade e temperatura; acima dessa fração molar não foram obtidos dados experimentais de entalpia molar em excesso dessas soluções.

d) Cálculo de incertezas

Seja F uma grandeza obtida a partir das grandezas experimentais x, y, \dots , ($F = F(x, y, \dots)$), suas incertezas poderão ser calculadas por propagação através da expressão (Pugh e Winslow (1966))

$$\delta F = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 \cdot (\delta x)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 \cdot (\delta y)^2 + \dots} \quad (4.1.2.40)$$

em que δF é a incerteza da grandeza a ser calculada e δx e δy são as incertezas das grandezas x, y, \dots . A expressão da capacidade calorífica do vaso C_v é dada pela expressão (4.1.2.20) em que

$$C_v = C_v(n_a, n_{da}, \Delta T_a, \Delta T_{da}) \quad (4.1.2.41)$$

Então

$$\delta C_v = \sqrt{\left(\frac{\partial C_v}{\partial n_a}\right)^2 \cdot (\delta n_a)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial n_{da}}\right)^2 \cdot (\delta n_{da})^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_a}\right)^2 \cdot (\delta \Delta T_a)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_{da}}\right)^2 \cdot (\delta \Delta T_{da})^2} \quad (4.1.2.42)$$

em que

$$\delta n_i = \sqrt{\left(\frac{\partial n_i}{\partial m_i}\right)^2 \cdot (\delta m_i)^2} \quad (4.1.2.43)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial m_i} = \frac{1}{M_i} \quad (4.1.2.44)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial n_a} = \frac{C_{p_a} \cdot \Delta T_a}{\Delta T_{da} - \Delta T_a} \quad (4.1.2.45)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial n_{da}} = -\frac{C_{p_{da}} \cdot \Delta T_{da}}{\Delta T_{da} - \Delta T_a} \quad (4.1.2.46)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_a} = \frac{(n_a \cdot C_{p_a} - n_{da} \cdot C_{p_{da}}) \cdot \Delta T_{da}}{(\Delta T_{da} - \Delta T_a)^2} \quad (4.1.2.47)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_{da}} = -\frac{(n_a \cdot C_{p_a} - n_{da} \cdot C_{p_{da}}) \cdot \Delta T_a}{(\Delta T_{da} - \Delta T_a)^2} \quad (4.1.2.48)$$

A quantidade de calor (Q) fornecida pelo resistor é representada pela expressão (4.1.2.17) em que

$$Q = Q(n_i, C_{p_i}, C_v, \Delta T_{calib}) \quad (4.1.2.49)$$

Então a expressão para a propagação de incertezas referente a esta grandeza é

$$\delta Q = \sqrt{\left(\frac{\partial Q}{\partial n_i}\right)^2 \cdot (\delta n_i)^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial C_v}\right)^2 \cdot (\delta C_v)^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial \Delta T_{calib}}\right)^2 \cdot (\delta \Delta T_{calib})^2} \quad (4.1.2.50)$$

em que

$$\frac{\partial Q}{\partial n_i} = C_{p_i} \cdot \Delta T_{calib} \quad (4.1.2.51)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial C_v} = \Delta T_{calib} \quad (4.1.2.52)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \Delta T_i} = n_i C_{p_i} + C_v \quad (4.1.2.53)$$

A expressão da capacidade calorífica molar da solução (C_{pM}) é dada pela expressão (4.1.2.21) e sua respectiva expressão para propagação de incertezas é

$$\delta C_{p_M} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{p_M}}{\partial Q}\right)^2 \cdot (\delta Q)^2 + \left(\frac{\partial C_{p_M}}{\partial \Delta T_{rev}}\right)^2 \cdot (\delta \Delta T_{rev})^2 + \left(\frac{\partial C_{p_M}}{\partial C_V}\right)^2 \cdot (\delta C_V)^2 + \left(\frac{\partial C_{p_M}}{\partial n}\right)^2 \cdot (\delta n)^2} \quad (4.1.2.54)$$

A quantidade de substância (n_i) é dada pela expressão (4.1.2.43) e

$$\frac{\partial n}{\partial n_i} = 1 \quad (4.1.2.55)$$

Fração molar do di-álcool (x_{da})

$$\delta x_{da} = \sqrt{\left(\frac{\partial x_{da}}{\partial n_{da}}\right)^2 \cdot (\delta n_{da})^2 + \left(\frac{\partial x_{da}}{\partial n}\right)^2 \cdot (\delta n)^2} \quad (4.1.2.56)$$

$$\frac{\partial x_{da}}{\partial n_{da}} = \frac{1}{n} \quad (4.1.2.57)$$

$$\frac{\partial x_{da}}{\partial n} = -\frac{n_{da}}{n^2} \quad (4.1.2.58)$$

$$\frac{\partial C_{p_M}}{\partial Q} = \frac{1}{n \cdot \Delta T_{rev}} \quad (4.1.2.59)$$

$$\frac{\partial C_{p_M}}{\partial \Delta T_{rev}} = -\frac{Q}{n \cdot \Delta T_{rev}^2} \quad (4.1.2.60)$$

$$\frac{\partial C_{p_M}}{\partial C_V} = -\frac{1}{n} \quad (4.1.2.61)$$

$$\frac{\partial C_{p_M}}{\partial n} = -\left(\frac{Q}{\Delta T_M} - C_V\right) \cdot \frac{1}{n^2} \quad (4.1.2.62)$$

$$\frac{\partial C_{p_M}}{\partial x_{da}} = \frac{\partial C_{p_C}^E}{\partial x_{da}} + C_{p_{da}} - C_{p_a} \quad (4.1.2.63)$$

$C_{p_C}^E$ pode ser obtida através da correlação de Redlich-Kister, assim como sua derivada. A expressão da capacidade calorífica molar da solução ideal ($C_{p_M}^{S.Ideal}$) é

$$Cp_M^{S.Ideal} = (1-x_{da}).Cp_a + x_{da}.Cp_{da} \quad (4.1.2.64)$$

em que

$$\delta Cp_M^{S.Ideal} = \sqrt{\left(\frac{\partial Cp_M^{S.Ideal}}{\partial Cp_a}\right)^2 \cdot (\delta Cp_a)^2 + \left(\frac{\partial Cp_M^{S.Ideal}}{\partial Cp_{da}}\right)^2 \cdot (\delta Cp_{da})^2 + \left(\frac{\partial Cp_M^{S.Ideal}}{\partial x_a}\right)^2 \cdot (\delta x_a)^2} \quad (4.1.2.65)$$

$$\frac{\partial Cp_M^{S.Ideal}}{\partial Cp_a} = -x_{da} \quad (4.1.2.67)$$

$$\frac{\partial Cp_M^{S.Ideal}}{\partial Cp_{da}} = x_{da} \quad (4.1.2.68)$$

$$\frac{\partial Cp_M^{S.Ideal}}{\partial x_{da}} = Cp_{da} - Cp_a \quad (4.1.2.69)$$

A capacidade calorífica molar em excesso Cp^E é dada pela expressão

$$Cp^E = Cp_M - Cp_M^{S.Ideal} \quad (4.1.2.70)$$

com

$$\delta Cp^E = \sqrt{\left(\frac{\partial Cp^E}{\partial Cp_M}\right)^2 \cdot (\delta Cp_M)^2 + \left(\frac{\partial Cp^E}{\partial Cp_M^{S.Ideal}}\right)^2 \cdot (\delta Cp_M^{S.Ideal})^2 + \left(\frac{\partial Cp^E}{\partial x_{da}}\right)^2 \cdot (\delta x_{da})^2} \quad (4.1.2.71)$$

$$\frac{\partial Cp^E}{\partial Cp_M} = 1 \quad (4.1.2.72)$$

$$\frac{\partial Cp^E}{\partial Cp_M^{S.Ideal}} = -1 \quad (4.1.2.73)$$

$$\frac{\partial Cp^E}{\partial x_{da}} = \frac{\partial Cp_C^E}{\partial x_{da}} \quad (4.1.2.74)$$

A entalpia molar em excesso h^E é dada pela expressão (4.1.2.5) para soluções binárias e (4.1.2.38) para soluções ternárias em que

$$h^E = h^E(Cp_M, Cv, n, \Delta T, n_0, h_0^E, Cp_0^E, T, Cp^E, x_{da}) \quad (4.1.2.75)$$

Para ambas, a expressão referente à propagação de incertezas é

$$\delta h^E = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial h^E}{\partial n_0} \right)^2 (\delta n_0)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial n} \right)^2 (\delta n)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial h_0^E} \right)^2 (\delta h_0^E)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial Cp_0^E} \right)^2 (\delta Cp_0^E)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial T} \right)^2 (\delta T)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial Cp_M} \right)^2 (\delta Cp_M)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial Cv} \right)^2 (\delta Cv)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial \Delta T_{Calor}} \right)^2 (\delta \Delta T_{Calor})^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial Cp^E} \right)^2 (\delta Cp^E)^2 + \left(\frac{\partial h^E}{\partial x_{da}} \right)^2 (\delta x_{da})^2 } \quad (4.1.2.76)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial n_0} = \frac{h_0^E + Cp_0^E(T - T_r)}{n} \quad (4.1.2.77)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial n} = -\frac{n_0[h_0^E + Cp_0^E(T - T_r)] - Cv\Delta T_{Calor}}{n^2} \quad (4.1.2.78)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial h_0^E} = \frac{n_0}{n} \quad (4.1.2.79)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial Cp_0^E} = \frac{n_0}{n} (T - T_r) \quad (4.1.2.80)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial T} = \frac{n_0}{n} \cdot Cp_0^E - Cp^E \quad (4.1.2.81)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial Cp_M} = -\Delta T_{Calor} \quad (4.1.2.82)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial Cv} = -\frac{\Delta T}{n} \quad (4.1.2.83)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial \Delta T} = -\left(Cp_M + \frac{Cv}{n} \right) \quad (4.1.2.84)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial Cp^E} = T - T_r \quad (4.1.2.85)$$

$$\frac{\partial h^E}{\partial x_2} = \frac{\partial h_c^E}{\partial x_2} \quad (4.1.2.86)$$

h_c^E pode ser obtida através da correlação de Redlich-Kister, assim como sua derivada. A expressão de Redlich-Kister utilizada nos cálculos acima mencionados bem como os valores dos parâmetros ajustáveis estão inseridos no Apêndice F deste trabalho.

4.2 Volume Molar em Excesso

A determinação dos dados experimentais do volume molar em excesso das soluções ternárias estudadas foi feita através da utilização de um picnômetro de vidro com termômetro de mercúrio (fabricado pela Hermex[®] (Brasil)), de capacidade volumétrica nominal de 5,0 cm³, representado pela Figura 4.6:



Figura 4.6 – Picnômetro de 5,0 cm³ com termômetro e tampa.

4.2.1 Procedimentos Experimentais

A opção de escolha de um picnômetro de capacidade volumétrica pequena se deve à possibilidade de aproveitamento dos descartes de uma parte de cada solução preparada para a determinação de dados experimentais de h^E , para a determinação experimental das densidades das soluções estudadas. Os descartes são, na maioria dos casos, acima de 5,0 g de solução, o que possibilita o preenchimento do volume do picnômetro adequadamente. Além disso, os dados de densidade são obtidos nas mesmas frações molares em que os dados de h^E foram obtidos.

Antes de se iniciarem os experimentos, foi necessário confirmar se a capacidade volumétrica nominal do picnômetro era semelhante à sua capacidade volumétrica real. Para essa constatação, o picnômetro foi preenchido com água destilada, cuja massa específica foi medida usando-se um densímetro fabricado pela Anton Paar (modelo DMA 4500, com resolução $1 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$, locado no Instituto de Química - UNICAMP) na temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica. Dessa forma, a capacidade volumétrica do picnômetro foi determinada através do seguinte procedimento:

a) Inicialmente, é necessária a determinação da massa do picnômetro vazio; para isso, insere-se o conjunto picnômetro + termômetro + tampa (em seus respectivos lugares) sobre o prato da balança analítica;

b) retira-se o termômetro e pelo seu bocal de encaixe insere-se uma amostra de água no interior do picnômetro até que ocorra o transbordo (pelo bocal). Em geral, insere-se a amostra no interior do picnômetro a uma temperatura inferior àquela do experimento, pois o contato do picnômetro com as mãos faz subir a temperatura da amostra;

c) com a tampa encaixada na extremidade do tubo acoplado ao picnômetro, encaixa-se o termômetro em seu bocal, de tal forma que seja provocado o deslocamento da água do interior do picnômetro para o tubo, até que ocorra o transbordo (forçado) pelo orifício da tampa. Esse procedimento garante o total preenchimento do picnômetro com a substância que se deseja estudar;

d) seca-se o conjunto, de preferência com papel absorvente. Depois de seco, evitar pegar o picnômetro diretamente com as mãos: usar luvas ou proteger a região das mãos que entrará em contato com o picnômetro com o papel absorvente;

e) coloca-se o picnômetro cheio e montado sobre seu prato da balança. Em seguida, verifica-se a temperatura da amostra no interior do picnômetro através do termômetro nele inserido (se a temperatura lida for inferior àquela do ambiente, é possível aguardar alguns minutos até que a temperatura do experimento seja atingida). A diferença entre as massas obtidas com o picnômetro cheio e vazio é a massa da amostra contida em seu interior.

O procedimento para determinação da massa específica de soluções binárias e ternárias é o mesmo apresentado nos itens a até e acima. Abaixo são apresentados os procedimentos de cálculos para a capacidade volumétrica real do picnômetro bem como massas específicas e volumes molares em excesso das soluções estudadas.

4.2.2 Roteiro de Cálculos

a) Capacidade Volumétrica Real do Picnômetro

Foram determinadas as massas específicas de quatro amostras de água destilada, usando-se o densímetro: $\rho_1 = 0,99706 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_2 = 0,99703 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_3 = 0,99702 \text{ g cm}^{-3}$ e $\rho_4 = 0,99703 \text{ g cm}^{-3}$ e um valor médio foi adotado para o cálculo da capacidade volumétrica real do picnômetro (V): $\rho_m = 0,99704 \text{ g cm}^{-3}$. Em posse da massa (m_a) e da massa específica (ρ_a) da água, é possível determinar-se V , usando-se a expressão

$$V = \frac{m_a}{\rho_a} \quad (4.2.2.1)$$

cujo valor ($5,14 \text{ cm}^3$) será o volume de qualquer substância nele inserida.

b) Densidade de Soluções Binárias e Ternárias

Inserindo-se a solução no interior do picnômetro e seguindo-se os procedimentos citados no item a acima, é possível obter-se a massa específica da solução através da expressão

$$\rho_s = \frac{m_s}{V} \quad (4.2.2.2)$$

O volume (V) da solução é o do picnômetro e m_s é a diferença entre as massas do picnômetro preenchido com a solução e vazio. Em ambas as soluções (binárias ou ternárias) a expressão acima é utilizada.

c) Volume Molar em Excesso de Soluções Binárias e Ternárias

Para o cálculo do volume molar em excesso (v^E), é necessário obterem-se os dados do volume molar da solução (v), bem como o volume molar da solução ideal ($v^{S.Ideal}$), já que

$$v^E = v - v^{S.Ideal} \quad (4.2.2.3)$$

O volume molar da solução é calculado pela expressão

$$v = \sum_i \frac{x_i M_i}{\rho} \quad (4.2.2.4)$$

em que x_i e M_i são a fração molar e a massa molar do componente i , respectivamente, e ρ é a massa específica da solução. Para soluções binárias, tem-se

$$v = \frac{x_a M_a}{\rho} + \frac{x_{da} M_{da}}{\rho} \quad (4.2.2.5)$$

e para soluções ternárias

$$v = \frac{x_a M_a}{\rho} + \frac{x_{da} M_{da}}{\rho} + \frac{x_s M_s}{\rho} \quad (4.2.2.6)$$

Para soluções binárias isentas de eletrólito, o volume molar da solução ideal é representado pela expressão

$$v^{S.Ideal} = \frac{x_a M_a}{\rho_a} + \frac{x_{da} M_{da}}{\rho_{da}} \quad (4.2.2.7)$$

em que ρ_a e ρ_{da} são as massas específicas dos componentes puros, contidos na solução. Já para soluções ternárias contendo um solvente, um co-solvente e um eletrólito, a expressão que representa $v^{S.Ideal}$ é

$$v^{S.Ideal} = \frac{x_a M_a}{\rho_a} + \frac{x_{da} M_{da}}{\rho_{da}} + x_s \bar{v}_s^{-\infty} \quad (4.2.2.8)$$

na qual x_s é a fração molar do eletrólito e \bar{v}_s^∞ é o volume parcial molar do eletrólito à diluição infinita em água. Os dados de \bar{v}_s^∞ para NaBr (23,5 cm³ mol⁻¹), NH₄Br (42,6 cm³ mol⁻¹) e C₂H₅NBr (173,7 cm³ mol⁻¹) foram obtidos em French e Criss (1982) e para o brometo de 1-n-butil-3-metil-imidazolio (169,2 cm³ mol⁻¹) em Gaillon et al (2007).

d) Cálculo de Incertezas

A expressão para o cálculo da propagação de incertezas referentes aos cálculos do volume molar em excesso é aquela proposta por (Pugh e Winslow (1966)) – equação (4.1.2.39). Para soluções ternárias contendo água + di-álcool + eletrólito, a incerteza máxima para o volume molar em excesso é representada por

$$\delta v^E = \sqrt{\left(\frac{\partial v^E}{\partial x_a}\right)^2 \cdot (\delta x_a)^2 + \left(\frac{\partial v^E}{\partial x_{da}}\right)^2 \cdot (\delta x_{da})^2 + \left(\frac{\partial v^E}{\partial x_s}\right)^2 \cdot (\delta x_s)^2 + \left(\frac{\partial v^E}{\partial \rho}\right)^2 \cdot (\delta \rho)^2 + \left(\frac{\partial v^E}{\partial \rho_a}\right)^2 \cdot (\delta \rho_a)^2 + \left(\frac{\partial v^E}{\partial \rho_{da}}\right)^2 \cdot (\delta \rho_{da})^2 + \left(\frac{\partial v^E}{\partial \bar{v}_s^\infty}\right)^2 \cdot (\delta \bar{v}_s^\infty)^2 + \left(\frac{\partial v^E}{\partial T}\right)^2 \cdot (\delta T)^2} \quad (4.2.2.9)$$

As incertezas para as massas específicas (ρ), a temperatura (T) e as massas dos componentes puros (m_i), considerando-se as resoluções das balanças (1,0x10⁻⁴ g e 1,0x10⁻² g), bem como a resolução do termômetro do picnômetro (1,0 K), são consideradas as seguintes:

$$\delta \rho = \delta \rho_a = \delta \rho_{da} = \pm 0,00005 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\delta T = \pm 0,5 \text{ K}$$

$$\delta m_i = \pm 0,005 \text{ g}$$

As incertezas para as frações molares são representadas por

$$\delta x_i = \frac{\partial x_i}{\partial m_i} \delta m_i \quad (4.2.2.10)$$

Baseado nas expressões das frações molares dos componentes presentes na solução

$$x_a = \frac{n_a}{n_a + n_{da} + n_{sal}} \quad (4.2.2.11)$$

$$x_{da} = \frac{n_{da}}{n_a + n_{da} + n_{sal}} \quad (4.2.2.12)$$

$$x_{sal} = \frac{n_{sal}}{n_a + n_{da} + n_{sal}} \quad (4.2.2.13)$$

tem-se:

$$\delta x_a = \frac{\partial x_a}{\partial m_a} = \frac{m_{da} \frac{M_a}{M_{da}} + m_s \frac{M_a}{M_s}}{\left(m_a + m_{da} \frac{M_a}{M_{da}} + m_s \frac{M_a}{M_s} \right)^2} \quad (4.2.2.14)$$

$$\delta x_{da} = \frac{\partial x_{da}}{\partial m_{da}} = \frac{m_a \frac{M_{da}}{M_a} + m_s \frac{M_{da}}{M_s}}{\left(m_a \frac{M_{da}}{M_a} + m_{da} + m_s \frac{M_{da}}{M_s} \right)^2} \quad (4.2.2.15)$$

$$\delta x_s = \frac{\partial x_s}{\partial m_s} = \frac{m_a \frac{M_s}{M_a} + m_{da} \frac{M_s}{M_{da}}}{\left(m_a \frac{M_s}{M_a} + m_{da} \frac{M_s}{M_{da}} + m_s \right)^2} \quad (4.2.2.16)$$

As demais derivadas parciais da equação (4.2.2.8) são representadas por

$$\frac{\delta v^E}{\delta x_a} = M_a \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_a} \right) \quad (4.2.2.17)$$

$$\frac{\delta v^E}{\delta x_{da}} = M_{da} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{da}} \right) \quad (4.2.2.18)$$

$$\frac{\delta v^E}{\delta x_s} = \frac{M_s}{\rho} - \bar{v}_s^\infty \quad (4.2.2.19)$$

$$\frac{\partial v^E}{\partial \rho} = - \left(\frac{x_a M_a}{\rho^2} + \frac{x_{da} M_{da}}{\rho^2} + \frac{x_s M_s}{\rho^2} \right) \quad (4.2.2.20)$$

$$\frac{\partial v^E}{\partial \rho_a} = \left(\frac{x_a M_a}{\rho_a^2} \right) \quad (4.2.2.21)$$

$$\frac{\partial v^E}{\partial \rho_{da}} = \left(\frac{x_{da} M_{da}}{\rho_{da}^2} \right) \quad (4.2.2.22)$$

$$\frac{\partial v^E}{\partial v_s^\infty} = -x_s \quad (4.2.2.23)$$

As derivadas parciais em relação à temperatura para o volume molar em excesso foram admitidas iguais a $0,005 \text{ cm}^3 (\text{mol K})^{-1}$, conforme sugerem os trabalhos de Torres (1998) e Morrone (1998).

5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

No presente trabalho foram obtidos valores experimentais da entalpia molar em excesso e do volume molar em excesso de soluções binárias contendo água + (1,2-butanodiol, ou 1,3-butanodiol, ou 2,3-butanodiol) e ternárias contendo água + (1,2-propanodiol, ou 1,3-propanodiol, ou 1,2-butanodiol, ou 1,3-butanodiol, ou 1,4-butanodiol, ou 2,3-butanodiol) + (brometo de sódio, ou brometo de amônio, ou brometo de tetraetilamônio, ou brometo de 1-n-butil-3-metil-imidazolio) a 298,15 K e pressão atmosférica, conforme procedimentos descritos no Capítulo 4.

5.1 Reagentes

A tabela 5.1.1 apresenta a relação de di-álcoois utilizados na determinação dos valores experimentais de h^E e v^E bem como seus fornecedores, além dos dados de massa específica e índice de refração obtidos através da literatura (Lide (2007)) e experimentalmente, utilizando-se um picnômetro (descrito no Capítulo 4) e um refratômetro Atago (modelo 3T, faixa de temperatura 273,15 a 323,15 K, resolução: 0,0001), respectivamente. A água utilizada em todos os experimentos foi bidestilada no laboratório de termodinâmica; os di-álcoois (de grau analítico) foram utilizados sem prévia purificação. Antes de serem utilizados, os eletrólitos foram submetidos ao procedimento de trituração (usando-se um almofariz com pistilo), para transformar seus cristais em pó e, em seguida, colocados na estufa para secagem por um período de uma hora, a temperatura de 80°C. A Tabela 5.1.2 traz os dados para os eletrólitos.

Tabela 5.1.1 – Fornecedor, pureza, massa molar (g mol^{-1}), massa específica (g cm^{-3}), índice de refração dos di-álcoois.

di-álcool	Fornecedor	Pureza (%)	Massa Específica (g cm^{-3})		Índice de Refração (293,15 K)	
			Literatura*	Experimental	Literatura*	Experimental
1,2-propanodiol	Acros	99,0	1,0361	1,0362	1,4324	1,4322
1,3-propanodiol	Aldrich	98,0	1,0538	1,0537	1,4398	1,4395
1,2-butanodiol	Fluka	98,0	1,0024	1,0022	1,4378	1,4377
1,3-butanodiol	Acros	99,0	1,0053	1,0055	1,4401	1,4399
-1,4-butanodiol	Avocado	99,0	1,0171	1,0170	1,4460	1,4459
2,3-butanodiol	Aldrich	98,0	1,0033	1,0032	1,4310**	1,4308**

* Lide (2007), ** Dados obtidos a 298,15 K.

Tabela 5.1.2 – Fornecedor, pureza e massa molar (g mol^{-1}) dos eletrólitos a 298,15 K.

Eletrólito	Fornecedor	Pureza (%)	Massa Molar* (g mol^{-1})
brometo de sódio	Alfa Aesar	99,0	102,90
brometo de amônio	Alfa Aesar	99,0	97,95
brometo de tetraetilamônio	Acros	99,0	210,16
brometo de 1-n-butil-3-metil-imidazolio	Fluka	97,0	219,12

* Lide (2007)

A capacidade calorífica do vaso Dewar (C_v) e a quantidade de calor (Q) foram determinadas conforme procedimento descrito no Capítulo anterior. Seus valores são, respectivamente, $92,0 \text{ J K}^{-1}$ e $322,0 \text{ J}$. A tabela 5.1.3 mostra a massa molar (g mol^{-1}) bem como a massa específica (g cm^{-3}) e a capacidade calorífica molar ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) da água e dos di-álcoois a 298,15 K.

Tabela 5.1.3 – Massa Molar M (g mol^{-1}), Massa Específica ρ (g cm^{-3}) e Capacidade Calorífica Molar C_p ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) da água e dos di-álcoois a 298,15 K.

Reagentes	M^* (g mol^{-1})	ρ^* (g cm^{-3})	C_p^* ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
água	18,015	0,9970	75,30
1,2-propanodiol	76,095	1,0322	190,80
1,3-propanodiol	76,095	1,0500	170,00
1,2-butanodiol	90,121	0,9984	230,94
1,3-butanodiol	90,121	0,9996	190,00
1,4-butanodiol	90,121	1,0127	200,10
2,3-butanodiol	90,121	0,9986	213,00

* Dados obtidos em Lide (2007)

5.2 Soluções Binárias e Soluções Ternárias

As Tabelas 5.2.1 até 5.2.3 apresentam os valores experimentais da capacidade calorífica molar, da capacidade calorífica molar em excesso e da entalpia molar em excesso das soluções binárias contendo água + di-álcoois a 298,15 K e pressão atmosférica.

Tabela 5.2.1 – Fração molar do 1,2-butanodiol, Capacidade Calorífica Molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), Capacidade Calorífica Molar em Excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e Entalpia Molar em Excesso (J mol^{-1}) das soluções binárias contendo água + 1,2-butanodiol.

$x_{1,2\text{-butanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_{p}^E ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})
0,0640 ± 0,0000	94 ± 1	9,1 ± 1,3	-515 ± 3
0,1016 ± 0,0000	105 ± 1	14,0 ± 1,5	-575 ± 3
0,1424 ± 0,0000	113 ± 2	16,4 ± 1,6	-631 ± 3
0,1851 ± 0,0000	122 ± 2	17,9 ± 1,7	-648 ± 3
0,2298 ± 0,0000	129 ± 2	18,7 ± 1,8	-647 ± 3
0,2761 ± 0,0000	136 ± 2	18,8 ± 1,9	-634 ± 3
0,3236 ± 0,0000	143 ± 2	18,5 ± 2,1	-610 ± 3
0,3722 ± 0,0001	150 ± 2	18,1 ± 2,2	-577 ± 4
0,4212 ± 0,0001	157 ± 2	17,4 ± 2,4	-539 ± 4
0,4829 ± 0,0001	165 ± 2	16,3 ± 2,5	-486 ± 4
0,5426 ± 0,0001	173 ± 2	15,2 ± 2,6	-434 ± 4
0,5991 ± 0,0001	181 ± 3	13,9 ± 2,8	-384 ± 4
0,6516 ± 0,0001	187 ± 3	12,6 ± 2,9	-336 ± 4
0,6998 ± 0,0001	194 ± 3	11,4 ± 3,1	-291 ± 4
0,7431 ± 0,0001	199 ± 3	10,4 ± 3,2	-252 ± 4
0,7784 ± 0,0001	203 ± 3	9,3 ± 3,3	-220 ± 4
0,8097 ± 0,0001	207 ± 3	8,1 ± 3,3	-192 ± 4
0,8373 ± 0,0002	210 ± 3	7,2 ± 3,4	-166 ± 4
0,8614 ± 0,0002	213 ± 3	6,4 ± 3,5	-142 ± 5
0,8823 ± 0,0002	216 ± 3	5,7 ± 3,5	-121 ± 5
0,9004 ± 0,0002	218 ± 3	4,9 ± 3,6	-102 ± 5
0,9159 ± 0,0002	220 ± 3	4,4 ± 3,6	-87 ± 5
0,9291 ± 0,0002	221 ± 3	3,7 ± 3,7	-73 ± 5
0,9403 ± 0,0002	222 ± 3	3,2 ± 3,7	-62 ± 5
0,9499 ± 0,0002	223 ± 3	2,6 ± 3,7	-52 ± 5

Tabela 5.2.2 – Fração Molar do 1,3-butanodiol, Capacidade Calorífica Molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), Capacidade Calorífica Molar em Excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e Entalpia Molar em Excesso (J mol^{-1}) das soluções binárias contendo água + 1,3-butanodiol.

$x_{1,3\text{-butanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_{p}^E ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})
0,0606 ± 0,0000	99 ± 1	16,2 ± 1,4	-585 ± 3
0,0944 ± 0,0000	105 ± 1	18,8 ± 1,5	-798 ± 3
0,1304 ± 0,0000	110 ± 2	20,2 ± 1,6	-895 ± 3
0,1684 ± 0,0000	115 ± 2	20,8 ± 1,7	-941 ± 3
0,2081 ± 0,0000	121 ± 2	21,3 ± 1,8	-952 ± 3
0,2494 ± 0,0000	125 ± 2	21,5 ± 1,9	-942 ± 3
0,2919 ± 0,0000	130 ± 2	21,3 ± 2,0	-914 ± 3
0,3351 ± 0,0000	135 ± 2	21,0 ± 2,1	-877 ± 4
0,3787 ± 0,0000	139 ± 2	20,4 ± 2,2	-837 ± 4
0,4223 ± 0,0001	143 ± 2	19,4 ± 2,3	-793 ± 4
0,4655 ± 0,0001	147 ± 2	18,3 ± 2,4	-748 ± 4
0,5077 ± 0,0001	151 ± 2	17,2 ± 2,5	-701 ± 4
0,5488 ± 0,0001	154 ± 2	16,0 ± 2,6	-655 ± 4
0,5882 ± 0,0001	158 ± 2	14,9 ± 2,7	-609 ± 4
0,6259 ± 0,0001	161 ± 2	13,8 ± 2,8	-564 ± 4
0,6615 ± 0,0001	164 ± 3	12,8 ± 2,9	-519 ± 4
0,6948 ± 0,0001	167 ± 3	11,7 ± 3,0	-477 ± 4
0,7259 ± 0,0001	169 ± 3	10,7 ± 3,0	-437 ± 4
0,7547 ± 0,0001	171 ± 3	9,6 ± 3,2	-396 ± 5
0,7886 ± 0,0001	174 ± 3	8,3 ± 3,2	-345 ± 5
0,8188 ± 0,0002	177 ± 3	7,3 ± 3,2	-301 ± 5
0,8452 ± 0,0002	179 ± 3	6,3 ± 3,3	-261 ± 5
0,8683 ± 0,0002	180 ± 3	5,5 ± 3,4	-226 ± 5
0,8883 ± 0,0002	182 ± 3	4,8 ± 3,4	-196 ± 5
0,9055 ± 0,0002	183 ± 3	4,3 ± 3,4	-169 ± 5

Tabela 5.2.3 – Fração Molar do 2,3-butanodiol, Capacidade Calorífica Molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), Capacidade Calorífica Molar em Excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e Entalpia Molar em Excesso (J mol^{-1}) das soluções binárias contendo água + 2,3-butanodiol.

$x_{2,3\text{-butanodiol}}$	Cp_M ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Cp^E ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})
0,0295 ± 0,0000	85 ± 1	5,5 ± 0,9	-425 ± 3
0,0332 ± 0,0000	86 ± 1	6,1 ± 1,0	-472 ± 3
0,0374 ± 0,0000	87 ± 1	6,9 ± 1,1	-525 ± 3
0,0423 ± 0,0000	89 ± 1	7,7 ± 1,1	-579 ± 3
0,0478 ± 0,0000	90 ± 1	8,5 ± 1,2	-632 ± 3
0,0543 ± 0,0000	92 ± 1	9,4 ± 1,3	-691 ± 3
0,0618 ± 0,0000	94 ± 2	10,4 ± 1,4	-754 ± 3
0,0707 ± 0,0000	97 ± 2	11,6 ± 1,5	-822 ± 3
0,0811 ± 0,0000	99 ± 2	12,8 ± 1,6	-891 ± 3
0,0934 ± 0,0000	102 ± 2	14,1 ± 1,8	-949 ± 3
0,1083 ± 0,0000	106 ± 2	15,7 ± 2,3	-1003 ± 4
0,1171 ± 0,0000	108 ± 2	16,3 ± 2,3	-1034 ± 4
0,1269 ± 0,0000	110 ± 2	17,0 ± 2,4	-1057 ± 4
0,1379 ± 0,0000	112 ± 2	17,8 ± 2,5	-1080 ± 4
0,1501 ± 0,0001	115 ± 3	18,6 ± 2,7	-1107 ± 4
0,1639 ± 0,0001	117 ± 3	19,6 ± 2,9	-1131 ± 4
0,1796 ± 0,0001	120 ± 3	20,3 ± 3,1	-1146 ± 4
0,1974 ± 0,0001	124 ± 3	21,0 ± 3,3	-1157 ± 4
0,2179 ± 0,0001	127 ± 3	21,4 ± 3,3	-1153 ± 4
0,2417 ± 0,0001	130 ± 3	21,5 ± 3,4	-1143 ± 4
0,2696 ± 0,0001	134 ± 3	21,4 ± 3,5	-1123 ± 4
0,3027 ± 0,0001	138 ± 3	20,8 ± 3,5	-1090 ± 5
0,3426 ± 0,0001	142 ± 3	20,0 ± 3,5	-1027 ± 5
0,3913 ± 0,0001	148 ± 3	18,7 ± 3,6	-959 ± 5
0,4524 ± 0,0001	154 ± 3	16,8 ± 3,7	-874 ± 5
0,5308 ± 0,0001	163 ± 3	14,5 ± 3,7	-769 ± 5
0,6352 ± 0,0001	174 ± 4	11,4 ± 3,7	-605 ± 5
0,7805 ± 0,0002	190 ± 4	7,1 ± 3,8	-391 ± 5
0,9001 ± 0,0002	203 ± 4	3,5 ± 4,0	-179 ± 5

As Tabelas 5.2.4 até 5.2.27 apresentam os valores experimentais da capacidade calorífica molar, da capacidade calorífica molar em excesso, da entalpia molar em excesso da densidade e do volume molar em excesso das soluções ternárias contendo água + diálcool + eletrólito 0,1 molal, a 298,15 K e pressão atmosférica. As frações molares bem como os resultados das grandezas molares das soluções apresentados nessas tabelas estão representados em base ternária.

Tabela 5.2.4 – Fração molar do 1,2-propanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,2-propanodiol + NaBr.

$x_{1,2\text{-propanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_p^E ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0256 ± 0,0000	85 ± 1	6,8 ± 1,3	-215 ± 3	1,01717 ± 0,00005	-0,152 ± 0,003
0,0528 ± 0,0000	96 ± 1	14,9 ± 1,4	-410 ± 3	1,02599 ± 0,00005	-0,281 ± 0,003
0,0813 ± 0,0000	102 ± 1	17,4 ± 1,5	-541 ± 3	1,03384 ± 0,00005	-0,412 ± 0,003
0,1110 ± 0,0000	108 ± 2	19,7 ± 1,6	-636 ± 3	1,04094 ± 0,00005	-0,546 ± 0,003
0,1419 ± 0,0000	113 ± 2	20,9 ± 1,6	-696 ± 3	1,04470 ± 0,00005	-0,621 ± 0,003
0,1738 ± 0,0000	117 ± 2	21,2 ± 1,7	-751 ± 3	1,04787 ± 0,00005	-0,692 ± 0,003
0,2065 ± 0,0000	121 ± 2	21,7 ± 1,8	-766 ± 3	1,05022 ± 0,00005	-0,751 ± 0,003
0,2400 ± 0,0000	124 ± 2	21,4 ± 1,9	-768 ± 4	1,05207 ± 0,00005	-0,803 ± 0,003
0,2741 ± 0,0000	128 ± 2	21,1 ± 1,9	-756 ± 4	1,05333 ± 0,00005	-0,843 ± 0,003
0,3085 ± 0,0000	131 ± 2	20,2 ± 2,0	-739 ± 4	1,05427 ± 0,00005	-0,870 ± 0,003
0,3431 ± 0,0001	134 ± 2	19,5 ± 2,1	-723 ± 4	1,05470 ± 0,00005	-0,891 ± 0,003
0,3778 ± 0,0001	138 ± 2	18,8 ± 2,2	-701 ± 4	1,05485 ± 0,00005	-0,901 ± 0,003
0,4122 ± 0,0001	140 ± 2	17,7 ± 2,2	-677 ± 4	1,05472 ± 0,00005	-0,899 ± 0,004
0,4462 ± 0,0001	144 ± 2	16,8 ± 2,3	-652 ± 4	1,05445 ± 0,00005	-0,896 ± 0,004
0,4796 ± 0,0001	147 ± 2	15,9 ± 2,4	-628 ± 4	1,05389 ± 0,00005	-0,878 ± 0,004
0,5123 ± 0,0001	149 ± 2	15,0 ± 2,5	-603 ± 4	1,05308 ± 0,00005	-0,842 ± 0,004
0,5440 ± 0,0001	152 ± 2	14,1 ± 2,6	-576 ± 4	1,05207 ± 0,00005	-0,816 ± 0,004
0,5748 ± 0,0001	155 ± 2	13,4 ± 2,6	-548 ± 4	1,05119 ± 0,00005	-0,776 ± 0,004
0,6044 ± 0,0001	158 ± 2	12,6 ± 2,7	-518 ± 5	1,05033 ± 0,00005	-0,734 ± 0,004
0,6327 ± 0,0001	160 ± 2	11,6 ± 2,8	-488 ± 5	1,04972 ± 0,00005	-0,702 ± 0,004
0,6598 ± 0,0001	162 ± 3	10,7 ± 2,9	-459 ± 5	1,04904 ± 0,00005	-0,664 ± 0,004
0,6854 ± 0,0001	164 ± 3	10,0 ± 2,9	-430 ± 5	1,04844 ± 0,00005	-0,630 ± 0,004
0,7097 ± 0,0001	166 ± 3	9,1 ± 3,0	-406 ± 5	1,04798 ± 0,00005	-0,601 ± 0,004
0,7325 ± 0,0001	168 ± 3	8,3 ± 3,0	-380 ± 5	1,04733 ± 0,00005	-0,561 ± 0,005
0,7540 ± 0,0001	170 ± 3	7,6 ± 3,1	-353 ± 5	1,04688 ± 0,00005	-0,531 ± 0,005
0,7740 ± 0,0002	171 ± 3	6,9 ± 3,1	-326 ± 5	1,04636 ± 0,00005	-0,496 ± 0,005
0,7927 ± 0,0002	173 ± 3	6,3 ± 3,2	-302 ± 5	1,04592 ± 0,00005	-0,465 ± 0,005
0,8100 ± 0,0002	174 ± 3	5,6 ± 3,2	-277 ± 5	1,04549 ± 0,00005	-0,435 ± 0,005

Tabela 5.2.5 – Fração molar do 1,3-propanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,3-propanodiol + NaBr.

$x_{1,3\text{-propanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_p^E ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0383 ± 0,0000	87 ± 1	8,5 ± 1,4	-252 ± 3	1,02022 ± 0,00005	-0,148 ± 0,003
0,0794 ± 0,0000	100 ± 2	16,8 ± 1,5	-477 ± 3	1,03070 ± 0,00005	-0,254 ± 0,003
0,1368 ± 0,0000	110 ± 2	21,8 ± 1,6	-670 ± 3	1,04119 ± 0,00005	-0,382 ± 0,003
0,1980 ± 0,0000	117 ± 2	23,2 ± 1,7	-802 ± 3	1,04849 ± 0,00005	-0,473 ± 0,003
0,2620 ± 0,0000	123 ± 2	22,8 ± 1,8	-878 ± 3	1,05414 ± 0,00005	-0,557 ± 0,003
0,3276 ± 0,0000	128 ± 2	21,8 ± 2,0	-907 ± 3	1,05792 ± 0,00005	-0,613 ± 0,003
0,3934 ± 0,0000	133 ± 2	20,4 ± 2,1	-908 ± 3	1,06025 ± 0,00005	-0,641 ± 0,003
0,4582 ± 0,0001	137 ± 2	18,8 ± 2,3	-892 ± 4	1,06160 ± 0,00005	-0,636 ± 0,004
0,5207 ± 0,0001	142 ± 2	17,0 ± 2,4	-853 ± 4	1,06193 ± 0,00005	-0,607 ± 0,004
0,5798 ± 0,0001	145 ± 2	15,1 ± 2,6	-789 ± 4	1,06203 ± 0,00005	-0,572 ± 0,004
0,6346 ± 0,0001	148 ± 2	13,2 ± 2,7	-706 ± 4	1,06193 ± 0,00005	-0,531 ± 0,004
0,6847 ± 0,0001	151 ± 2	11,4 ± 2,8	-636 ± 4	1,06164 ± 0,00005	-0,483 ± 0,004
0,7298 ± 0,0001	154 ± 3	9,7 ± 2,9	-556 ± 4	1,06124 ± 0,00005	-0,430 ± 0,004
0,7697 ± 0,0001	156 ± 3	7,9 ± 3,0	-489 ± 4	1,06068 ± 0,00005	-0,381 ± 0,005
0,8048 ± 0,0001	158 ± 3	6,6 ± 3,1	-428 ± 4	1,06029 ± 0,00005	-0,333 ± 0,005

Tabela 5.2.6 – Fração molar do 1,2-butanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,2-butanodiol + NaBr.

$x_{1,2\text{-butanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_{p}^E ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0325 ± 0,0000	83 ± 1	3,2 ± 1,2	-280 ± 3	1,01897 ± 0,00005	-0,260 ± 0,003
0,0680 ± 0,0000	93 ± 1	7,6 ± 1,3	-441 ± 3	1,02520 ± 0,00005	-0,430 ± 0,003
0,1061 ± 0,0000	103 ± 1	11,6 ± 1,4	-509 ± 3	1,02996 ± 0,00005	-0,597 ± 0,003
0,1470 ± 0,0000	112 ± 2	14,4 ± 1,6	-568 ± 3	1,03112 ± 0,00005	-0,696 ± 0,003
0,1901 ± 0,0000	121 ± 2	16,4 ± 1,7	-577 ± 3	1,03131 ± 0,00005	-0,776 ± 0,003
0,2353 ± 0,0000	129 ± 2	17,6 ± 1,8	-570 ± 3	1,03093 ± 0,00005	-0,842 ± 0,003
0,2820 ± 0,0000	136 ± 2	17,7 ± 1,9	-545 ± 3	1,02958 ± 0,00005	-0,873 ± 0,003
0,3297 ± 0,0000	143 ± 2	17,4 ± 2,1	-515 ± 4	1,02803 ± 0,00005	-0,889 ± 0,004
0,3779 ± 0,0001	150 ± 2	16,7 ± 2,2	-484 ± 4	1,02630 ± 0,00005	-0,887 ± 0,004
0,4261 ± 0,0001	157 ± 2	16,0 ± 2,3	-445 ± 4	1,02466 ± 0,00005	-0,878 ± 0,004
0,4736 ± 0,0001	163 ± 2	15,0 ± 2,5	-402 ± 4	1,02282 ± 0,00005	-0,847 ± 0,004
0,5198 ± 0,0001	169 ± 2	14,1 ± 2,6	-364 ± 4	1,02099 ± 0,00005	-0,802 ± 0,004
0,5644 ± 0,0001	175 ± 2	13,0 ± 2,7	-330 ± 4	1,01935 ± 0,00005	-0,755 ± 0,005
0,6069 ± 0,0001	180 ± 3	12,1 ± 2,8	-299 ± 4	1,01777 ± 0,00005	-0,699 ± 0,005
0,6469 ± 0,0001	186 ± 3	11,2 ± 2,9	-269 ± 4	1,01646 ± 0,00005	-0,649 ± 0,005
0,6842 ± 0,0001	190 ± 3	10,2 ± 3,1	-242 ± 4	1,01530 ± 0,00005	-0,599 ± 0,005
0,7187 ± 0,0001	195 ± 3	9,4 ± 3,2	-215 ± 4	1,01424 ± 0,00005	-0,548 ± 0,005
0,7504 ± 0,0002	199 ± 3	8,6 ± 3,2	-188 ± 4	1,01337 ± 0,00005	-0,505 ± 0,006
0,7791 ± 0,0002	203 ± 3	7,9 ± 3,3	-162 ± 5	1,01260 ± 0,00005	-0,463 ± 0,006

Tabela 5.2.7 – Fração molar do 1,3-butanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,3-butanodiol + NaBr.

$x_{1,3\text{-butanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_{p}^E ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0325 ± 0,0000	84 ± 1	5,3 ± 1,3	-306 ± 3	1,01742 ± 0,00005	-0,226 ± 0,003
0,0680 ± 0,0000	97 ± 1	14,1 ± 1,4	-565 ± 3	1,02201 ± 0,00005	-0,352 ± 0,003
0,1061 ± 0,0000	105 ± 1	17,6 ± 1,5	-728 ± 3	1,02630 ± 0,00005	-0,496 ± 0,003
0,1470 ± 0,0000	111 ± 2	19,0 ± 1,6	-822 ± 3	1,02948 ± 0,00005	-0,635 ± 0,003
0,1901 ± 0,0000	117 ± 2	20,0 ± 1,7	-853 ± 3	1,03135 ± 0,00005	-0,757 ± 0,003
0,2353 ± 0,0000	123 ± 2	20,3 ± 1,8	-862 ± 3	1,03156 ± 0,00005	-0,837 ± 0,003
0,2820 ± 0,0000	128 ± 2	20,0 ± 1,9	-850 ± 3	1,03097 ± 0,00005	-0,893 ± 0,003
0,3297 ± 0,0000	133 ± 2	19,5 ± 2,1	-823 ± 4	1,02987 ± 0,00005	-0,926 ± 0,004
0,3779 ± 0,0001	137 ± 2	18,9 ± 2,2	-787 ± 4	1,02832 ± 0,00005	-0,934 ± 0,004
0,4261 ± 0,0001	142 ± 2	17,9 ± 2,3	-736 ± 4	1,02672 ± 0,00005	-0,928 ± 0,004
0,4736 ± 0,0001	146 ± 2	16,9 ± 2,4	-685 ± 4	1,02514 ± 0,00005	-0,912 ± 0,004
0,5198 ± 0,0001	150 ± 2	15,4 ± 2,6	-630 ± 4	1,02350 ± 0,00005	-0,880 ± 0,004
0,5644 ± 0,0001	154 ± 2	14,2 ± 2,7	-584 ± 4	1,02201 ± 0,00005	-0,845 ± 0,005
0,6069 ± 0,0001	158 ± 3	13,1 ± 2,8	-534 ± 4	1,02063 ± 0,00005	-0,804 ± 0,005
0,6469 ± 0,0001	161 ± 3	12,0 ± 2,9	-487 ± 4	1,01926 ± 0,00005	-0,754 ± 0,005
0,6842 ± 0,0001	164 ± 3	10,8 ± 3,0	-438 ± 4	1,01790 ± 0,00005	-0,696 ± 0,005
0,7187 ± 0,0001	167 ± 3	9,5 ± 3,1	-392 ± 4	1,01671 ± 0,00005	-0,639 ± 0,005
0,7504 ± 0,0002	170 ± 3	8,3 ± 3,2	-355 ± 4	1,01571 ± 0,00005	-0,588 ± 0,005
0,7791 ± 0,0002	172 ± 3	7,3 ± 3,3	-311 ± 5	1,01482 ± 0,00005	-0,540 ± 0,006

Tabela 5.2.8 – Fração molar do 1,4-butanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,4-butanodiol + NaBr.

$x_{1,4\text{-butanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_{pE} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0325 ± 0,0000	88 ± 1	8,8 ± 1,3	-266 ± 3	1,01227 ± 0,00005	-0,124 ± 0,003
0,0680 ± 0,0000	102 ± 1	18,3 ± 1,4	-453 ± 3	1,01727 ± 0,00005	-0,247 ± 0,003
0,1061 ± 0,0000	110 ± 2	21,1 ± 1,5	-594 ± 3	1,02093 ± 0,00005	-0,363 ± 0,003
0,1470 ± 0,0000	116 ± 2	22,5 ± 1,6	-692 ± 3	1,02267 ± 0,00005	-0,449 ± 0,003
0,1901 ± 0,0000	122 ± 2	23,1 ± 1,7	-751 ± 3	1,02369 ± 0,00005	-0,525 ± 0,003
0,2353 ± 0,0000	128 ± 2	23,4 ± 1,9	-801 ± 3	1,02493 ± 0,00005	-0,610 ± 0,003
0,2820 ± 0,0000	134 ± 2	23,2 ± 2,0	-820 ± 3	1,02481 ± 0,00005	-0,662 ± 0,003
0,3297 ± 0,0000	139 ± 2	22,5 ± 2,1	-831 ± 4	1,02414 ± 0,00005	-0,693 ± 0,004
0,3779 ± 0,0001	144 ± 2	21,7 ± 2,2	-831 ± 4	1,02306 ± 0,00005	-0,698 ± 0,004
0,4261 ± 0,0001	149 ± 2	20,5 ± 2,3	-825 ± 4	1,02186 ± 0,00005	-0,700 ± 0,004
0,4736 ± 0,0001	154 ± 2	19,3 ± 2,5	-809 ± 4	1,02070 ± 0,00005	-0,689 ± 0,004
0,5198 ± 0,0001	158 ± 2	18,0 ± 2,6	-785 ± 4	1,01945 ± 0,00005	-0,663 ± 0,004
0,5644 ± 0,0001	162 ± 2	16,7 ± 2,7	-747 ± 4	1,01825 ± 0,00005	-0,631 ± 0,005
0,6069 ± 0,0001	166 ± 3	15,6 ± 2,8	-703 ± 4	1,01704 ± 0,00005	-0,589 ± 0,005
0,6469 ± 0,0001	170 ± 3	14,1 ± 2,9	-654 ± 4	1,01598 ± 0,00005	-0,548 ± 0,005
0,6842 ± 0,0001	173 ± 3	12,9 ± 3,0	-605 ± 4	1,01491 ± 0,00005	-0,500 ± 0,005
0,7187 ± 0,0001	176 ± 3	11,6 ± 3,1	-554 ± 4	1,01391 ± 0,00005	-0,448 ± 0,005
0,7504 ± 0,0002	179 ± 3	10,3 ± 3,2	-502 ± 4	1,01316 ± 0,00005	-0,408 ± 0,005
0,7791 ± 0,0002	182 ± 3	9,2 ± 3,3	-451 ± 5	1,01246 ± 0,00005	-0,368 ± 0,006

Tabela 5.2.9 – Fração molar do 2,3-butanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 2,3-butanodiol + NaBr.

$x_{2,3\text{-butanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_{pE} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0142 ± 0,0000	78 ± 2	1,0 ± 1,0	-218 ± 2	1,01158 ± 0,00005	-0,124 ± 0,003
0,0161 ± 0,0000	79 ± 2	1,0 ± 1,0	-254 ± 3	1,01216 ± 0,00005	-0,136 ± 0,003
0,0183 ± 0,0000	79 ± 2	1,7 ± 1,0	-290 ± 3	1,01313 ± 0,00005	-0,155 ± 0,003
0,0208 ± 0,0000	81 ± 2	2,5 ± 1,0	-331 ± 3	1,01390 ± 0,00005	-0,171 ± 0,003
0,0237 ± 0,0000	82 ± 2	3,2 ± 1,1	-375 ± 3	1,01467 ± 0,00005	-0,187 ± 0,003
0,0270 ± 0,0000	83 ± 2	4,0 ± 1,1	-421 ± 3	1,01583 ± 0,00005	-0,212 ± 0,003
0,0308 ± 0,0000	84 ± 2	4,9 ± 1,1	-472 ± 3	1,01680 ± 0,00005	-0,233 ± 0,003
0,0353 ± 0,0000	86 ± 2	5,7 ± 1,2	-519 ± 3	1,01853 ± 0,00005	-0,271 ± 0,003
0,0405 ± 0,0000	87 ± 2	6,4 ± 1,2	-564 ± 3	1,01988 ± 0,00005	-0,303 ± 0,003
0,0465 ± 0,0000	89 ± 2	7,3 ± 1,3	-609 ± 3	1,02181 ± 0,00005	-0,348 ± 0,003
0,0537 ± 0,0000	91 ± 2	8,3 ± 1,3	-658 ± 4	1,02355 ± 0,00005	-0,392 ± 0,003
0,0621 ± 0,0000	93 ± 2	9,4 ± 1,4	-710 ± 4	1,02490 ± 0,00005	-0,432 ± 0,003
0,0722 ± 0,0000	96 ± 2	10,7 ± 1,4	-770 ± 4	1,02683 ± 0,00005	-0,487 ± 0,003
0,0844 ± 0,0000	99 ± 3	12,3 ± 1,5	-824 ± 4	1,02857 ± 0,00005	-0,544 ± 0,003
0,0993 ± 0,0000	103 ± 3	13,8 ± 1,6	-870 ± 4	1,03031 ± 0,00005	-0,609 ± 0,003
0,1178 ± 0,0000	107 ± 3	15,5 ± 1,8	-921 ± 4	1,03185 ± 0,00005	-0,678 ± 0,003
0,1410 ± 0,0000	112 ± 3	17,3 ± 2,1	-963 ± 4	1,03324 ± 0,00005	-0,755 ± 0,003
0,1555 ± 0,0000	115 ± 3	18,3 ± 2,0	-978 ± 4	1,03398 ± 0,00005	-0,802 ± 0,003
0,1720 ± 0,0001	118 ± 3	19,2 ± 2,1	-979 ± 4	1,03436 ± 0,00005	-0,844 ± 0,003
0,1912 ± 0,0001	122 ± 3	19,9 ± 2,2	-973 ± 4	1,03475 ± 0,00005	-0,893 ± 0,003
0,2135 ± 0,0001	125 ± 3	20,7 ± 2,3	-962 ± 4	1,03494 ± 0,00005	-0,942 ± 0,003
0,2400 ± 0,0001	129 ± 3	20,8 ± 2,5	-945 ± 5	1,03481 ± 0,00005	-0,989 ± 0,003
0,2716 ± 0,0001	133 ± 4	20,7 ± 2,6	-922 ± 5	1,03425 ± 0,00005	-1,031 ± 0,003
0,3099 ± 0,0001	138 ± 4	20,3 ± 2,8	-885 ± 5	1,03299 ± 0,00005	-1,053 ± 0,003
0,3575 ± 0,0001	144 ± 4	19,2 ± 3,0	-836 ± 5	1,03093 ± 0,00005	-1,057 ± 0,003
0,4177 ± 0,0001	150 ± 4	17,3 ± 3,3	-763 ± 5	1,02838 ± 0,00005	-1,042 ± 0,003
0,4964 ± 0,0001	158 ± 4	14,8 ± 3,6	-674 ± 5	1,02490 ± 0,00005	-0,982 ± 0,003
0,6033 ± 0,0001	170 ± 5	11,4 ± 3,8	-556 ± 5	1,02046 ± 0,00005	-0,854 ± 0,004
0,7565 ± 0,0002	186 ± 5	6,3 ± 4,0	-368 ± 5	1,01474 ± 0,00005	-0,598 ± 0,004

Tabela 5.2.10 – Fração molar do 1,2-propanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,2-propanodiol + NH_4Br .

$x_{1,2\text{-propanodiol}}$	Cp_M ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Cp^E ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0382 ± 0,0000	85 ± 1	5,4 ± 1,3	-284 ± 3	1,01614 ± 0,00005	-0,172 ± 0,003
0,0793 ± 0,0000	96 ± 1	11,4 ± 1,4	-564 ± 3	1,02553 ± 0,00005	-0,322 ± 0,003
0,1231 ± 0,0000	106 ± 2	16,2 ± 1,5	-772 ± 3	1,03177 ± 0,00005	-0,469 ± 0,003
0,1692 ± 0,0000	113 ± 2	18,5 ± 1,7	-824 ± 3	1,04039 ± 0,00005	-0,580 ± 0,003
0,2172 ± 0,0000	120 ± 2	19,3 ± 1,8	-834 ± 3	1,04582 ± 0,00005	-0,683 ± 0,003
0,2666 ± 0,0000	125 ± 2	19,1 ± 1,9	-829 ± 3	1,05012 ± 0,00005	-0,750 ± 0,003
0,3170 ± 0,0000	131 ± 2	18,6 ± 2,0	-800 ± 3	1,05325 ± 0,00005	-0,783 ± 0,003
0,3676 ± 0,0000	136 ± 2	17,9 ± 2,1	-750 ± 4	1,05544 ± 0,00005	-0,801 ± 0,003
0,4179 ± 0,0001	140 ± 2	16,5 ± 2,2	-695 ± 4	1,05698 ± 0,00005	-0,799 ± 0,004
0,4673 ± 0,0001	145 ± 2	15,3 ± 2,3	-641 ± 4	1,05780 ± 0,00005	-0,789 ± 0,004
0,5152 ± 0,0001	149 ± 2	14,0 ± 2,4	-592 ± 4	1,05826 ± 0,00005	-0,761 ± 0,004
0,5612 ± 0,0001	153 ± 2	12,7 ± 2,6	-545 ± 4	1,05846 ± 0,00005	-0,719 ± 0,004
0,6049 ± 0,0001	156 ± 2	11,1 ± 2,7	-501 ± 4	1,05836 ± 0,00005	-0,671 ± 0,004
0,6458 ± 0,0001	160 ± 2	9,9 ± 2,8	-464 ± 4	1,05830 ± 0,00005	-0,622 ± 0,004
0,6839 ± 0,0001	163 ± 3	8,6 ± 2,9	-427 ± 4	1,05813 ± 0,00005	-0,573 ± 0,004
0,7191 ± 0,0001	166 ± 3	7,2 ± 2,9	-390 ± 4	1,05792 ± 0,00005	-0,526 ± 0,005
0,7511 ± 0,0002	168 ± 3	6,1 ± 3,0	-354 ± 4	1,05778 ± 0,00005	-0,483 ± 0,005
0,7802 ± 0,0002	171 ± 3	5,1 ± 3,1	-320 ± 4	1,05773 ± 0,00005	-0,438 ± 0,005

Tabela 5.2.11 – Fração molar do 1,3-propanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,3-propanodiol + NH_4Br .

$x_{1,3\text{-propanodiol}}$	Cp_M ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Cp^E ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0382 ± 0,0000	82 ± 1	2,8 ± 1,3	-253 ± 3	1,01614 ± 0,00005	-0,108 ± 0,003
0,0793 ± 0,0000	93 ± 1	10,5 ± 1,4	-478 ± 3	1,02553 ± 0,00005	-0,188 ± 0,003
0,1231 ± 0,0000	103 ± 2	16,2 ± 1,5	-664 ± 3	1,03177 ± 0,00005	-0,228 ± 0,003
0,1692 ± 0,0000	110 ± 2	19,0 ± 1,7	-762 ± 3	1,04039 ± 0,00005	-0,353 ± 0,003
0,2172 ± 0,0000	116 ± 2	20,1 ± 1,8	-839 ± 3	1,04582 ± 0,00005	-0,425 ± 0,003
0,2666 ± 0,0000	121 ± 2	20,0 ± 1,9	-887 ± 3	1,05012 ± 0,00005	-0,487 ± 0,003
0,3170 ± 0,0000	125 ± 2	19,5 ± 2,0	-911 ± 3	1,05325 ± 0,00005	-0,531 ± 0,003
0,3676 ± 0,0000	129 ± 2	18,6 ± 2,1	-918 ± 4	1,05544 ± 0,00005	-0,558 ± 0,003
0,4179 ± 0,0001	132 ± 2	17,4 ± 2,2	-914 ± 4	1,05697 ± 0,00005	-0,571 ± 0,004
0,4673 ± 0,0001	136 ± 2	16,0 ± 2,3	-895 ± 4	1,05780 ± 0,00005	-0,564 ± 0,004
0,5152 ± 0,0001	139 ± 2	14,6 ± 2,4	-868 ± 4	1,05826 ± 0,00005	-0,546 ± 0,004
0,5612 ± 0,0001	142 ± 2	13,1 ± 2,5	-821 ± 4	1,05846 ± 0,00005	-0,520 ± 0,004
0,6049 ± 0,0001	144 ± 2	11,6 ± 2,6	-759 ± 4	1,05836 ± 0,00005	-0,483 ± 0,004
0,6458 ± 0,0001	147 ± 2	10,2 ± 2,7	-714 ± 4	1,05830 ± 0,00005	-0,449 ± 0,004
0,6839 ± 0,0001	149 ± 2	9,1 ± 2,8	-636 ± 4	1,05813 ± 0,00005	-0,411 ± 0,004
0,7191 ± 0,0001	152 ± 3	8,0 ± 2,9	-574 ± 4	1,05792 ± 0,00005	-0,373 ± 0,004
0,7511 ± 0,0001	154 ± 3	7,0 ± 3,0	-521 ± 4	1,05778 ± 0,00005	-0,341 ± 0,005
0,7802 ± 0,0001	155 ± 3	6,0 ± 3,1	-477 ± 4	1,05754 ± 0,00005	-0,304 ± 0,005

Tabela 5.2.12 – Fração molar do 1,2-butanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,2-butanodiol + NH_4Br .

$x_{1,2\text{-butanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_{pE} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0325 ± 0,0000	79 ± 1	-0,1 ± 1,2	-290 ± 3	1,01355 ± 0,00005	-0,201 ± 0,003
0,0679 ± 0,0000	91 ± 1	7,2 ± 1,3	-439 ± 3	1,02133 ± 0,00005	-0,399 ± 0,003
0,1061 ± 0,0000	101 ± 1	12,2 ± 1,4	-518 ± 3	1,02596 ± 0,00005	-0,560 ± 0,003
0,1469 ± 0,0000	109 ± 2	15,0 ± 1,6	-571 ± 3	1,02688 ± 0,00005	-0,648 ± 0,003
0,1900 ± 0,0000	116 ± 2	16,6 ± 1,7	-589 ± 3	1,02703 ± 0,00005	-0,722 ± 0,003
0,2351 ± 0,0000	122 ± 2	17,6 ± 1,8	-581 ± 3	1,02649 ± 0,00005	-0,777 ± 0,003
0,2818 ± 0,0000	128 ± 2	17,8 ± 1,9	-558 ± 3	1,02513 ± 0,00005	-0,801 ± 0,003
0,3295 ± 0,0000	134 ± 2	17,5 ± 2,0	-532 ± 4	1,02365 ± 0,00005	-0,813 ± 0,004
0,3777 ± 0,0001	140 ± 2	17,1 ± 2,2	-501 ± 4	1,02194 ± 0,00005	-0,805 ± 0,004
0,4259 ± 0,0001	145 ± 2	16,4 ± 2,3	-463 ± 4	1,02016 ± 0,00005	-0,782 ± 0,004
0,4733 ± 0,0001	150 ± 2	15,4 ± 2,4	-429 ± 4	1,01841 ± 0,00005	-0,748 ± 0,004
0,5196 ± 0,0001	155 ± 2	14,4 ± 2,5	-386 ± 4	1,01684 ± 0,00005	-0,711 ± 0,004
0,5641 ± 0,0001	159 ± 2	13,3 ± 2,7	-347 ± 4	1,01520 ± 0,00005	-0,658 ± 0,005
0,6066 ± 0,0001	163 ± 3	12,3 ± 2,8	-312 ± 4	1,01388 ± 0,00005	-0,611 ± 0,005
0,6466 ± 0,0001	167 ± 3	11,3 ± 2,9	-281 ± 4	1,01252 ± 0,00005	-0,553 ± 0,005
0,6840 ± 0,0001	171 ± 3	10,3 ± 3,0	-253 ± 4	1,01129 ± 0,00005	-0,494 ± 0,005
0,7185 ± 0,0001	174 ± 3	9,3 ± 3,1	-225 ± 4	1,01035 ± 0,00005	-0,448 ± 0,005
0,7501 ± 0,0002	177 ± 3	8,4 ± 3,2	-197 ± 4	1,00954 ± 0,00005	-0,405 ± 0,006
0,7789 ± 0,0002	180 ± 3	7,4 ± 3,3	-173 ± 5	1,00883 ± 0,00005	-0,364 ± 0,006

Tabela 5.2.13 – Fração molar do 1,3-butanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,3-butanodiol + NH_4Br .

$x_{1,3\text{-butanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_{pE} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0325 ± 0,0000	84 ± 1	4,9 ± 1,3	-300 ± 3	1,01269 ± 0,00005	-0,181 ± 0,003
0,0679 ± 0,0000	97 ± 1	13,6 ± 1,4	-556 ± 3	1,01830 ± 0,00005	-0,324 ± 0,003
0,1061 ± 0,0000	105 ± 1	17,6 ± 1,5	-725 ± 3	1,02223 ± 0,00005	-0,457 ± 0,003
0,1469 ± 0,0000	112 ± 2	19,3 ± 1,6	-815 ± 3	1,02546 ± 0,00005	-0,593 ± 0,003
0,1900 ± 0,0000	117 ± 2	20,2 ± 1,7	-855 ± 3	1,02741 ± 0,00005	-0,713 ± 0,003
0,2351 ± 0,0000	123 ± 2	20,6 ± 1,8	-868 ± 3	1,02782 ± 0,00005	-0,796 ± 0,003
0,2818 ± 0,0000	128 ± 2	20,5 ± 1,9	-856 ± 3	1,02711 ± 0,00005	-0,843 ± 0,003
0,3295 ± 0,0000	133 ± 2	20,2 ± 2,1	-831 ± 4	1,02601 ± 0,00005	-0,872 ± 0,004
0,3777 ± 0,0001	138 ± 2	19,4 ± 2,2	-794 ± 4	1,02470 ± 0,00005	-0,885 ± 0,004
0,4259 ± 0,0001	143 ± 2	18,3 ± 2,3	-741 ± 4	1,02331 ± 0,00005	-0,884 ± 0,004
0,4733 ± 0,0001	147 ± 2	17,1 ± 2,4	-691 ± 4	1,02190 ± 0,00005	-0,873 ± 0,004
0,5196 ± 0,0001	151 ± 2	15,7 ± 2,6	-640 ± 4	1,02033 ± 0,00005	-0,843 ± 0,004
0,5641 ± 0,0001	155 ± 2	14,4 ± 2,7	-590 ± 4	1,01893 ± 0,00005	-0,810 ± 0,005
0,6066 ± 0,0001	158 ± 3	13,1 ± 2,8	-534 ± 4	1,01749 ± 0,00005	-0,764 ± 0,005
0,6466 ± 0,0001	162 ± 3	12,0 ± 2,9	-484 ± 4	1,01634 ± 0,00005	-0,725 ± 0,005
0,6840 ± 0,0001	165 ± 3	11,0 ± 3,0	-437 ± 4	1,01515 ± 0,00005	-0,675 ± 0,005
0,7185 ± 0,0001	168 ± 3	10,0 ± 3,1	-392 ± 4	1,01403 ± 0,00005	-0,623 ± 0,005
0,7501 ± 0,0002	170 ± 3	8,7 ± 3,2	-350 ± 4	1,01307 ± 0,00005	-0,574 ± 0,005
0,7789 ± 0,0002	172 ± 3	7,6 ± 3,3	-310 ± 5	1,01227 ± 0,00005	-0,531 ± 0,006

Tabela 5.2.14 – Fração molar do 1,4-butanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,4-butanodiol + NH_4Br .

$x_{1,4\text{-butanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_{p}^E ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0325 ± 0,0000	81 ± 1	2,0 ± 1,2	-255 ± 3	1,01000 ± 0,00005	-0,127 ± 0,003
0,0679 ± 0,0000	92 ± 1	8,5 ± 1,4	-449 ± 3	1,01384 ± 0,00005	-0,225 ± 0,003
0,1061 ± 0,0000	103 ± 1	14,3 ± 1,5	-589 ± 3	1,01726 ± 0,00005	-0,333 ± 0,003
0,1469 ± 0,0000	113 ± 2	18,9 ± 1,6	-701 ± 3	1,01918 ± 0,00005	-0,420 ± 0,003
0,1900 ± 0,0000	121 ± 2	22,2 ± 1,8	-753 ± 3	1,02014 ± 0,00005	-0,491 ± 0,003
0,2351 ± 0,0000	128 ± 2	23,6 ± 1,9	-806 ± 3	1,02125 ± 0,00005	-0,576 ± 0,003
0,2818 ± 0,0000	134 ± 2	23,5 ± 2,0	-841 ± 3	1,02079 ± 0,00005	-0,628 ± 0,003
0,3295 ± 0,0000	139 ± 2	22,7 ± 2,1	-849 ± 4	1,01987 ± 0,00005	-0,662 ± 0,004
0,3777 ± 0,0001	144 ± 2	21,2 ± 2,2	-860 ± 4	1,01874 ± 0,00005	-0,674 ± 0,004
0,4259 ± 0,0001	148 ± 2	19,7 ± 2,3	-855 ± 4	1,01760 ± 0,00005	-0,669 ± 0,004
0,4733 ± 0,0001	153 ± 2	18,0 ± 2,4	-840 ± 4	1,01634 ± 0,00005	-0,656 ± 0,004
0,5196 ± 0,0001	156 ± 2	16,1 ± 2,6	-810 ± 4	1,01516 ± 0,00005	-0,627 ± 0,004
0,5641 ± 0,0001	160 ± 2	14,4 ± 2,7	-768 ± 4	1,01394 ± 0,00005	-0,595 ± 0,005
0,6066 ± 0,0001	164 ± 3	12,9 ± 2,8	-725 ± 4	1,01394 ± 0,00005	-0,549 ± 0,005
0,6466 ± 0,0001	167 ± 3	11,2 ± 2,9	-671 ± 4	1,01288 ± 0,00005	-0,507 ± 0,005
0,6840 ± 0,0001	170 ± 3	9,6 ± 3,0	-624 ± 4	1,01202 ± 0,00005	-0,469 ± 0,005
0,7185 ± 0,0001	173 ± 3	8,1 ± 3,1	-569 ± 4	1,01125 ± 0,00005	-0,432 ± 0,005
0,7501 ± 0,0002	176 ± 3	6,8 ± 3,2	-515 ± 4	1,01054 ± 0,00005	-0,395 ± 0,005
0,7789 ± 0,0002	178 ± 3	5,7 ± 3,3	-465 ± 5	1,00993 ± 0,00005	-0,360 ± 0,006

Tabela 5.2.15 – Fração molar do 2,3-butanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 2,3-butanodiol + NH_4Br .

$x_{2,3\text{-butanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_{p}^E ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0144 ± 0,0000	77 ± 3	-0,5 ± 1,9	-207 ± 3	1,01058 ± 0,00005	-0,151 ± 0,003
0,0164 ± 0,0000	78 ± 3	0,4 ± 1,9	-241 ± 3	1,01097 ± 0,00005	-0,159 ± 0,003
0,0186 ± 0,0000	79 ± 3	1,0 ± 2,0	-280 ± 3	1,01212 ± 0,00005	-0,182 ± 0,003
0,0212 ± 0,0000	80 ± 3	1,7 ± 2,0	-322 ± 3	1,01309 ± 0,00005	-0,202 ± 0,003
0,0241 ± 0,0000	81 ± 4	2,4 ± 2,1	-369 ± 3	1,01405 ± 0,00005	-0,223 ± 0,003
0,0275 ± 0,0000	82 ± 4	3,3 ± 2,1	-421 ± 3	1,01502 ± 0,00005	-0,244 ± 0,003
0,0314 ± 0,0000	83 ± 4	3,7 ± 2,2	-472 ± 3	1,01583 ± 0,00005	-0,263 ± 0,003
0,0359 ± 0,0000	85 ± 4	4,5 ± 2,3	-528 ± 3	1,01656 ± 0,00005	-0,281 ± 0,003
0,0412 ± 0,0000	86 ± 4	5,1 ± 2,3	-589 ± 4	1,01792 ± 0,00005	-0,313 ± 0,003
0,0474 ± 0,0000	88 ± 4	6,0 ± 2,4	-656 ± 4	1,01956 ± 0,00005	-0,353 ± 0,003
0,0546 ± 0,0000	90 ± 4	7,1 ± 2,5	-723 ± 4	1,02091 ± 0,00005	-0,390 ± 0,003
0,0633 ± 0,0000	92 ± 4	8,2 ± 2,7	-762 ± 4	1,02216 ± 0,00005	-0,427 ± 0,003
0,0736 ± 0,0000	95 ± 4	9,4 ± 2,8	-809 ± 4	1,02390 ± 0,00005	-0,479 ± 0,003
0,0861 ± 0,0000	98 ± 4	11,0 ± 3,0	-868 ± 4	1,02564 ± 0,00005	-0,537 ± 0,003
0,1014 ± 0,0000	102 ± 4	12,7 ± 3,2	-935 ± 4	1,02737 ± 0,00005	-0,601 ± 0,003
0,1203 ± 0,0000	107 ± 5	14,7 ± 3,5	-976 ± 4	1,02873 ± 0,00005	-0,666 ± 0,003
0,1443 ± 0,0000	112 ± 5	16,8 ± 3,8	-1012 ± 4	1,02988 ± 0,00005	-0,738 ± 0,003
0,1752 ± 0,0000	118 ± 5	18,9 ± 3,3	-1032 ± 4	1,03085 ± 0,00005	-0,822 ± 0,003
0,2165 ± 0,0001	126 ± 5	20,6 ± 3,8	-1029 ± 4	1,03149 ± 0,00005	-0,918 ± 0,003
0,2737 ± 0,0001	134 ± 6	20,5 ± 3,6	-991 ± 4	1,03037 ± 0,00005	-0,986 ± 0,003
0,3576 ± 0,0001	144 ± 6	18,9 ± 3,2	-918 ± 4	1,02728 ± 0,00005	-1,010 ± 0,003
0,4178 ± 0,0001	150 ± 7	17,3 ± 3,8	-844 ± 5	1,02490 ± 0,00005	-0,997 ± 0,003
0,4965 ± 0,0002	159 ± 7	14,8 ± 3,8	-737 ± 5	1,02149 ± 0,00005	-0,933 ± 0,003
0,6034 ± 0,0002	170 ± 8	11,8 ± 4,0	-604 ± 5	1,01737 ± 0,00005	-0,816 ± 0,004
0,7565 ± 0,0002	187 ± 8	7,2 ± 4,0	-384 ± 5	1,01195 ± 0,00005	-0,571 ± 0,004

Tabela 5.2.16 – Fração molar do 1,2-propanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,2-propanodiol + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$.

$x_{1,2\text{-propanodiol}}$	Cp_M ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Cp^E ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0386 ± 0,0000	87 ± 1	7,3 ± 1,3	-323 ± 3	1,01497 ± 0,00005	-0,174 ± 0,003
0,0802 ± 0,0000	98 ± 1	13,5 ± 1,5	-576 ± 3	1,02479 ± 0,00005	-0,319 ± 0,003
0,1245 ± 0,0000	109 ± 2	19,3 ± 1,6	-737 ± 3	1,03247 ± 0,00005	-0,453 ± 0,003
0,1711 ± 0,0000	118 ± 2	22,9 ± 1,7	-817 ± 3	1,04154 ± 0,00005	-0,658 ± 0,003
0,2197 ± 0,0000	125 ± 2	24,5 ± 1,8	-849 ± 3	1,04243 ± 0,00005	-0,671 ± 0,003
0,2697 ± 0,0000	131 ± 2	24,7 ± 2,0	-848 ± 3	1,04499 ± 0,00005	-0,741 ± 0,003
0,3206 ± 0,0000	137 ± 2	24,2 ± 2,1	-828 ± 3	1,04580 ± 0,00005	-0,765 ± 0,003
0,3718 ± 0,0000	142 ± 2	23,1 ± 2,2	-789 ± 4	1,04584 ± 0,00005	-0,765 ± 0,003
0,4225 ± 0,0001	146 ± 2	21,5 ± 2,3	-742 ± 4	1,04548 ± 0,00005	-0,749 ± 0,004
0,4723 ± 0,0001	150 ± 2	20,0 ± 2,4	-690 ± 4	1,04478 ± 0,00005	-0,717 ± 0,004
0,5206 ± 0,0001	154 ± 2	18,4 ± 2,5	-636 ± 4	1,04403 ± 0,00005	-0,679 ± 0,004
0,5667 ± 0,0001	158 ± 2	16,8 ± 2,6	-581 ± 4	1,04326 ± 0,00005	-0,637 ± 0,004
0,6105 ± 0,0001	162 ± 2	15,4 ± 2,7	-523 ± 4	1,04249 ± 0,00005	-0,591 ± 0,004
0,6515 ± 0,0001	165 ± 3	14,1 ± 2,8	-468 ± 4	1,04181 ± 0,00005	-0,547 ± 0,004
0,6896 ± 0,0001	168 ± 3	12,9 ± 2,9	-427 ± 4	1,04119 ± 0,00005	-0,504 ± 0,004
0,7245 ± 0,0001	171 ± 3	11,7 ± 3,0	-380 ± 4	1,04065 ± 0,00005	-0,463 ± 0,005
0,7564 ± 0,0001	174 ± 3	10,6 ± 3,1	-337 ± 4	1,04023 ± 0,00005	-0,429 ± 0,005
0,7853 ± 0,0001	176 ± 3	9,6 ± 3,2	-299 ± 4	1,03973 ± 0,00005	-0,389 ± 0,005
0,8112 ± 0,0002	178 ± 3	8,6 ± 3,2	-263 ± 5	1,03936 ± 0,00005	-0,357 ± 0,005

Tabela 5.2.17 – Fração molar do 1,3-propanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,3-propanodiol + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$.

$x_{1,3\text{-propanodiol}}$	Cp_M ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Cp^E ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0386 ± 0,0000	89 ± 1	9,8 ± 1,4	-286 ± 3	1,01576 ± 0,00005	-0,141 ± 0,003
0,0802 ± 0,0000	99 ± 1	15,8 ± 1,5	-520 ± 3	1,02396 ± 0,00005	-0,201 ± 0,003
0,1245 ± 0,0000	108 ± 2	20,9 ± 1,6	-691 ± 3	1,03131 ± 0,00005	-0,270 ± 0,003
0,1711 ± 0,0000	116 ± 2	23,8 ± 1,7	-811 ± 3	1,03704 ± 0,00005	-0,326 ± 0,003
0,2197 ± 0,0000	121 ± 2	24,8 ± 1,8	-885 ± 3	1,04220 ± 0,00005	-0,390 ± 0,003
0,2697 ± 0,0000	126 ± 2	25,0 ± 1,9	-930 ± 3	1,04625 ± 0,00005	-0,444 ± 0,003
0,3206 ± 0,0000	130 ± 2	24,2 ± 2,0	-952 ± 3	1,04914 ± 0,00005	-0,478 ± 0,003
0,3718 ± 0,0000	134 ± 2	22,9 ± 2,1	-955 ± 4	1,05117 ± 0,00005	-0,496 ± 0,003
0,4225 ± 0,0001	137 ± 2	21,5 ± 2,3	-943 ± 4	1,05263 ± 0,00005	-0,503 ± 0,004
0,4723 ± 0,0001	140 ± 2	20,1 ± 2,4	-919 ± 4	1,05348 ± 0,00005	-0,494 ± 0,004
0,5206 ± 0,0001	144 ± 2	18,7 ± 2,5	-884 ± 4	1,05404 ± 0,00005	-0,477 ± 0,004
0,5667 ± 0,0001	146 ± 2	17,1 ± 2,6	-833 ± 4	1,05437 ± 0,00005	-0,453 ± 0,004
0,6105 ± 0,0001	149 ± 2	15,6 ± 2,7	-777 ± 4	1,05449 ± 0,00005	-0,423 ± 0,004
0,6515 ± 0,0001	152 ± 2	14,3 ± 2,8	-718 ± 4	1,05451 ± 0,00005	-0,391 ± 0,004
0,6896 ± 0,0001	154 ± 3	13,0 ± 2,9	-657 ± 4	1,05454 ± 0,00005	-0,362 ± 0,004
0,7245 ± 0,0001	156 ± 3	11,8 ± 3,0	-593 ± 4	1,05451 ± 0,00005	-0,332 ± 0,004
0,7564 ± 0,0001	158 ± 3	10,5 ± 3,1	-532 ± 4	1,05445 ± 0,00005	-0,302 ± 0,005
0,7853 ± 0,0001	160 ± 3	9,4 ± 3,1	-475 ± 4	1,05435 ± 0,00005	-0,273 ± 0,005
0,8112 ± 0,0002	161 ± 3	8,4 ± 3,2	-424 ± 5	1,05435 ± 0,00005	-0,252 ± 0,005

Tabela 5.2.18 – Fração molar do 1,2-butanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,2-butanodiol + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$.

$x_{1,2\text{-butanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_{pE} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0329 ± 0,0000	86 ± 1	6,9 ± 1,3	-295 ± 3	1,01173 ± 0,00005	-0,206 ± 0,003
0,0687 ± 0,0000	96 ± 1	11,8 ± 1,4	-458 ± 3	1,02055 ± 0,00005	-0,431 ± 0,003
0,1073 ± 0,0000	105 ± 1	15,9 ± 1,5	-549 ± 3	1,02227 ± 0,00005	-0,525 ± 0,003
0,1486 ± 0,0000	112 ± 2	18,0 ± 1,6	594 ± 3	1,02275 ± 0,00005	-0,598 ± 0,003
0,1923 ± 0,0000	119 ± 2	19,2 ± 1,7	-614 ± 3	1,02284 ± 0,00005	-0,666 ± 0,003
0,2380 ± 0,0000	125 ± 2	19,8 ± 1,8	-610 ± 3	1,02209 ± 0,00005	-0,708 ± 0,003
0,2852 ± 0,0000	131 ± 2	19,7 ± 2,0	-590 ± 3	1,02082 ± 0,00005	-0,727 ± 0,003
0,3335 ± 0,0000	137 ± 2	19,4 ± 2,1	-560 ± 4	1,01918 ± 0,00005	-0,725 ± 0,004
0,3822 ± 0,0001	142 ± 2	18,8 ± 2,2	-525 ± 4	1,01750 ± 0,00005	-0,709 ± 0,004
0,4308 ± 0,0001	147 ± 2	18,0 ± 2,3	-487 ± 4	1,01594 ± 0,00005	-0,688 ± 0,004
0,4786 ± 0,0001	153 ± 2	17,2 ± 2,5	-450 ± 4	1,01445 ± 0,00005	-0,658 ± 0,004
0,5252 ± 0,0001	158 ± 2	16,3 ± 2,6	-408 ± 4	1,01300 ± 0,00005	-0,620 ± 0,004
0,5700 ± 0,0001	162 ± 2	15,4 ± 2,7	-372 ± 4	1,01171 ± 0,00005	-0,579 ± 0,005
0,6125 ± 0,0001	166 ± 3	14,3 ± 2,8	-335 ± 4	1,01059 ± 0,00005	-0,539 ± 0,005
0,6526 ± 0,0001	171 ± 3	13,4 ± 2,9	-300 ± 4	1,00959 ± 0,00005	-0,499 ± 0,005
0,6898 ± 0,0001	174 ± 3	12,5 ± 3,0	-268 ± 4	1,00876 ± 0,00005	-0,463 ± 0,005
0,7242 ± 0,0001	178 ± 3	11,7 ± 3,1	-240 ± 4	1,00795 ± 0,00005	-0,422 ± 0,005
0,7557 ± 0,0002	181 ± 3	10,8 ± 3,2	-215 ± 4	1,00722 ± 0,00005	-0,382 ± 0,006
0,7842 ± 0,0002	184 ± 3	10,0 ± 3,3	-188 ± 5	1,00666 ± 0,00005	-0,351 ± 0,006

Tabela 5.2.19 – Fração molar do 1,3-butanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,3-butanodiol + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$.

$x_{1,3\text{-butanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_{pE} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0329 ± 0,0000	92 ± 1	12,9 ± 1,4	-341 ± 3	1,01127 ± 0,00005	-0,193 ± 0,003
0,0687 ± 0,0000	102 ± 1	18,4 ± 1,4	-579 ± 3	1,01607 ± 0,00005	-0,322 ± 0,003
0,1073 ± 0,0000	108 ± 2	20,4 ± 1,5	-747 ± 3	1,01900 ± 0,00005	-0,431 ± 0,003
0,1486 ± 0,0000	114 ± 2	21,4 ± 1,6	-835 ± 3	1,02124 ± 0,00005	-0,540 ± 0,003
0,1923 ± 0,0000	120 ± 2	21,9 ± 1,7	-872 ± 3	1,02311 ± 0,00005	-0,653 ± 0,003
0,2380 ± 0,0000	125 ± 2	22,1 ± 1,9	-882 ± 3	1,02448 ± 0,00005	-0,764 ± 0,003
0,2852 ± 0,0000	130 ± 2	22,1 ± 2,0	-865 ± 3	1,02410 ± 0,00005	-0,820 ± 0,003
0,3335 ± 0,0000	136 ± 2	21,7 ± 2,1	-836 ± 4	1,02331 ± 0,00005	-0,858 ± 0,004
0,3822 ± 0,0001	141 ± 2	21,1 ± 2,2	-796 ± 4	1,02217 ± 0,00005	-0,876 ± 0,004
0,4308 ± 0,0001	145 ± 2	20,0 ± 2,3	-740 ± 4	1,02130 ± 0,00005	-0,899 ± 0,004
0,4786 ± 0,0001	149 ± 2	18,8 ± 2,5	-690 ± 4	1,01953 ± 0,00005	-0,869 ± 0,004
0,5252 ± 0,0001	153 ± 2	17,4 ± 2,6	-633 ± 4	1,01823 ± 0,00005	-0,851 ± 0,004
0,5700 ± 0,0001	157 ± 2	16,2 ± 2,7	-590 ± 4	1,01700 ± 0,00005	-0,826 ± 0,005
0,6125 ± 0,0001	161 ± 3	14,9 ± 2,8	-530 ± 4	1,01582 ± 0,00005	-0,795 ± 0,005
0,6526 ± 0,0001	165 ± 3	13,9 ± 2,9	-475 ± 4	1,01461 ± 0,00005	-0,752 ± 0,005
0,6898 ± 0,0001	168 ± 3	12,6 ± 3,0	-427 ± 4	1,01354 ± 0,00005	-0,711 ± 0,005
0,7242 ± 0,0001	170 ± 3	11,5 ± 3,1	-383 ± 4	1,01252 ± 0,00005	-0,664 ± 0,005
0,7557 ± 0,0002	173 ± 3	10,4 ± 3,2	-340 ± 4	1,01160 ± 0,00005	-0,617 ± 0,006
0,7842 ± 0,0002	175 ± 3	9,4 ± 3,3	-304 ± 5	1,01003 ± 0,00005	-0,518 ± 0,006

Tabela 5.2.20 – Fração molar do 1,4-butanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,4-butanodiol + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$.

$x_{1,4\text{-butanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_{pE} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0329 ± 0,0000	92 ± 1	12,1 ± 1,3	-279 ± 3	1,00936 ± 0,00005	-0,154 ± 0,003
0,0687 ± 0,0000	101 ± 1	16,9 ± 1,4	-480 ± 3	1,01277 ± 0,00005	-0,247 ± 0,003
0,1073 ± 0,0000	109 ± 2	20,0 ± 1,5	-616 ± 3	1,01542 ± 0,00005	-0,340 ± 0,003
0,1486 ± 0,0000	116 ± 2	22,0 ± 1,7	-715 ± 3	1,01648 ± 0,00005	-0,406 ± 0,003
0,1923 ± 0,0000	123 ± 2	23,1 ± 1,8	-785 ± 3	1,01725 ± 0,00005	-0,470 ± 0,003
0,2380 ± 0,0000	129 ± 2	23,4 ± 1,9	-828 ± 3	1,01783 ± 0,00005	-0,535 ± 0,003
0,2852 ± 0,0000	134 ± 2	23,2 ± 2,0	-855 ± 3	1,01796 ± 0,00005	-0,589 ± 0,003
0,3335 ± 0,0000	140 ± 2	22,7 ± 2,1	-867 ± 4	1,01763 ± 0,00005	-0,625 ± 0,004
0,3822 ± 0,0001	145 ± 2	21,8 ± 2,2	-871 ± 4	1,01704 ± 0,00005	-0,647 ± 0,004
0,4308 ± 0,0001	150 ± 2	20,7 ± 2,4	-866 ± 4	1,01607 ± 0,00005	-0,648 ± 0,004
0,4786 ± 0,0001	155 ± 2	19,4 ± 2,5	-847 ± 4	1,01507 ± 0,00005	-0,638 ± 0,004
0,5252 ± 0,0001	159 ± 2	18,1 ± 2,6	-808 ± 4	1,01397 ± 0,00005	-0,616 ± 0,004
0,5700 ± 0,0001	164 ± 2	16,7 ± 2,7	-768 ± 4	1,01293 ± 0,00005	-0,589 ± 0,005
0,6125 ± 0,0001	168 ± 3	15,4 ± 2,8	-730 ± 4	1,01185 ± 0,00005	-0,551 ± 0,005
0,6526 ± 0,0001	171 ± 3	14,0 ± 2,9	-671 ± 4	1,01086 ± 0,00005	-0,510 ± 0,005
0,6898 ± 0,0001	175 ± 3	12,7 ± 3,0	-625 ± 4	1,01005 ± 0,00005	-0,476 ± 0,005
0,7242 ± 0,0001	178 ± 3	11,6 ± 3,1	-572 ± 4	1,00928 ± 0,00005	-0,438 ± 0,005
0,7557 ± 0,0002	181 ± 3	10,5 ± 3,2	-520 ± 4	1,00861 ± 0,00005	-0,401 ± 0,006
0,7842 ± 0,0002	183 ± 3	9,6 ± 3,3	-461 ± 5	1,00805 ± 0,00005	-0,370 ± 0,006

Tabela 5.2.21 – Fração molar do 2,3-butanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 2,3-butanodiol + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$.

$x_{2,3\text{-butanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_{pE} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0191 ± 0,0000	84 ± 2	5,7 ± 2,1	-337 ± 2	1,01033 ± 0,00005	-0,187 ± 0,003
0,0218 ± 0,0000	85 ± 2	6,3 ± 2,2	-387 ± 2	1,01112 ± 0,00005	-0,205 ± 0,003
0,0249 ± 0,0000	86 ± 2	6,6 ± 2,2	-446 ± 3	1,01199 ± 0,00005	-0,223 ± 0,003
0,0284 ± 0,0000	86 ± 3	7,1 ± 2,3	-483 ± 3	1,01286 ± 0,00005	-0,243 ± 0,003
0,0325 ± 0,0000	88 ± 3	7,8 ± 2,3	-518 ± 3	1,01363 ± 0,00005	-0,261 ± 0,003
0,0372 ± 0,0000	89 ± 3	8,6 ± 2,4	-559 ± 3	1,01452 ± 0,00005	-0,283 ± 0,003
0,0428 ± 0,0000	91 ± 3	9,3 ± 2,5	-598 ± 3	1,01610 ± 0,00005	-0,321 ± 0,003
0,0494 ± 0,0000	92 ± 3	10,0 ± 2,6	-652 ± 3	1,01807 ± 0,00005	-0,369 ± 0,003
0,0571 ± 0,0000	94 ± 4	11,0 ± 2,7	-706 ± 3	1,01936 ± 0,00005	-0,406 ± 0,003
0,0663 ± 0,0000	97 ± 4	12,4 ± 2,8	-761 ± 4	1,02124 ± 0,00005	-0,459 ± 0,003
0,0774 ± 0,0000	100 ± 4	13,6 ± 3,0	-831 ± 4	1,02299 ± 0,00005	-0,514 ± 0,003
0,0909 ± 0,0000	103 ± 4	15,3 ± 3,2	-883 ± 4	1,02432 ± 0,00005	-0,566 ± 0,003
0,1074 ± 0,0000	107 ± 4	16,7 ± 3,4	-945 ± 4	1,02571 ± 0,00005	-0,626 ± 0,003
0,1282 ± 0,0000	111 ± 4	18,3 ± 3,7	-1002 ± 4	1,02745 ± 0,00005	-0,706 ± 0,003
0,1546 ± 0,0001	117 ± 4	19,9 ± 4,1	-1057 ± 4	1,02873 ± 0,00005	-0,789 ± 0,003
0,1893 ± 0,0001	123 ± 5	21,7 ± 4,3	-1070 ± 4	1,02902 ± 0,00005	-0,862 ± 0,003
0,2116 ± 0,0001	127 ± 5	22,1 ± 4,6	-1070 ± 4	1,02876 ± 0,00005	-0,896 ± 0,003
0,2379 ± 0,0001	131 ± 5	22,2 ± 4,6	-1060 ± 4	1,02820 ± 0,00005	-0,926 ± 0,003
0,2694 ± 0,0001	135 ± 5	22,1 ± 4,9	-1036 ± 4	1,02726 ± 0,00005	-0,949 ± 0,003
0,3078 ± 0,0001	140 ± 5	21,5 ± 5,1	-1002 ± 4	1,02595 ± 0,00005	-0,966 ± 0,003
0,3553 ± 0,0001	145 ± 5	20,6 ± 5,2	-957 ± 5	1,02416 ± 0,00005	-0,969 ± 0,003
0,4156 ± 0,0001	194 ± 6	61,4 ± 5,4	-886 ± 5	1,02185 ± 0,00005	-0,955 ± 0,003
0,4945 ± 0,0001	161 ± 7	16,7 ± 5,5	-779 ± 5	1,01867 ± 0,00005	-0,896 ± 0,003
0,6020 ± 0,0001	172 ± 7	13,5 ± 5,6	-626 ± 5	1,01463 ± 0,00005	-0,776 ± 0,004
0,7565 ± 0,0001	188 ± 7	8,7 ± 5,6	-401 ± 5	1,00946 ± 0,00005	-0,537 ± 0,004

Tabela 5.2.22 – Fração molar do 1,2-propanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,2-propanodiol + $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$.

$x_{1,2\text{-propanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_p^E ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0387 ± 0,0000	88 ± 1	7,2 ± 1,3	-352 ± 3	1,01520 ± 0,00005	-0,169 ± 0,003
0,0803 ± 0,0000	98 ± 1	12,4 ± 1,4	-558 ± 3	1,02517 ± 0,00005	-0,314 ± 0,003
0,1246 ± 0,0000	107 ± 2	16,7 ± 1,6	-755 ± 3	1,03346 ± 0,00005	-0,460 ± 0,003
0,1713 ± 0,0000	117 ± 2	20,8 ± 1,7	-866 ± 3	1,03916 ± 0,00005	-0,574 ± 0,003
0,2199 ± 0,0000	125 ± 2	23,4 ± 1,9	-895 ± 3	1,04270 ± 0,00005	-0,653 ± 0,003
0,2700 ± 0,0000	133 ± 2	25,6 ± 2,0	-886 ± 3	1,04486 ± 0,00005	-0,706 ± 0,003
0,3209 ± 0,0000	140 ± 2	26,7 ± 2,1	-863 ± 3	1,04602 ± 0,00005	-0,737 ± 0,003
0,3721 ± 0,0000	146 ± 2	27,2 ± 2,2	-817 ± 4	1,04634 ± 0,00005	-0,743 ± 0,003
0,4229 ± 0,0001	152 ± 2	26,8 ± 2,4	-760 ± 4	1,04602 ± 0,00005	-0,726 ± 0,004
0,4727 ± 0,0001	157 ± 2	25,8 ± 2,5	-698 ± 4	1,04559 ± 0,00005	-0,702 ± 0,004
0,5210 ± 0,0001	161 ± 2	24,6 ± 2,6	-639 ± 4	1,04481 ± 0,00005	-0,660 ± 0,004
0,5672 ± 0,0001	165 ± 2	22,9 ± 2,7	-583 ± 4	1,04414 ± 0,00005	-0,620 ± 0,004
0,6110 ± 0,0001	168 ± 3	21,2 ± 2,8	-528 ± 4	1,04339 ± 0,00005	-0,573 ± 0,004
0,6520 ± 0,0001	172 ± 3	19,7 ± 2,9	-476 ± 4	1,04277 ± 0,00005	-0,531 ± 0,004
0,6900 ± 0,0001	175 ± 3	18,1 ± 3,0	-429 ± 4	1,04223 ± 0,00005	-0,490 ± 0,004
0,7250 ± 0,0001	177 ± 3	16,6 ± 3,1	-385 ± 4	1,04172 ± 0,00005	-0,450 ± 0,005
0,7569 ± 0,0001	179 ± 3	15,3 ± 3,1	-346 ± 4	1,04120 ± 0,00005	-0,409 ± 0,005
0,7857 ± 0,0001	182 ± 3	14,0 ± 3,2	-306 ± 4	1,04074 ± 0,00005	-0,370 ± 0,005
0,8116 ± 0,0002	183 ± 3	12,7 ± 3,3	-273 ± 5	1,04041 ± 0,00005	-0,340 ± 0,005
0,8348 ± 0,0002	185 ± 3	11,6 ± 3,3	-240 ± 5	1,04012 ± 0,00005	-0,312 ± 0,005
0,8553 ± 0,0002	186 ± 3	10,5 ± 3,4	-210 ± 5	1,03980 ± 0,00005	-0,282 ± 0,005
0,8734 ± 0,0002	187 ± 3	9,4 ± 3,4	-182 ± 5	1,03951 ± 0,00005	-0,256 ± 0,005
0,8894 ± 0,0002	188 ± 3	8,4 ± 3,5	-155 ± 5	1,03926 ± 0,00005	-0,232 ± 0,005
0,9033 ± 0,0002	189 ± 3	7,7 ± 3,5	-133 ± 5	1,03901 ± 0,00005	-0,209 ± 0,005
0,9155 ± 0,0002	190 ± 3	7,0 ± 3,5	-111 ± 5	1,03884 ± 0,00005	-0,191 ± 0,005
0,9262 ± 0,0002	190 ± 3	6,4 ± 3,6	-96 ± 5	1,03866 ± 0,00005	-0,174 ± 0,005

Tabela 5.2.23 – Fração molar do 1,3-propanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,3-propanodiol + $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$.

$x_{1,3\text{-propanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_p^E ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0387 ± 0,0000	90 ± 1	10,6 ± 1,4	-253 ± 3	1,01341 ± 0,00005	-0,084 ± 0,003
0,0803 ± 0,0000	101 ± 2	17,8 ± 1,5	-488 ± 3	1,02279 ± 0,00005	-0,161 ± 0,003
0,1246 ± 0,0000	112 ± 2	24,1 ± 1,7	-662 ± 3	1,03081 ± 0,00005	-0,240 ± 0,003
0,1713 ± 0,0000	120 ± 2	27,6 ± 1,8	-781 ± 3	1,03747 ± 0,00005	-0,315 ± 0,003
0,2199 ± 0,0000	126 ± 2	28,7 ± 1,9	-891 ± 3	1,04252 ± 0,00005	-0,373 ± 0,003
0,2700 ± 0,0000	130 ± 2	28,5 ± 2,0	-965 ± 3	1,04661 ± 0,00005	-0,424 ± 0,003
0,3209 ± 0,0000	134 ± 2	27,5 ± 2,1	-987 ± 3	1,04972 ± 0,00005	-0,462 ± 0,003
0,3721 ± 0,0000	138 ± 2	26,1 ± 2,2	-981 ± 4	1,05168 ± 0,00005	-0,475 ± 0,003
0,4229 ± 0,0001	141 ± 2	24,6 ± 2,3	-971 ± 4	1,05310 ± 0,00005	-0,477 ± 0,004
0,4727 ± 0,0001	144 ± 2	22,9 ± 2,4	-947 ± 4	1,05408 ± 0,00005	-0,469 ± 0,004
0,5210 ± 0,0001	147 ± 2	21,3 ± 2,5	-899 ± 4	1,05458 ± 0,00005	-0,446 ± 0,004
0,5672 ± 0,0001	150 ± 2	19,8 ± 2,6	-847 ± 4	1,05496 ± 0,00005	-0,423 ± 0,004
0,6110 ± 0,0001	153 ± 2	18,4 ± 2,7	-782 ± 4	1,05519 ± 0,00005	-0,395 ± 0,004
0,6520 ± 0,0001	155 ± 3	16,9 ± 2,8	-723 ± 4	1,05535 ± 0,00005	-0,368 ± 0,004
0,6900 ± 0,0001	158 ± 3	15,6 ± 2,9	-662 ± 4	1,05537 ± 0,00005	-0,336 ± 0,004
0,7250 ± 0,0001	160 ± 3	14,3 ± 3,0	-596 ± 4	1,05546 ± 0,00005	-0,311 ± 0,004
0,7569 ± 0,0001	162 ± 3	13,1 ± 3,1	-537 ± 4	1,05543 ± 0,00005	-0,284 ± 0,005
0,7857 ± 0,0001	163 ± 3	12,1 ± 3,2	-474 ± 4	1,05540 ± 0,00005	-0,256 ± 0,005
0,8116 ± 0,0002	165 ± 3	10,9 ± 3,2	-427 ± 5	1,05533 ± 0,00005	-0,229 ± 0,005
0,8348 ± 0,0002	166 ± 3	10,0 ± 3,3	-382 ± 5	1,05529 ± 0,00005	-0,207 ± 0,005
0,8553 ± 0,0002	167 ± 3	9,1 ± 3,3	-334 ± 5	1,05523 ± 0,00005	-0,186 ± 0,005
0,8734 ± 0,0002	168 ± 3	8,3 ± 3,4	-299 ± 5	1,05519 ± 0,00005	-0,168 ± 0,005
0,8894 ± 0,0002	169 ± 3	7,6 ± 3,4	-267 ± 5	1,05514 ± 0,00005	-0,150 ± 0,005
0,9033 ± 0,0002	170 ± 3	7,1 ± 3,5	-230 ± 5	1,05510 ± 0,00005	-0,135 ± 0,005
0,9155 ± 0,0002	170 ± 3	6,5 ± 3,5	-203 ± 5	1,05504 ± 0,00005	-0,121 ± 0,005
0,9262 ± 0,0002	171 ± 3	6,1 ± 3,5	-184 ± 5	1,05500 ± 0,00005	-0,109 ± 0,005

Tabela 5.2.24 – Fração molar do 1,2-butanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,2-butanodiol + $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$.

$x_{1,2\text{-butanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_p^E ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0329 ± 0,0000	91 ± 1	10,6 ± 1,5	-313 ± 3	1,01161 ± 0,00005	-0,194 ± 0,003
0,0687 ± 0,0000	100 ± 1	15,2 ± 1,5	-462 ± 3	1,01799 ± 0,00005	-0,360 ± 0,003
0,1074 ± 0,0000	107 ± 1	18,1 ± 1,9	-568 ± 3	1,02129 ± 0,00005	-0,483 ± 0,003
0,1487 ± 0,0000	114 ± 1	19,7 ± 1,9	-616 ± 3	1,02250 ± 0,00005	-0,569 ± 0,003
0,1925 ± 0,0000	121 ± 1	20,6 ± 2,4	-631 ± 3	1,02246 ± 0,00005	-0,627 ± 0,003
0,2382 ± 0,0000	127 ± 2	21,2 ± 2,5	-632 ± 3	1,02165 ± 0,00005	-0,661 ± 0,003
0,2855 ± 0,0000	133 ± 2	21,4 ± 2,6	-609 ± 3	1,02054 ± 0,00005	-0,679 ± 0,003
0,3338 ± 0,0000	139 ± 2	21,1 ± 2,7	-577 ± 4	1,01920 ± 0,00005	-0,682 ± 0,004
0,3826 ± 0,0001	144 ± 2	20,2 ± 3,0	-540 ± 4	1,01768 ± 0,00005	-0,669 ± 0,004
0,4312 ± 0,0001	150 ± 2	19,2 ± 3,1	-503 ± 4	1,01624 ± 0,00005	-0,648 ± 0,004
0,4791 ± 0,0001	154 ± 2	18,0 ± 3,3	-466 ± 4	1,01469 ± 0,00005	-0,611 ± 0,004
0,5256 ± 0,0001	159 ± 2	16,7 ± 3,4	-433 ± 4	1,01328 ± 0,00005	-0,570 ± 0,004
0,5704 ± 0,0001	163 ± 3	15,5 ± 3,5	-396 ± 4	1,01213 ± 0,00005	-0,533 ± 0,005
0,6130 ± 0,0001	168 ± 3	14,4 ± 3,6	-359 ± 4	1,01102 ± 0,00005	-0,490 ± 0,005
0,6530 ± 0,0001	172 ± 3	13,2 ± 3,7	-324 ± 4	1,01014 ± 0,00005	-0,454 ± 0,005
0,6903 ± 0,0001	175 ± 3	12,1 ± 3,8	-290 ± 4	1,00937 ± 0,00005	-0,420 ± 0,005
0,7247 ± 0,0001	178 ± 3	11,0 ± 3,9	-258 ± 4	1,00870 ± 0,00005	-0,387 ± 0,005
0,7561 ± 0,0002	182 ± 3	10,2 ± 4,0	-229 ± 4	1,00804 ± 0,00005	-0,350 ± 0,006
0,7846 ± 0,0002	184 ± 3	9,2 ± 4,1	-203 ± 5	1,00753 ± 0,00005	-0,321 ± 0,006
0,8103 ± 0,0002	187 ± 3	8,4 ± 4,2	-179 ± 5	1,00705 ± 0,00005	-0,291 ± 0,006
0,8333 ± 0,0002	189 ± 3	7,5 ± 4,3	-157 ± 5	1,00662 ± 0,00005	-0,264 ± 0,006
0,8537 ± 0,0002	190 ± 3	6,7 ± 4,3	-138 ± 5	1,00624 ± 0,00005	-0,237 ± 0,006
0,8771 ± 0,0002	192 ± 4	5,9 ± 4,5	-116 ± 5	1,00561 ± 0,00005	-0,208 ± 0,006
0,8966 ± 0,0002	194 ± 4	5,3 ± 4,5	-97 ± 5	1,00528 ± 0,00005	-0,184 ± 0,006
0,9131 ± 0,0002	196 ± 4	4,6 ± 4,5	-79 ± 5	1,00503 ± 0,00005	-0,165 ± 0,006
0,9268 ± 0,0002	197 ± 4	4,2 ± 4,6	-65 ± 5	1,00480 ± 0,00005	-0,147 ± 0,006

Tabela 5.2.25 – Fração molar do 1,3-butanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,3-butanodiol + $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$.

$x_{1,3\text{-butanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_p^E ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0329 ± 0,0000	93 ± 1	13,5 ± 1,4	-339 ± 3	1,00982 ± 0,00005	-0,154 ± 0,003
0,0687 ± 0,0000	102 ± 1	18,6 ± 1,5	-586 ± 3	1,01497 ± 0,00005	-0,284 ± 0,003
0,1074 ± 0,0000	109 ± 2	20,9 ± 1,6	-767 ± 3	1,01947 ± 0,00005	-0,425 ± 0,003
0,1487 ± 0,0000	115 ± 2	22,1 ± 1,7	-867 ± 3	1,02244 ± 0,00005	-0,551 ± 0,003
0,1925 ± 0,0000	121 ± 2	22,8 ± 1,8	-899 ± 3	1,02386 ± 0,00005	-0,649 ± 0,003
0,2382 ± 0,0000	127 ± 2	23,2 ± 1,9	-904 ± 3	1,02450 ± 0,00005	-0,732 ± 0,003
0,2855 ± 0,0000	132 ± 2	23,3 ± 2,0	-887 ± 3	1,02427 ± 0,00005	-0,789 ± 0,003
0,3338 ± 0,0000	137 ± 2	22,7 ± 2,1	-853 ± 4	1,02350 ± 0,00005	-0,823 ± 0,004
0,3826 ± 0,0001	142 ± 2	21,6 ± 2,2	-807 ± 4	1,02258 ± 0,00005	-0,846 ± 0,004
0,4312 ± 0,0001	146 ± 2	20,5 ± 2,4	-760 ± 4	1,02125 ± 0,00005	-0,843 ± 0,004
0,4791 ± 0,0001	151 ± 2	19,3 ± 2,5	-699 ± 4	1,01985 ± 0,00005	-0,826 ± 0,004
0,5256 ± 0,0001	155 ± 2	18,0 ± 2,6	-641 ± 4	1,01851 ± 0,00005	-0,801 ± 0,004
0,5704 ± 0,0001	159 ± 2	16,8 ± 2,7	-585 ± 4	1,01718 ± 0,00005	-0,767 ± 0,005
0,6130 ± 0,0001	162 ± 3	15,3 ± 2,8	-530 ± 4	1,01590 ± 0,00005	-0,725 ± 0,005
0,6530 ± 0,0001	166 ± 3	14,1 ± 3,0	-472 ± 4	1,01471 ± 0,00005	-0,679 ± 0,005
0,6903 ± 0,0001	169 ± 3	12,9 ± 3,1	-425 ± 4	1,01367 ± 0,00005	-0,635 ± 0,005
0,7247 ± 0,0001	172 ± 3	11,6 ± 3,2	-381 ± 4	1,01271 ± 0,00005	-0,589 ± 0,005
0,7561 ± 0,0002	174 ± 3	10,5 ± 3,2	-341 ± 4	1,01183 ± 0,00005	-0,543 ± 0,006
0,7846 ± 0,0002	177 ± 3	9,5 ± 3,3	-303 ± 5	1,01108 ± 0,00005	-0,501 ± 0,006
0,8103 ± 0,0002	179 ± 3	8,6 ± 3,4	-269 ± 5	1,01041 ± 0,00005	-0,461 ± 0,006
0,8333 ± 0,0002	181 ± 3	7,8 ± 3,5	-238 ± 5	1,00977 ± 0,00005	-0,420 ± 0,006
0,8537 ± 0,0002	182 ± 3	6,9 ± 3,6	-210 ± 5	1,00927 ± 0,00005	-0,387 ± 0,006
0,8771 ± 0,0002	184 ± 3	6,1 ± 3,5	-178 ± 5	1,00843 ± 0,00005	-0,343 ± 0,006
0,8966 ± 0,0002	185 ± 3	5,4 ± 3,6	-150 ± 5	1,00785 ± 0,00005	-0,301 ± 0,006
0,9131 ± 0,0002	187 ± 3	4,8 ± 3,6	-126 ± 5	1,00745 ± 0,00005	-0,270 ± 0,006
0,9268 ± 0,0002	188 ± 3	4,4 ± 3,7	-106 ± 5	1,00699 ± 0,00005	-0,234 ± 0,006

Tabela 5.2.26 – Fração molar do 1,4-butanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 1,4-butanodiol + $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$.

$x_{1,4\text{-butanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_{pE} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0329 ± 0,0000	91 ± 1	10,6 ± 1,3	-283 ± 3	1,00837 ± 0,00005	-0,125 ± 0,003
0,0687 ± 0,0000	101 ± 1	17,0 ± 1,4	-486 ± 3	1,01271 ± 0,00005	-0,232 ± 0,003
0,1074 ± 0,0000	110 ± 2	20,3 ± 1,6	-635 ± 3	1,01580 ± 0,00005	-0,333 ± 0,003
0,1487 ± 0,0000	117 ± 2	22,6 ± 1,7	-735 ± 3	1,01709 ± 0,00005	-0,400 ± 0,003
0,1925 ± 0,0000	124 ± 2	23,9 ± 1,8	-806 ± 3	1,01799 ± 0,00005	-0,466 ± 0,003
0,2382 ± 0,0000	131 ± 2	24,7 ± 1,9	-853 ± 3	1,01835 ± 0,00005	-0,521 ± 0,003
0,2855 ± 0,0000	137 ± 2	24,9 ± 2,0	-879 ± 3	1,01844 ± 0,00005	-0,569 ± 0,003
0,3338 ± 0,0000	143 ± 2	24,6 ± 2,1	-889 ± 4	1,01818 ± 0,00005	-0,604 ± 0,004
0,3826 ± 0,0001	148 ± 2	23,9 ± 2,3	-884 ± 4	1,01758 ± 0,00005	-0,623 ± 0,004
0,4312 ± 0,0001	153 ± 2	23,0 ± 2,4	-873 ± 4	1,01679 ± 0,00005	-0,627 ± 0,004
0,4791 ± 0,0001	158 ± 2	21,8 ± 2,5	-849 ± 4	1,01584 ± 0,00005	-0,619 ± 0,004
0,5256 ± 0,0001	163 ± 2	20,6 ± 2,6	-816 ± 4	1,01490 ± 0,00005	-0,602 ± 0,004
0,5704 ± 0,0001	167 ± 3	19,3 ± 2,8	-778 ± 4	1,01390 ± 0,00005	-0,575 ± 0,005
0,6130 ± 0,0001	171 ± 3	18,0 ± 2,9	-734 ± 4	1,01290 ± 0,00005	-0,540 ± 0,005
0,6530 ± 0,0001	175 ± 3	16,6 ± 3,0	-679 ± 4	1,01198 ± 0,00005	-0,503 ± 0,005
0,6903 ± 0,0001	178 ± 3	15,2 ± 3,1	-625 ± 4	1,01117 ± 0,00005	-0,467 ± 0,005
0,7247 ± 0,0001	181 ± 3	13,9 ± 3,2	-577 ± 4	1,01044 ± 0,00005	-0,431 ± 0,005
0,7561 ± 0,0002	184 ± 3	12,7 ± 3,3	-523 ± 4	1,00985 ± 0,00005	-0,400 ± 0,006
0,7846 ± 0,0002	187 ± 3	11,5 ± 3,3	-466 ± 5	1,00925 ± 0,00005	-0,365 ± 0,006
0,8103 ± 0,0002	189 ± 3	10,5 ± 3,4	-413 ± 5	1,00875 ± 0,00005	-0,334 ± 0,006
0,8333 ± 0,0002	191 ± 3	9,5 ± 3,5	-363 ± 5	1,00827 ± 0,00005	-0,303 ± 0,006
0,8537 ± 0,0002	192 ± 3	8,6 ± 3,6	-318 ± 5	1,00785 ± 0,00005	-0,274 ± 0,006
0,8771 ± 0,0002	194 ± 3	7,5 ± 3,5	-269 ± 5	1,00712 ± 0,00005	-0,237 ± 0,006
0,8966 ± 0,0002	196 ± 3	6,5 ± 3,6	-230 ± 5	1,00674 ± 0,00005	-0,209 ± 0,006
0,9131 ± 0,0002	197 ± 3	5,6 ± 3,6	-186 ± 5	1,00641 ± 0,00005	-0,183 ± 0,006
0,9268 ± 0,0002	198 ± 3	4,9 ± 3,7	-160 ± 5	1,00614 ± 0,00005	-0,162 ± 0,006

Tabela 5.2.27 – Fração molar do 2,3-propanodiol, capacidade calorífica molar ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), capacidade calorífica molar em excesso ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), entalpia molar em excesso (J mol^{-1}), massa específica ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) e volume molar em excesso ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$) das soluções ternárias contendo água + 2,3-butanodiol + $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$.

$x_{2,3\text{-butanodiol}}$	C_{pM} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	C_{pE} ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	h^E (J mol^{-1})	ρ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0345 ± 00000	88 ± 2	7,6 ± 2,2	-447 ± 3	1,01351 ± 0,00005	-0,233 ± 0,003
0,0396 ± 00000	90 ± 2	8,3 ± 2,3	-493 ± 3	1,01448 ± 0,00005	-0,257 ± 0,003
0,0456 ± 00000	92 ± 2	9,4 ± 2,3	-544 ± 3	1,01602 ± 0,00005	-0,294 ± 0,003
0,0526 ± 00000	94 ± 2	10,5 ± 2,4	-601 ± 3	1,01728 ± 0,00005	-0,327 ± 0,003
0,0610 ± 00000	96 ± 3	11,4 ± 2,5	-667 ± 3	1,01873 ± 0,00005	-0,367 ± 0,003
0,0710 ± 00000	98 ± 3	12,7 ± 2,6	-743 ± 3	1,02027 ± 0,00005	-0,413 ± 0,003
0,0769 ± 00000	100 ± 3	13,3 ± 2,6	-775 ± 3	1,02162 ± 0,00005	-0,451 ± 0,003
0,0834 ± 00000	102 ± 3	14,2 ± 3,1	-827 ± 3	1,02239 ± 0,00005	-0,477 ± 0,003
0,0907 ± 00000	103 ± 3	14,7 ± 3,2	-865 ± 3	1,02355 ± 0,00005	-0,515 ± 0,003
0,0988 ± 00000	105 ± 3	15,8 ± 3,2	-893 ± 3	1,02452 ± 0,00005	-0,549 ± 0,003
0,1078 ± 00000	107 ± 3	16,5 ± 3,4	-922 ± 4	1,02568 ± 0,00005	-0,592 ± 0,003
0,1179 ± 00000	110 ± 4	17,3 ± 3,5	-953 ± 4	1,02683 ± 0,00005	-0,637 ± 0,003
0,1293 ± 00000	112 ± 4	18,5 ± 3,6	-994 ± 4	1,02799 ± 0,00005	-0,686 ± 0,003
0,1423 ± 00000	115 ± 4	19,3 ± 3,8	-1024 ± 4	1,02896 ± 0,00005	-0,735 ± 0,003
0,1571 ± 00001	118 ± 4	20,1 ± 3,9	-1072 ± 4	1,02977 ± 0,00005	-0,784 ± 0,003
0,1741 ± 00001	121 ± 4	21,0 ± 4,1	-1092 ± 4	1,03006 ± 0,00005	-0,824 ± 0,003
0,1984 ± 00001	125 ± 4	21,9 ± 4,3	-1110 ± 4	1,03006 ± 0,00005	-0,869 ± 0,003
0,2223 ± 00001	129 ± 4	22,4 ± 4,4	-1113 ± 4	1,02971 ± 0,00005	-0,902 ± 0,003
0,2508 ± 00001	133 ± 4	22,5 ± 4,6	-1099 ± 4	1,02903 ± 0,00005	-0,931 ± 0,003
0,2850 ± 00001	138 ± 4	22,4 ± 4,7	-1071 ± 4	1,02782 ± 0,00005	-0,947 ± 0,003
0,3270 ± 00001	143 ± 5	21,5 ± 5,0	-1027 ± 4	1,02637 ± 0,00005	-0,960 ± 0,003
0,3796 ± 00001	149 ± 5	20,2 ± 5,0	-960 ± 5	1,02436 ± 0,00005	-0,956 ± 0,003
0,4471 ± 0,0001	156 ± 5	18,3 ± 5,2	-874 ± 5	1,02166 ± 0,00005	-0,922 ± 0,003
0,5370 ± 0,0001	166 ± 5	15,8 ± 5,2	-749 ± 5	1,01834 ± 0,00005	-0,852 ± 0,004
0,6620 ± 0,0001	180 ± 5	11,9 ± 5,4	-566 ± 5	1,01388 ± 0,00005	-0,693 ± 0,004
0,7649 ± 0,0001	191 ± 6	8,7 ± 5,6	-410 ± 5	1,01031 ± 0,00005	-0,507 ± 0,004
0,8244 ± 0,0002	198 ± 6	6,9 ± 5,7	-311 ± 5	1,00851 ± 0,00005	-0,393 ± 0,004
0,8996 ± 0,0002	206 ± 6	4,6 ± 6,0	-181 ± 5	1,00629 ± 0,00005	-0,236 ± 0,005

As figuras 5.2.1 a 5.2.6 representam o comportamento dos dados experimentais da entalpia molar em excesso das soluções binárias contendo água + di-álcool e das soluções ternárias contendo água + di-álcool + eletrólito a 298,15 K e pressão atmosférica. Os dados experimentais de h^E das soluções binárias contendo água + 1,2-propanodiol, água + 1,3-propanodiol e água + 1,4-butanodiol foram obtidos por Nagamachi (2001), utilizando-se o mesmo calorímetro. Os dados experimentais das soluções binárias contendo água + 1,2-butanodiol, água + 1,3-butanodiol e água + 2,3-butanodiol foram determinados neste trabalho, conforme procedimentos descritos do Capítulo 4.

Observando-se os dados experimentais de h^E das soluções ternárias, é possível verificar que o valor da entalpia molar em excesso na fração molar 0,0 do di-álcool é diferente de zero. Isso ocorre, pois ao se preparar a primeira solução ternária (água + di-álcool + eletrólito), é necessário que se tenha determinado previamente a entalpia molar em excesso da solução binária contendo água + eletrólito. Os valores de h^E determinados experimentalmente das soluções contendo água + eletrólito, cuja molalidade é 0,1 M, são: água + brometo de sódio = $11,6 \text{ J mol}^{-1}$, água + brometo de amônio = $29,0 \text{ J mol}^{-1}$, água + brometo de tetraetilamônio = $11,0 \text{ J mol}^{-1}$ e água + brometo de 1-butil-3-metil-imidazolio = $8,0 \text{ J mol}^{-1}$.

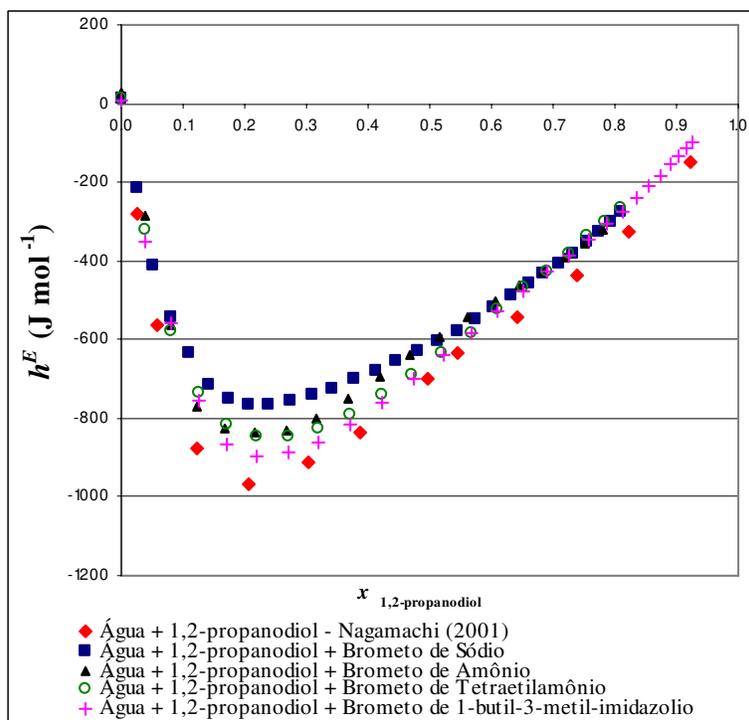


Figura 5.2.1 – Dados experimentais de h^E das soluções contendo (água + 1,2-propanodiol) – Nagamachi (2001) – e (água + 1,2-propanodiol + Eletrólitos) a 298,15 K e a pressão atmosférica.

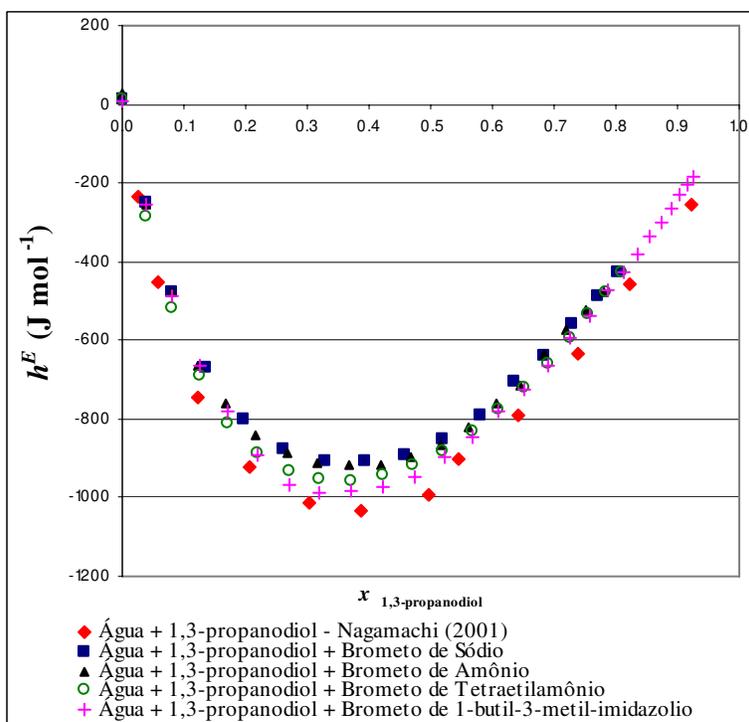


Figura 5.2.2 – Dados experimentais de h^E das soluções contendo (água + 1,3-propanodiol) – Nagamachi (2001) – e (água + 1,3-propanodiol + Eletrólitos) a 298,15 K e a pressão atmosférica.

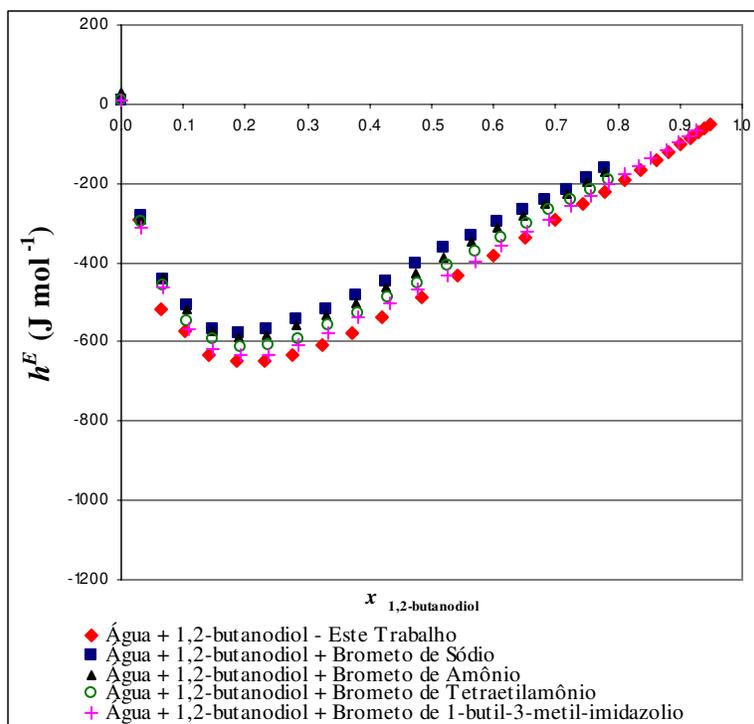


Figura 5.2.3 – Dados experimentais de h^E das soluções contendo (água + 1,2-butanodiol) – Este Trabalho – e (água + 1,2-butanodiol + Eletrólitos) a 298,15 K e a pressão atmosférica.

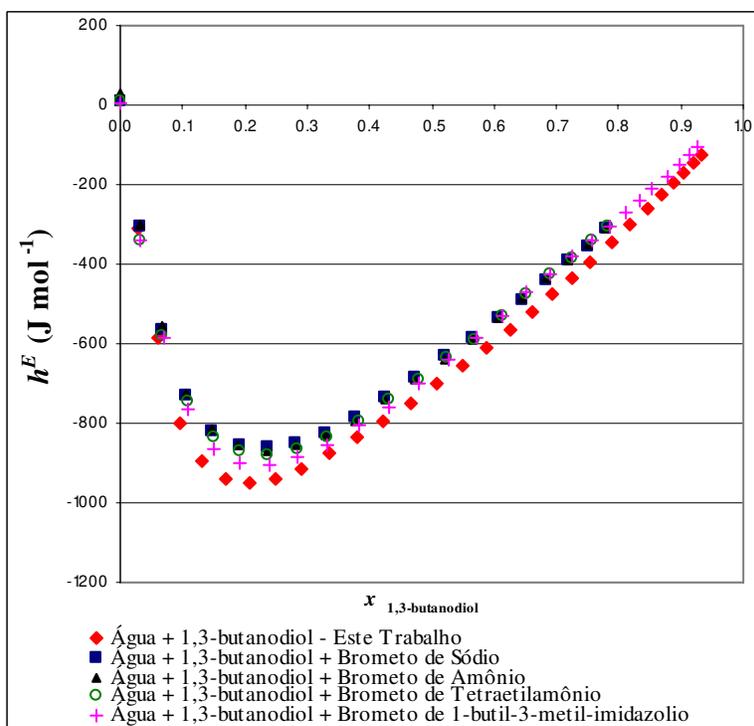


Figura 5.2.4 – Dados experimentais de h^E das soluções contendo (água + 1,3-butanodiol) – Este Trabalho – e (água + 1,3-butanodiol + Eletrólitos) a 298,15 K e a pressão atmosférica.

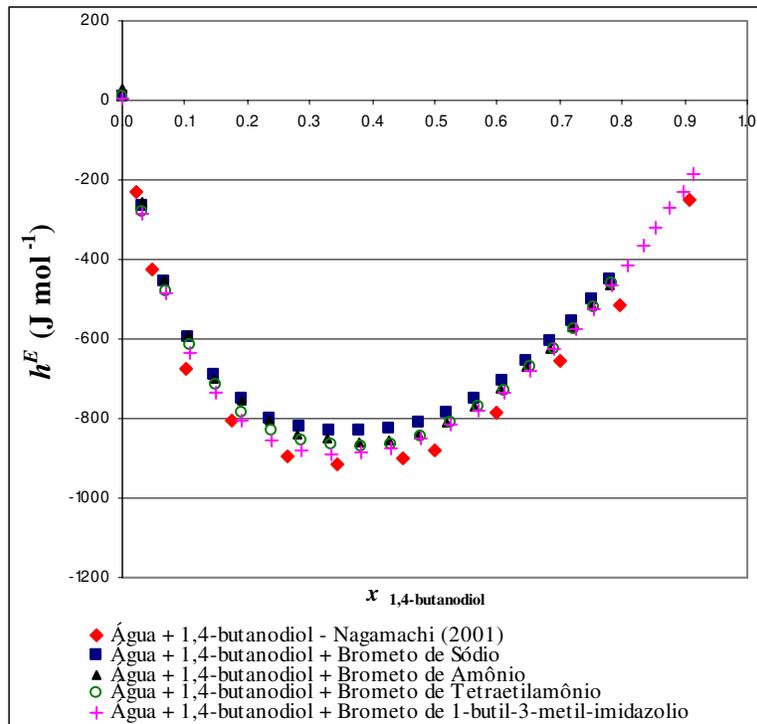


Figura 5.2.5 – Dados experimentais de h^E das soluções contendo (água + 1,4-butanodiol) – Nagamachi (2001) – e (água + 1,4-butanodiol + Eletrólitos) a 298,15 K e a pressão atmosférica.

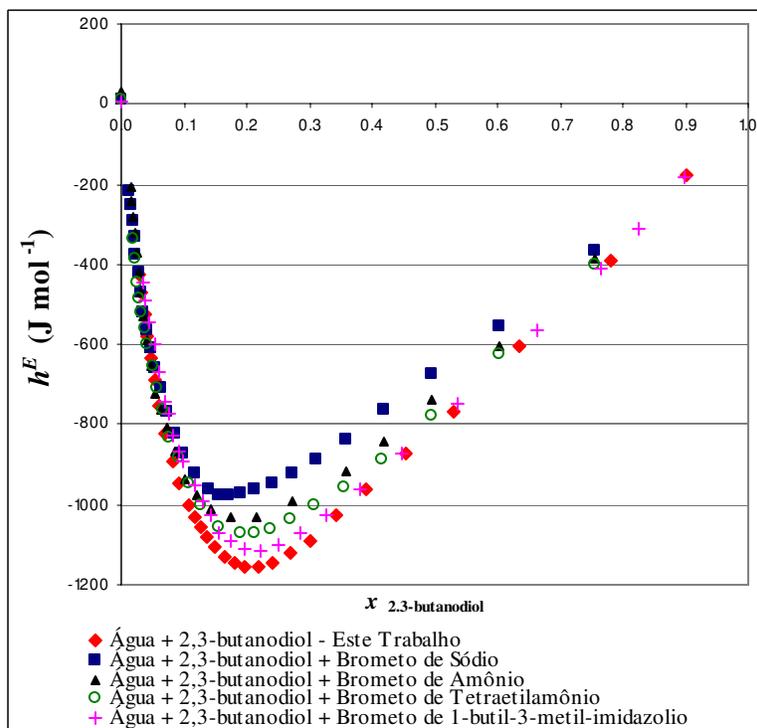


Figura 5.2.6 – Dados experimentais de h^E das soluções contendo (água + 2,3-butanodiol) – Este Trabalho – e (água + 2,3-butanodiol + Eletrólitos) a 298,15 K e a pressão atmosférica.

As tabelas 5.2.28 e 5.2.29 apresentam os valores obtidos experimentalmente do volume molar em excesso das soluções binárias contendo água + di-álcoois a 298,15 K e pressão atmosférica.

Tabela 5.2.28 – Volume molar em excesso (v^E) em função da fração molar do di-álcool das soluções binárias contendo água + 1,2-propanodiol, água + 1,3-propanodiol e água + 1,2-butanodiol a 298,15 K e pressão atmosférica, obtidos experimentalmente por picnometria.

$x_{1,2\text{-propanodiol}}$	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$x_{1,3\text{-propanodiol}}$	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$x_{1,2\text{-butanodiol}}$	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0731 ± 0,0000	-0,219 ± 0,003	0,0731 ± 0,0000	-0,100 ± 0,003	0,0625 ± 0,0000	-0,255 ± 0,003
0,1555 ± 0,0000	-0,480 ± 0,003	0,1555 ± 0,0000	-0,216 ± 0,003	0,1347 ± 0,0000	-0,481 ± 0,003
0,2449 ± 0,0000	-0,620 ± 0,003	0,2449 ± 0,0000	-0,327 ± 0,003	0,2153 ± 0,0000	-0,599 ± 0,003
0,3384 ± 0,0000	-0,662 ± 0,003	0,3384 ± 0,0000	-0,401 ± 0,003	0,3019 ± 0,0000	-0,626 ± 0,003
0,4321 ± 0,0001	-0,653 ± 0,003	0,4321 ± 0,0001	-0,427 ± 0,003	0,3915 ± 0,0001	-0,607 ± 0,003
0,5223 ± 0,0001	-0,598 ± 0,003	0,5223 ± 0,0001	-0,412 ± 0,003	0,4804 ± 0,0001	-0,566 ± 0,003
0,6058 ± 0,0001	-0,531 ± 0,003	0,6058 ± 0,0001	-0,365 ± 0,003	0,5651 ± 0,0001	-0,500 ± 0,003
0,6803 ± 0,0001	-0,449 ± 0,004	0,6803 ± 0,0001	-0,308 ± 0,004	0,6428 ± 0,0001	-0,436 ± 0,004
0,7446 ± 0,0001	-0,373 ± 0,004	0,7446 ± 0,0001	-0,255 ± 0,004	0,7115 ± 0,0001	-0,361 ± 0,004
0,7987 ± 0,0001	-0,300 ± 0,004	0,7987 ± 0,0001	-0,207 ± 0,004	0,7703 ± 0,0001	-0,297 ± 0,004
0,8430 ± 0,0001	-0,248 ± 0,004	0,8430 ± 0,0001	-0,166 ± 0,004	0,8195 ± 0,0001	-0,234 ± 0,004
0,8786 ± 0,0001	-0,189 ± 0,004	0,8786 ± 0,0001	-0,131 ± 0,004	0,8595 ± 0,0001	-0,187 ± 0,004
0,9068 ± 0,0002	-0,146 ± 0,005	0,9068 ± 0,0002	-0,107 ± 0,005	0,8916 ± 0,0002	-0,150 ± 0,005
0,9355 ± 0,0002	-0,105 ± 0,005	0,9355 ± 0,0002	-0,075 ± 0,005	0,9244 ± 0,0002	-0,106 ± 0,005

Tabela 5.2.29 – Volume molar em excesso (v^E) em função da fração molar do di-álcool das soluções binárias contendo água + 1,3-butanodiol, água + 1,4-butanodiol e água + 2,3-butanodiol a 298,15 K e pressão atmosférica, obtidos experimentalmente por picnometria.

$x_{1,3\text{-butanodiol}}$	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$x_{1,4\text{-butanodiol}}$	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	$x_{2,3\text{-butanodiol}}$	v^E ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
0,0625 ± 0,0000	-0,219 ± 0,003	0,0625 ± 0,0000	-0,112 ± 0,003	0,0618 ± 0,0000	-0,371 ± 0,003
0,1347 ± 0,0000	-0,471 ± 0,003	0,1347 ± 0,0000	-0,288 ± 0,003	0,0811 ± 0,0000	-0,459 ± 0,003
0,2153 ± 0,0000	-0,649 ± 0,003	0,2153 ± 0,0000	-0,441 ± 0,003	0,1083 ± 0,0000	-0,549 ± 0,003
0,3019 ± 0,0000	-0,748 ± 0,003	0,3019 ± 0,0000	-0,526 ± 0,003	0,1379 ± 0,0000	-0,653 ± 0,003
0,3915 ± 0,0001	-0,775 ± 0,003	0,3915 ± 0,0001	-0,563 ± 0,003	0,1796 ± 0,0001	-0,767 ± 0,003
0,4804 ± 0,0001	-0,771 ± 0,003	0,4804 ± 0,0001	-0,560 ± 0,003	0,2179 ± 0,0001	-0,835 ± 0,003
0,5651 ± 0,0001	-0,729 ± 0,003	0,5651 ± 0,0001	-0,529 ± 0,003	0,2561 ± 0,0001	-0,875 ± 0,003
0,6428 ± 0,0001	-0,659 ± 0,004	0,6428 ± 0,0001	-0,477 ± 0,004	0,3027 ± 0,0001	-0,895 ± 0,004
0,7115 ± 0,0001	-0,570 ± 0,004	0,7115 ± 0,0001	-0,401 ± 0,004	0,3426 ± 0,0001	-0,896 ± 0,004
0,7703 ± 0,0001	-0,487 ± 0,004	0,7703 ± 0,0001	-0,338 ± 0,004	0,4238 ± 0,0001	-0,865 ± 0,004
0,8195 ± 0,0001	-0,401 ± 0,004	0,8195 ± 0,0001	-0,274 ± 0,004	0,5308 ± 0,0001	-0,773 ± 0,004
0,8595 ± 0,0001	-0,339 ± 0,004	0,8595 ± 0,0001	-0,228 ± 0,004	0,6352 ± 0,0001	-0,634 ± 0,004
0,8916 ± 0,0002	-0,281 ± 0,005	0,8916 ± 0,0002	-0,187 ± 0,005	0,7805 ± 0,0002	-0,416 ± 0,005
0,9244 ± 0,0002	-0,205 ± 0,005	0,9244 ± 0,0002	-0,140 ± 0,005	0,9001 ± 0,0002	-0,192 ± 0,005

Esses valores estão em excelente concordância com aqueles determinados experimentalmente por George e Sastry (2003) (utilizando um densímetro Anton Paar modelo DMA 5000) Os valores experimentais do volume molar em excesso das soluções ternárias contendo água + di-álcool + eletrólito, obtidos por picnometria (conforme apresentado no Capítulo 4), estão representados nas figuras 5.2.7 a 5.2.12.

Assim como nas figuras que representam os dados experimentais de h^E , verifica-se que o valor do volume molar em excesso na fração molar 0,0 do di-álcool é diferente de zero, nas figuras abaixo representadas. Os valores de v^E determinados experimentalmente das soluções contendo água + eletrólito, cuja molalidade é 0,1M, são: água + brometo de sódio = $-0,0047 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, água + brometo de amônio = $-0,0229 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, água + brometo de tetraetilamônio = $-0,0694 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ e água + brometo de 1-butil-3-metilimidazolio = $-0,0086 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Esses valores foram calculados utilizando-se as expressões (4.2.2.6) e (4.2.2.7), desconsiderando-se os termos referentes ao di-álcool.

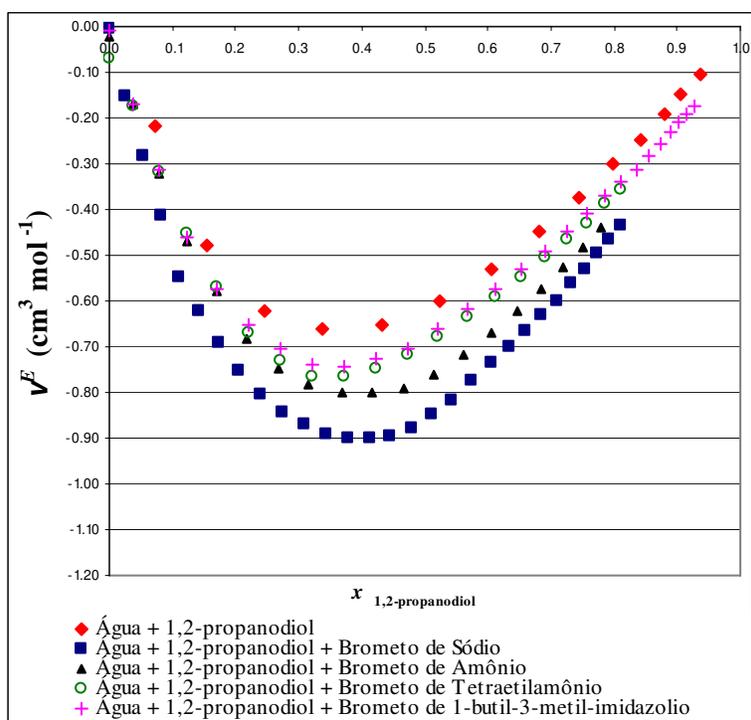


Figura 5.2.7 – Dados experimentais de v^E das soluções contendo (água + 1,2-propanodiol) e (água + 1,2-propanodiol + Eletrólitos) a 298,15 K e a pressão atmosférica.

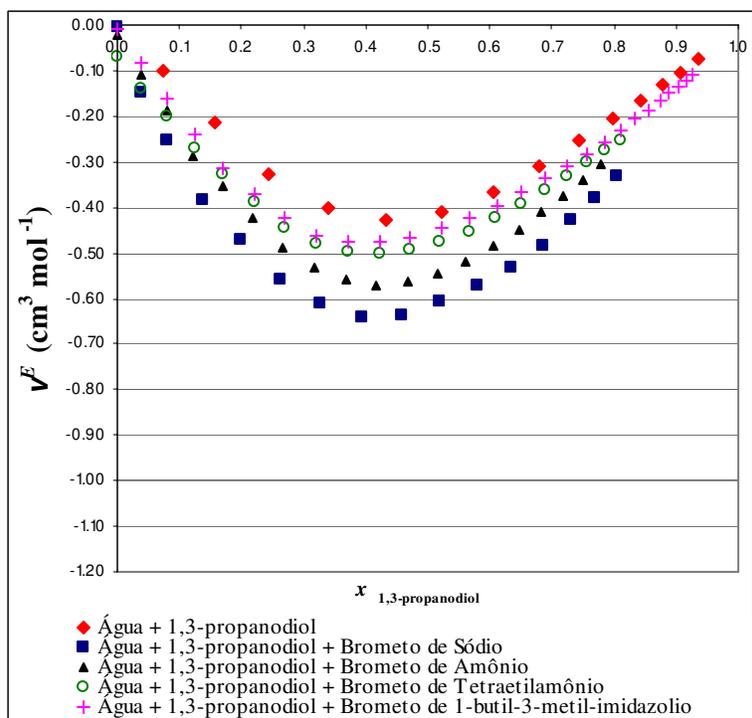


Figura 5.2.8 – Dados experimentais de v^E das soluções contendo (água + 1,3-propanodiol) e (água + 1,3-propanodiol + Eletrólitos) a 298,15 K e a pressão atmosférica.

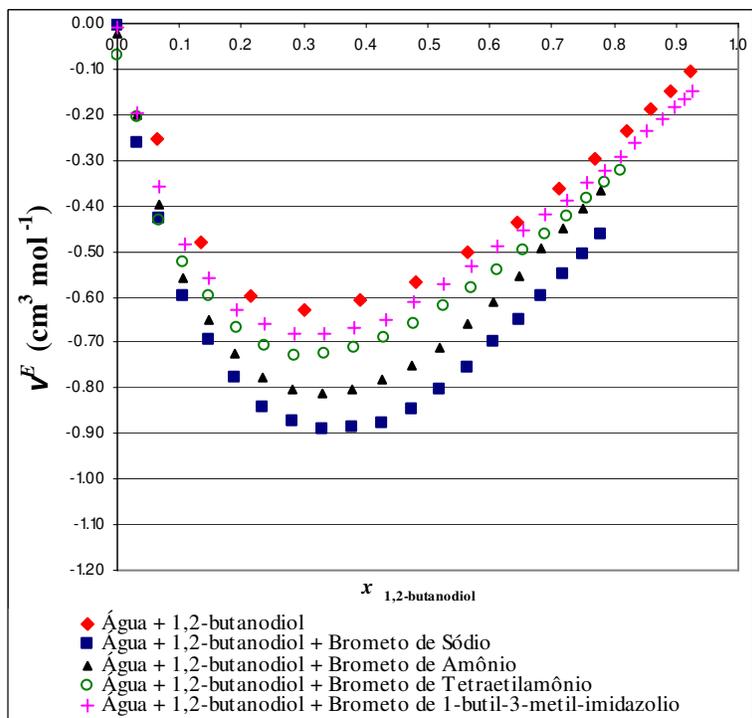


Figura 5.2.9 – Dados experimentais de v^E das soluções contendo (água + 1,2-butanodiol) e (água + 1,2-butanodiol + Eletrólitos) a 298,15 K e a pressão atmosférica.

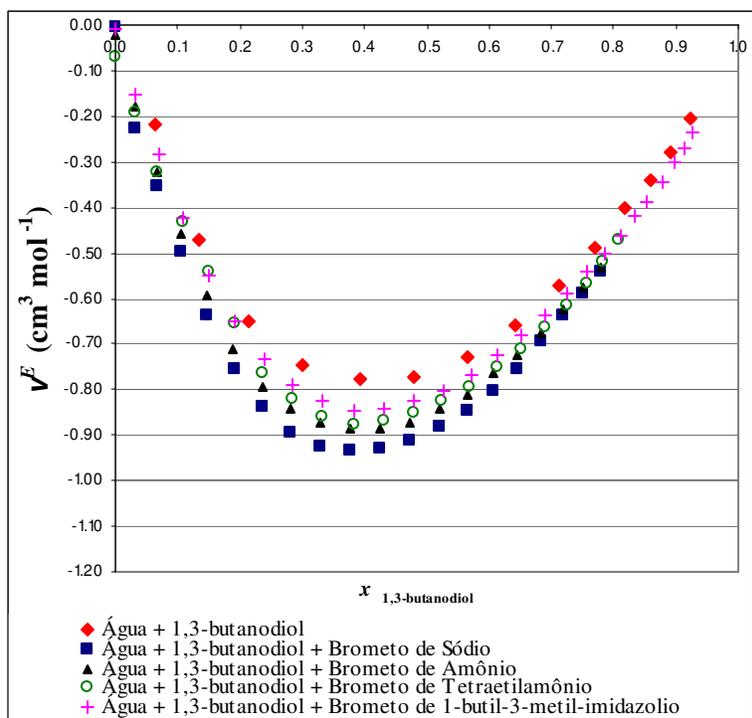


Figura 5.2.10 – Dados experimentais de v^E das soluções contendo (água + 1,3-butanodiol) e (água + 1,3-butanodiol + Eletrólitos) a 298,15 K e a pressão atmosférica.

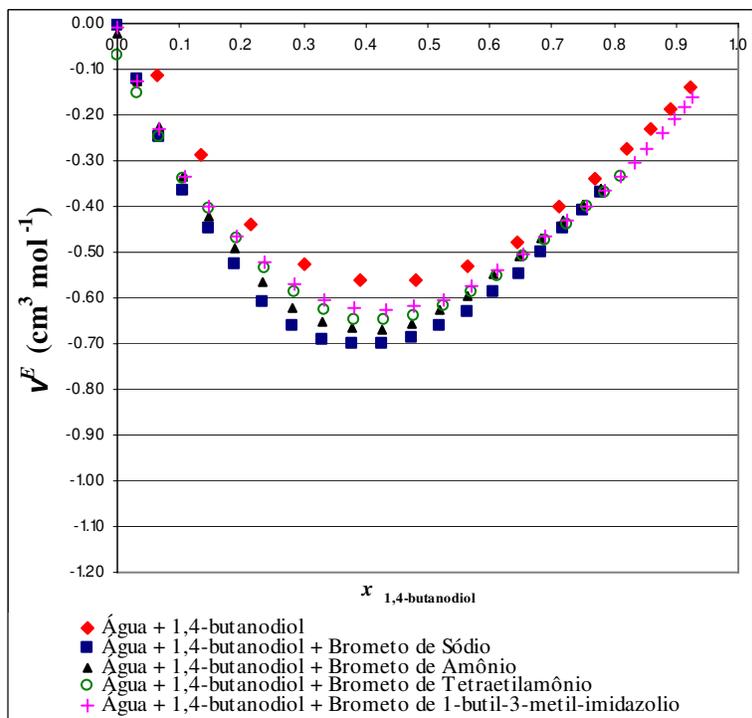


Figura 5.2.11 – Dados experimentais de v^E das soluções contendo (água + 1,4-butanodiol) e (água + 1,4-butanodiol + Eletrólitos) a 298,15 K e a pressão atmosférica.

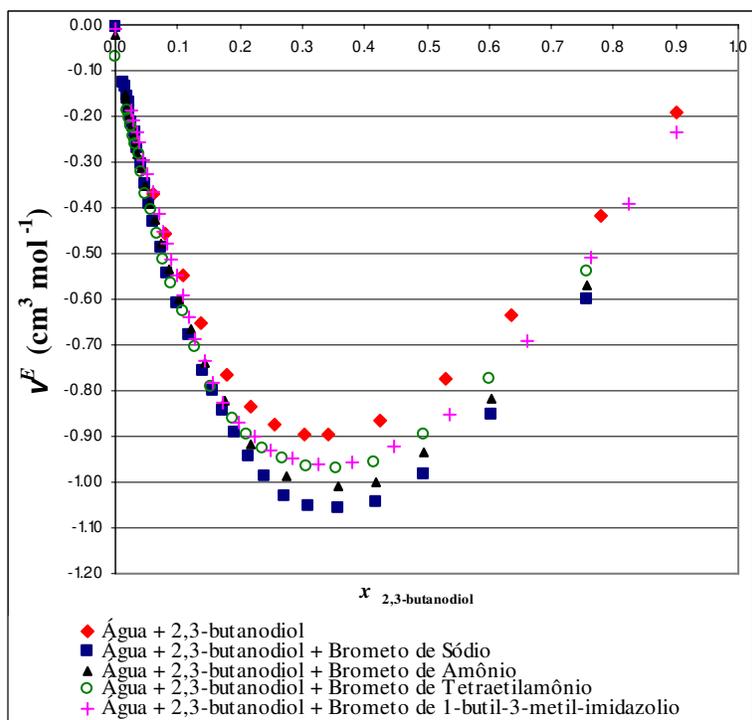


Figura 5.2.12 – Dados experimentais de v^E das soluções contendo (água + 2,3-butanodiol) e (água + 2,3-butanodiol + Eletrólitos) a 298,15 K e a pressão atmosférica.

6. MODELAGEM

A proposta do presente trabalho consiste na obtenção de uma expressão para a entalpia molar em excesso (h^E) de soluções ternárias contendo um solvente, um co-solvente e um eletrólito, a partir de uma equação de estado, explícita em termos da pressão, que gera a equação da energia de Helmholtz molar; dessa é obtida uma expressão da energia de Helmholtz molar em excesso (a^E), em seguida uma expressão para a energia de Gibbs molar em excesso (g^E) e, finalmente, por derivação, a expressão para h^E . Para isso, o roteiro de obtenção dessa expressão é apresentado a seguir.

6.1 Equação de Estado para Soluções Ternárias Contendo Eletrólitos

O desenvolvimento da expressão para a entalpia molar em excesso para um sistema ternário contendo solvente, co-solvente e um eletrólito inicia-se com a apresentação de uma equação de estado explícita em termos da pressão, constituída pela soma de quatro contribuições: a primeira e a segunda representam as forças de repulsão e de curto alcance (atração), que ocorrem entre as moléculas do solvente (água) e do co-solvente (di-álcool); a terceira e a quarta estão associadas às interações de longo e de curto alcance, que envolvem as espécies iônicas. Tal expressão é representada por

$$P = P_{RF} + P_{SR1} + P_{LR} + P_{SR2} \quad (6.1.1)$$

em que os subscritos RF , $SR1$, LR e $SR2$ são designações dos termos referentes às forças: de repulsão (repulsive forces), de atração (short range 1), de longo alcance envolvendo eletrólitos (long range) e de curto alcance específicas aos eletrólitos (short range 2), respectivamente. Os termos P_{RF} e P_{SR1} da equação (6.1.1) são representados por

$$P_{(RF+SR1)} = \frac{RT\left(1 + \frac{b}{4V_m} + \left(\frac{b}{4V_m}\right)^2 - \left(\frac{b}{4V_m}\right)^3\right)}{V_m\left(1 - \frac{b}{4V_m}\right)^3} - \frac{a}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (6.1.2)$$

na qual a e b são os parâmetros que representam as forças de atração entre as moléculas e o volume molecular, respectivamente, e V_m é o volume molar da solução. Esta expressão

consiste na modificação da equação de estado de Peng-Robinson (1976), cujo termo de atração (P_{SR}) permanece inalterado, mas o termo de repulsão (P_{RF}) é substituído pelo termo proposto por Carnahan-Starling (1969), mais consistente em termos da representação das forças de repulsão existentes entre as moléculas de substâncias classificadas como não-eletrólitos. Essa consistência foi testada com a aplicação da equação proposta na predição de dados PVT (pressão de saturação (P), volume de saturação do líquido V^{sat}_L ou volume de saturação do gás V^{sat}_G , e temperatura (T)) de substâncias apolares e polares, mostrando que os dados calculados estão mais próximos dos dados experimentais, comparados aos dados calculados usando-se a equação de Peng-Robinson (1976) em seu formato original.

O termo P_{LR} representa as interações de longo alcance (denominadas também como interações eletrostáticas) entre íons. A expressão proposta por Ball et al (1985), que é uma simplificação do termo proposto por Planche e Renon (1981) foi utilizada e é representada por

$$P_{LR} = -\frac{\alpha_{LR}^2 RT}{4\pi D} \left(\frac{\partial D}{\partial V_m} \right)_{T, n_k} \sum_j \frac{x_j Z_j^2 \Gamma}{1 + \Gamma \sigma_j} - \frac{\Gamma^3 RT}{3\pi N} \quad (6.1.3)$$

em que

$$\alpha_{LR}^2 = \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 D R T} \quad (6.1.4)$$

com N (número de Avogadro) = $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, e (carga do elétron) = $1,6021 \times 10^{-19} \text{ C}$, ε_0 (permissividade elétrica no vácuo) = $8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ M}^{-1}$, R (constante universal dos gases) = $0,08314 \text{ bar L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e D representando a constante dielétrica da solução

$$D = 1 + (D_{a+da} - 1) \frac{1 - \left(\frac{N\pi}{6} \sum_j \frac{x_j \sigma_j^3}{V_m} \right)}{1 + 0,5 \left(\frac{N\pi}{6} \sum_j \frac{x_j \sigma_j^3}{V_m} \right)} \quad (6.1.5)$$

em que D_{a+da} é a constante dielétrica da solução formada pela água e pelo di-álcool, x_j é a fração molar dos íons, V_m o volume molar da solução e σ_j o diâmetro dos íons (cátions e ânions). A constante dielétrica da solução água + di-álcool é calculada utilizando-se a seguinte expressão:

$$D_{a+da} = D_a x_a + D_{da} x_{da} \quad (6.1.6)$$

As constantes dielétricas utilizadas neste trabalho para a água e os di-alcoóis são: água = 78,438, 1,2-propanodiol = 28,360, 1,3-propanodiol = 34,299, 1,2-butanodiol = 22,569, 1,3-butanodiol = 28,825, 1,4-butanodiol = 31,822 e 2,3-butanodiol = 20,870, os quais estão presentes em George e Sastry (2003). Na equação (6.1.3) Z_j é a carga do íon e Γ (fator de cobertura – “*shielding factor*”) é obtido pela expressão

$$4\Gamma^2 = \alpha_{LR}^2 N \sum_j \frac{x_j}{V_m} \left(\frac{Z_j}{1 + \Gamma \sigma_j} \right)^2 \quad (6.1.7)$$

em que Γ é uma quantidade expressa em m^{-1} . O termo $(\partial D / \partial V_m)_{T,nk}$ representa a derivada da constante dielétrica em relação ao volume molar, ambas da solução, à temperatura e quantidade de matéria constantes.

O termo P_{SR2} está relacionado com a representação das interações de curto alcance envolvendo espécies iônicas

$$P_{SR2} = - \sum_k \sum_l \frac{x_k x_l W_{kl}}{V_m^2 \left(1 - \left(\frac{N\pi}{6} \sum_k \frac{x_k \sigma_k^3}{V_m} \right) \right)^2} RT \quad (6.1.8)$$

na qual pelo menos k e l são íons, x é a fração molar da espécie (íon ou molécula), W_{kl} é o parâmetro de interação entre íon-íon, ou íon-solvente, ou íon-co-solvente, V_m é o volume molar da solução e σ_k é o diâmetro da espécie k (íon ou molécula do solvente ou do co-solvente). As equações (6.1.3) e (6.1.8) são formas simplificadas propostas por Ball et al (1985) das equações originais de Planche e Renon (1981), para a representação das interações entre íons e solventes em soluções contendo eletrólitos.

6.2 Energia de Helmholtz Molar e Energia de Helmholtz Molar em Excesso

Substituindo-se a equação (6.1.1) em (3.1.10) – Capítulo 3 e desenvolvendo-se a integral, com o auxílio de um software disponível na internet (www.quickmath.com) é possível obter-se uma expressão para a energia de Helmholtz molar para soluções ternárias contendo um solvente, um co-solvente e um eletrólito, cujas características estão diretamente associadas à equação de estado proposta em 6.1

$$(a - a^0)_S = (a - a^0)_{RF} + (a - a^0)_{SR1} + (a - a^0)_{LR} + (a - a^0)_{SR2} + RT \ln \frac{V_m^0}{V_m} \quad (6.2.1)$$

em que $(a - a^0)$ representa a diferença entre o valor da energia de Helmholtz molar da solução real e o valor dessa grandeza da solução no estado de referência, ambas nas mesmas condições de temperatura e composição. A variação da energia de Helmholtz molar pode ser representada da mesma forma que a equação (6.1.1), ou seja: como a soma de termos (contribuições) específicos a cada tipo de interação que ocorre em soluções ternárias contendo eletrólito. Os termos do lado direito da expressão (6.2.1) referentes às interações RF , $SR1$, LR e $SR2$ são

$$(a - a^0)_{RF} = -\frac{bRT(3b - 16V_m)}{(b - 4V_m)^2} \quad (6.2.2)$$

$$(a - a^0)_{SR1} = -\frac{a \ln \left(\frac{V_m + 2,414b}{V_m - 0,414b} \right)}{2\sqrt{2}b} \quad (6.2.3)$$

$$(a - a^0)_{LR} = -\frac{\alpha^2 RT}{4\pi} \sum_j \frac{x_j Z_j^2 \Gamma}{1 + \Gamma \sigma_j} + \frac{\Gamma^3 V_m RT}{3\pi N} \quad (6.2.4)$$

$$(a - a^0)_{SR2} = \sum_k \sum_l \frac{x_k x_l W_{kl}}{V_m (1 - \xi)} RT \quad (6.2.5)$$

A simbologia destas equações é a mesma apresentada em 6.1. A expressão para a energia de Helmholtz molar em excesso (a^E) de uma solução ternária é representada por

$$a^E = (a - a^0)_s - a^{S.Ideal} \quad (6.2.6)$$

na qual

$$(a - a^0)_s = \left(\left(-\frac{b_s RT(3b_s - 16V_m)}{(b_s - 4V_m)^2} - \frac{a_s \ln \left(\frac{V_m + 2.414b_s}{V_m - 0.414b_s} \right)}{2\sqrt{2}b_s} \right)_{RF+SR_1} \right) + RT \ln \frac{V_m^0}{V_m} +$$

$$\left(\left(-\frac{\alpha_{LR}^2}{4\pi} \left(x_C \Gamma \left(\frac{Z_C^2}{1 + \Gamma \sigma_C} \right) + x_A \Gamma \left(\frac{Z_A^2}{1 + \Gamma \sigma_A} \right) \right) + \frac{V_m \Gamma^3}{3\pi N} \right)_{LR} RT \right)_{LR} +$$

$$\left(\left(\frac{x_a x_C W_{aC} + x_a x_A W_{aA} + x_{da} x_C W_{daC} + x_{da} x_A W_{daA}}{V_m - (x_a b_a + x_{da} b_{da} + x_C b_C + x_A b_A)} \right) RT \right)_{SR_2}$$

e

$$a^{S.Ideal} = x_a a_a + x_{da} a_{da} + x_C a_C + x_A a_A + RT \sum (x_i \ln x_i) \quad (6.2.8)$$

Na expressão (6.2.7) a_s e b_s são os parâmetros que representam as forças de atração entre as moléculas e o volume molecular, respectivamente, característicos de soluções ternárias contendo solvente + co-solvente + eletrólito, e são representados por

$$a_s = x_a^2 a_a + 2x_a x_{da} (a_a a_{da})^{0.5} (1 - A_s) + x_{da}^2 a_{da} \quad (6.2.9)$$

e

$$b_s = x_a^2 b_a + 2x_a x_{da} (b_a b_{da})^{0.5} (1 - B_s) + x_{da}^2 b_{da} + x_C b_C + x_A b_A \quad (6.2.10)$$

nas quais os subscritos a , da , C e A indicam termos relativos à água, ao di-álcool, aos cátions e aos ânions, respectivamente; A_s e B_s são parâmetros refletem os desvios da média geométrica utilizada nas expressões (6.2.10) e (6.2.11); b_C e b_A são os volumes dos cátions e ânions. Na expressão (6.2.8) os termos $a_a = (a - a^0)_a$ e $a_{da} = (a - a^0)_{da}$ são

$$(a - a^0)_a = \left(-\frac{b_a RT(3b_a - 16V_{m_a})}{(b_a - 4V_{m_a})^2} - \frac{a_a \ln\left(\frac{V_{m_a} + 2.414b_a}{V_{m_a} - 0.414b_a}\right)}{2\sqrt{2}b_a} + RT \ln \frac{V_{m_a}^0}{V_{m_a}} \right) \quad (6.2.11)$$

e

$$(a - a^0)_{da} = \left(-\frac{b_{da} RT(3b_{da} - 16V_{m_{da}})}{(b_{da} - 4V_{m_{da}})^2} - \frac{a_{da} \ln\left(\frac{V_{m_{da}} + 2.414b_{da}}{V_{m_{da}} - 0.414b_{da}}\right)}{2\sqrt{2}b_{da}} + RT \ln \frac{V_{m_{da}}^0}{V_{m_{da}}} \right) \quad (6.2.12)$$

em que a_a e a_{da} representam as forças de atração entre as moléculas dos componentes puros água e di-álcool, respectivamente, b_a e b_{da} são os volumes moleculares da água e do di-álcool e V_{ma} e V_{mda} são os volumes molares da água e do di-álcool, respectivamente. Aqui, $(a - a^0)_a$ e $(a - a^0)_{da}$ representam a diferença entre a energia de Helmholtz molar das espécies moleculares puras (água e di-álcool) na condição real e o valor dessa grandeza no estado de gás ideal ($P \rightarrow 0$, $V \rightarrow \infty$) dessas espécies. O eletrólito é considerado neste trabalho como um soluto presente na solução ideal à diluição infinita.

Os termos a_C e a_A estão relacionados à presença dos cátions e ânions na solução ideal contendo eletrólito (expressão (6.2.8)) e são representados pelas expressões:

$$a_C = \left(\frac{\partial(A - A^0)}{\partial n_C} \right)_{T,v,n_a} = \left(\frac{\partial((a - a^0)n_T)}{\partial n_C} \right)_{T,v,n_a} \quad (6.2.13)$$

$$a_A = \left(\frac{\partial(A - A^0)}{\partial n_A} \right)_{T,v,n_a} = \left(\frac{\partial((a - a^0)n_T)}{\partial n_A} \right)_{T,v,n_a} \quad (6.2.14)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial((a-a^0)n_T)}{\partial n_c} &= \left(-\frac{b_s RT(3b_s - 16V)}{(b_s - 4V)^2} - a_s \frac{\ln\left(\frac{V + 2,414 b_s}{V - 0,414 b_s}\right)}{2\sqrt{2}b_s} \right)_{(RF+SR1)} - \\
&\left(\frac{0,11\Gamma^3 RTV}{N} - 0,17 \frac{\left(\frac{n_c \Gamma Z_C}{(1 + \Gamma \sigma_C)} \right) + \left(\frac{n_A \Gamma Z_A}{(1 + \Gamma \sigma_A)} \right)}{T \left[1 + \left(1 - \frac{n_c b_C}{V} - \frac{n_A b_A}{V} \right) \frac{(x_a D_a + x_{da} D_{da} - 1)}{\left(1 - \frac{n_c b_C}{V} - \frac{n_A b_A}{V} \right) \frac{1}{2}} \right]} \right)_{LR} + \\
&\left(\frac{b_c n_c RT n_a W_{ac}}{\left(n_A b_A + b_c n_c + V - n_a^2 b_a - 2n_a n_{da} (1 - B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} - n_{da}^2 b_{da} \right)^2} \right)_{SR2} \\
&\left(\frac{RT n_a W_{ac}}{n_A b_A + b_c n_c + V - n_a^2 b_a - 2n_a n_{da} (1 - B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} - n_{da}^2 b_{da}} \right)_{SR2}
\end{aligned} \tag{6.2.15}$$

e

$$\begin{aligned}
\frac{\partial((a-a^0)n_T)}{\partial n_A} &= \left(-\frac{b_s RT(3b_s - 16V)}{(b_s - 4V)^2} - a_s \frac{\ln\left(\frac{V + 2,414 b_s}{V - 0,414 b_s}\right)}{2\sqrt{2}b_s} \right)_{(RF+SR1)} - \\
&\left(\frac{0,11\Gamma^3 RTV}{N} - 0,17 \frac{\left(\frac{x_c \Gamma Z_C}{(1 + \Gamma \sigma_C)} \right) + \left(\frac{x_A \Gamma Z_A}{(1 + \Gamma \sigma_A)} \right)}{T \left[1 + \left(1 - \frac{x_c b_C}{V_m} - \frac{x_A b_A}{V_m} \right) \frac{(x_a D_a + x_{da} D_{da} - 1)}{\left(1 - \frac{x_c b_C}{V_m} - \frac{x_A b_A}{V_m} \right) \frac{1}{2}} \right]} \right)_{LR} + \\
&\left(\frac{n_c b_A RT n_a W_{ac}}{\left(n_A b_A + n_c b_C + V - n_a^2 b_a - 2n_a n_{da} (1 - B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} - n_{da}^2 b_{da} \right)^2} \right)_{SR2}
\end{aligned} \tag{6.2.16}$$

nas quais V é o volume total da solução e W_{ac} é o parâmetro ajustável correspondente à interação entre as moléculas de água e os cátions. Essas expressões foram obtidas utilizando-se o software quickmath. Os métodos de obtenção dos parâmetros A_S , B_S e W_{ac} serão apresentados em 6.3.

6.3 Entalpia Molar em Excesso

Conforme demonstração apresentada no Capítulo 3, a energia de Helmholtz molar em excesso relaciona-se à energia de Gibbs molar em excesso ($a_v^E = g_p^E$) que, por sua vez, tem relação com a entalpia molar em excesso, conforme a seguinte expressão:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{g^E}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, x_i} = -\frac{h^E}{T^2} \quad (3.1.18)$$

Dessa forma, dividindo-se a equação (6.2.6) por T

$$\frac{a^E}{T} = \frac{g^E}{T} = \frac{(a-a^0)_S}{T} - x_a \frac{(a-a^0)_a}{T} - x_{da} \frac{(a-a^0)_{da}}{T} - x_{El} \frac{(a-a^0)_{El}}{T} - R \sum (x_i \ln x_i) \quad (6.3.1)$$

derivando (6.3.1) em relação à T e substituindo-a em (3.1.18) tem-se:

$$h^E = - \left(\frac{\partial \left(\frac{(a-a^0)_S}{T} \right)}{\partial T} - x_a \frac{\partial \left(\frac{(a-a^0)_a}{T} \right)}{\partial T} - x_{da} \frac{\partial \left(\frac{(a-a^0)_{da}}{T} \right)}{\partial T} - x_{El} \frac{\partial \left(\frac{(a-a^0)_{El}}{T} \right)}{\partial T} \right) T^2 \quad (6.3.2)$$

Antes de apresentar os termos que compõem a equação (6.3.2) é necessário mencionar algumas considerações e simplificações consideradas para o desenvolvimento da equação para a representação dos dados de entalpia molar em excesso.

a) Termo SR2: dependência com a temperatura

O termo que representa as forças de curto alcance específicas aos eletrólitos (short range 2) foi apresentado originalmente no trabalho de Planche e Renon (1981), para soluções binárias contendo água + eletrólito. Nessa abordagem, os autores consideram a seguinte expressão para representar as interações que ocorrem entre espécies iônicas e solventes:

$$\frac{u_{kl}(r)}{kT} = \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 D r k T} + \frac{W_{kl}}{2\pi N r} \delta'(r - \sigma_{kl}) \quad (6.3.3)$$

$$u_{kl}(r) = \infty \quad \text{para} \quad r > \sigma_{kl} = (\sigma_k + \sigma_l)/2 \quad \text{ou} \quad r < \sigma_{kl}$$

em que a simbologia é a mesma apresentada para as expressões dos subitens anteriores, $u_{kl}(r)$ é a energia potencial das espécies k e l e δ' é a derivada da função de Dirac. Esse potencial leva em consideração as forças de Coulomb de longo alcance (LR) bem como as interações de curto alcance (SR2) que são caracterizadas pelo parâmetro W_{kl} , (dependente da temperatura) e, em particular, foi considerado no trabalho de Planche e Renon (1981) para a fase líquida como:

$$W_{kl} = \frac{A_{kl}^0}{T} (1 - \alpha_{kl} T + 2\alpha_{kl} \gamma T^2) \exp[\alpha_{kl} T (1 - \gamma T)] \quad (6.3.4)$$

com $\gamma = 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_{kl} \geq 0$. Dessa forma, os parâmetros ajustáveis relacionados à contribuição SR2 são A_{kl} , σ_{kl} , σ_k e α_{kl} .

Além de Planche e Renon, Ball et al (1985) também utilizaram esse potencial de interação para a contribuição SR2 (com W_{kl} dependente da temperatura), nos cálculos da energia de Helmholtz molar, bem como em outras propriedades termodinâmicas de soluções binárias (água + eletrólito) e ternárias (água + eletrólito + eletrólito) como potencial químico, equação de estado e coeficiente osmótico.

Entretanto, uma simplificação foi proposta por Fürst e Renon (1993) para o termo SR2, representada pela equação (6.2.5) acima, para a predição dessas propriedades termodinâmicas de soluções binárias (água + eletrólito) e ternárias (água + eletrólito + eletrólito) e Zuo e Furst ((1998), (2000)) estenderam a aplicação a soluções ternárias contendo solvente + co-solvente + eletrólito. Desenvolvendo-se os somatórios da expressão (6.2.5) e considerando-se todas as possibilidades de interações existentes em uma solução contendo solvente (água) + co-solvente (di-álcool) + eletrólito, tem-se:

$$(a-a^0)_{SR2} = \left(\frac{x_a x_C W_{aC} + x_a x_A W_{aA} + x_{da} x_C W_{daC} + x_{da} x_A W_{daA} + x_C x_C W_{CC} + x_A x_A W_{AA} + x_C x_A W_{CA}}{V_m - b_S} \right) RT \quad (6.3.5)$$

em que W_{aC} , W_{aA} , W_{daC} , W_{daA} , W_{CC} , W_{AA} e W_{CA} são os parâmetros ajustáveis de interação entre a solvente e o cátion, o solvente e o ânion, o co-solvente e o cátion, o co-solvente e o ânion, o cátion e o cátion, o ânion e o ânion, e o cátion e o ânion, respectivamente, e b_S refere-se ao parâmetro que representa o volume molecular para a solução ternária (expressão (6.2.10)). Devido aos efeitos repulsivos gerados nos íons de cargas semelhantes e pela baixa solvatação dos ânions (em relação à solvatação dos cátions) pelas moléculas do solvente e do co-solvente, os parâmetros W_{aA} , W_{daA} , W_{CC} e W_{AA} são desconsiderados nos trabalhos de Zuo e Furst ((1998), (2000)); essas desconsiderações são mantidas no presente estudo. Além desses parâmetros, outros dois não são considerados neste trabalho:

- W_{daC} , pois foi observado experimentalmente que não há solubilização dos eletrólitos nos di-álcoois; essa insolubilidade foi verificada pela não variação da temperatura no processo de mistura (observado no termômetro do calorímetro) e pela observação da precipitação do eletrólito no fundo do vaso Dewar, ao ser misturado com os di-alcoóis. Dessa forma considerou-se que não há interação entre di-álcool e cátions;
- W_{CA} , já que as soluções estudadas possuem concentrações de 0,1 molal e as interações entre cátions e ânions não ocorrem.

Com isso, a equação (6.3.5) reduz-se a

$$(a-a^0)_{SR2} = \left(\frac{x_a x_C W_{ac}}{V_m - b_s} \right) RT \quad (6.3.6)$$

Para a aplicação da equação (6.3.6) como contribuição ao valor calculado da entalpia molar em excesso de soluções ternárias contendo eletrólitos, é necessário dividi-la por T e, em seguida, derivá-la em relação à temperatura (T). Este procedimento matemático anula o termo SR2 e as interações de curto alcance não são representadas nos cálculos de h^E . Dessa forma, considerou-se o parâmetro W_{ac} dependente da temperatura, utilizando-se uma expressão mais simples que aquela proposta por Planché e Renon (1981):

$$W_{ac} = C_{ac}(1 - \gamma \cdot T) \quad (6.3.7)$$

em que C_{ac} é o parâmetro ajustável (em L mol⁻¹) e γ é uma constante ($1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, como no trabalho de Ball et al (1985)). Dessa forma, substituindo-se (6.3.7) em (6.3.6) tem-se:

$$(a-a^0)_{SR2} = \left(\frac{x_a x_C C_{ac}(1 - \gamma \cdot T)}{V_m - b_s} \right) RT \quad (6.3.8)$$

que dividida por T e derivada em relação a T , tem-se:

$$\frac{\partial \left((a-a^0)_{SR2} / T \right)}{\partial T} = \left(- \frac{x_a x_C C_{ac} \cdot \gamma}{V_m - b_s} \right) R \quad (6.3.9)$$

b) Co-volume do cátion: termo b_C

A expressão (6.2.10) representa o parâmetro referente ao volume ocupado tanto pelas moléculas do solvente e do co-solvente, bem como do cátion e do ânion contidos no eletrólito das soluções ternárias estudadas. Os volumes moleculares da água e do di-álcool (b_a e b_{da}) são determinados a partir dos dados experimentais de pressão, volume e temperatura destas substâncias, utilizando-se a equação de estado representada pela expressão (6.1.2) aplicada a componentes puros. A determinação do volume do cátion (b_C) é feita utilizando-se a expressão

$$b_c = \frac{\sigma_c^3 N \pi}{6} \quad (6.3.10)$$

em que σ_c é o diâmetro do cátion, N é o número de Avogadro e $\pi = 3,1416$. O diâmetro de um cátion na presença de um determinado solvente pode ser calculado usando-se a equação de Stokes (Zuo et al (2000))

$$\sigma_c = 1,64 \frac{|Z_c|}{\Lambda_c^0 \eta} \quad (6.3.11)$$

na qual Λ_c^0 e η são a condutância limite do cátion e a viscosidade do solvente, respectivamente. Para o caso de uma solução contendo (cátion + ânion) e dois solventes, o diâmetro do cátion será diferente daquele calculado para cada solvente puro. Entretanto, os valores dos diâmetros dos cátions utilizados neste trabalho são: $\text{Na}^+ = 3,68 \times 10^{-10}$ m, $\text{NH}_4^+ = 2,50 \times 10^{-10}$ m (ambos apresentados em Zuo et al (2000)), $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+ = 5,65 \times 10^{-10}$ m (Zuo e Fürst (1997)) e $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2^+ = 8,25 \times 10^{-10}$ m (Gardas e Coutinho (2008)). Para calcular o diâmetro do cátion presente em uma solução contendo um solvente (água) + um co-solvente (di-álcool), a seguinte expressão é proposta:

$$\sigma_{c_{a+da}} = \left(\sigma_{c_a}^3 \sigma_{c_{da}}^3 \right)^{0,5} (1 - E_{a+da}) \quad (6.3.12)$$

em que σ_{c_a} e $\sigma_{c_{da}}$ são os diâmetros de Stokes do cátion na presença da água e do di-álcool (puros), respectivamente, e E_{a+da} é um parâmetro ajustável que reflete os desvios em relação à média geométrica. Substituindo-se (6.3.12) em (6.3.10), tem-se o valor do volume do cátion na presença de dois solventes:

$$b_{c_{a+da}} = \frac{N \pi}{6} \left(\sigma_{c_a}^3 \sigma_{c_{da}}^3 \right)^{0,5} (1 - E_{a+da}) \quad (6.3.13)$$

Para a água, os diâmetros dos cátions dos eletrólitos (calculados através da expressão (6.3.11)) utilizados neste trabalho são encontrados na literatura; entretanto, para os di-álcoois, tais diâmetros não estão disponíveis. No trabalho de Zuo et al (2000), foram

determinados os diâmetros (em angstroms) do cátion Na^+ presentes em 1-propanol (8,65), 2-propanol (8,65), 1-butanol (9,50) e 2-butanol (9,50), a 298,15K. Já em um trabalho anterior, Zuo e Fürst (1998) consideram que os diâmetros dos cátions presentes em qualquer solvente são idênticos àqueles contidos em água. Levando-se em consideração estas duas possibilidades, optou-se neste trabalho por considerar o valor do diâmetro dos cátions dos eletrólitos das soluções ternárias estudadas, igual a 10 angstroms, que é um valor próximo daquele apresentado para os propanóis e butanóis estudados em Zuo et al (2000). Esta escolha acredita-se ser viável, já que os álcoois possuem cadeias carbônicas idênticas aos di-álcoois estudados, diferindo apenas na quantidade de grupos hidroxila (um nos álcoois e dois nos di-álcoois).

Substituindo-se o diâmetro do ânion na expressão (6.3.10), é possível calcular-se o volume do ânion (b_A). Segundo Fürst e Renon (1993) e conforme mencionado acima, a solvatação do ânion pelos solventes é muito pequena, comparada à solvatação do cátion; dessa forma o diâmetro de Pauling é utilizado ao invés do diâmetro de Stokes para o cálculo de b_A . Como a solvatação do ânion é desprezível, a variação do diâmetro na presença de uma solução contendo dois solventes foi desconsiderada; assim, não se aplicam as expressões (6.3.12) e (6.3.13) para o cálculo de b_A .

c) Fator de Cobertura (Shielding Factor) Γ

A expressão (6.1.7) representa um termo denominado “*shielding factor*” – fator de cobertura Γ – cujo valor possui a dimensão do inverso do comprimento (m^{-1}). A determinação de seu valor depende da resolução da expressão (6.1.7) por um método iterativo e dos valores de α_{LR} (6.1.4) – levando-se em consideração o valor da constante dielétrica para a mistura entre solventes – bem como os valores da fração molar dos íons contidos na solução (x_j) e volume molar da solução (V_m).

No presente trabalho, o valor de Γ foi determinado utilizando-se o método de Newton, inserido em um programa desenvolvido em linguagem FORTRAN, independente do programa principal utilizado para os cálculos de h^E das soluções ternárias. Conforme mencionado no trabalho de Ball et al (1985), o valor de Γ é comum a todos os íons. Entretanto, com a execução dos cálculos, observou-se que os valores de Γ estão muito próximos uns dos outros, para as diferentes soluções ternárias estudadas. Devido à

proximidade entre os valores, optou-se por considerar o valor de Γ idêntico para todas as soluções estudadas: $2,56 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$.

A seguir estão representados os termos que compõem a equação (6.3.2), utilizada para calcular os valores da entalpia molar em excesso das soluções ternárias estudadas. Tais termos foram determinados utilizando-se um software existente na internet (www.quickmath.com).

$$\frac{\partial \left((a - a^0)_s / T \right)}{\partial T} = \left(\frac{x_a^2 a_a + 2x_a x_{da} (a_a a_{da})^{0.5} (1 - A_s) + x_{da}^2 a_{da}}{\ln \left(\frac{V_m + 2,414 \left(x_A b_A + x_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}) + x_a^2 b_a + 2x_a x_{da} (1 - B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} + x_{da}^2 b_{da} \right)}{V_m - 0,414 \left(x_A b_A + n_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}) + n_a^2 b_a + 2n_a n_{da} (1 - B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} + n_{da}^2 b_{da} \right)} \right)}{2\sqrt{2} \left(x_A b_A + x_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}) + x_a^2 b_a + 2x_a x_{da} (1 - B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} + x_{da}^2 b_{da} \right) T^2} \right)_{(RF+SR1)} + \quad (6.3.14)$$

$$0,17R \left(\frac{\left(\frac{x_C \Gamma Z_C}{(1 + \Gamma \sigma_{C_a+da})} \right) + \left(\frac{x_A \Gamma Z_A}{(1 + \Gamma \sigma_A)} \right)}{T^2 \left(1 + \left(1 - \frac{x_C (5,25 \cdot 10^{17} (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da})) - x_A b_A}{V_m} \right) \frac{(x_a D_a + x_{da} D_{da} - 1)}{\left(1 - \frac{x_C (5,25 \cdot 10^{17} (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da})) - x_A b_A}{V_m} \right) \frac{1}{2}} \right)} \right)_{LR} +$$

$$\left(- \frac{x_a x_C C_{aC} R (1 - \lambda \cdot T) n_a}{V_m - x_A b_A - x_C 5,25 \cdot 10^{22} (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}) - x_a^2 b_a - 2x_a x_{da} (1 - B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} - x_{da}^2 b_{da}} \right)_{SR2}$$

$$\frac{\partial \left((a - a^0)_a / T \right)}{\partial T} = \left(- \frac{a_a \ln \left(\frac{V_{m_a} + 2,414 b_a}{V_{m_a} - 0,414 b_a} \right)}{2\sqrt{2} b_a T^2} \right) \quad (6.3.15)$$

$$\frac{\partial \left((a - a^0)_{da} / T \right)}{\partial T} = \left(- \frac{a_{da} \ln \left(\frac{V_{m_{da}} + 2,414 b_{da}}{V_{m_{da}} - 0,414 b_{da}} \right)}{2\sqrt{2} b_{da} T^2} \right) \quad (6.3.16)$$

$$\frac{\partial \left(\frac{(a-a^0)_{El}}{T} \right)}{\partial T} = \frac{\partial \left(\frac{(a-a^0)_C}{T} \right)}{\partial T} + \frac{\partial \left(\frac{(a-a^0)_A}{T} \right)}{\partial T} = \frac{\partial \left(\frac{\partial((a-a^0)n_T)}{\partial n_C} \right)}{\partial T} + \frac{\partial \left(\frac{\partial((a-a^0)n_T)}{\partial n_C} \right)}{\partial T} \quad (6.3.17)$$

$$\frac{\partial \left(\frac{\partial((a-a^0)n_T)}{\partial n_C} \right)}{\partial T} = \left(\begin{aligned} & \left(n_a^2 a_a + 2n_a n_{da} (a_a a_{da})^{0.5} (1-A_S) + n_{da}^2 a_{da} \right) \cdot \\ & \left(\frac{\ln \left(\frac{V + 2,414 \left(n_A b_A + n_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1-E_{a+da}) + n_a^2 b_a + 2n_a n_{da} (1-B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} + n_{da}^2 b_{da} \right)}{V - 0,414 \left(n_A b_A + n_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1-E_{a+da}) + n_a^2 b_a + 2n_a n_{da} (1-B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} + n_{da}^2 b_{da} \right)} \right)}{2\sqrt{2} \left(n_A b_A + n_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1-E_{a+da}) + n_a^2 b_a + 2n_a n_{da} (1-B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} + n_{da}^2 b_{da} \right) T^2} \right) \right) \end{aligned} \right)_{(RF+SR1)} + \quad (6.3.18)$$

$$\left(\begin{aligned} & 0,17R \left(\frac{\left(\frac{n_C \Gamma Z_C}{(1+\Gamma \sigma_{C_{a+da}})} \right) + \left(\frac{n_A \Gamma Z_A}{(1+\Gamma \sigma_A)} \right)}{T^2 \left(1 + \left(1 - \frac{n_C (5,25 \cdot 10^{17} (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1-E_{a+da})) - n_A b_A}{V} \right) \left(1 - \frac{n_C (5,25 \cdot 10^{17} (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1-E_{a+da})) - n_A b_A}{V} \right) \frac{(x_a D_a + x_{da} D_{da} - 1)}{2} \right)} \right) \end{aligned} \right)_{LR} +$$

$$\left(\begin{aligned} & \frac{5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) n_C n_a C_{aC} R (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1-E_{a+da})}{\left(V - n_A b_A - n_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1-E_{a+da}) - n_a^2 b_a - 2n_a n_{da} (1-B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} - n_{da}^2 b_{da} \right)^2} \\ & + \frac{(10^{-5}) C_{aC} R n_a}{V - n_A b_A - n_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1-E_{a+da}) - n_a^2 b_a - 2n_a n_{da} (1-B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} - n_{da}^2 b_{da}} \end{aligned} \right)_{SR2}$$

$$\frac{\left(\frac{\partial \left((a-a^0)n_T \right)}{\partial n_A} \right)}{\partial T} = \left(\frac{n_a^2 a_a + 2n_a n_{da} (a_a a_{da})^{0.5} (1-A_S) + n_{da}^2 a_{da}}{\ln \left(\frac{V + 2,414 \left(n_A b_A + n_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1-E_{a+da}) + n_a^2 b_a + 2n_a n_{da} (1-B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} + n_{da}^2 b_{da} \right)}{V - 0,414 \left(n_A b_A + n_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1-E_{a+da}) + n_a^2 b_a + 2n_a n_{da} (1-B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} + n_{da}^2 b_{da} \right)} \right)}{2\sqrt{2} \left(n_A b_A + n_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1-E_{a+da}) + n_a^2 b_a + 2n_a n_{da} (1-B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} + n_{da}^2 b_{da} \right) T^2} \right)_{(RF+SR1)} + \quad (6.3.19)$$

$$\left(0,17R \left(\frac{\left(\frac{n_C \Gamma Z_C}{(1+\Gamma \sigma_{C_{a+da}})} \right) + \left(\frac{n_A \Gamma Z_A}{(1+\Gamma \sigma_A)} \right)}{T^2 \left(1 + \left(1 - \frac{n_C (5,25 \cdot 10^{17} (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1-E_{a+da}))}{V} - \frac{n_A b_A}{V} \right) \left(1 - \frac{n_C (5,25 \cdot 10^{17} (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1-E_{a+da}))}{V} - \frac{n_A b_A}{V} \right) \frac{(x_a D_a + x_{da} D_{da} - 1)}{2} \right)} \right) \right)_{LR} +$$

$$\left(\frac{(10^{-5}) C_{aC} R n_a n_C b_A}{\left(V - n_A b_A - n_C 5,25 \cdot 10^{22} (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1-E_{a+da}) - n_a^2 b_a - 2n_a n_{da} (1-B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} - n_{da}^2 b_{da} \right)^2} \right)_{SR2}$$

Modelos utilizados para prever ou correlacionar dados de grandezas molares em excesso ou equilíbrio de fases de soluções, cujos componentes interagem por meio das energias de repulsão e de atração (ambas de curto alcance), são baseados no formalismo proposto por Lewis – Randall, no qual as variáveis independentes são: T, P e quantidade de substância. Já modelos aplicados a soluções contendo íons, que interagem por meio de energias de longo alcance, são desenvolvidos utilizando-se o formalismo de McMillan – Mayer, cujas variáveis independentes são T, V e quantidade de soluto. Segundo Cardoso e O’Connell (1987), Sander et al (1987) e Macedo et al (1990) é inconsistente assumir a hipótese de que a contribuição referente às energias de longo alcance é a mesma para ambos os formalismos propostos por Lewis – Randall e por McMillan – Mayer (devido à diferença entre as variáveis independentes desses modelos). Apesar disso, no presente trabalho optou-se por considerar válida a soma entre termos de diferentes formalismos

como fizeram vários pesquisadores (Planche – Renon (1981) e Ball et al (1985), Zuo et al (1998, 2000)) para o desenvolvimento de modelos adequados a soluções contendo eletrólitos.

6.4 Resultados do Modelo

No Capítulo 5 foram apresentadas as tabelas contendo os resultados experimentais para a entalpia molar em excesso das soluções ternárias estudadas. A seguir, serão apresentados esses dados, em conjunto com os resultados do modelo proposto para h^E , em forma de gráficos, bem como os valores dos parâmetros ajustáveis.

6.4.1 Entalpia Molar em Excesso – Soluções Binárias

A seguir serão apresentados os resultados referentes à modelagem dos dados experimentais das soluções binárias contendo água + di-álcoois. Para as soluções água + (1,2-propanodiol, ou 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol), a modelagem é em relação aos dados experimentais obtidos por Nagamachi (2001); para soluções contendo água + (1,2-butanodiol, ou 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol), a modelagem refere-se aos dados experimentais obtidos neste trabalho. Para a determinação dos parâmetros ajustáveis do modelo dessas soluções, bem como a execução dos cálculos utilizando-se a equação de estado proposta, alguns procedimentos matemáticos devem ser executados e as etapas para sua execução estão representadas abaixo.

1ª Etapa – Determinação dos valores de a_c e b_c .

Inicialmente, é necessário determinar-se as derivadas de primeira e de segunda ordens da expressão (6.1.2) em relação ao volume

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (6.4.1.1)$$

obtendo-se então as seguintes equações

$$\frac{RT_c \left(\frac{3b_c^3}{64V_c^4} - \frac{b_c^2}{8V_c^3} - \frac{b_c}{4V_c} \right)}{\left(1 - \frac{b_c}{4V_c} \right)^3 V_c} - \frac{RT_c \left(1 + \frac{b_c}{4V_c} + \frac{b_c^2}{16V_c^2} - \frac{3b_c^3}{64V_c^3} \right)}{\left(1 - \frac{b_c}{4V_c} \right)^3 V_c^2} +$$

$$= 0 \quad (6.4.1.2)$$

$$\frac{a_c (2b_c + 2V_c)}{(V_c^2 + 2b_c V_c - b_c^2)^2} - \frac{3b_c RT_c \left(1 + \frac{b_c}{4V_c} + \frac{b_c^2}{16V_c^2} - \frac{3b_c^3}{64V_c^3} \right)}{4 \left(1 - \frac{b_c}{4V_c} \right)^4 V_c^3}$$

$$\frac{3RT_c \left(1 + \frac{b_c}{4V_c} + \frac{b_c^2}{16V_c^2} - \frac{3b_c^3}{64V_c^3} \right) b_c^2}{4 \left(1 - \frac{b_c}{4V_c} \right)^5 V_c^5} - \frac{3RT_c \left(\frac{3b_c^3}{64V_c^4} - \frac{b_c^2}{8V_c^3} - \frac{b_c}{4V_c} \right) b_c}{2 \left(1 - \frac{b_c}{4V_c} \right)^4 V_c^3} +$$

$$\frac{3RT_c \left(1 + \frac{b_c}{4V_c} + \frac{b_c^2}{16V_c^2} - \frac{3b_c^3}{64V_c^3} \right) b_c}{\left(1 - \frac{b_c}{4V_c} \right)^4 V_c^4} + \frac{RT_c \left(-\frac{3b_c^3}{16V_c^5} + \frac{3b_c^2}{8V_c^4} + \frac{b_c}{4V_c^3} \right)}{\left(1 - \frac{b_c}{4V_c} \right)^3 V_c} -$$

$$= 0 \quad (6.4.1.3)$$

$$\frac{2RT_c \left(\frac{3b_c^3}{64V_c^4} - \frac{b_c^2}{8V_c^3} - \frac{b_c}{4V_c} \right)}{\left(1 - \frac{b_c}{4V_c} \right)^3 V_c^2} + \frac{2a_c}{(V_c^2 + 2b_c V_c - b_c^2)^2} +$$

$$\frac{2RT_c \left(1 + \frac{b_c}{4V_c} + \frac{b_c^2}{16V_c^2} - \frac{3b_c^3}{64V_c^3} \right)}{\left(1 - \frac{b_c}{4V_c} \right)^3 V_c^3} - \frac{2a_c (2b_c + 2V_c)}{(V_c^2 + 2b_c V_c - b_c^2)^3}$$

nas quais P_c é a pressão da substância pura na condição crítica, V_c é o volume na condição crítica, R é a constante universal dos gases e T_c é a temperatura na condição crítica.

A resolução do sistema representado pelas equações gera 12 grupos de valores (raízes) para a e b . Para resolvê-la, utilizou-se o Quick Math, um software de resolução de equações disponível em (www.quickmath.com). O critério utilizado para a escolha do

grupo de valores levou em consideração o seguinte: a) cinco raízes obtidas geram valores de “a” iguais a zero; b) outras quatro têm como resultados números complexos; c) duas fornecem valores de a sem significado físico (valor não compatível com as características físicas esperadas para a grandeza calculada). Dessa forma restou apenas uma delas, cujo resultado é:

$$a_c = 1,851RT_cV_c \quad (6.4.1.4)$$

$$b_c = 0,3537V_c \quad (6.4.1.5)$$

Substituindo (6.4.1.5) em (6.4.1.4) e rearranjando-se tem-se:

$$T_c = \frac{a_c}{5,234Rb_c} \quad (6.4.1.6)$$

Se (6.4.1.5) é reescrita como $V = b / 0,3537$ e, em conjunto com a equação (6.4.1.6), for substituída na equação de estado proposta (6.1.2), tem-se a pressão na condição crítica:

$$P_c = 0,01866 \frac{a_c}{b_c^2} \quad (6.4.1.7)$$

O coeficiente de compressibilidade para a condição crítica é calculado por

$$Z_c = \frac{P_cV_c}{RT_c} \quad (6.4.1.8)$$

Substituindo-se as equações (6.4.1.6), (6.4.1.7) em (6.4.1.8) tem-se $Z_c = 0,276$. Em posse desse valor e da expressão (6.4.1.5) em termos de V_c , é possível obter-se a expressão para b_c utilizando-se a expressão (6.4.1.8)

$$b_c = 0,09764 \frac{RT_c}{P_c} \quad (6.4.1.9)$$

substituindo-se (6.4.1.5) e (6.4.1.9) em (6.4.1.4) tem-se a expressão para a_c

$$a_c = 0,51098 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (6.4.1.10)$$

Os valores 0,51098 e 0,09764 nas equações (6.4.1.9) e (6.4.1.10) são característicos da equação (6.1.2).

2ª Etapa – Determinação dos valores de $a(T)$ e $b(T)$ das substâncias puras.

Os valores das energias de atração $a(T)$ e dos volumes moleculares $b(T)$ da água e dos di-álcoois são calculados utilizando-se os conjuntos de dados PVT (pressão de vapor, de volume (líquido ou gás) e temperatura) fornecidos em Vargafitik (1969) para a água e em ESDU (1995) para os di-álcoois. Para a execução dos cálculos, foi desenvolvido um programa em linguagem FORTRAN, utilizando-se o método dos mínimos quadrados, que busca minimizar as diferenças entre os valores experimentais e calculados (utilizando-se a equação de estado proposta (6.1.2)) da pressão de vapor característica a um determinado estado (temperatura e volume), utilizando a rotina de Newton – Raphson em conjunto com o método de eliminação de Gauss. A diferença entre os valores experimentais e calculados da pressão de vapor para a execução dos cálculos do programa foi imposta arbitrariamente em 10^{-4} bar.

3ª Etapa – Determinação dos valores de $\alpha(Tr)$ e $\beta(Tr)$ das substâncias puras.

Em posse dos valores de $a(T)$ e $b(T)$ relativos a cada temperatura (estado) e a_c e b_c (característicos de cada substância pura), é possível calcular-se os valores de $\alpha(Tr)$ e $\beta(Tr)$, que é a relação entre a temperatura da substância em um determinado estado (T) e sua temperatura na condição crítica (T_c), através das seguintes expressões

$$a(T) = a_c \cdot \alpha(Tr) \quad (6.4.1.11)$$

$$b(T) = b_c \cdot \beta(Tr) \quad (6.4.1.12)$$

$\alpha(Tr)$ e $\beta(Tr)$ são funções da temperatura reduzida (Tr). Dessa forma, cada substância pura possui um conjunto de valores de Tr ; e cada valor de Tr possui seu $a(T)$ e $b(T)$ próprios (ou $\alpha(Tr)$ e $\beta(Tr)$) característicos.

Na literatura existem várias expressões propostas (denominadas funções alfa $\alpha(Tr)$) que possuem parâmetros ajustáveis determinados a partir de dados PVT de substâncias puras, incluindo aqueles na condição crítica. Alguns exemplos de tais expressões são fornecidos no trabalho de Coquelet et al (2004). O objetivo da aplicação de funções alfa em equações de estado é tornar o parâmetro de interação molecular (a) dependente da temperatura, além de torná-las mais adequadas para a representação dos dados PVT. Nas equações de estado desenvolvidas por van der Waals (Abbot (1989)), Dieterici (Hirschfelder et al. (1954)), Berthelot (Hirschfelder et al. (1954)) e Redlich-Kwong (1949), o parâmetro de interação molecular é considerado independente da temperatura, tornando-as limitadas a descrever satisfatoriamente o comportamento de dados experimentais de PVT de apenas alguns compostos apolares. Após o trabalho de Soave (1972), que propôs o parâmetro “ a ” da equação de Redlich-Kwong dependente da temperatura, diversas propostas de novas equações de estado e de funções alfa foram apresentadas. Uma das funções alfa mais aplicadas em equações de estado é a proposta por Mathias – Copeman (1983) que possui o seguinte formato:

$$\alpha(Tr) = \left[1 + A_1 (1 - Tr^{0.5}) + A_2 (1 - Tr^{0.5})^2 + A_3 (1 - Tr^{0.5})^3 \right]^2 \quad (6.4.1.15)$$

na qual A_1 , A_2 e A_3 são os parâmetros ajustáveis.

No presente trabalho optou-se pela proposta de modificação da expressão de alfa de Mathias – Copeman (1983) bem como utilizá-la para fazer com que o parâmetro b seja dependente da temperatura. Então as expressões propostas para $\alpha(Tr)$ e $\beta(Tr)$ são:

$$\alpha(Tr) = \left[1 + A_1 (1 - Tr^{0.5})^{0.5} + A_2 (1 - Tr^{0.5}) + A_3 (1 - Tr^{0.5})^{1.5} \right]^2 \quad (6.4.1.16)$$

e

$$\beta(Tr) = \left[1 + B_1 (1 - Tr^{0.5})^{0.5} + B_2 (1 - Tr^{0.5}) + B_3 (1 - Tr^{0.5})^{1.5} \right]^2 \quad (6.4.1.17)$$

em que A_1, A_2, A_3, B_1, B_2 e B_3 são os parâmetros ajustáveis, determinados a partir de dados de pressão de vapor utilizando-se um programa desenvolvido em FORTRAN. Em posse dos valores de Tr bem como de $\alpha(Tr)$ e $\beta(Tr)$, é possível calcular-se os parâmetros ajustáveis A_1, A_2, A_3 e B_1, B_2, B_3 para uma substância pura. A partir desses valores é possível obter-se um único conjunto de parâmetros, agora generalizados em relação aos componentes puros (água e di-álcoois). Para isso, são propostas as seguintes expressões

$$\begin{aligned} A_1(\omega, \chi) &= A_{11}\omega + A_{12}\chi + A_{13}\omega\chi \\ A_2(\omega, \chi) &= A_{21}\omega + A_{22}\chi + A_{23}\omega\chi \\ A_3(\omega, \chi) &= A_{31}\omega + A_{32}\chi + A_{33}\omega\chi \end{aligned} \quad (6.4.1.18)$$

$$\begin{aligned} B_1(\omega, \chi) &= B_{11}\omega + B_{12}\chi + B_{13}\omega\chi \\ B_2(\omega, \chi) &= B_{21}\omega + B_{22}\chi + B_{23}\omega\chi \\ B_3(\omega, \chi) &= B_{31}\omega + B_{32}\chi + B_{33}\omega\chi \end{aligned} \quad (6.4.1.19)$$

em função do fator acêntrico de Pitzer – ω (Tester – Model (1997))

$$\omega = -\log\left(\frac{P_{(Tr=0,7)}}{P_c}\right) - 1 \quad (6.4.1.20)$$

bem como do fator de Halm – Stiel (1970, 1971) – χ – (característico de substâncias polares)

$$\chi = \log\left(\frac{P_{(Tr=0,6)}}{P_c}\right) + 1,700\omega + 1,552 \quad (6.4.1.21)$$

Assim como anteriormente, o método dos mínimos quadrados, em conjunto com a rotina de Newton – Raphson e eliminação de Gauss foram aplicados para os cálculos dos parâmetros ajustáveis (A_{11} até A_{33}) e (B_{11} até B_{33}) das expressões (6.4.1.18) e (6.4.1.19), buscando-se as diferenças de 10^{-4} bar entre valores experimentais e calculados de pressão de vapor. Nas expressões (6.4.1.20) e (6.4.1.21) $P_{(Tr = 0,7)}$ e $P_{(Tr = 0,6)}$ são os valores das

pressões de vapor dos componentes puros cujo valor de Tr (T / T_c) correspondem a 0,7 e 0,6, respectivamente. Os valores dos parâmetros ajustáveis A_1 , A_2 , A_3 e B_1 , B_2 , B_3 para a água e para os di-álcoois bem como seus respectivos dados de pressão de vapor e temperatura na condição crítica e fatores ω e χ são apresentados na Tabela 6.4.1.1. Na Tabela 6.4.1.2 são apresentados os parâmetros ajustáveis das expressões (6.4.1.18) e (6.4.1.19).

Tabela 6.4.1.1 – Pressão crítica (P_c), temperatura crítica (T_c), fator acêntrico (ω), fator de Halm – Stiel (χ) e parâmetros ajustáveis das expressões (6.4.1.16) e (6.4.1.17) para água, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol e 2,3-butanodiol.

	P_c (bar)	T_c (K)	ω	χ	A_1	A_2	A_3	B_1	B_2	B_3
Água	221,15	647,37	0,3480	0,02300	-1,2673	6,1886	-8,9954	-1,8936	8,8720	-10,4954
1,2-propanodiol	58,23	676,00	0,5951	-0,04500	0,0946	0,1454	-2,3056	-0,1124	0,8624	-1,5775
1,3-propanodiol	74,02	735,00	0,5297	-0,06506	0,0357	0,4395	-2,6753	-0,1459	1,0154	-1,7203
1,2-butanodiol	49,35	675,00	0,5794	-0,08393	0,0246	0,4488	-2,6409	-0,2055	1,3024	-2,0361
1,3-butanodiol	55,00	700,00	0,6040	-0,08774	0,0265	0,4775	-2,7153	-0,1746	1,1591	-1,8926
1,4-butanodiol	65,00	745,00	0,5855	-0,08425	0,0660	0,2823	-2,4770	-0,1127	0,8560	-1,5401
2,3-butanodiol	40,00	650,00	0,5724	-0,07785	-0,0686	1,3713	-4,2688	-0,3126	2,1690	-3,5783

Tabela 6.4.1.2 – Parâmetros dos grupos de expressões (6.4.1.18) e (6.4.1.19) generalizados às substâncias puras (água e di-álcoois) em função do fator acêntrico (ω) e do fator de Halm – Stiel (χ).

$A_1(\omega, \chi)$	A_{11}	-1,4993	$B_1(\omega, \chi)$	B_{11}	-2,4963
	A_{12}	20,5435		B_{12}	25,9760
	A_{13}	-52,4731		B_{13}	-69,1903
$A_2(\omega, \chi)$	A_{21}	8,4734	$B_2(\omega, \chi)$	B_{21}	12,4496
	A_{22}	-66,9001		B_{22}	-96,5096
	A_{23}	201,8045		B_{23}	283,9472
$A_3(\omega, \chi)$	A_{31}	-14,9115	$B_3(\omega, \chi)$	B_{31}	-15,8924
	A_{32}	33,8675		B_{32}	83,1546
	A_{33}	-177,5815		B_{33}	-287,3178

Em posse dos valores da Tabela 6.4.1.2 e dos valores de ω e χ da água e dos di-álcoois, obtém-se os valores de A_1 , A_2 , A_3 e B_1 , B_2 , B_3 dos conjuntos de equações (6.4.1.18) e (6.4.1.19) para cada uma dessas substâncias que, substituídas nas expressões (6.4.1.16) e (6.4.1.17), geram seus respectivos valores de $\alpha(Tr)$ e $\beta(Tr)$, para $Tr = 298,15 / T_c$. Com os dados de pressão e temperatura na condição crítica da água e dos di-álcoois, é possível calcular-se a_c e b_c das expressões (6.4.1.3) e (6.4.1.4), que substituídos em (6.4.1.1) e (6.4.1.2), juntamente com os valores calculados de $\alpha(Tr)$ e $\beta(Tr)$, geram os valores de $a(T)$ e $b(T)$ apresentados na Tabela 6.4.1.3.

Tabela 6.4.1.3 – Resultados das expressões (6.4.3.3) e (6.4.3.4) para $\alpha(Tr)$ e $\beta(Tr)$ e das expressões (6.4.3.1) e (6.4.3.2) para o parâmetro de interação $a(T)$ e volume molecular $b(T)$ para água, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol e 2,3-butanodiol, a 298, 15 K.

	$\alpha(Tr)$	$\beta(Tr)$	$a(T)$ (bar L ² mol ⁻²)	$b(T)$ (L mol ⁻¹)
Água	0,3790	0,7432	2,5365	0,01766
1,2-propanodiol	0,3508	0,7047	9,4595	0,06550
1,3-propanodiol	0,3664	0,8104	9,1883	0,06443
1,2-butanodiol	0,4090	0,8400	13,3373	0,09308
1,3-butanodiol	0,3966	0,8362	12,1388	0,08520
1,4-butanodiol	0,3443	0,8074	10,1025	0,07410
2,3-butanodiol	0,4549	0,8647	16,5088	0,11250

4ª Etapa – Parâmetros para as soluções binárias – regras de mistura.

Equações de estado podem ser utilizadas para descrever o comportamento do equilíbrio de fases; para isso, são necessários os dados experimentais de pressão de vapor, volume (líquido e gás) e temperatura da solução em estudo. Com esses dados, determinam-se os parâmetros de atração (a_m) e de volume molecular (b_m) referente a cada estado. Em geral, regras de mistura que contemplem características relacionadas às energias de atração e volume molecular dos componentes puros presentes nas soluções, são adotadas para os cálculos desses parâmetros. Uma das regras de mistura empregadas nesses cálculos é a proposta por Lorentz e Berthelot Tester – Model (1997)

$$a_m = \left[\sum_{i=1}^n x_i (a_i)^{0,5} \right]^2 \quad (6.4.1.22)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (6.4.1.23)$$

mantida em sua forma original para o cálculo do parâmetro (b_m) porém modificada para o cálculo de (a_m) para

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (6.4.1.24)$$

Assim, para soluções binárias, as equações (6.4.1.24) e (6.4.1.23) são expressas por

$$a_m = x_1^2 a_1 + 2x_1 x_2 (1 - k_{12}) (a_1 a_2)^{0,5} + x_2^2 a_2 \quad (6.4.1.25)$$

$$b_m = x_1 b_1 + x_2 b_2 \quad (6.4.1.26)$$

em que x_1 , x_2 , a_1 , a_2 , b_1 e b_2 são as frações molares, os parâmetros de atração molecular e os parâmetros referentes aos volumes moleculares das substâncias 1 e 2, respectivamente e k_{12} é um fator de correção característico para os componentes 1 e 2 presentes na solução. A equação de estado proposta (6.1.2) aplicada a soluções binárias, sem a presença de eletrólitos, é expressa como segue:

$$P = \frac{RT \left[1 + \frac{b_m}{4V_m} + \left(\frac{b_m}{4V_m} \right)^2 - \left(\frac{b_m}{4V_m} \right)^3 \right]}{V_m \left(1 - \frac{b_m}{4V_m} \right)^3} - \frac{a_m}{V_m^2 + 2b_m V_m - b_m^2} \quad (6.4.1.27)$$

em que a_m é representado pela expressão (6.4.1.25). Para (b_m) , propõe-se a seguinte modificação para a expressão (6.4.1.26):

$$b_m = x_1^2 b_1 + 2x_1 x_2 (1 - l_{12}) (b_1 b_2)^{0,5} + x_2^2 b_2 \quad (6.4.1.28)$$

na qual l_{12} é o fator de correção característico para os componentes 1 e 2, na solução. A expressão (6.4.1.27) é explícita em termos da pressão de vapor da solução; em posse dos dados de temperatura, pressão e volume de uma solução binária, bem como os valores de a 's e b 's dos componentes presentes nessa solução, é possível calcular-se os parâmetros ajustáveis (fatores) k_{12} e l_{12} . Entretanto, a proposta do presente trabalho relaciona-se à determinação experimental e modelagem de dados de entalpia molar em excesso de soluções (binárias ou ternárias). Dessa forma, é necessário determinar-se uma expressão adequada ao cálculo de h^E dessas soluções, para que possam ser determinados os parâmetros k_{12} e l_{12} . Integrando-se a expressão (6.4.1.27) em relação ao volume molar (V_m), dividindo-se seu resultado por T e derivando a expressão resultante em relação à temperatura (T), a expressão para h^E obtida é

$$h^E = -\frac{0,35355a_m \ln\left(\frac{V_{m(a+da)} + 2,414b_m}{V_{m(a+da)} - 0,414b_m}\right)}{b_m} + \frac{0,35355a_a \ln\left(\frac{V_{m_a} + 2,414b_a}{V_{m_a} - 0,414b_a}\right)}{b_a} x_a + \frac{0,35355a_{da} \ln\left(\frac{V_{m_{da}} + 2,414b_{da}}{V_{m_{da}} - 0,414b_{da}}\right)}{b_{da}} x_{da} \quad (6.4.1.29)$$

na qual $V_{m(a+da)}$ é o volume molar da solução, V_{m_a} e $V_{m_{da}}$ são os volumes molares da água e do di-álcool, respectivamente. Para a determinação dos parâmetros k_{12} e l_{12} um programa em linguagem FORTRAN foi desenvolvido, utilizando-se o método proposto por Rosenbrock (1960) buscando-se minimizar as diferenças entre os valores experimentais de entalpia molar em excesso e os calculados (utilizando-se a equação (6.4.1.29)) das soluções líquidas binárias contendo água + di-álcoois. Assim, com os dados de pressão, volume e temperatura na condição crítica, fatores acêntrico (ω) e polar (χ) – (Halm – Stiel (1970)) – da água e dos di-álcoois bem como os dados de entalpia molar em excesso das soluções binárias contendo água + di-álcoois, determinou-se os parâmetros k_{12} e l_{12} , cujos valores são apresentados na tabela 6.4.1.4, em conjunto com os valores dos desvios relativos entre os dados experimentais e calculados de h^E .

Tabela 6.4.1.4 – Valores referentes aos parâmetros k_{12} e l_{12} das equações (6.4.1.25) e (6.4.1.28) para as soluções binárias contendo água + di-álcoois a 298,15 K bem como os desvios relativos entre os dados experimentais e calculados da entalpia molar em excesso.

Soluções	k_{12}	l_{12}	σ (%)
Água + 1,2-propanodiol	-0,6361	-0,479	14,9
Água + 1,3-propanodiol	-0,5710	-0,038	6,0
Água + 1,2-butanodiol	-0,4550	-0,010	12,4
Água + 1,3-butanodiol	-0,7450	-0,511	9,8
Água + 1,4-butanodiol	-0,7530	-0,224	9,2
Água + 2,3-butanodiol	-0,5218	0,251	16,0

As figuras (6.4.1.1) até (6.4.1.6) representam os dados experimentais bem como o comportamento das curvas obtidas da entalpia molar em excesso dessas soluções binárias, utilizando-se a expressão proposta (6.4.1.29).

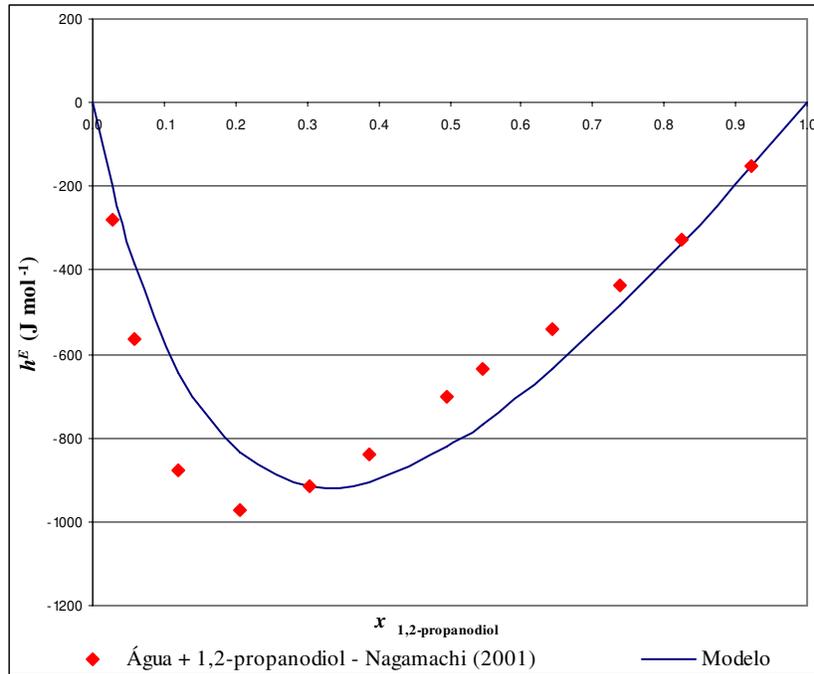


Figura 6.4.1.1 – Dados experimentais (Nagamachi (2001)) e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,2-propanodiol a 298,15 K e a pressão atmosférica.

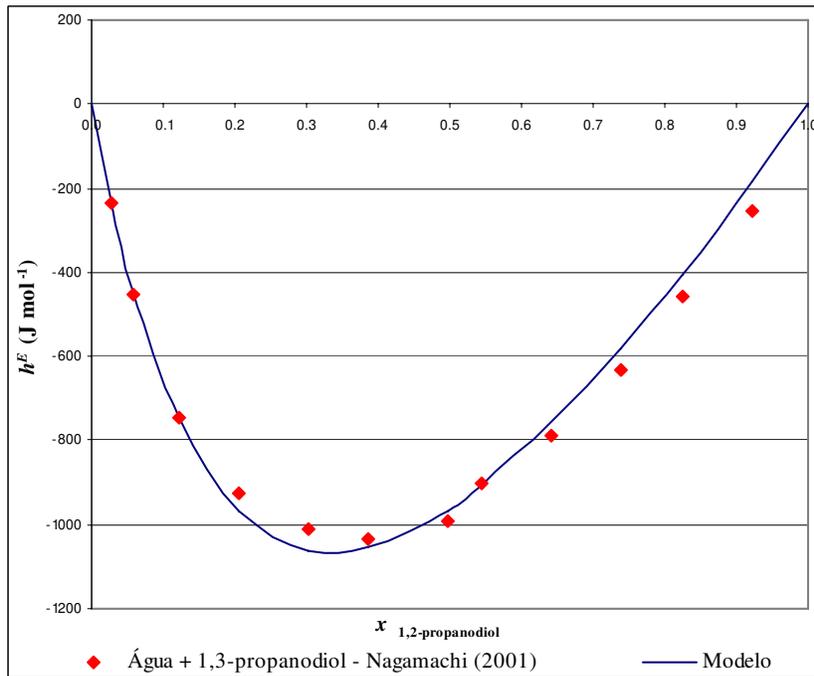


Figura 6.4.1.2 – Dados experimentais (Nagamachi (2001)) e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,3-propanodiol a 298,15 K e a pressão atmosférica.

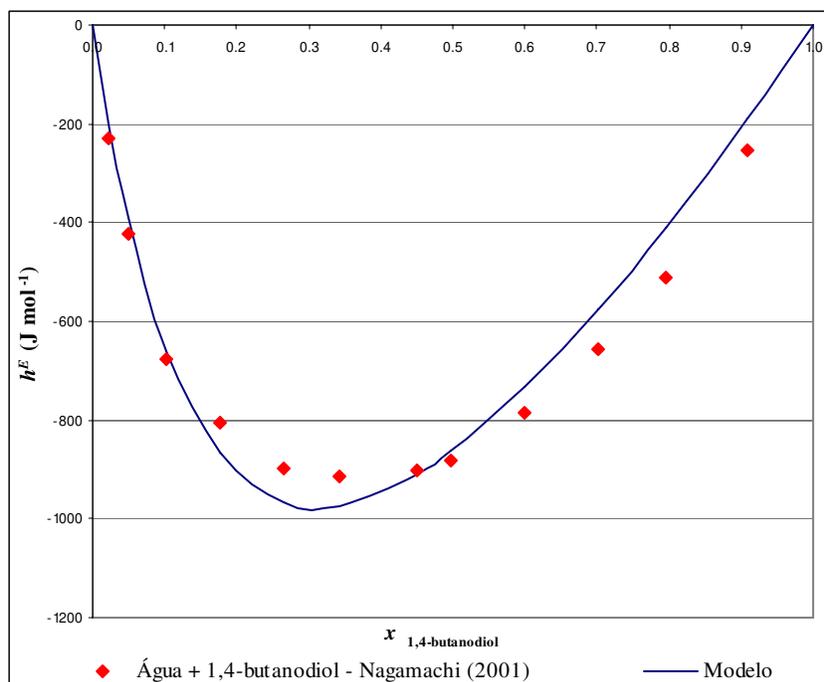


Figura 6.4.1.3 – Dados experimentais (Nagamachi (2001)) e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,4-butanodiol a 298,15 K e a pressão atmosférica.

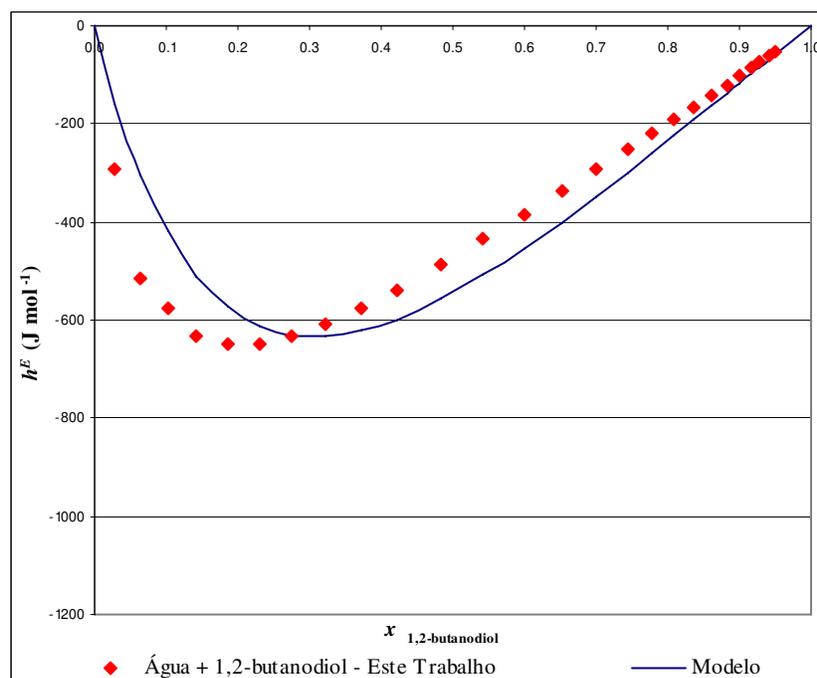


Figura 6.4.1.4 – Dados experimentais (Este Trabalho) e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,2-butanodiol a 298,15 K e a pressão atmosférica.

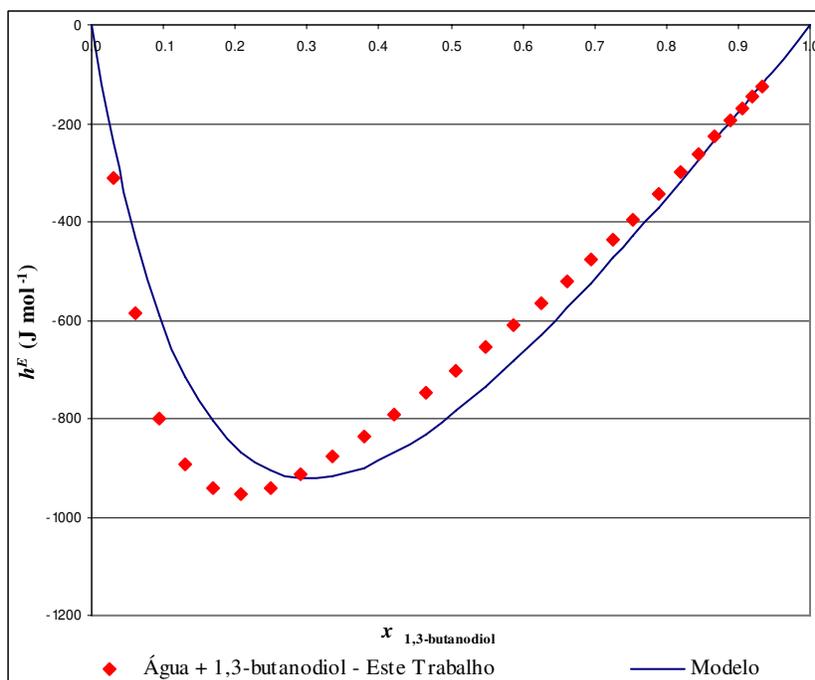


Figura 6.4.1.5 – Dados experimentais (Este Trabalho) e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,3-butanodiol a 298,15 K e a pressão atmosférica.

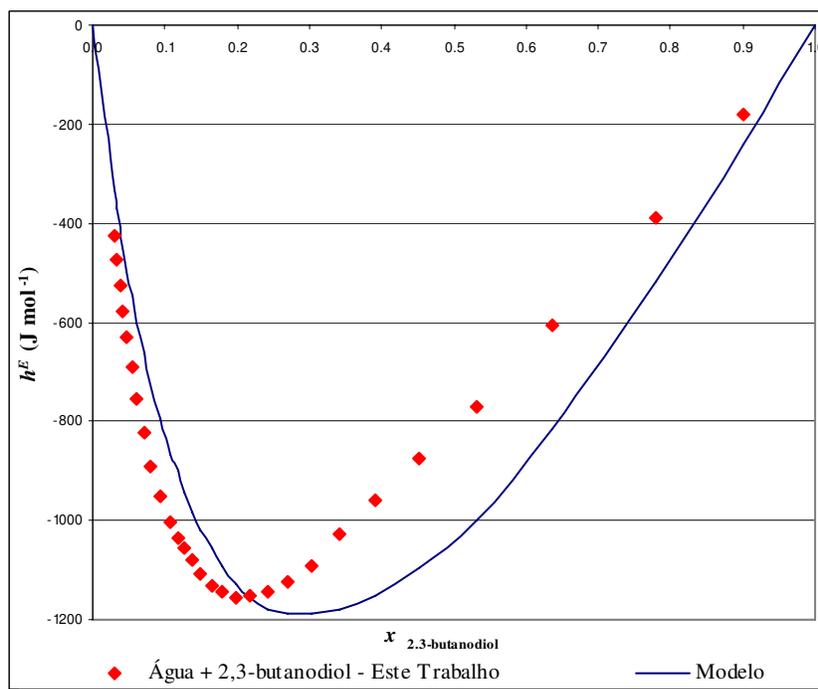


Figura 6.4.1.6 – Dados experimentais (Este Trabalho) e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 2,3-butanodiol a 298,15 K e a pressão atmosférica.

6.4.2 Entalpia Molar em Excesso – Soluções Ternárias

A expressão (6.3.2), com seus termos substituídos pelas expressões (6.3.14), (6.3.15), (6.3.16), (6.3.18) e (6.3.19), representa a equação proposta neste trabalho para o cálculo da entalpia molar em excesso de soluções ternárias contendo solvente + co-solvente + eletrólito (que neste trabalho são soluções contendo água + di-álcool + eletrólito). Os termos representados pelas expressões (6.3.14), (6.3.18) e (6.3.19) apresentam os parâmetros ajustáveis A_S , B_S , E_{a+da} e C_{aC} cujas características são específicas à cada uma das soluções estudadas. Conforme demonstrado na Seção 6.2, os parâmetros ajustáveis A_S e B_S estão presentes nas expressões (6.2.9) e (6.2.10), nas quais se observa que são necessários os valores que representam as interações e volumes moleculares (a) e (b) característicos das substâncias puras, bem como os valores dos volumes dos cátions e dos ânions (b_C e b_A), para calcular-se os valores de a_s e b_s , referentes às interações e volumes moleculares presentes nas soluções ternárias estudadas.

Na etapa 1 descrita anteriormente, os valores das energias de atração e dos volumes moleculares da água e dos di-álcoois são obtidos ajustando-se os dados experimentais de pressão, volume e temperatura aos dados calculados utilizando-se a equação de estado proposta (6.1.2); na etapa 2, esses os valores das energias de atração e dos volumes moleculares não são considerados como parâmetros ajustáveis: nesse caso os parâmetros ajustáveis são k_{12} e l_{12} . Dessa forma, para a execução dos cálculos dos parâmetros A_S , B_S , E_{a+da} e C_{aC} , os valores de a e b da água e dos di-álcoois não serão considerados como parâmetros ajustáveis: seus valores são calculados usando-se as equações (6.4.1.1) e (6.4.1.2), utilizando-se os dados fornecidos na Tabela 6.4.1.1, à temperatura de 298,15K.

Assim como nas etapas 1 e 2, um programa em linguagem FORTRAN foi desenvolvido, para a determinação dos parâmetros ajustáveis A_S , B_S , E_{a+da} e C_{aC} referentes às soluções ternárias contendo água + di-álcool + eletrólito a 0,1 M e 298,15 K, independente daqueles utilizados para os cálculos dos parâmetros ajustáveis referentes às substâncias puras e às soluções binárias, embora os métodos utilizados sejam os mesmos. Os valores dos parâmetros ajustáveis A_S , B_S , E_{a+da} e C_{aC} bem como os desvios relativos

entre os dados experimentais e calculados de h^E para as soluções ternárias são apresentados na Tabela 6.4.1.5.

Tabela 6.4.1.5 – Valores referentes aos parâmetros A_S , B_S , E_{a+da} e C_{aC} da equação (6.3.2) para as soluções ternárias contendo água + di-álcool + eletrólito a 0,1 M e a 298,15 K bem como os desvios relativos (σ) entre os dados experimentais e calculados da entalpia molar em excesso.

Soluções	A_S	B_S	E_{a+da}	C_{aC} (L mol ⁻¹)	σ (%)
Água + 1,2-propanodiol + NaBr	-0,4501	-0,3000	-0,0177	2,1000	2,8
Água + 1,3-propanodiol + NaBr	-0,4800	-0,1000	-0,0100	1,7036	7,7
Água + 1,2-butanodiol + NaBr	-0,3801	-0,1300	-0,0100	5,9085	7,4
Água + 1,3-butanodiol + NaBr	-0,5010	-0,3501	-0,0400	3,0010	6,0
Água + 1,4-butanodiol + NaBr	-0,6700	-0,3600	-0,0099	1,0028	7,0
Água + 2,3-butanodiol + NaBr	-0,3521	0,2004	0,0504	2,0078	31,0
Água + 1,2-propanodiol + NH ₄ Br	-0,4701	-0,3400	-0,0441	2,4038	3,1
Água + 1,3-propanodiol + NH ₄ Br	-0,5410	-0,3199	-0,0106	1,1001	4,4
Água + 1,2-butanodiol + NH ₄ Br	-0,3905	-0,1000	-0,0118	5,0096	5,9
Água + 1,3-butanodiol + NH ₄ Br	-0,5210	-0,3601	-0,0209	3,8001	6,6
Água + 1,4-butanodiol + NH ₄ Br	-0,6910	-0,3999	-0,0494	0,7009	7,0
Água + 2,3-butanodiol + NH ₄ Br	-0,3701	0,2004	0,0504	1,2064	37,0
Água + 1,2-propanodiol + (C ₂ H ₅) ₄ NBr	-0,4901	-0,1999	-0,0195	5,7090	5,8
Água + 1,3-propanodiol + (C ₂ H ₅) ₄ NBr	-0,5501	-0,1899	-0,0096	5,0579	4,9
Água + 1,2-butanodiol + (C ₂ H ₅) ₄ NBr	-0,4401	-0,1999	-0,0209	10,0008	4,0
Água + 1,3-butanodiol + (C ₂ H ₅) ₄ NBr	-0,5301	-0,3580	-0,0210	8,0087	2,1
Água + 1,4-butanodiol + (C ₂ H ₅) ₄ NBr	-0,7301	-0,4199	-0,0195	4,0087	8,9
Água + 2,3-butanodiol + (C ₂ H ₅) ₄ NBr	-0,3500	0,4001	0,0407	2,4010	37,2
Água + 1,2-propanodiol + C ₈ H ₁₅ N ₂ Br	-0,5101	-0,2099	0,1501	9,0085	13,0
Água + 1,3-propanodiol + C ₈ H ₁₅ N ₂ Br	-0,5710	-0,1900	0,2010	3,5010	8,4
Água + 1,2-butanodiol + C ₈ H ₁₅ N ₂ Br	-0,4301	-0,1900	-0,0208	18,0160	5,1
Água + 1,3-butanodiol + C ₈ H ₁₅ N ₂ Br	-0,5201	-0,3200	0,0492	12,5825	9,2
Água + 1,4-butanodiol + C ₈ H ₁₅ N ₂ Br	-0,7005	-0,2399	0,0505	8,0110	8,3
Água + 2,3-butanodiol + C ₈ H ₁₅ N ₂ Br	-0,4201	0,2010	0,1004	1,0010	28,1

As figuras 6.2.4.1 até 6.2.4.24 representam os dados experimentais bem como o comportamento das curvas dos dados calculados da entalpia molar em excesso das soluções contendo água + di-álcoois + eletrólito.

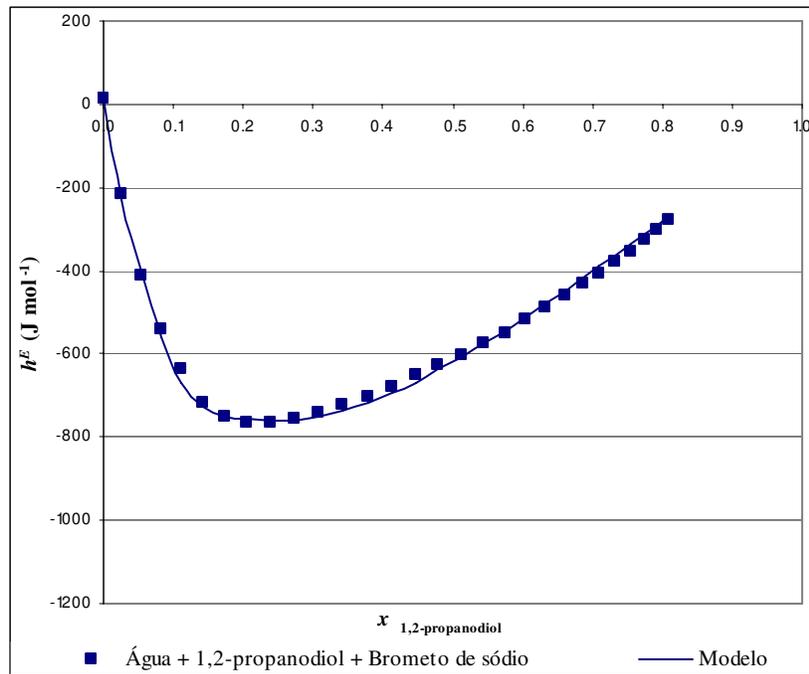


Figura 6.4.2.1 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,2-propanodiol + NaBr a 298,15 K e a pressão atmosférica.

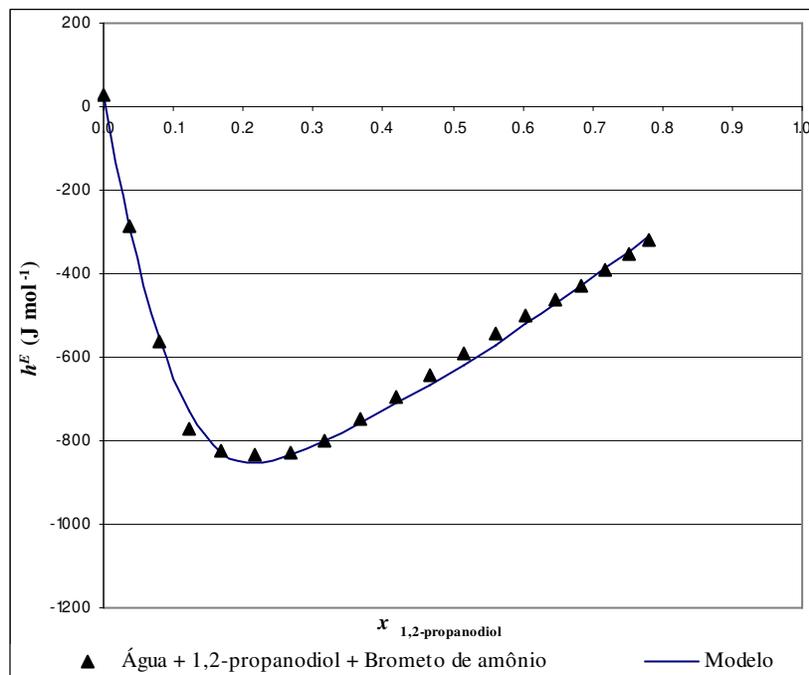


Figura 6.4.2.2 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,2-propanodiol + NH_4Br a 298,15 K e a pressão atmosférica.

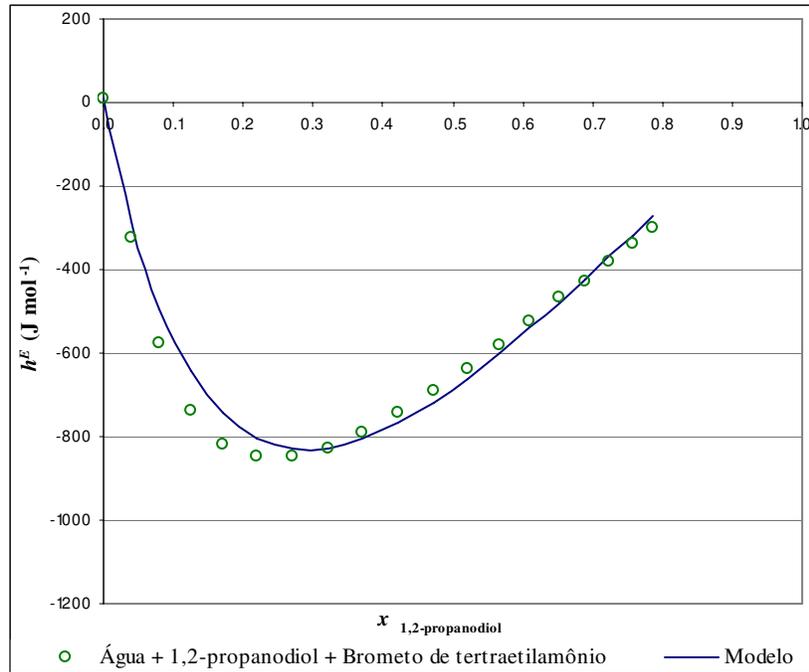


Figura 6.4.2.3 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,2-propanodiol + $(C_2H_5)_4NBr$ a 298,15 K e a pressão atmosférica.

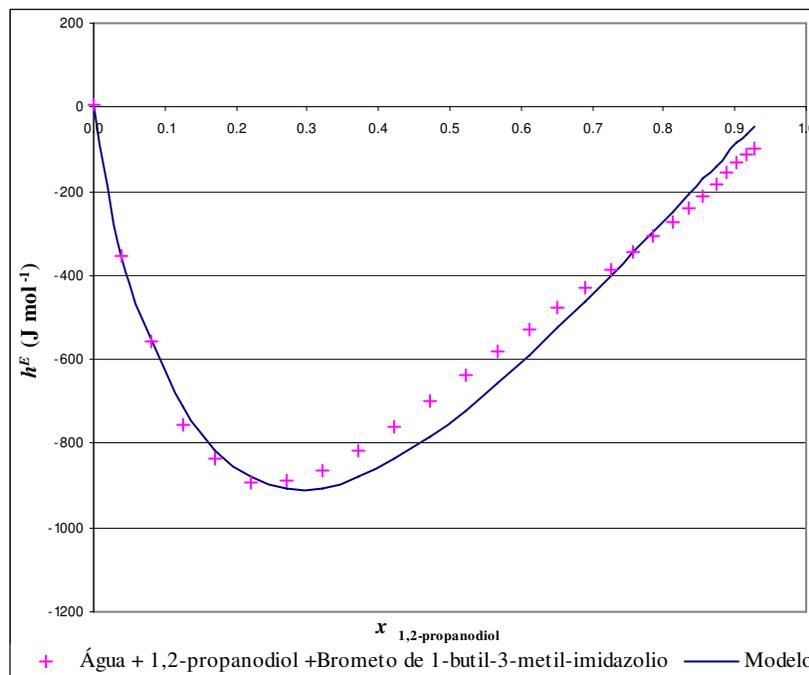


Figura 6.4.2.4 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,2-propanodiol + $C_8H_{15}N_2Br$ a 298,15 K e a pressão atmosférica.

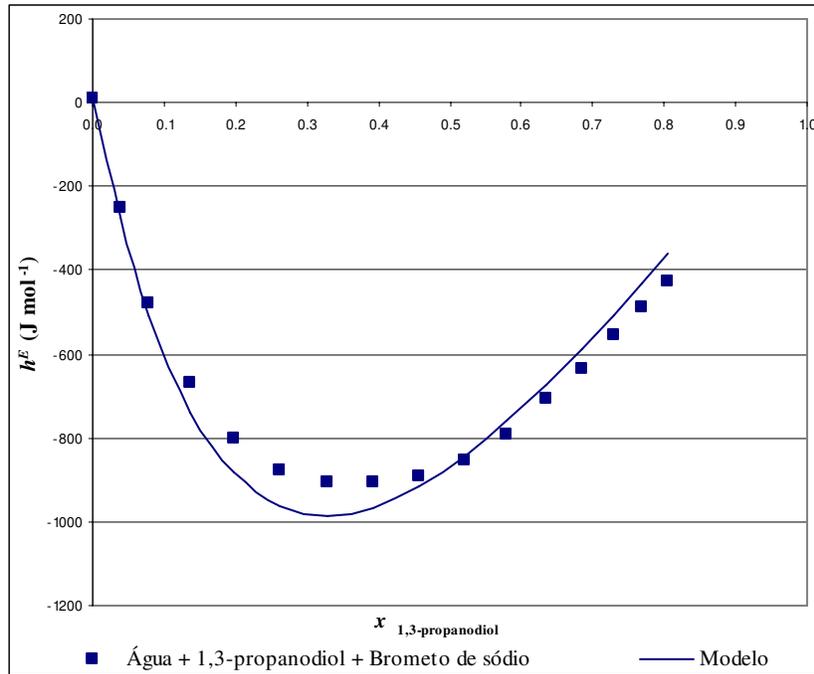


Figura 6.4.2.5 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,3-propanodiol + NaBr a 298,15 K e a pressão atmosférica.

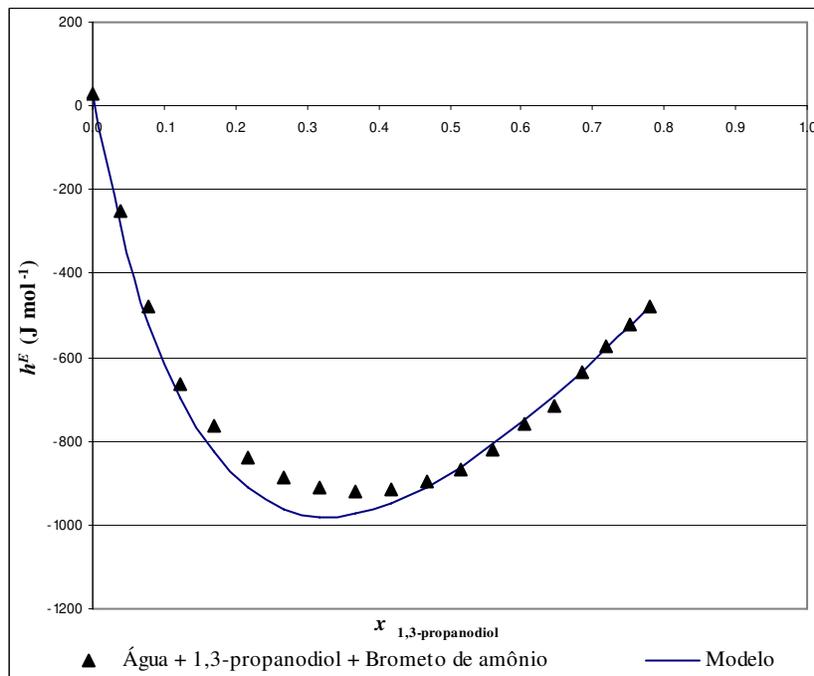


Figura 6.4.2.6 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,3-propanodiol + NH_4Br a 298,15 K e a pressão atmosférica.

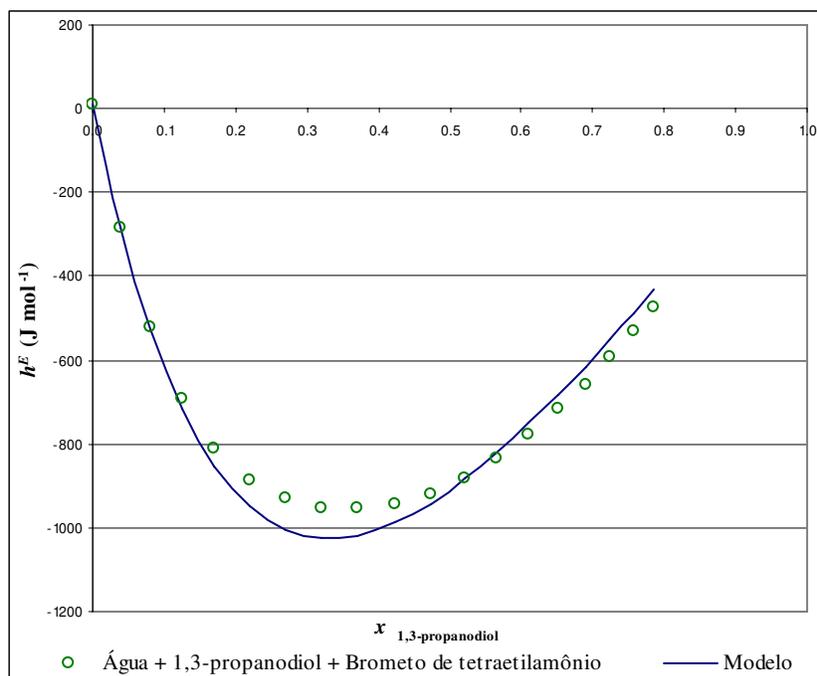


Figura 6.4.2.7 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,3-propanodiol + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ a 298,15 K e a pressão atmosférica.

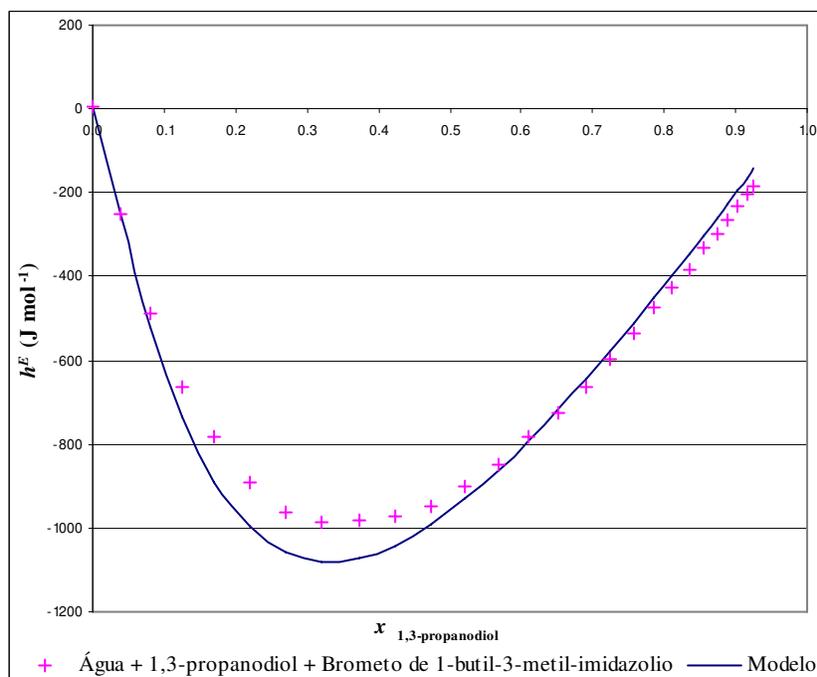


Figura 6.4.2.8 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,3-propanodiol + $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$ a 298,15 K e a pressão atmosférica.

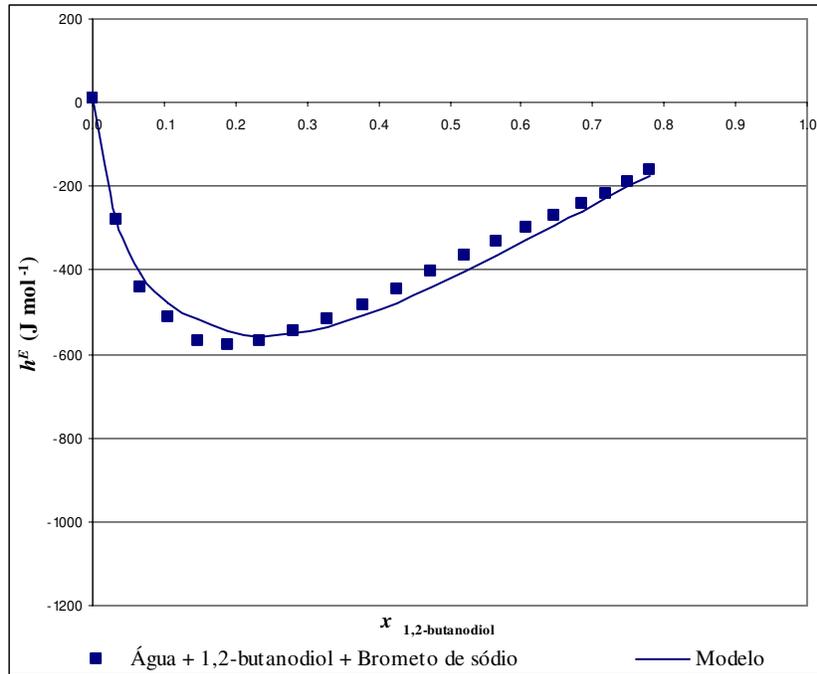


Figura 6.4.2.9 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,2-butanodiol + NaBr a 298,15 K e a pressão atmosférica.

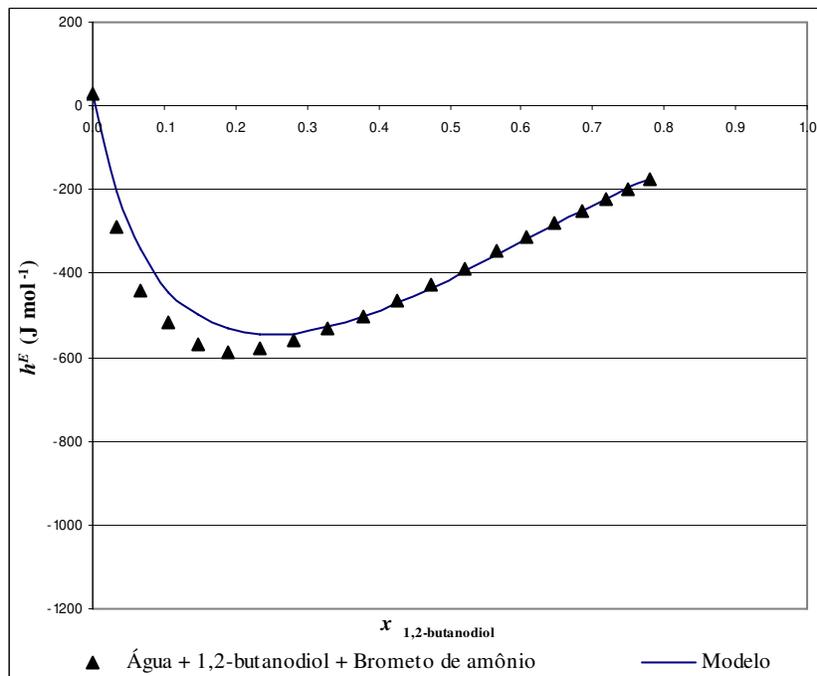


Figura 6.4.2.10 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,2-butanodiol + NH_4Br a 298,15 K e a pressão atmosférica.

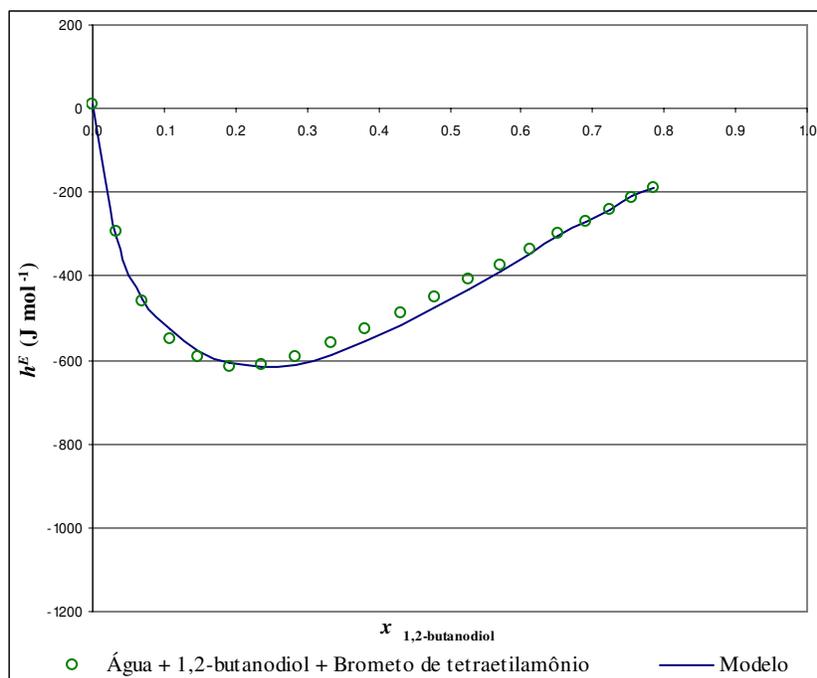


Figura 6.4.2.11 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,2-butanodiol + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ a 298,15 K e a pressão atmosférica.

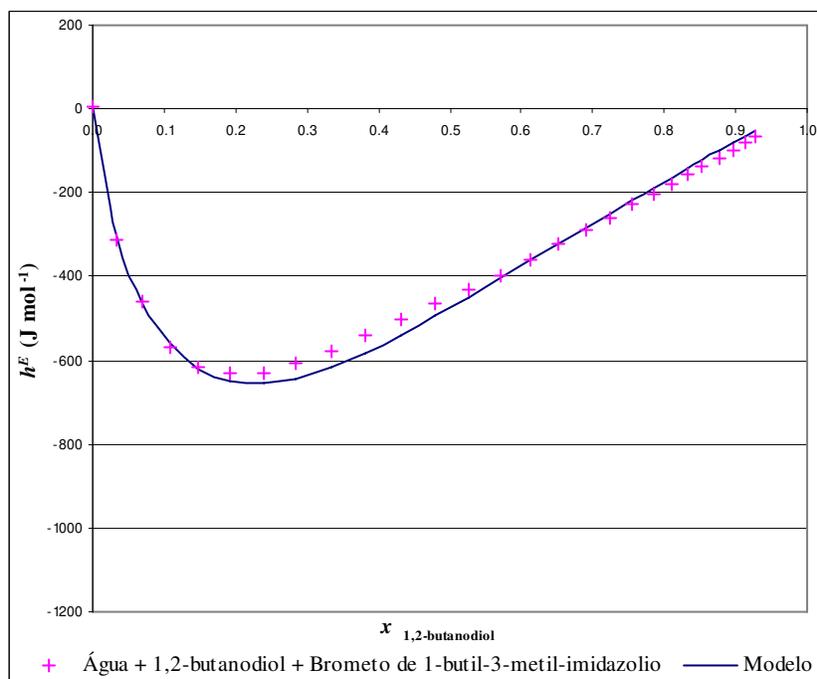


Figura 6.4.2.12 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,2-butanodiol + $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$ a 298,15 K e a pressão atmosférica.

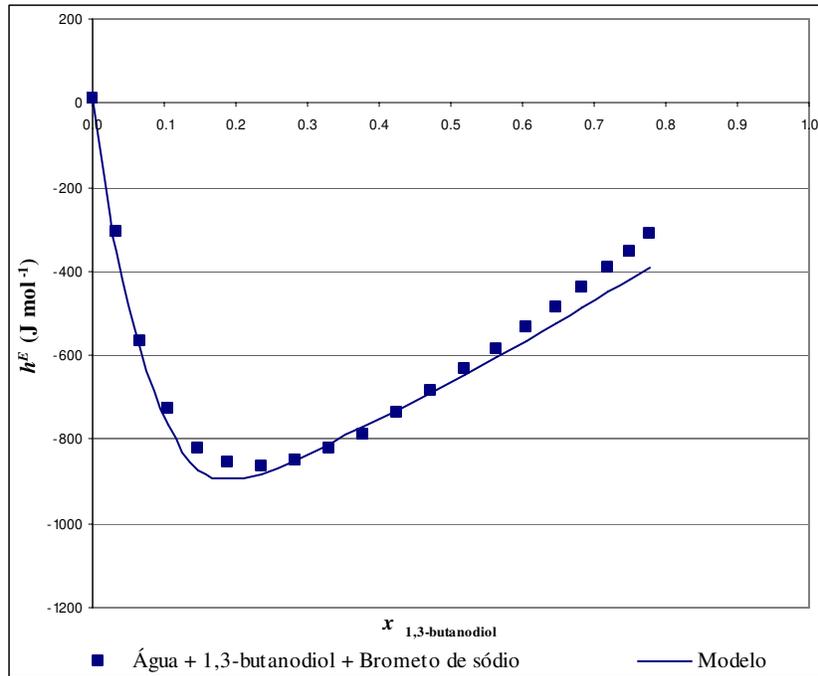


Figura 6.4.2.13 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,3-butanodiol + NaBr a 298,15 K e a pressão atmosférica.

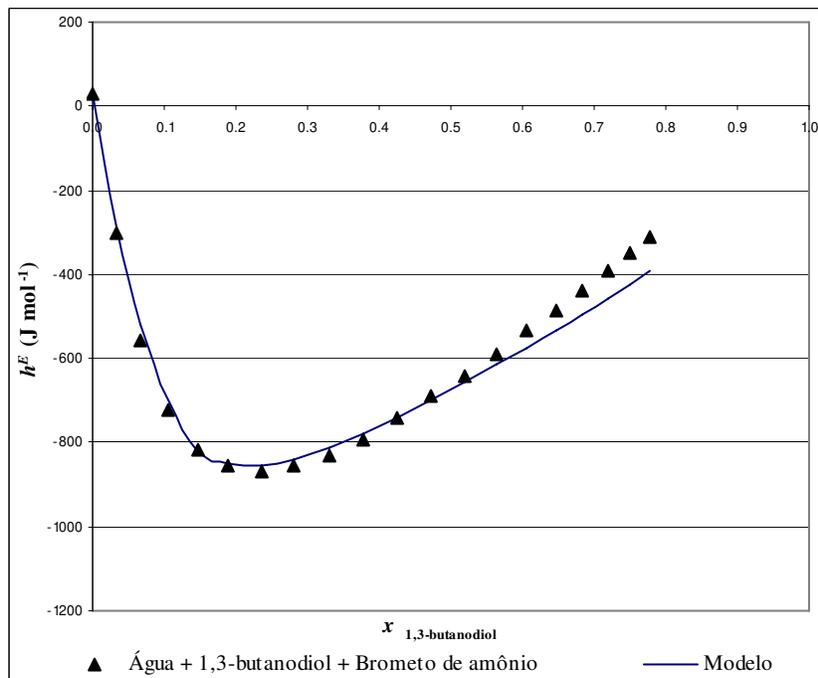


Figura 6.4.2.14 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,3-butanodiol + NH_4Br a 298,15 K e a pressão atmosférica.

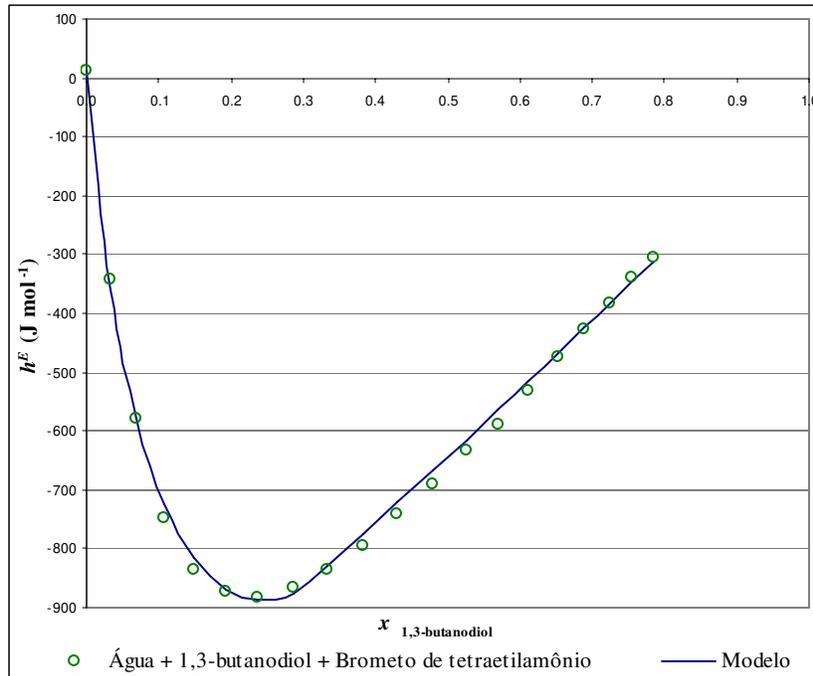


Figura 6.4.2.15 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,3-butanodiol + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ a 298,15 K e a pressão atmosférica.

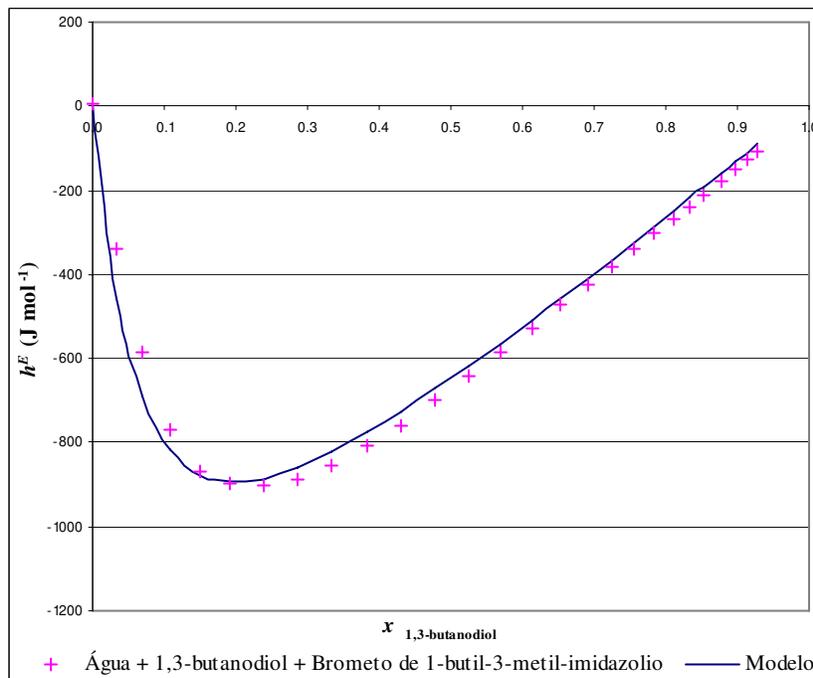


Figura 6.4.2.16 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,3-butanodiol + $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$ a 298,15 K e a pressão atmosférica.

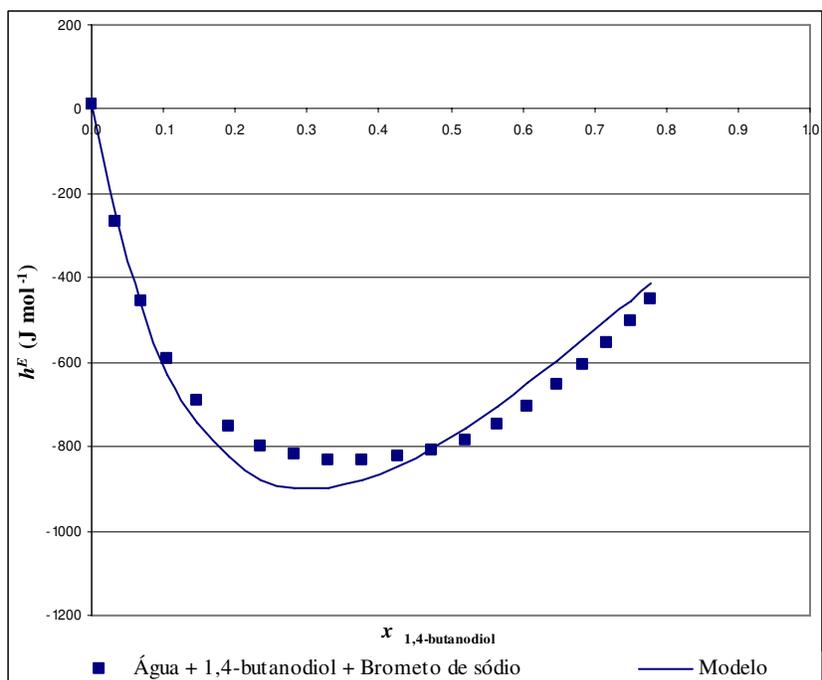


Figura 6.4.2.17 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,4-butanodiol + NaBr a 298,15 K e a pressão atmosférica.

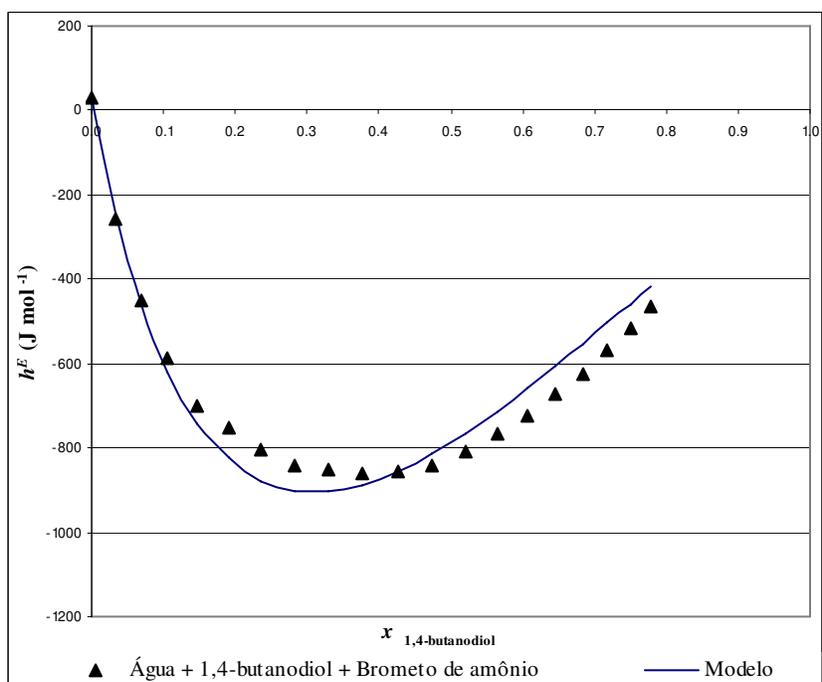


Figura 6.4.2.18 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,4-butanodiol + NH_4Br a 298,15 K e a pressão atmosférica.

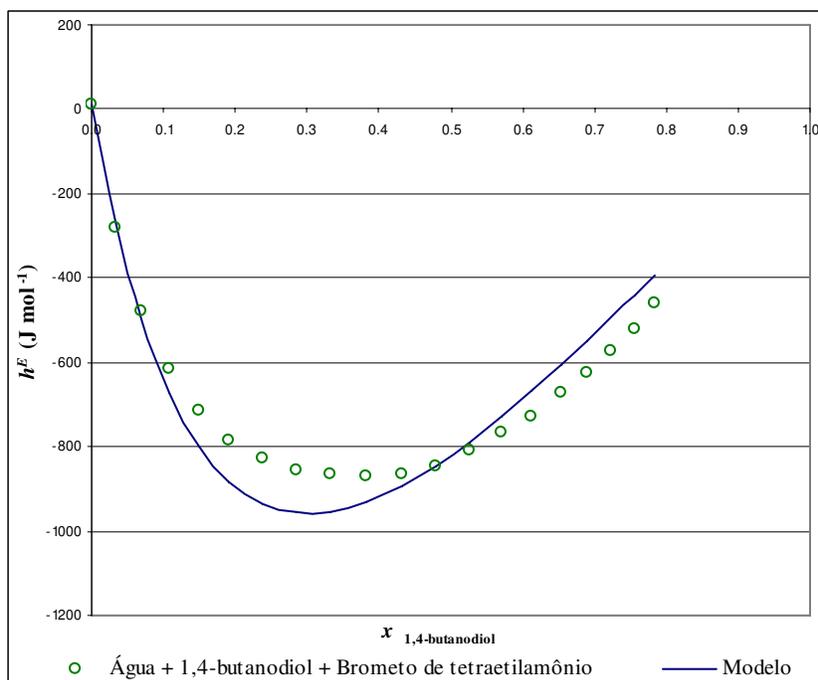


Figura 6.4.2.19 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 1,4-butanodiol + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ a 298,15 K e a pressão atmosférica.

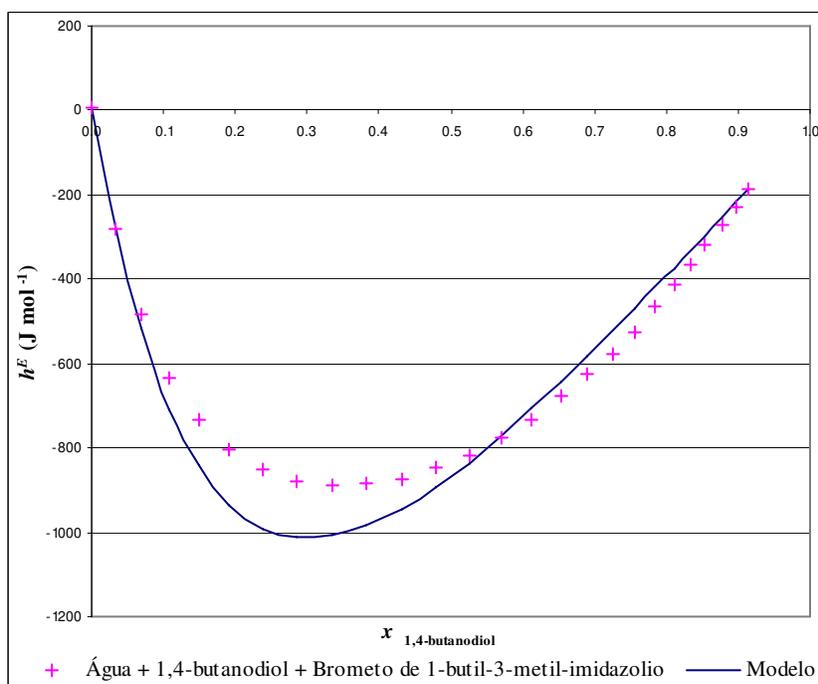


Figura 6.4.2.20 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo (água + 1,4-butanodiol + $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$) a 298,15 K e a pressão atmosférica.

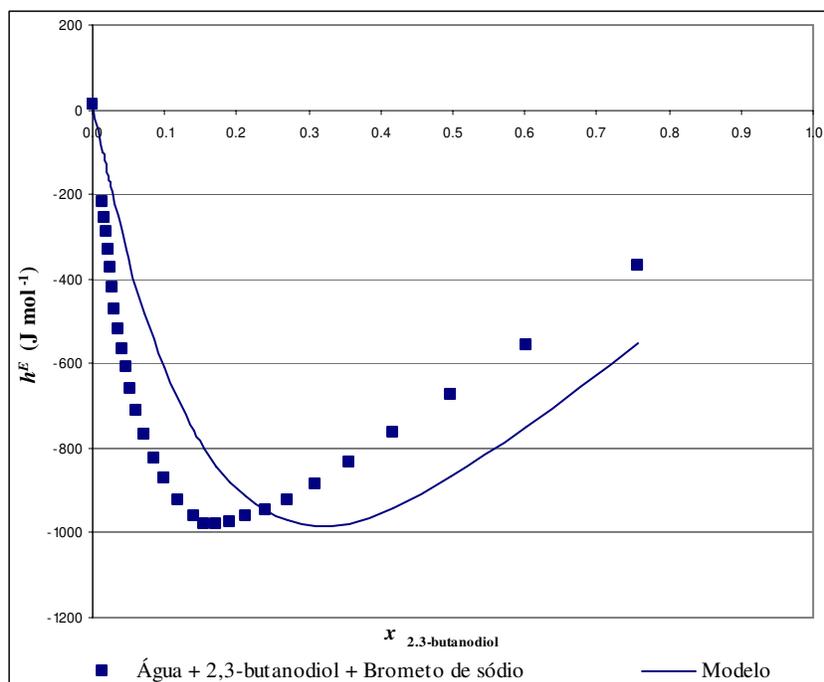


Figura 6.4.2.21 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo ternária água + 2,3-butanodiol + NaBr a 298,15 K e a pressão atmosférica.

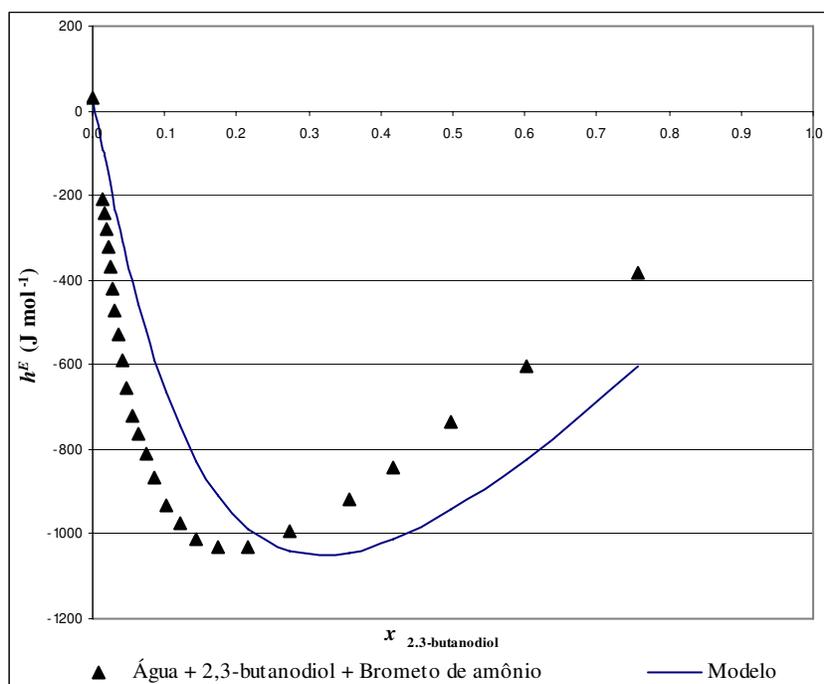


Figura 6.4.2.22 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 2,3-butanodiol + NH_4Br a 298,15 K e a pressão atmosférica.

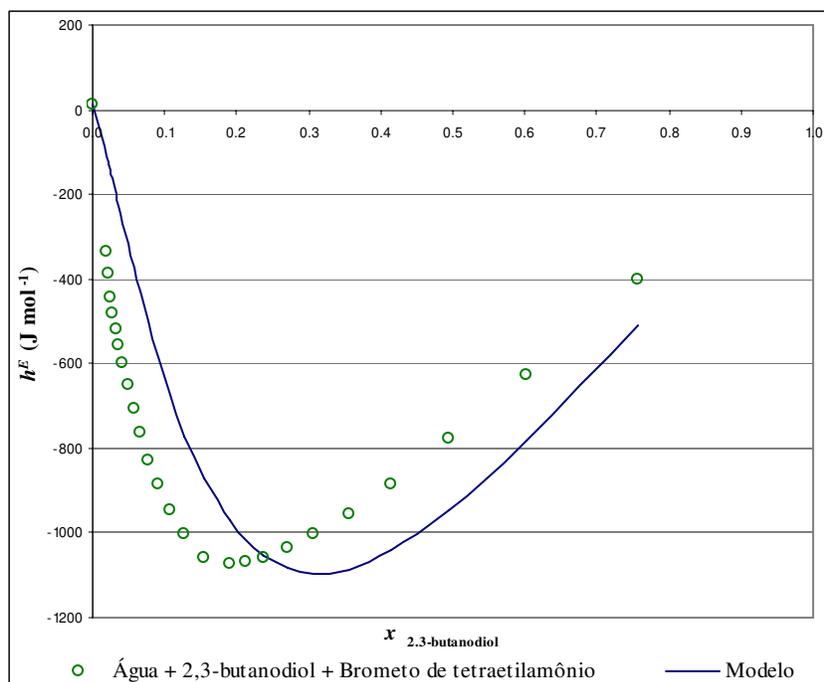


Figura 6.4.2.23 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo água + 2,3-butanodiol + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ a 298,15 K e a pressão atmosférica.

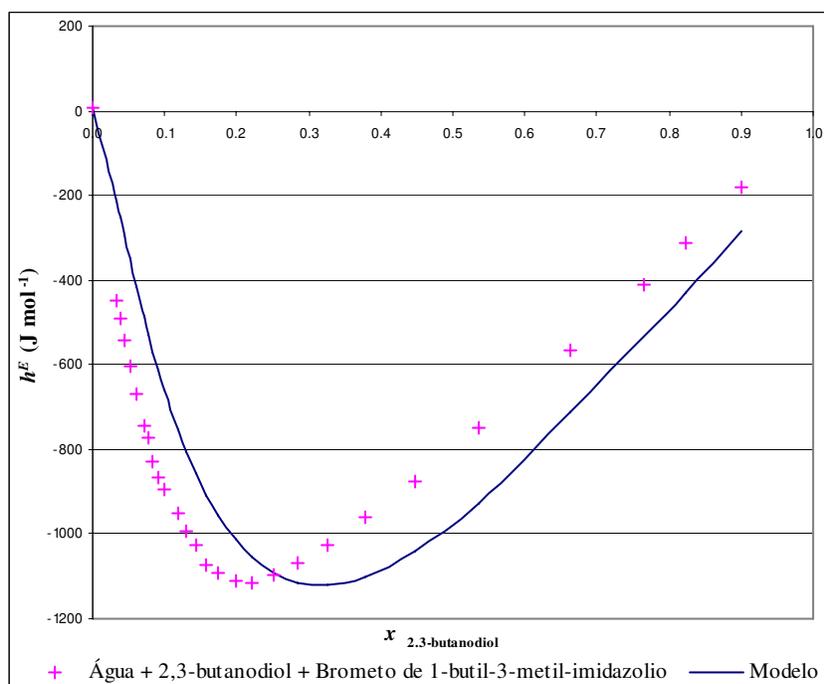


Figura 6.4.2.24 – Dados experimentais e calculados através do modelo proposto de h^E para soluções contendo (água + 2,3-butanodiol + $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$) a 298,15 K e a pressão atmosférica.

7. DISCUSSÃO

7.1 Comportamento Experimental de h^E

A figura (7.1.1) representa o comportamento dos dados experimentais da entalpia molar em excesso das soluções binárias contendo água + di-álcoois na temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica.

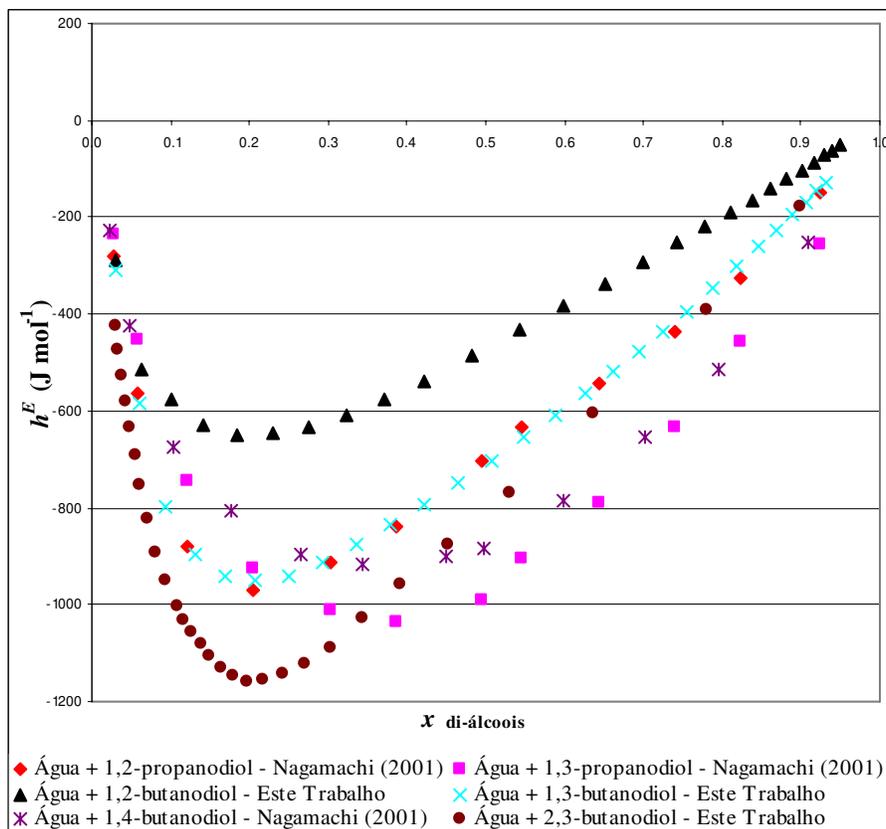


Figura 7.1.1. Dados experimentais de entalpia molar em excesso de soluções binárias contendo água + di-álcool, em função da composição dos di-álcoois a 298,15 K.

Esses dados são negativos em todo o intervalo de composição, representando o comportamento exotérmico característico das soluções estudadas. As curvas representadas por esses dados possuem formato parabólico, cujos extremos, que representam os valores mínimos de h^E (maior efeito exotérmico), encontram-se deslocados para a região do gráfico de menor concentração de di-álcool. Dentre as soluções binárias estudadas, o valor mínimo de h^E que se encontra mais deslocado em relação à região central de concentração é o da solução água + 1,2-butanodiol; esse deslocamento diminui conforme a seguinte seqüência:

água + (1,2-butanodiol > 2,3-butanodiol > 1,2-propanodiol > 1,3-butanodiol > 1,4-butanodiol > 1,3-propanodiol).

Para as soluções binárias, os valores mínimos de h^E são: (água + 1,2-propanodiol) = - 970 (J mol⁻¹) para $x_{1,2\text{-propanodiol}} = 0,205$; (água + 1,3-propanodiol) = - 1034 (J mol⁻¹) para $x_{1,3\text{-propanodiol}} = 0,387$; (água + 1,2-butanodiol) = - 649 (J mol⁻¹) para $x_{1,2\text{-butanodiol}} = 0,185$; (água + 1,3-butanodiol) = - 952 (J mol⁻¹) para $x_{1,3\text{-butanodiol}} = 0,208$; (água + 1,4-butanodiol) = - 916 (J mol⁻¹) for $x_{1,4\text{-butanodiol}} = 0,344$; (água + 2,3-butanodiol) = - 1156 (J mol⁻¹), para $x_{2,3\text{-butanodiol}} = 0,197$. Vale ressaltar que os valores mínimos de h^E das soluções contendo água + (1,2-propanodiol, ou 1,3-propanodiol, ou 1,4-butanodiol) foram retirados do trabalho de Nagamachi (2001) e os valores de h^E das outras soluções foram determinados experimentalmente no presente trabalho. Observando esses valores, é possível constatar que o efeito entálpico é menor na solução contendo água + 1,2-butanodiol e aumenta conforme a seguinte seqüência: água + (1,2-butanodiol < 1,4-butanodiol < 1,3-butanodiol < 1,2-propanodiol < 1,3-propanodiol < 2,3-butanodiol).

Conforme se observa no gráfico acima, para as soluções contendo água + (1,2-butanodiol, ou 1,3-butanodiol, ou 1,2-propanodiol, ou 2,3-butanodiol), a entalpia molar em excesso diminui com o aumento da concentração do di-álcool, atingindo seu valor mínimo na região ($x_{\text{di-álcool}} \approx 0,2$) – di-álcool diluído. Nessa região, as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água são mais intensas que as ligações de hidrogênio entre água e di-álcool devido à influência estrutural das moléculas do di-álcool, já que o grupo metila (-CH₂) encontra-se mais exposto nos di-álcoois mencionados, favorecendo as ligações entre as moléculas de água. Segundo Matsumoto et al (1977), o deslocamento do grupo metila estabiliza a estrutura da água a baixas concentrações de di-álcool de tal forma que o efeito entálpico nessa região seja máximo. Para as soluções contendo água + (1,3-propanodiol, ou 1,4-butanodiol) h^E diminui, com o aumento da concentração do di-álcool, atingindo seu valor mínimo na região ($x_{\text{di-álcool}} \approx 0,4$). Nesses di-álcoois, os grupos -CH₂ encontram-se na região central de suas moléculas (entre dois grupos -OH), diminuindo a predominância das ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e intensificando as interações específicas entre as moléculas de água e di-álcool.

A semelhança entre os formatos das curvas dos dados experimentais de h^E das soluções formadas por água + (1,2-propanodiol, ou 1,2-butanodiol, ou 1,3-butanodiol, ou 2,3-butanodiol) e os formatos das curvas dos dados experimentais de h^E apresentados pelas soluções água + (1,3-propanodiol, ou 1,4-butanodiol) pode ser explicada em termos do posicionamento do grupo metila ($-\text{CH}_2$) nas moléculas dos di-álcoois, em termos das interações hidrofílicas e em termos de interações hidrofóbicas. As interações hidrofílicas podem ser entendidas como interações fortes que ocorrem entre os grupos funcionais (no presente estudo, $-\text{OH}$'s dos di-álcoois) e as moléculas de água, por meio das ligações de hidrogênio, denominando-se como efeito hidrofílico; já as interações hidrofóbicas estão relacionadas à estrutura formada pelas às ligações de hidrogênio entre as moléculas em torno das superfícies apolares dos di-álcoois (o grupo metila ($-\text{CH}_2$)).

As moléculas do 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol e 2,3-butanodiol possuem grupos hidroxila ($-\text{OH}$) posicionados em carbonos vizinhos, que deixam expostos dois grupos $-\text{CH}_2$; no 1,3-butanodiol, existe um grupo metila ($-\text{CH}_2$) entre dois grupos $-\text{OH}$, deixando apenas um grupo $-\text{CH}_2$ exposto. Já nas moléculas do 1,3-propanodiol e do 1,4-propanodiol, os grupos $-\text{CH}_2$ estão posicionados na região central da molécula, “protegidos” pelos grupos $-\text{OH}$ situados nas extremidades. Segundo Nagamachi (2001), para soluções aquosas contendo di-álcoois, a exposição dos grupos $-\text{CH}_2$ do 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol, 2,3-butanodiol e 1,3-butanodiol ocasionam maior hidratação hidrofóbica (efeito hidrofóbico) que aquela que se apresenta em soluções aquosas contendo 1,3-propanodiol ou 1,4-butanodiol. Em resumo, o deslocamento do ponto de mínimo das curvas de h^E para a faixa de concentração mais diluída de di-álcool indica que o efeito hidrofóbico aumenta, para as soluções binárias estudadas, conforme a seguinte seqüência: 1,3-propanodiol < 1,4-butanodiol < 1,3-butanodiol < 1,2-propanodiol < 2,3-butanodiol < 1,2-butanodiol; entretanto, o efeito hidrofílico aumenta da seguinte forma: 1,2-butanodiol < 1,4-butanodiol < 1,3-butanodiol < 1,2-propanodiol < 1,3-propanodiol < 2,3-butanodiol.

As figuras (5.2.1) a (5.2.6) apresentam os dados experimentais de entalpia molar em excesso das soluções ternárias contendo água + di-álcool + eletrólito, com molalidade igual a $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$, bem como os dados de h^E das soluções binárias contendo água + di-álcool, na temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica. Assim como nas soluções

aquosas binárias mencionadas anteriormente, os valores experimentais de h^E das soluções ternárias são negativos em todo o intervalo de composição e as curvas que representam tais valores possuem formato parabólico. Os valores mínimos de h^E obtidos experimentalmente para as soluções ternárias, em J mol^{-1} , são: (água + 1,2-propanodiol + (NaBr, ou NH_4Br , ou $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, ou $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$)) = $-769, -834, -849, -863$, respectivamente, para $x_{1,2\text{-propanodiol}} \approx 0,22$; (água + 1,3-propanodiol + (NaBr, ou NH_4Br , ou $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, ou $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$)) = $-909, -919, -956, -989$ respectivamente, para $x_{1,3\text{-propanodiol}} \approx 0,35$; (água + 1,2-butanodiol + (NaBr, ou NH_4Br , ou $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, ou $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$)) = $-577, -589, -615, -631$, respectivamente, para $x_{1,2\text{-butanodiol}} \approx 0,19$; (água + 1,3-butanodiol + (NaBr, ou NH_4Br , ou $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, ou $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$)) = $-862, -868, -882, -904$ respectivamente, para $x_{1,3\text{-butanodiol}} \approx 0,23$; (água + 1,4-butanodiol + (NaBr, ou NH_4Br , ou $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, ou $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$)) = $-835, -858, -869, -891$, respectivamente, para $x_{1,4\text{-butanodiol}} \approx 0,34$; (água + 2,3-butanodiol + (NaBr, ou NH_4Br , ou $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, ou $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$)) = $-979, -1032, -1070, -1095$ respectivamente, para $x_{2,3\text{-butanodiol}} \approx 0,17$. Vale ressaltar que, devido à insolubilidade dos eletrólitos NaBr, NH_4Br e $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ na região de concentrações altas de di-álcool (acima de 0,8), os valores experimentais de h^E apresentados nos gráficos são para concentrações de di-álcool inferiores a 0,8; para soluções contendo líquido iônico ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$) os valores de h^E apresentados são para $x_{\text{di-álcool}}$ até 0,9.

Os valores acima apresentados mostram que, levando-se em consideração um determinado di-álcool, o efeito entálpico das soluções ternárias aumenta conforme a seqüência de eletrólito: ($\text{NaBr} < \text{NH}_4\text{Br} < (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr} < \text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$). Entretanto, para um determinado eletrólito, o efeito entálpico das soluções estudadas aumenta de acordo com a seguinte variação de di-álcoois: (2,3-butanodiol > 1,3-propanodiol > 1,3-butanodiol > 1,4-butanodiol > 1,2-propanodiol > 1,2-butanodiol). Importante observar-se que a presença do eletrólito na solução diminui o efeito entálpico, ou seja: comparando-se soluções aquosas contendo um mesmo di-álcool, as soluções binárias apresentam valores de h^E mais negativos que as soluções ternárias contendo eletrólitos. Além disso, para um mesmo di-álcool, todas as soluções binárias possuem maior efeito hidrofílico (e menor efeito hidrofóbico) que as soluções ternárias.

Efeitos entálpicos mais pronunciados são observados em soluções aquosas binárias contendo mono álcoois (metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol) quando comparados aos efeitos entálpicos devido a presença de eletrólitos (KCl e NaCl) em soluções aquosas contendo tais mono álcoois (Friese et al (1998) e (1999)); essa característica é também observada no trabalho de Zhao et al (1995) para soluções aquosas contendo etanol, na presença de NaCl e ZnCl. Entretanto, observa-se que para soluções aquosas contendo metanol a 303,15 K, a presença de cloreto de cádmio nessas soluções bem como o aumento da concentração desse sal, faz com que o efeito entálpico dessas soluções aumente em relação ao efeito entálpico da solução binária contendo água + metanol, em toda a faixa de composição (Kumar e Rajendran (1999)); já o efeito entálpico devido a presença do cloreto de mercúrio (HgCl_2) e de sua concentração nas soluções aquosas contendo metanol, a 303,15 K, é representado de maneira atípica, conforme mostra a figura 7.1.2

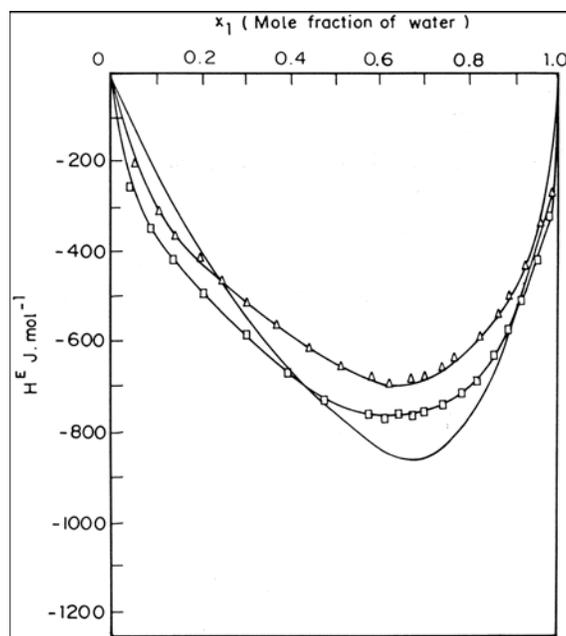


Figura 7.1.2. Efeito do cloreto de mercúrio na entalpia de mistura de soluções contendo água + metanol: – solução binária; (\square) 5 % HgCl_2 ; (Δ) 10 % HgCl_2 .

a qual foi retirada do trabalho de Kumar e Rajendran (1999). Nessa figura observam-se diferentes intensidades de efeitos entálpicos devido à presença do HgCl_2 nas soluções ternárias contendo água + metanol, em relação à solução binária. Essa característica mostra que a presença de diferentes eletrólitos em soluções aquosas contendo um mesmo mono

álcool, pode gerar diferenças em termos de representação dos efeitos entálpicos dessas soluções.

Os valores experimentais da entalpia molar em excesso das soluções ternárias contendo (água + di-álcool + eletrólito) são menos negativos, em todas as soluções estudadas, comparados com os valores de h^E das soluções binárias (água + di-álcool). Esse fenômeno está associado à diminuição da intensidade do efeito hidrofílico da solução, devido à presença do eletrólito na solução ternária. Analisando-se a presença do NaBr nas soluções aquosas contendo di-álcool, é possível observar-se que os valores de h^E dessas soluções são menos negativos que todas as soluções contendo eletrólitos estudadas. Substituindo-se o NaBr por NH_4Br , a diferença entre os valores de h^E das soluções binária e ternária diminui, tornando o efeito hidrofílico mais intenso na solução ternária contendo NH_4Br do que na solução ternária contendo NaBr. Se $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ e $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$ forem considerados, as diferenças entre os valores de h^E das soluções binária e ternária são, nessa ordem, ainda menores, mostrando que a presença de eletrólitos inorgânicos nas soluções ternárias estudadas contribuem mais efetivamente para a diminuição da intensidade do efeito hidrofílico em relação a presença de eletrólitos orgânicos nessas soluções. Em contrapartida, o efeito hidrofóbico é mais pronunciado em soluções ternárias contendo água + di-álcool + (eletrólito orgânico) do que em soluções contendo água + di-álcool + (eletrólito inorgânico); tal característica pode ser observada comparando-se os valores experimentais de h^E dessas soluções na região de baixa concentração de água. Uma possível explicação para o efeito hidrofóbico mais pronunciado em soluções contendo eletrólitos orgânicos é que tais eletrólitos possuem em sua composição grupos apolares (hidrocarbonetos), que não têm afinidade com as moléculas de água; nos eletrólitos inorgânicos, não há a presença desses hidrocarbonetos em sua composição, o que facilita o processo de solvatação de seus íons pelas moléculas de água.

Observa-se também que a presença dos eletrólitos inorgânicos NH_4Br e NaBr, nas soluções binárias estudadas, torna as ligações de hidrogênio entre água – di-álcool menos intensas que a presença dos eletrólitos orgânicos ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$) e $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ nessas soluções, já que os cátions desses últimos são constituídos por hidrocarbonetos grandes (apolares) que facilitam a quebra dessas ligações (devido ao seu tamanho e aversão às

moléculas de água e dos di-álcoois), tornando a intensidade do efeito hidrofílico das soluções água + di-álcool + (NH₄Br, ou NaBr) menor. Já a seqüência da diminuição da intensidade do efeito hidrofílico com a variação do di-álcool da solução ternária (2,3-butanodiol > 1,3-propanodiol > 1,3-butanodiol > 1,4-butanodiol > 1,2-propanodiol > 1,2-butanodiol) sofre variação em relação à intensidade do efeito hidrofílico nas soluções binárias (água + di-álcool), mostrando que a presença do eletrólito é capaz de alterar a intensidade das ligações moleculares existentes nessas soluções.

A variação do efeito exotérmico nas soluções ternárias estudadas, em relação às soluções binárias, pode ser verificada tanto através da presença do eletrólito como do tipo de di-álcool presentes nas soluções. A Tabela 7.1 apresenta os valores percentuais de redução do efeito exotérmico das soluções ternárias, em relação à solução binária (água + di-álcool). Esses valores são calculados pela diferença entre o valor experimental mínimo da entalpia molar em excesso da solução ternária e o valor mínimo de h^E da solução binária, dividido pelo valor da entalpia molar em excesso da solução ternária, multiplicado por 100.

Tabela 7.1. Valores percentuais de redução do efeito exotérmico das soluções ternárias (água + di-álcool + eletrólito) em relação às soluções binárias (água + di-álcool).

	1,2-propanodiol	2,3-butanodiol	1,3-propanodiol	1,2-butanodiol	1,3-butanodiol	1,4-butanodiol
NaBr	20	15	12	11	10	9
NH₄Br	14	12	11	10	9	7
(C₂H₅)₄NBr	12	7	8	5	7	5
C₈H₁₅N₂Br	11	5	4	3	5	3

Conforme se observa, o efeito exotérmico em relação à solução binária (água + di-álcool) diminui com o aumento do tamanho do cátion do eletrólito (e também com o aumento da massa molecular), para um mesmo di-álcool, e diminui segundo a seguinte ordem de di-álcoois, considerando-se eletrólitos inorgânicos: água + (1,2-propanodiol > 2,3-butanodiol > 1,3-propanodiol > 1,2-butanodiol > 1,3-butanodiol > 1,4-butanodiol) + eletrólito inorgânico; levando-se em consideração os eletrólitos orgânicos, essa ordem é

alterada para: (1,2-propanodiol > 1,3-propanodiol > 1,3-butanodiol = 2,3-butanodiol > 1,2-butanodiol = 1,4-butanodiol), para a adição de $(C_2H_5)_4NBr$ e (1,2-propanodiol > 1,3-butanodiol = 2,3-butanodiol > 1,3-propanodiol > 1,2-butanodiol = 1,4-butanodiol) para a adição de $C_8H_{15}N_2Br$. Desses valores, pode-se verificar que a presença do líquido iônico pouco influencia o efeito exotérmico das soluções estudadas.

Os valores percentuais apresentados na tabela acima mostram a influência do eletrólito nos valores de h^E . Conseqüentemente, as interações entre as moléculas da água e do 1,4-butanodiol são pouco afetadas com a presença dos sais do que as interações entre as moléculas da água e do 1,2-propanodiol. Outro fato interessante está associado às soluções contendo 1,3-propanodiol: apesar da predominância das interações entre água – 1,3-propanodiol, em relação às interações entre água – água, (devido a pouca exposição do grupo $-CH_2$ da molécula do 1,3-propanodiol (mencionado acima)) a presença dos eletrólitos nessas soluções exerce maior influência nas interações água – 1,3-propanodiol do que nas soluções aquosas contendo 1,2-butanodiol e 1,3-butanodiol, em que os grupos $-CH_2$ encontram-se mais expostos nesses di-álcoois.

As curvas que descrevem o comportamento experimental de h^E das soluções ternárias estudadas (figuras 5.2.1 a 5.2.6) apresentam deslocamentos mais acentuados de seus pontos de mínimo para a faixa de concentrações baixas de di-álcool, assim como observado as soluções binárias contendo água + di-álcool. Esses desvios contribuem para classificar as soluções de acordo com a intensidade do efeito hidrofóbico nelas presente o qual diminui de acordo com a seqüência: água + (2,3-butanodiol > 1,2-butanodiol > 1,2-propanodiol > 1,3-butanodiol > 1,4-butanodiol > 1,3-propanodiol) + eletrólito.

Os eletrólitos utilizados no presente trabalho possuem o ânion comum brometo e diferem em relação ao cátion correspondente: Na^+ , NH_4^+ , $(C_2H_5)_4N^+$ e $C_8H_{15}N_2^+$, cujo tamanho aumenta nessa ordem. Considerando-se o efeito hidrofílico das soluções ternárias contendo um mesmo di-álcool, observa-se que há um aumento desse efeito com o aumento do tamanho do cátion do eletrólito nelas presente; já a variação do efeito hidrofóbico em função do tamanho dos cátions, considerando-se a solução ternária contendo um mesmo di-

álcool, é desprezível, pois o deslocamento de todos os pontos de mínimo das curvas encontra-se na mesma região de concentração do di-álcool.

7.2 Comportamento Experimental de v^E

As figuras 5.2.7 a 5.2.12 apresentam os dados experimentais do volume molar em excesso das soluções binárias contendo água + di-álcool e das soluções ternárias contendo água + di-álcool + eletrólito – molalidade igual 0,1 mol kg⁻¹, na temperatura 298,15 K e pressão atmosférica. Os valores de v^E são negativos em todo o intervalo de composição e as curvas possuem formato parabólico. Para as soluções binárias contendo água + di-álcool, os valores mínimos de v^E são: (água + 1,2-propanodiol) = -0,662 (cm³ mol⁻¹) para $x_{1,2\text{-propanodiol}} = 0,338$; (água + 1,3-propanodiol) = -0,427 (cm³ mol⁻¹) para $x_{1,3\text{-propanodiol}} = 0,432$; (água + 1,2-butanodiol) = -0,626 (cm³ mol⁻¹) para $x_{1,2\text{-butanodiol}} = 0,302$; (água + 1,3-butanodiol) = -0,775 (cm³ mol⁻¹) para $x_{1,3\text{-butanodiol}} = 0,392$; (água + 1,4-butanodiol) = -0,563 (cm³ mol⁻¹) for $x_{1,4\text{-butanodiol}} = 0,392$; (água + 2,3-butanodiol) = -0,896 (cm³ mol⁻¹), para $x_{2,3\text{-butanodiol}} = 0,343$.

Observando-se esses valores, é possível constatar que a maior contração volumétrica, e o maior efeito hidrofílico, estão presentes na solução aquosa contendo 2,3-butanodiol e a diminuição desse efeito ocorre segundo a seguinte ordem: água + (2,3-butanodiol > 1,3-butanodiol > 1,2-propanodiol > 1,2-butanodiol > 1,4-butanodiol > 1,3-propanodiol). Um fator que pode contribuir para a maior contração volumétrica nas soluções contendo 2,3-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-propanodiol e 1,2-butanodiol, comparativamente às soluções contendo 1,4-butanodiol e 1,3-propanodiol, é o fato de os grupos -CH₂ contidos nesses dois últimos di-álcoois estarem envolvidos por dois grupos -OH: esse posicionamento torna as moléculas do 1,4-butanodiol e 1,3-propanodiol estruturalmente mais simétricas que as moléculas dos outros di-álcoois, dificultando a possibilidade de ocorrer o efeito de contração, ocasionado pela presença das moléculas de água nas soluções, comparadas àquelas existentes nas soluções aquosas contendo (2,3-butanodiol, ou 1,3-butanodiol, ou 1,2-propanodiol, ou 1,2-butanodiol). Analogamente ao comportamento apresentado pelos dados de h^E , os deslocamentos do mínimo das curvas experimentais do volume molar em excesso, para a região de concentrações baixas de di-álcool, representam a intensidade do efeito hidrofóbico das soluções aquosas contendo di-

álcoois estudadas. Para v^E esses deslocamentos também ocorrem, mas em menor intensidade que em h^E : água + 1,2-butanodiol é a solução que possui o maior efeito hidrofóbico que diminui de acordo com a seguinte seqüência: água + (1,2-butanodiol > 1,2-propanodiol > 2,3-butanodiol > 1,3-butanodiol > 1,4-butanodiol > 1,3-propanodiol). Essa seqüência de intensidade do efeito está em concordância com aquelas apresentadas nos trabalhos de George e Sastry (2003) (para as soluções aquosas contendo propanodíóis e butanodíóis) e Romero e Páez (2007) (para as soluções aquosas contendo butanodíóis). Entretanto, comparando-se as seqüências que representam as intensidades do efeito hidrofóbico em função dos valores experimentais mínimos de h^E e de v^E , é possível observar que ocorre uma inversão no posicionamento do 1,2-propanodiol com o 2,3-butanodiol, a qual pouco influencia a seqüência de intensidade do efeito hidrofóbico estabelecida entre as soluções estudadas, já que os valores das frações molares dos dados de h^E e v^E mínimos não são muito diferentes entre si: (0,197 (2,3-butanodiol) e 0,205 (1,2-propanodiol), ambas para h^E) e (0,338 (1,2-propanodiol) e 0,343 (2,3-butanodiol), ambas para v^E).

Os valores mínimos de v^E obtidos experimentalmente para as soluções ternárias, em $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$, são: (água + 1,2-propanodiol + (NaBr, ou NH_4Br , ou $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, ou $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$)) = -0,901, -0,801, -0,765, -0,743, respectivamente, para $x_{1,2\text{-propanodiol}} \approx 0,37$; (água + 1,3-propanodiol + (NaBr, ou NH_4Br , ou $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, ou $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$)) = -0,650, -0,571, -0,503, -0,477, respectivamente, para $x_{1,3\text{-propanodiol}} \approx 0,42$; (água + 1,2-butanodiol + (NaBr, ou NH_4Br , ou $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, ou $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$)) = -0,889, -0,813, -0,724, -0,682, respectivamente, para $x_{1,2\text{-butanodiol}} \approx 0,33$; (água + 1,3-butanodiol + (NaBr, ou NH_4Br , ou $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, ou $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$)) = -0,934, -0,885, -0,876, -0,846, respectivamente, para $x_{1,3\text{-butanodiol}} \approx 0,38$; (água + 1,4-butanodiol + (NaBr, ou NH_4Br , ou $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, ou $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$)) = -0,700, -0,669, -0,648, -0,627, respectivamente, para $x_{1,4\text{-butanodiol}} \approx 0,43$; (água + 2,3-butanodiol + (NaBr, ou NH_4Br , ou $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$, ou $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$)) = -1,057, -1,010, -0,969, -0,952, respectivamente, para $x_{2,3\text{-butanodiol}} \approx 0,36$. Considerando-se o mesmo di-álcool, é possível notar que a maior contração volumétrica (menor valor experimental de v^E) é aquela apresentada pelas soluções estudadas contendo NaBr; essa contração diminui de acordo com a seqüência de eletrólitos: NaBr > NH_4Br > $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ > $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$; essa seqüência também é válida se o tamanho do cátion e a massa molar do eletrólito forem consideradas.

Já a contração volumétrica é maior, levando-se em consideração a mudança do di-álcool da solução ternária, para as soluções contendo água + 2,3-butanodiol + eletrólito, a qual diminui segundo a seguinte seqüência de di-álcoois: 2,3-butanodiol > 1,3-butanodiol > 1,2-propanodiol > 1,2-butanodiol > 1,4-butanodiol > 1,3-propanodiol, seguindo a mesma tendência apresentada nas soluções binárias (água + di-álcool). Em todos os casos estudados, o efeito de contração das soluções aquosas binárias contendo di-álcool é menor que o efeito de contração das soluções contendo água + di-álcool + eletrólito.

Considerando-se o tamanho do cátion do eletrólito presente nas soluções é possível verificar-se que a contração volumétrica é menor quando cátions grandes (e seus respectivos eletrólitos) estão presentes na solução: a presença do $C_8H_{15}N_2Br$ é a que apresenta menor contração volumétrica, comparada à presença dos demais eletrólitos estudados ($C_8H_{15}N_2Br < (C_2H_5)_4NBr < NH_4Br < NaBr$). Essa característica pode ser explicada devido à dificuldade que os íons maiores possuem em ocupar os espaços existentes entre as moléculas da água e do di-álcool, a qual não é enfrentada pelos íons de menor tamanho, como os que formam o NaBr. Além disso, o caráter orgânico do $C_8H_{15}N_2Br$ e do $(C_2H_5)_4NBr$ contribui para aumentar as distâncias entre as moléculas da água e do di-álcool, devido às propriedades apolares presentes em seus cátions; já nos sais inorgânicos NH_4Br e $NaBr$ a afinidade com as moléculas de água, que estão associadas às moléculas dos di-álcoois, é maior e contribui para a compactação e conseqüente contração molecular, observada através dos menores valores experimentais do volume molar em excesso apresentados pelas soluções ternárias contendo tais sais.

A assimetria apresentada pelas curvas dos dados experimentais do volume molar em excesso são menos pronunciadas que aquelas verificadas nos dados de h^E . As curvas com maiores desvios dos valores mínimos de v^E para a região diluída do di-álcool são aquelas em que o 1,2-butanodiol está presente na solução aquosa ternária; tais desvios são menos acentuados na seguinte ordem de di-álcoois: 1,2-butanodiol > 2,3-butanodiol > 1,2-propanodiol > 1,3-butanodiol > 1,3-propanodiol > 1,4-butanodiol; comparativamente à variação do efeito entálpico com o tipo de di-álcool presente na solução ternária, a variação do efeito volumétrico varia de maneira diferente, apesar de ambos os efeitos serem mais pronunciados nas soluções contendo água + 2,3-butanodiol + eletrólito.

A ordem dos di-álcoois apresentada anteriormente também quantifica a intensidade do efeito hidrofóbico das soluções ternárias na presença do eletrólito; tal ordem difere daquela apresentada pelas curvas do volume molar em excesso das soluções binárias (água + di-álcool): posições do 2,3-butanodiol e 1,2-propanodiol trocadas. Há também uma inversão de posições entre os dois últimos di-álcoois dessas seqüências; entretanto, devido à proximidade dos valores de concentração de v^E mínimo das soluções ternárias contendo 1,3-propanodiol ou 1,4-butanodiol (0,42 e 0,43, respectivamente, para v^E e 0,35 e 0,34, respectivamente, para h^E), é possível considerar-se que praticamente não há variação do efeito hidrofóbico, provocado pelos eletrólitos, nas soluções contendo tais di-álcoois.

A variação do efeito de contração nas soluções ternárias estudadas, em relação às soluções binárias, pode ser verificada tanto através da presença do eletrólito como do tipo de di-álcool presentes nas soluções, assim como foi apresentada a relação entre tais propriedades e o efeito exotérmico das soluções. A Tabela 7.2 apresenta os valores percentuais do aumento do efeito volumétrico das soluções ternárias, em relação à solução binária (água + di-álcool). Esses valores são calculados pela diferença entre o valor experimental mínimo do volume molar em excesso da solução ternária e o valor mínimo de v^E da solução binária dividido pelo valor do volume molar em excesso da solução ternária, multiplicado por 100.

Tabela 7.2. Valores percentuais do aumento da contração volumétrica nas soluções ternárias (água + di-álcool + eletrólito) em relação às soluções binárias (água + di-álcool).

	1,3-propanodiol	1,2-butanodiol	1,2-propanodiol	1,4-butanodiol	1,3-butanodiol	2,3-butanodiol
NaBr	34	29	26	20	17	15
NH₄Br	25	23	17	15	14	11
(C₂H₅)₄NBr	15	14	13	12	11	7
C₈H₁₅N₂Br	10	9	11	10	8	6

Nessa tabela é possível se observar que o efeito volumétrico (contração) em relação às soluções binárias (água + di-álcool) diminui com o aumento do tamanho do cátion do eletrólito (e também com o aumento da massa molar do eletrólito), para um

mesmo di-álcool. Observa-se também que tal efeito diminui segundo a seguinte ordem de di-álcoois, considerando-se NaBr, NH₄Br e (C₂H₅)₄NBr: água + (1,3-propanodiol > 1,2-butanodiol > 1,2-propanodiol > 1,4-butanodiol > 1,3-butanodiol > 2,3-butanodiol) + eletrólito inorgânico; já para o líquido iônico (C₈H₁₅N₂Br), essa ordem sofre alteração: (1,2-propanodiol > 1,4-butanodiol = 1,3-propanodiol > 1,2-butanodiol > 1,3-butanodiol > 2,3-butanodiol). Apesar de a contração volumétrica ser maior nas soluções contendo água + 2,3-butanodiol + eletrólito, tais soluções apresentam as menores diferenças percentuais de redução da contração volumétrica, comparadas à solução binária água + 2,3-butanodiol. Outro fato interessante é que tais reduções de contração são menores quando está presente na solução ternária o líquido iônico, assim como ocorre com o efeito entálpico na presença desse eletrólito.

7.3 Modelagem – Soluções Binárias

As figuras 6.4.1.1 a 6.4.1.6 apresentam, além dos dados experimentais de h^E das soluções contendo água + di-álcoois, as curvas obtidas utilizando-se a equação proposta (6.4.1.29) para calcular os dados da entalpia molar em excesso dessas soluções. Comparando-se os resultados obtidos, constata-se que a concordância com os dados experimentais é qualitativamente satisfatória, reproduzindo o efeito exotérmico adequadamente. Para as soluções contendo água + (1,2-propanodiol, ou 1,2-butanodiol, ou 1,3-butanodiol), observa-se que os valores experimentais de h^E mínimos são subestimados pela equação proposta em 6,2 %, 3,5 % e 3,5 %, respectivamente, enquanto que para as soluções água + (1,3-propanodiol, ou 1,4-butanodiol, ou 2,3-butanodiol), esses valores são superestimados em 2,5 %, 6,1 % e 2,9 %, respectivamente. Para a faixa de composição 0,0 até 0,2 de di-álcool, observa-se que a concordância é ótima para as soluções aquosas contendo 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol; essa ótima concordância é observada também nas faixas de composição do di-álcool compreendida entre 0,8 e 1,0, para as soluções contendo água + (1,2-propanodiol, ou 1,2-butanodiol, ou 1,3-butanodiol).

Outra propriedade interessante observada da equação da entalpia molar em excesso proposta é sua capacidade de reproduzir qualitativamente a influência dos efeitos hidrofóbico e hidrofílico das soluções estudadas: nas soluções aquosas contendo 1,3-propanodiol e 1,4 butanodiol essa característica é reproduzida quase perfeitamente, já que o

ponto de mínimo das curvas experimentais e calculadas de h^E estão muito próximos. Para as outras curvas, é possível observar que os efeitos mencionados são reproduzidos de maneira satisfatória.

A Tabela 6.4.1.4 mostra, além dos parâmetros ajustáveis da equação 6.4.1.29, os desvios calculados obtidos entre os valores experimentais e calculados de h^E . Dentre os valores apresentados, o menor é o referente à solução contendo água + 1,3-propanodiol (6 %) e o maior refere-se à solução formada por água + 2,3-butanodiol (16 %), estando os outros dentro dessa faixa de desvio percentual.

Segundo Tester e Model (1997), um valor do parâmetro k_{12} (e no presente trabalho será considerado também o valor do parâmetro l_{12}) próximo de zero é um indicativo de que a regra de mistura adotada, aplicada a uma equação de estado, reflete corretamente os efeitos de mistura presentes na solução estudada. Entretanto, observou-se que os valores de k_{12} tendem a zero quando regras de mistura são aplicadas a soluções contendo compostos apolares: Srivastan et al (1992) determinaram os valores dos parâmetros k_{12} e l_{12} , aplicando-se as equações de estado de Soave (1972) e de Peng-Robinson (1976), para soluções binárias contendo compostos apolares (metano + (hexano, ou decano, ou dodecano)) os quais estão entre - 0,02 e 0,08; Farrokh-Niae et al (2008) determinaram valores de k_{12} para soluções contendo compostos polares (26 soluções), os quais apresentam valores entre - 0,02 e 0,12, podendo chegar, esse último valor a 0,31 (m-xileno + CO₂). Para soluções contendo um componente apolar e um polar ou soluções contendo dois compostos polares, os valores de k_{12} e l_{12} se distanciam do valor zero: Wong et al (1992), Orbey e Sandler (1994), Fu e Sandler (1995), Yakoumis et al (1997), Knapp et al (1998), Coquelet et al (2004), Farrokh-Niae et al (2008), são alguns exemplos de estudos envolvendo equações de estado e a determinação desses parâmetros, cujos valores estão distantes de zero.

Dessa forma, os valores dos parâmetros k_{12} e l_{12} apresentados na Tabela 6.4.1.4 (os quais foram calculados a partir dos dados experimentais de entalpia molar em excesso das soluções contendo água + di-álcool) estão próximos aos valores obtidos em alguns dos trabalhos mencionados. Além disso, o comportamento das curvas que representam os

valores de h^E calculados utilizando-se a equação proposta representam satisfatoriamente os resultados experimentais dessa grandeza em excesso.

Assim verifica-se que a modificação proposta na equação de estado (que gerou a expressão (6.4.1.29)) é adequada para a descrição do comportamento da entalpia molar em excesso de soluções binárias contendo água + di-álcoois. Baseado nos resultados obtidos através da utilização da equação de estado proposta considerou-se também como adequada a escolha da regra de mistura utilizada, apesar dos valores dos parâmetros k_{12} e l_{12} obtidos para as soluções binárias serem elevados (considerando-se o intervalo 0 e 1), indicando que a regra de mistura adotada para os cálculos pode não refletir corretamente os efeitos de mistura presentes nas soluções estudadas (Tester e Model (1997)). Essa consideração tem também como base os valores dos parâmetros k_{12} e l_{12} apresentados na literatura (Wong et al (1992), Orbey e Sandler (1994), Fu e Sandler (1995), Yakoumis et al (1997), Knapp et al (1998), Coquelet et al (2004), Farrokh-Niae et al (2008)) para algumas soluções binárias. Nesses trabalhos, k_{12} e l_{12} são maiores que zero e a utilização da regra de mistura adotada é considerada adequada já que, segundo os autores, as equações de estado propostas representam satisfatoriamente os dados experimentais das grandezas estudadas.

Concordância satisfatória é também verificada na predição de dados de equilíbrio líquido – vapor de soluções líquidas binárias, utilizando-se os valores de k_{12} e l_{12} calculados através da equação da entalpia molar em excesso proposta. Como não foram encontrados na literatura dados experimentais de equilíbrio líquido – vapor das soluções contendo água + di-álcoois na temperatura dos ensaios do presente trabalho, optou-se por utilizar uma solução aquosa contendo metanol, na temperatura de 323,15 K, cujos valores de h^E e de equilíbrio líquido – vapor foram determinados experimentalmente por Friese et al (1995) e Kurihara et al (1995), com o objetivo de verificar-se a eficácia da equação proposta para o cálculo de h^E . Os cálculos iniciam-se com a determinação dos valores de $a(T)$, e $b(T)$ da água e do metanol a 323,15 K, utilizando-se os dados de pressão e temperatura na condição crítica e o valor do fator acêntrico bem como os dados PVT (pressão de saturação (P), volume de saturação do líquido V^{sat}_L ou volume de saturação do gás V^{sat}_G , e temperatura (T)) desses componentes (Vargafitik (1969) para a água e ESDU (1988) para o metanol). Em seguida, os valores de k_{12} e l_{12} são ajustados aos dados experimentais de h^E , utilizando-

se a equação 6.4.1.29. Por fim, k_{12} e l_{12} são substituídos na equação de estado proposta (6.4.1.27) para que os valores da pressão de vapor, característica a cada concentração da solução seja calculada. A figura 7.3.1 apresenta os dados experimentais da entalpia molar em excesso de soluções água + metanol a 323,15 K, em função da fração molar do metanol, bem como os resultados obtidos usando a equação proposta para calcular h^E .

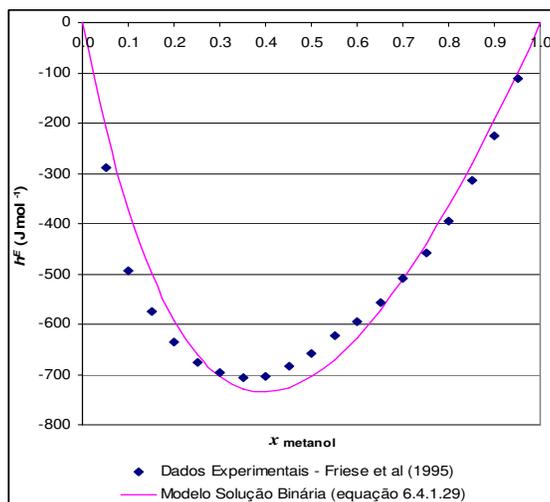


Figura 7.3.1 – Dados experimentais de entalpia molar em excesso de soluções aquosas contendo água + metanol, a 323,15 K bem como os resultados obtidos utilizando-se a equação (6.4.1.29).

A figura 7.3.2 mostra a pressão de equilíbrio líquido – vapor em função da fração molar para soluções aquosas de metanol bem como os dados calculados utilizando-se a equação de estado proposta (6.4.1.27), a 323,15 K.

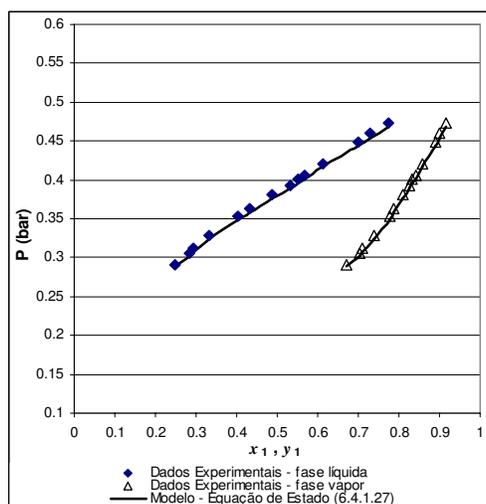


Figura 7.3.2 – Diagrama de fases (pressão (bar) versus fração molar do metanol (x_1, y_1)) das soluções aquosas contendo água + metanol, a 323,15 K bem como os resultados obtidos utilizando-se a equação de estado proposta (6.4.1.27).

Os resultados obtidos da entalpia molar em excesso e da pressão de equilíbrio de soluções aquosas contendo metanol apresentados acima foram calculados utilizando-se os mesmos valores de k_{12} e l_{12} ($-0,21334$ e $-0,035602$, respectivamente) para ambas as grandezas; os valores dos desvios entre os dados experimentais e os dados calculados de h^E e pressão de vapor, utilizando-se as expressões (6.4.1.29) e (6.4.1.27), são $8,50\%$ e $0,50\%$, respectivamente; as curvas que representam os resultados calculados através dessas expressões concordam satisfatoriamente com os dados experimentais, mostrando que a equação de estado proposta para o cálculo de h^E de soluções líquidas binárias é capaz de predizer adequadamente dados de equilíbrio líquido – vapor de soluções contendo água – metanol.

Segundo alguns trabalhos apresentados na literatura (Adachie e Sugie (1988), Chen et al (1991), Linchtenstein et al (1993), Escobedo-Alvarado e Sandler (2001) e Serbanovic et al (2004)), é possível a representação de dados de grandezas molares em excesso a partir de uma equação de estado, especialmente de soluções líquidas binárias. Essa característica não pôde ser verificada para as soluções aquosas binárias estudadas no presente trabalho, pois os dados experimentais de equilíbrio de fases dessas soluções não existem na literatura, impossibilitando então a determinação dos parâmetros ajustáveis (via dados de equilíbrio de fases) para aplicação na equação da entalpia molar em excesso proposta. Entretanto, a característica de representação simultânea de dados de equilíbrio de fases e de entalpia molar em excesso (ou cálculo da entalpia molar em excesso de uma solução binária a partir de uma equação de estado) foi verificada utilizando-se outra solução binária, cujos dados estão disponíveis na literatura: água + metanol a $323,15\text{ K}$, conforme descrito nos parágrafos anteriores.

7.4 Modelagem – Soluções ternárias contendo eletrólitos

As figuras 6.2.4.1 a 6.2.4.24 apresentam as curvas com os valores calculados da entalpia molar em excesso das soluções ternárias estudadas contendo água + di-álcool + eletrólito na temperatura $298,15\text{ K}$ e concentração do eletrólito $0,1\text{ mol kg}^{-1}$; a Tabela 6.4.1.5 mostra os valores dos parâmetros ajustáveis aos dados experimentais de h^E bem como os desvios relativos entre esses dados e os calculados utilizando-se a equação proposta (6.3.2). Analisando-se as figuras é possível constatar que os resultados da entalpia

molar em excesso das soluções ternárias estudadas, calculados através da equação proposta (6.3.2) no presente trabalho, apresentam os seguintes níveis de concordância com os dados experimentais de h^E :

- **Excelente** – Representa quantitativamente a maioria dos dados experimentais
água + 1,3-butanodiol + $(C_2H_5)_4NBr$, água + 1,2-propanodiol + $NaBr$, água + 1,2-propanodiol + NH_4Br e água + 1,2-butanodiol + $(C_2H_5)_4NBr$;
- **Ótima** – Representa quantitativamente os dados experimentais em várias faixas de composição do di-álcool
água + 1,3-propanodiol + NH_4Br , água + 1,3-propanodiol + $(C_2H_5)_4NBr$, água + 1,2-butanodiol + $C_8H_{15}N_2Br$, água + 1,2-butanodiol + $(C_2H_5)_4NBr$, água + 1,2-butanodiol + NH_4Br , água + 1,3-butanodiol + $NaBr$, água + 1,3-butanodiol + NH_4Br , água + 1,4-butanodiol + NH_4Br , água + 1,4-butanodiol + $NaBr$;
- **Boa** – Representa qualitativamente os dados experimentais
água + 1,2-butanodiol + $NaBr$, água + 1,3-propanodiol + $NaBr$, água + 1,4-butanodiol + $C_8H_{15}N_2Br$, água + 1,3-propanodiol + $C_8H_{15}N_2Br$, água + 1,4-butanodiol + $(C_2H_5)_4NBr$, água + 1,3-butanodiol + $C_8H_{15}N_2Br$, água + 1,2-propanodiol + $C_8H_{15}N_2Br$;
- **Moderada** – Representa apenas a intensidade do efeito térmico e o formato da curva dos dados experimentais
água + 2,3-butanodiol + ($C_8H_{15}N_2Br$, ou $NaBr$, ou NH_4Br , ou $(C_2H_5)_4NBr$).

Observa-se em todos os Gráficos que a curva referente aos valores calculados de h^E iniciam e terminam na fração molar de di-álcool igual a zero e 0,8 (ou 0,9 para soluções contendo líquido iônico), respectivamente, já que os dados experimentais foram obtidos até esse último valor de concentração, devido à não solubilidade dos eletrólitos nas soluções aquosas contendo di-álcoois acima dessa concentração.

O efeito exotérmico máximo representado pelos pontos de mínimo das curvas obtidas por meio da equação de h^E proposta (6.3.2) é subestimado (mostra um efeito hidrofílico menor que o experimental) para as soluções água + 1,2-propanodiol + NH_4Br (2,15 %), água + 1,2-propanodiol + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ (2,40 %), água + 1,2-butanodiol + NaBr (9,50 %) e 1,2-butanodiol + NH_4Br (7,10 %) e superestimado (mostra um efeito hidrofílico maior que o experimental) para as soluções água + 1,3-propanodiol + (NaBr (9,00 %), ou NH_4Br (6,90 %), ou $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ (7,40 %), ou $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$ (9,60 %)) e água + 1,4-butanodiol + (NaBr (8,10 %), ou NH_4Br (5,20 %), ou $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$ (9,70 %), ou $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$ (13,70 %)); para as demais soluções ternárias estudadas essas diferenças variam entre $\pm 2,00$ %, mostrando que o efeito hidrofílico é adequadamente representado.

Os parâmetros ajustáveis da expressão proposta para o cálculo da entalpia molar em excesso foram determinados utilizando-se, além dos dados experimentais de h^E das soluções ternárias, os valores dos parâmetros energéticos (a_a e a_{da}) e dos parâmetros volumétricos (b_a e b_{da}) da água e dos di-álcoois (conforme procedimentos matemáticos descritos em 6.4.1) e os valores do parâmetro volumétrico do cátion b_C , (conforme procedimento descrito em 6.3); esses parâmetros são característicos de uma determinada solução ternária. Os quatro parâmetros ajustáveis são dependentes entre si, ou seja: a determinação de cada conjunto de parâmetros é feita através da minimização entre os valores experimentais e calculados de h^E de cada uma das soluções ternárias estudadas, independente dos parâmetros ajustáveis obtidos para as soluções binárias contendo água + di-álcoois. Entretanto, nos trabalhos elaborados por Zuo et al (1998) e (2000), em que são propostas equações de estado específicas para descrever o comportamento de grandezas termofísicas de soluções contendo dois solventes e um eletrólito, considerando-se a soma entre quatro termos (dois responsáveis pelas interações que ocorrem entre as moléculas dos solventes e dois que envolvem as interações entre solventes – íons e íons – íons), menciona-se que é possível utilizar-se os parâmetros ajustáveis referentes à solução binária contendo solvente + co-solvente (que podem ser determinados utilizando-se os dados PVT dos componentes puros, ou os dados de equilíbrio de fases, ou uma grandeza em excesso de soluções formadas por esses componentes) para o cálculo das grandezas referentes às soluções ternárias contendo solvente + co-solvente + eletrólito. Dessa forma, há a necessidade de se obter apenas os valores dos parâmetros referentes às interações que

ocorrem entre solventes – íons e íons – íons, já que os parâmetros referentes às interações moleculares entre solvente – co-solvente são conhecidos. Essa consideração pode levar a seguinte idéia: se os dois termos referentes às interações solventes – íons e íons – íons forem desconsiderados, é possível aplicar a expressão resultante ao cálculo de grandezas referentes a soluções binárias contendo solvente – co-solvente.

Essa possibilidade de consideração dos parâmetros ajustáveis referentes às soluções binárias contendo água + di-álcool (conhecidos, já que o modelo proposto pode ser aplicado a essas soluções) para a determinação de parâmetros de interação entre solventes – íons e íons – íons e conseqüente cálculo da entalpia molar em excesso foi analisada no presente trabalho. Contudo, optou-se por descartá-la, pois se entende que se há a presença de um eletrólito na solução, os valores dos parâmetros ajustáveis que refletem as interações moleculares entre água – di-álcool não devem ter o mesmo valor que os parâmetros relacionados à solução binária contendo tais componentes. O reflexo da presença do eletrólito é constatado quando os dados de entalpia molar em excesso das soluções binárias contendo água + di-álcool e das soluções ternárias contendo água + di-álcool + eletrólito são comparados: há uma variação do efeito entálpico influenciada pela sua presença ou não na solução, conforme mostrado anteriormente. Além disso, os parâmetros volumétricos dos íons, representados por b_C e b_A estão presentes nos termos de repulsão e de atração da equação de estado (RF e SR_1) proposta, e também estão presentes nos termos que representam as interações que ocorrem entre solventes e íons. Como a determinação dos parâmetros ajustáveis é feita utilizando-se os dados de entalpia molar em excesso das soluções ternárias estudadas, a exclusão dos termos relacionados às interações moleculares envolvendo íons não refletirá as interações que ocorrem entre as moléculas de água e di-álcool, nas soluções binárias, conforme sugerido nos trabalhos de Zuo et al (1998) e (2000), pois os parâmetros ajustáveis foram determinados em função da solução ternária não em função da solução binária. Esse fato é constatado comparando-se os valores obtidos para os parâmetros ajustáveis das soluções binárias (k_{12} e l_{12} , Tabela (6.4.1.4)) e os parâmetros ajustáveis A_S e B_S , referentes às soluções ternárias (Tabela 6.4.1.5). Essa comparação mostra que a presença do eletrólito bem como seu tipo interfere nos valores dos parâmetros.

8. CONCLUSÃO

Dados experimentais da entalpia molar em excesso (h^E) foram determinados para soluções binárias contendo água + (1,2-butanodiol, ou 1,3-butanodiol, ou 2,3-butanodiol) e do volume molar em excesso (v^E) de soluções binárias contendo água + (1,2-propanodiol, ou 1,3-propanodiol, ou 1,2-butanodiol, ou 1,3-butanodiol, ou 1,4-butanodiol, ou 2,3-butanodiol); dados experimentais de h^E e de v^E de soluções ternárias contendo água + (1,2-propanodiol, ou 1,3-propanodiol, ou 1,2-butanodiol, ou 1,3-butanodiol, ou 1,4-butanodiol, ou 2,3-butanodiol) + (NaBr, ou NH₄Br, ou (C₂H₅)₄NBr, ou C₈H₁₅N₂Br), com molalidade 0,1 mol kg⁻¹. Ambos os dados foram determinados na temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica, utilizando-se um calorímetro de mistura (h^E) e um picnômetro de vidro (v^E).

Em ambas as grandezas molares em excesso obtidas os valores são negativos em todo o intervalo de composição e apresentam o formato de uma parábola. O efeito hidrofílico, cuja relação com os dados experimentais de h^E está diretamente associada à variação do efeito entálpico, aumenta conforme a seguinte seqüência de di-álcoois em solução aquosa: 1,2-butanodiol < 1,4-butanodiol < 1,3-butanodiol < 1,2-propanodiol < 1,3-propanodiol < 2,3-butanodiol; entretanto, se o comparativo da intensidade do efeito hidrofílico for estabelecido em termos dos dados experimentais de volume molar em excesso (efeito volumétrico de contração ou expansão), observa-se que tal efeito aumenta de acordo com a seqüência: 1,3-propanodiol < 1,4-butanodiol < 1,2-butanodiol < 1,2-propanodiol < 1,3-butanodiol < 2,3-butanodiol. Comparando-se essas seqüências, se observa que o posicionamento das soluções aquosas contendo (1,4-butanodiol ou 1,2-propanodiol ou 2,3-butanodiol) é o mesmo para h^E e v^E e que o posicionamento das demais soluções aquosas (1,2-butanodiol ou 1,3-butanodiol ou 1,3-propanodiol) é diferente para h^E e v^E de mostrando que existe a possibilidade de duas grandezas diferentes não representarem o comportamentos semelhantes dos efeitos hidrofílicos existentes nas soluções. Excluindo-se o 1,2-propanodiol e o 2,3-butanodiol, que se encontram em posições trocadas nas seqüências acima apresentadas, é possível verificar-se que os dados de h^E ou os dados de v^E podem representar a intensidade do efeito hidrofóbico existente na solução água + di-álcool, em termos do tipo de di-álcool nela presente. Os efeitos

exotérmicos são maiores para as soluções binárias e diminuem conforme diminui a massa molar e o tamanho do cátion do eletrólito.

Os efeitos volumétricos (contração) são menores nas soluções binárias e aumentam com a diminuição da massa molar e do tamanho do cátion do eletrólito, considerando-se um mesmo di-álcool; já a contração volumétrica, levando-se em conta a variação do di-álcool, segue a mesma tendência apresentada pelas soluções binárias (água + di-álcool), mostrando que a presença de eletrólitos não altera a seqüência da intensidade do efeito hidrofílico dessas soluções. A presença do $C_8H_{15}N_2Br$ e $(C_2H_5)_4NBr$ provoca as menores contrações volumétricas nas soluções contendo água + di-álcool, devido ao tamanho e ao caráter orgânico apresentados por esses eletrólitos. Essas características interferem diretamente nas interações que ocorrem entre as moléculas água – di-álcool, pois íons grandes ocupam maiores espaços na solução, promovendo maior distanciamento entre as moléculas do solvente e do co-solvente. Tal distanciamento pode aumentar quando há a presença de íons compostos por hidrocarbonetos, os quais contribuem para a formação de estruturas constituídas por moléculas de água e de di-álcool, denominadas hidratos – clatratos (Nagamachi (2001)), maiores que essas estruturas formadas em soluções contendo apenas água + di-álcool. Nos sais inorgânicos NH_4Br e $NaBr$ a ausência de hidrocarbonetos e o seu tamanho reduzido (em relação aos sais orgânicos), contribui para o aumento de sua afinidade com as moléculas de água, ligadas às moléculas dos di-álcoois, promovendo maior compactação e conseqüente aumento da contração molecular.

A proposta de modificação da equação de estado de Peng-Robinson (1976) mostrou-se mais eficiente no cálculo dos dados PVT de substâncias puras apolares, comparada à equação de estado original de Peng-Robinson (1976) e a outras equações de estado desenvolvidas para a representação desses dados. Essa afirmação se deve ao fato de que a equação de estado proposta foi utilizada para calcular os dados PVT de algumas substâncias apolares (metano até n-decano, etileno, propileno, N_2 , CO_2 e SO_2) com o intuito de testar sua aplicabilidade nesse tipo de substâncias. No apêndice G é apresentado o esboço de um trabalho a ser submetido para publicação no futuro, envolvendo tal estudo.

Devido à melhora de eficiência na representação dos dados PVT das substâncias puras, optou-se por testar a aplicabilidade da equação de estado proposta nos cálculos de equilíbrio de fases de soluções contendo água + metanol a 323,15 K. Os resultados obtidos mostram que a equação de estado proposta é eficiente também para calcular dados de equilíbrio de fases de soluções binárias contendo substâncias polares.

A equação obtida para o cálculo da entalpia molar em excesso de soluções binárias contendo substâncias polares, utilizando-se a equação de estado proposta (através de procedimentos matemáticos) mostrou-se eficaz no cálculo de h^E de soluções contendo água + metanol, a 323,15 K e água + (1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol), a 298,15 K. Os parâmetros k_{12} e l_{12} obtidos a partir dos dados de entalpia molar em excesso, utilizando-se a equação de h^E então obtida, podem ser aplicados na equação de estado proposta para o cálculo dos dados de equilíbrio de fases de soluções binárias, conforme verificado para o sistema água + metanol, a 323,15, sem drásticas perdas de precisão dos resultados e sem que sejam observados desvios acentuados. Entretanto, como não existem dados de equilíbrio de fases para as soluções contendo água + di-álcoois, não foi possível executarem-se os cálculos comparativos; tal procedimento poderá ser realizado em estudos futuros.

A equação proposta para calcular os dados de entalpia molar em excesso de soluções contendo água + di-álcool + eletrólito reproduz satisfatoriamente os dados experimentais de h^E da maioria das soluções ternárias estudadas. Para soluções contendo água + 2,3-butanodiol + eletrólito, a representação do efeito hidrofóbico pela equação proposta pode ser considerada satisfatória, apesar dos dados experimentais de h^E dessas soluções serem representados apenas de maneira qualitativa; já o efeito hidrofílico é representado quantitativamente pelo valor calculado de h^E . Apesar dos efeitos hidrofílicos serem subestimados ou superestimados em algumas soluções, a representação da influencia desse efeito em função da presença do di-álcool ou em função da presença do eletrólito é muito boa. Dessa forma, a reprodução dos dados experimentais de entalpia molar em excesso pelo modelo proposto é satisfatória, considerando-se que seu equacionamento é proveniente de uma equação de estado e que, além dos parâmetros ajustáveis, os dados de

pressão e temperatura críticas e do fator acêntrico dos di-álcoois e da água são necessários. As modificações e as simplificações adotadas em relação à proposta de equação de estado apresentada por Zuo et al (2000), aplicável a soluções ternárias contendo solvente + co-solvente + eletrólito, contribuíram de maneira eficaz para a reprodução de grandezas termofísicas de soluções contendo água + di-álcool + eletrólito. Importante também ressaltar que, apesar da incompatibilidade entre os formalismos de Lewis – Randall e McMillan – Mayer, o desempenho do modelo proposto neste trabalho foi satisfatório.

Embora a escolha da regra de mistura tenha sido considerada adequada para aplicação na equação de estado proposta no presente trabalho, os valores elevados dos parâmetros k_{12} e l_{12} indicam que tal regra pode não refletir corretamente os efeitos de mistura presentes nas soluções estudadas. Dessa forma, sugere-se que outras regras de mistura sejam aplicadas à equação de estado aqui proposta.

Entretanto, no futuro, deve-se testar a eficácia do modelo aplicando-o a outras soluções como: ternárias, contendo solvente + co-solvente + eletrólitos ou solvente + dois eletrólitos e binárias contendo solvente + eletrólito, na tentativa de ampliação de seu campo de aplicações. Outro fato que deve ser analisado futuramente é a possibilidade de extensão do modelo de soluções proposto à descrição do comportamento experimental de outras grandezas molares em excesso, como Cp^E , v^E e g^E e a possibilidade de utilizarem-se os parâmetros ajustáveis determinados a partir dos dados experimentais dessas grandezas em excesso na predição de dados de equilíbrio de fases de soluções ternárias contendo eletrólitos. Essa análise depende também da existência de dados experimentais de equilíbrio de fases e de grandezas em excesso para que os resultados obtidos possam ser comparados aos dados calculados através da utilização do modelo, contribuindo para sua validação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abbot, M. M., Thirteen ways of looking at the van der Waals equation. *Chemical Engineering Science*, 2 (1989) 25-37.

Abrams, D. S. and Prausnitz, J. M. "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems" *AIChE. Journal* 21 (1975) 116-128.

Achard, C., Dussap, C. G., Gros, J. B., Representation of vapor-liquid equilibria in water – alcohol – electrolyte mixtures with a modified UNIFAC group contribution method, *Fluid Phase Equilibria* 98 (1994) 71-89.

Adachie, Y., Sugie, H., A new method to predict thermodynamic properties of mixtures by means of a cubic equation of state. *J. Chem. Eng. Jpn.*, 21 (1988) 57.

Anderko, A., Wang, P. and Rafal, M. "Electrolyte solutions: from thermodynamic and transport property models to the simulation of industrial processes. *Fluid Phase Equilibria*, 194-197 (2002) 123-142.

Ball, F-X., Planche, H., Furst, W and Renon, H. "Representation of Deviation from Ideality in Concentrated Aqueous Solutions of Electrolytes Using a Mean Spherical Approximation Molecular Model" *AIChE Journal* 31 (1985) 1233-1240.

Benson, G. C., Kiyohara, O., Thermodynamic of aqueous mixtures of nonelectrolytes. I. Excess volumes of water – n-alcohol mixtures at several temperatures. *Journal of Solution Chemistry*, 9 (1980) 791-804.

Brendel, M. L. and Sandler, S. I. "The effect of salt and temperature on the infinite dilution activity coefficient of volatile organic chemicals in water" *Fluid Phase Equilibria* 165 (1999) 87-97.

Breure, B., Bottini, S. B., Witkamp, G-J., Peters, C. J., Thermodynamic Modeling of the Phase Behavior of Binary Systems of Ionic Liquid and Carbon Dioxide with the Group Contribution Equation of State, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 14265-14270.

Carnahan, N. F. and Starling, K. E. "Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres" *Journal of Chemical Physics* 51 (1969) 635-636.

Cardoso, J. E. M., O'Connell J. P., "Activity Coefficients in Mixed Solvent Electrolyte Solutions." *Fluid Phase Equilibria* 33 (1987) 315-326.

Checoni, R. F. and Francesconi, A. Z. "Measurement and correlation of excess molar enthalpy at various temperatures acetonitrile + diethylamine or s-butylamine mixtures" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 80 (2005) 295-301.

Checoni, R. F., D'Agostini, L., Francesconi, A. Z. "Experimental study and ERAS modeling of the excess molar enthalpy of (acetonitrile + 1-heptanol, or 1-octanol) mixtures

at (298,15, 313,15 and 323,15 K and atmospheric pressure. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 40 (2008) 759-765.

Chen, C-C., Brit, H. I., Boston, J. F., Evans, L. B., Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. Part I: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolytes Systems, *AIChE Journal*, 28 (1982) 588-596.

Chen, C-C., Evans, I. B., A Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems, *AIChE, Journal* 32 (1986) 444-454.

Chen, G., Wu, Z., Chen, Z., Hou, Y., Correlation of excess enthalpies and prediction of vapor-liquid equilibria from excess enthalpies by means of an equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 65 (1991) 145-157.

Coquelet, C., Chapoy, A., Richon, D., Development of a New Alpha Function for the Peng-Robinson Equation of State: Comparative Study of Alpha Function Models for Pure Gases (Natural Gas Components) and Water-Gas Systems, *International Journal of Thermophysics* 25 (2004) 133-158.

Cruz, J. I., Renon, H., A New Thermodynamic Representation of Binary Electrolyte Solutions Nonideality in the Whole Range of Concentrations, *AIChE. Journal*, 24 (1978) 817-830.

Döker, M. and Gmehling, J. "Measurement and prediction of vapor-liquid equilibria of ternary systems containing ionic liquids" *Fluid Phase Equilibria* 227 (2005) 255-266.

Domanska, U., Kozłowska, M., Solubility of Imidazoles in Alcohols, *J. Chem. Eng. Data*, 47 (2002) 8-16.

Domanska, U. and Marciniak, A. "Solubility of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in Hydrocarbons" *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 451-456.

Domanska, U. and Marciniak, A. "Liquid phase behavior of 1-hexyloxymethyl-3-methyl-imidazolium-based ionic liquids with hydrocarbons: The influence of anion" *J. Chem. Thermodynamics* 37 (2005) 577-585.

Domanska, U., Pobudkowska, A., Wisniewska, A., Solubility and Excess Molar Properties of 1,3-Dimethylimidazolium Methylsulfate, or 1-Butyl-3-Methylimidazolium Methyl sulfate, or 1-Butyl-3-Methylimidazolium Octylsulfate Ionic Liquids with n-Alkanes and Alcohols: Analysis in Terms of the PFP and FBT Models, *J. Solution Chemistry* 35 (2006) 311-334.

Dupont, J., Souza, R.F. and Suarez, P.A.Z. "Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis" *Chem. Review* 102 (2002) 3667-3692.

Escobedo-Alvarado, G. N., Sandler, S. I., Prediction of excess enthalpies using a Gex / EOS model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 (2001) 1261-1270.

ESDU – Engineering Science Data Unit – Vapour pressures and critical points of liquids: C₁ to C₆ Alkanols (88005), Internet Version (www.esdu.com) – Physical Data, Chemical Engineering, IHS Incorporation, London, U. K., May 1988.

ESDU – Engineering Science Data Unit – Orthobaric densities and molar volumes of liquids: Alcohols (89037), Internet Version (www.esdu.com) – Physical Data, Chemical Engineering, IHS Incorporation, London, U. K., November 1989.

ESDU – Engineering Science Data Unit – Vapour pressures and critical points of liquids: Glycols and cyclic diols (95002), Internet Version (www.esdu.com) – Physical Data, Chemical Engineering, IHS Incorporation, London, U. K., January 1995.

ESDU – Engineering Science Data Unit – Orthobaric densities and molar volumes of liquids: Glycols and cyclic diols (95003), Internet Version (www.esdu.com) – Physical Data, Chemical Engineering, IHS Incorporation, London, U. K., January 1995.

Farrokh-Niae, A. H., Moddarress, H., Moshen-Nia, M., A three-parameter cubic equation of state for prediction of thermodynamic properties of fluids. *J. Chem. Thermodynamics* 40 (2008) 84-95.

Fredenslund, A., Jones, R. L., Prausnitz, J. M., Group Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures, *AIChE Journal*, 21 (1975) 1086-1099.

French, R. N., Criss, C. M., Effect of Charge on the Standard Partial Molar Volumes and Heat Capacities of Organic Electrolytes in Methanol and Water, *J. Solution Chemistry* 11 (1982) 625-648.

Friese, T., Schulz, S., Ulbig, P. and Wagner, K. “Effect of NaCl on the excess enthalpies of binary liquid systems” *Thermochimica Acta* 310 (1998) 87-94.

Friese, T., Ulbig, P., Schulz, S. and Wagner, K., “Effect of NaCl or KCl on the Excess Enthalpies of Alkanol + Water Mixtures at Various Temperatures and Salt Concentrations”, *J. Chem. Eng. Data*, 44 (1999) 701-714.

Fu, Y-H., Sandler, S. I., A Simplified SAFT Equation of State for Associating Compounds and Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1897-1909.

Funke, H., Wetzel, M. and Heintz “New applications of the ERAS model. Thermodynamics of amine + alkane and alcohol + amine mixtures”, *Pure & Appl. Chem.* 61 (1989) 1429-1439.

Fürst, W and Renon, H. “Representation of Excess Properties of Electrolytes Solutions Using a New Equation Of State”, *AIChE Journal*, 39 (1993) 335-343.

Gaillon, L., Siriex-Plenet, J., Letellier, P., Volumetric Study of Binary Solvent Mixtures Constituted by Amphiphilic Ionic Liquids at Room Temperature (1-Alkyl-3-Methylimidazolium Bromide) and Water, *J. Solution Chemistry* 33 (2007) 1333-1347.

Gardas, R. L., Coutinho, J. A. P., Extension of the Ye and Shreeve group contribution method for density estimation of ionic liquids in a wide range of temperatures and pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 263 (2008) 26-32.

Galvão, A. C., Francesconi, A. Z., ERAS modeling of the excess molar enthalpies of binary liquid mixtures of 1-pentanol and 1-hexanol with acetonitrile at atmospheric pressure and 288, 298, 313 and 323 K, *Thermochimica Acta*, 450 (2006) 81-86.

Geyer, H., Ulbig, P., Gornert, M., Measurement of densities and excess molar volumes for (1,2-ethanediol, or 1,2-propanediol, or 1,2-butanediol + water at the temperatures (278.15, 288.15, 298.15, 308.15 and 318.15) K and for (2,3-butanediol + water) at the temperatures (308.15, 313.15 and 318.15) K, *J. Chem. Thermodynamics*, 32 (2000) 1585-1596.

George, J., Sastry, N. V., Densities, Dynamic Viscosities, Speeds of Sound, and Relative Permittivities for Water + Alkanediols (Propane 1,2 – and 1,3 – diol and Butane – 1,2-, 1,3-, 1,4- and 2,3-Diol) at Different Temperatures, *J. Chem. Eng. Data*, 48 (2003) 1529-1539.

Guggenheim, E. A., Turgeon, J. C., Specific interactions of ions, *Phil. Mag.*, 7 (1935) 585.

Halm, R. L., Stiel, L. I., Saturated-liquid and vapor densities for polar fluids, *AIChE. Journal*, 16 (1) (1970) 03-08.

Halm, R. L., Stiel, L. I., Second virial coefficients of polar fluids and mixtures, *AIChE. Journal*, 17 (2) (1971) 259-265.

Hawrylak, B., Gracie, K., Palepu, R., Thermodynamic Properties of Binary Mixtures of Butanediols with water, *J. Solution Chemistry*, 27 (1998) 17-31.

Heintz, A. “A new theoretical approach for predicting excess properties of alkanol / alkanes mixtures” *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89 (1985) 172-181.

Heintz, A. “Recent developments in thermodynamics and thermophysics of non-aqueous mixtures containing ionic liquids. A review” *J. Chem. Thermodynamics* 37 (2005) 525-535.

Heintz, A., Kulikov, D. V. and Verevkin, S. P “Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids 1. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Alkanes, Alkenes and Alkylbenzenes in 4-Methyl-n-butylpyridinium Tetrafluoroborate Using Gas-Liquid Chromatography” *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 1526-1529.

Heintz, A., Kulikov, D. V. and Verevkin, S. P “Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids 2. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Hydrocarbons and Polar Solutes in 1-Methyl-3-ethyl-imidazolium Bis(trifluoromethyl-sulfonyl) Amide and in 1,2-Dimethyl-3-ethyl-imidazolium Bis(trifluoromethyl-sulfonyl) Amide Using Gas-Liquid Chromatography” *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 894-899.

Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F., Bird, R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids. John Wiley & Sons, New York, 1954, 1249p.

Huddleston, J., Visser, A. E., Reichert, W. M., Willauer, H. D., Broker, G. A., Rogers, R. D., Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, Green Chemistry 3 (2001) 156-164.

Kapadi, U. R., Hundiware, D. G., Patil, N. B., Lande, M. K., Patil, P. R., Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures of propane-1,2 diol with water at various temperatures, Fluid Phase Equilibria, 192 (2001) 63-70.

Kato, R. and Gmehling, J. "Activity coefficients at infinite dilution of various solutes in the ionic liquids [MMIM]⁺[CH₃SO₄]⁻, [MMIM]⁺[CH₃OC₂H₄SO₄]⁻, [MMIM]⁺[(CH₃)₂PO₄]⁻, [C₅H₅NC₂H₅]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻ and [C₅H₅NH]⁺[C₂H₅OC₂H₄OSO₃]⁻" Fluid Phase Equilibria 226 (2004) 37-44.

Kato, R., Krummen, M., Gmehling, J., Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria and excess enthalpies of binary systems containing ionic liquids and hydrocarbons, Fluid Phase Equilibria, 224 (2004) 47-54.

Kato, R. and Gmehling, J. "Systems with ionic liquids: Measurements of VLE and γ^∞ data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC (Do) and COSMO-RS (OI)" J. Chem. Thermodynamics 37 (2005) 603-619.

Knapp, H., Reichl, A., Sandler, S. I., Analysis of Thermodynamic Model Equations: Mixing Rules in Cubic Equations of State. Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 2908-2916.

Kracht, C., Ulbig, P., Schulz, S., Measurement and correlation of excess molar enthalpies for (ethanediol, or 1,2-propanediol, or 1,2-butanediol + water) at the temperatures (285.65, 298.15, 308.15, 323.15 and 338.15) K, J. Chem. Thermodynamics, 31 (1999) 1113-1127.

Kumar, M. D. and Rajendran, M. "Salt effect on the enthalpy of mixing of water + methanol at 303,15 K" Fluid Phase Equilibria 164 (1999) 217-224.

Kumelan, J., Kamps, A. P., Urukova, I., Tuma, D. and Maurer, G. "Solubility of oxygen in the ionic liquid [bmim][PF₆]: Experimental and molecular simulation results" J. Chem. Thermodynamics 37 (2005) 595-602.

Kumelan, J., Kamps, A. P., Urukova, I., Tuma, D. and Maurer, G. "Solubility of CO in the ionic liquid [bmim][PF₆]" Fluid Phase Equilibria 228-229 (2005) 207-211.

Kurihara, K., Minoura, T., Takeda, K., Kojima, K., Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Ethanol + Water, Methanol + Water, and Ethanol + Water, J. Chem. Eng. Data 40 (1995) 679-684.

Letcher, T. M., Domanska, U., Marciniak, M. and Marciniak A. “Activity coefficients at infinite dilution measurements for organic solutes in the ionic liquid 1-butyl-3-methyl-imidazolium 2-(2-methoxyethoxy)ethyl sulfate using g.l.c at T=(298.15 K, 303.15 K and 308.15 K) J. Chem Thermodynamics 37 (2005) 587-593.

Letcher, T. M., Deenadayalu, N., Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of 1-methyl-3-octyl-imidazolium chloride + benzene + an alkane at 298,15 K and 1 atm, J. Chemical Thermodynamics, 35 (2003) 67-76.

Lichtenstein, C., Rauzy, E., Berro, Ch., Simultaneous representation of vapor-liquid equilibria and excess enthalpies of methanol – hydrocarbons systems using an equation of state. Fluid Phase Equilibria, 87 (1993) 37-51.

Lide, D. R., “CRC Handbook of Chemistry and Physics” Internet Version (2007) 87th edition (<http://www.hbcpnetbase.com>), Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2007.

Liu, Y., Watanasiri, S., Representation of Liquid-Liquid Equilibrium of Mixed Solvent Electrolyte Systems using the Extended Electrolyte NRTL Model. Fluid Phase Equilibria, 116 (1996) 193-200.

Loeche, J. R. and Donohue, M. D. “Recent Advances in Modeling Thermodynamic Properties of Aqueous Strong Electrolyte Systems” AIChE Journal 43 (1997) 180-195.

Lu, X-M., Xu, W-G., Gui, J-S., Li, H-W. and Yang, J-Z. “Volumetric properties of room temperature ionic liquid 1. The system of { 1-methyl-3-ethylimidazolium ethyl sulfate + water } at temperature in the range 278.15 K to 333.15” J. Chem. Thermodynamics 37 (2005) 13-19.

Macedo, E. A., Skovborg, P., Rasmussen, P. “Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent water mixtures.” Chemical Engineering Science 45 (1990) 875-882.

Marsh, K. N., Boxall, J. A. and Lichtenthaler, R. “Room temperature ionic liquids and their mixtures – a review” Fluid Phase Equilibria 219 (2004) 93-98.

Marcilli, C., Peter, Th., Water activity in polyol / water systems: new UNIFAC parametrization, Atmos. Chem. Phys., 5 (2005) 1545-1555.

Mathias, P. M., Copeman, T. W., Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept. Fluid Phase Equilibria 13 (1983) 91-108.

Matsumoto, Y., Touhara, H., Nakanishi, K., Watanabe, N., Molar excess enthalpies for water + ethanediol, + 1,2-propanediol, and + 1,3-propanediol at 298.15 K, J. Chem. Thermodynamics, 9 (1977) 801-805.

Morrone, S. R. “Estudo experimental e modelagem do volume em excesso de soluções salinas de água e acetonitrila a 298,15 K.” Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP 1998 Tese (Doutorado).

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 298,15 K, com aplicação do modelo ERAS”, Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP 1996 Dissertação (Mestrado).

Nagamachi, M. Y. “Medidas experimentais e formulação de modelo para grandezas em excesso de sistemas aquosos com interações específicas”, Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP 2001 Tese (Doutorado).

Najdanovic-Visak, V., Esperança, J. M. S. S., Rebelo, L. P. N., Ponte, M. N., Guedes, H. J. R., Seddon, K. R., Szydłowski, J., Phase behavior of room temperature ionic solutions: na unusually large co-solvent effect in (water + ethanol), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 1701-1703.

Orbey, N., Sandler, S. I., Vapor-Liquid Equilibrium of Polymer Solutions Using a Cubic Equation of State. *AIChE Journal* 40 (1994) 1203-1209.

Peng, D.-Y., Robinson, D. B., A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15 (1976) 59-64.

Perez-Salado Kamps, A., Model for the Gibbs Excess Energy of Mixed-Solvent (Chemical-Reacting and Gas-Containing) Electrolyte Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 201-225.

Planche, H. and Renon, H. “Mean Spherical Approximation Applied to a Simple but Nonprimitive Model of Interaction for Electrolyte Solutions and Polar Substances” *Journal Phys. Chem.* 85 (1981) 3924-3929.

Pietrzak, A., Nowicka, B., Taniewska-Osinska, S., “Water-diol mixtures as solvents of electrolytes. Part 1. Enthalpies of solution of NaBPh₄ and Ph₄PCl in water with ethanediol 1-2, propanediol-1,2, and butanediol-1,2. *Thermochimica Acta*, 265 (1995) 39-43.

Pina, C. G., Francesconi, A. Z., New applications of the ERAS-Model: excess volumes of binary liquid mixtures of 1-alkanols with acetonitrile, *Fluid Phase Equilibria*, 143 (1998) 143-152.

Pitzer, K. S., Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations. *Journal of Physical Chemistry*, 77 (2), (1973), 268-277.

Pitzer, K. S., Mayorga, G., Thermodynamics of Electrolytes. II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent. *Journal of Physical Chemistry*, 77 (19), (1973), 2300-2308.

Pitzer, K. S. (Ed.) Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1991.

Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R. N. and Azevedo, E. G. "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria" 2nd Edition (1986) Prentice Hall Inc.

Pugh, E.W. and Winslow, G. H. "The Analysis of Physical Measurements" (1966) Addison-Wesley, Reading, Mass.

Rafal, M., Berthold, J. W., Scrivner, N. C. and Grise, S. L., Models for Electrolytes Solutions, in: Sandler, S. I. (Ed.), Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations., Marcell Dekker, New York, 1994, p. 601.

Rastogi, A. and Tassios, D. "Thermodynamics of a single electrolyte in a mixtures of two solvents" Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987) 1344-1351.

Redlich, O. and Kister, A. T. "Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions", Industrial and Engineering Chemistry, vol. 40 (1948) p. 345-348.

Redlich, O., Kwong, J. N. S., "On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions", Chem. Rev. 44 (1949) 233-244.

Reimann, R. and Heintz, A. "Thermodynamic Excess Properties of Alkanol + Amine Mixtures and Application of the ERAS Model", J. Solution Chemistry, 20 (1991) 29-37.

Renon, H. and Prausnitz, J. M. "Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures" AIChE. Journal 14 (1968) 135-144.

Romero, C., Páez, M., Volumetric Properties of Aqueous Binary Mixtures of 1-Butanol, Butanediols, 1,2,4-Butanetriol and Butanetetrol at 298.15 K, J. Solutions Chemistry, 36 (2007) 237-245.

Rosenbrock, H. H., An Automatic Method for Finding the Greatest or Least Value of a Function, Computer Journal 3 (1960) 175-184.

Sadeghi, R., "New local composition model for electrolyte solutions" Fluid Phase Equilibria, 231 (2005) 53-60.

Sadeghi, R., "A modified Wilson model for the calculation of vapor + liquid equilibrium of aqueous polymer + salt solutions" J. Chem. Thermodynamics, 37 (2005) 323-329.

Sander, B., Fredenslund, A., Rasmussem, P., "Calculation of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed Solvent / Salt Systems Using an Extended UNIQUAC Equation" Chemical Engineering Science 41 (5), (1986), 1171-1183.

Sander, B., Skovborg, P., Rasmussem, P., "Calculation of Vapor-Liquid Equilibria Mixed Solvent / Salt Systems Using an Extended UNIQUAC Equation." *Chemical Engineering Science* 41 (5), (1986), 1171-1183.

Sandler, S. I., *Models For Thermodynamic a Phase Equilibria Calculations*, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1994, 686p.

Schwartzentruber, J., Renon, H. and Watanasiri, S "Development of a new cubic equation of state for phase equilibrium calculations" *Fluid Phase Equilibria* 52 (1989) 127-134.

Seongsoon P., and Kazlauskas, R. J. "Biocatalysis in ionic liquids – advantages beyond green" *Current Opinion in Biotechnology* 14 (2003) 432-437.

Serbanovic, S. P., Grguric, I. R., Kijevcenin, M. Lj., Tasic, A. Z., Djordjevic, B. D., Thermodynamic modeling of vapor-liquid equilibria and excess properties of the binary systems containing diethers and n-alkanes by cubic equation of state. *Korean Journal Chemical Engineering* 21 (2004) 858-866.

Skjold-Joergensen, S., Group contribution equation of state (GC-EOS): a predictive method for phase equilibrium computations over wide ranges of temperature and pressures up to 30 Mpa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 110-118.

Soave, G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27 (1972) 1197-1203.

Srivastan, S., Darwish, N. A., Gasem, K. A. M, Robinson Jr., R. L., Solubility of Methane in Hexane, Decane, and Dodecane at Temperatures from 311 to 423 K and Pressures to 10.4 Mpa, *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 516-520.

Taniewska-Osinska, S. and Pietrzak, A., "Solution enthalpies of NaCl and NaI in water with etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol e 1,2-pentanodiol at 298.15 K." *Fluid Phase Equilibria* 137 (1997) 229-236.

Taniewska-Osinska, S. and Pietrzak, A., "Effect of diol molecular structure on the molar enthalpies of solution of NaCl in (water + butanediol)." *Journal of Chemical Thermodynamics* 29 (1997) 1333-1341.

Tester, J.W. and Modell, M. "Thermodynamics and Its Applications" 3rd Edition Prentice Hall PTR, 1997, 936p.

Torres, R. B., "Estudo experimental do volume molar em excesso de soluções de dietilamina / acetonitrila e s-butilamina / acetonitrila na faixa de 288,15 K a 303,15 K, à pressão atmosférica, com aplicação do modelo ERAS" Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP 1998 Dissertação (Mestrado).

Torres, R. B, Francesconi, A. Z., Volpe, P. L. O., Experimental study and modeling of the excess molar volume of acetonitrile – alkanol mixtures at different temperatures and atmospheric pressure, *Fluid Phase Equilibria*, 210 (2003) 287-306.

Vargaftik, N. B., Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases (Pure Substances and Mixtures), 2nd Edition, John Wiley, D. C., (1975).

Vercher, E., Orchilles, V., Miguel, P. J., Martínez-Andreu, A., Volumetric and Ultrasonic Studies of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid with Methanol, Ethanol, 1-Peopanol, and Water at Several Temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 1468-1482.

Wadsö I. "Calculation methods in reaction calorimetry", *Science Tools – The LKB Journal*, vol. 13 N° 3, (1966), p. 33.

Wang, J., Sun, W., Li, C., Wang, Z., Correlation of infinite dilution activity coefficient of solute in ionic liquid using UNIFAC model, *Fluid Phase Equilibria* 264 (2008) 235-241.

Wang, P., Anderko, A., Young, R. D., A speciation based model for mixed solvent electrolyte systems, *Fluid Phase Equilibria* 203 (2002) 141-176.

Wei, Y. S. and Sadus, R. J., Equations of State for Calculation of Fluid Phase Equilibria, *AIChE Journal*, 46 (2000) 169-196.

Wilson, G. M. "Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing" *J. Am. Chem. Soc* 86 (1964) 127-130.

Wong, D.S.H and Sandler, S.I. "A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State" *AIChE Journal* 38 (1992) 671-680.

Wong, D.S.H, Orbey, H and Sandler, S.I. "Equation of state mixing rule for nonideal mixtures using available activity coefficient model parameters and that allows extrapolation over large ranges of temperature and pressure" *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 2033-2039.

Yang, C., Ma, P., Zhou, Q., Excess Molar Volume, Viscosity, and Heat Capacity for the Mixtures of 1,4-Butanediol + Water at Different Temperatures, *J. Chem. Eng. Data*, 49 (2004) 582-587.

Yakoumis, I. V., Kontogeorgis, G. M., Voutsas, D., Tassios, D. P., Vapor-liquid equilibria for alcohol / hydrocarbon systems using the CPA Equation of State, *Fluid Phase Equilibria* 130 (1997) 31-47.

Zaichikov, A. M., Krest'yaninov, M. A., Levochkina, G. N., Structural and Thermodynamic Characteristics and Intermolecular Interactions in Aqueous Solutions of Diols, *J. of Structural Chemistry*, 48 (2007) 1089-1098.

Zarei, H. A., Iloukhani, H., Excess molar enthalpies of formamide + some alkan-1-ols (C1 – C6) and their correlations at 298.15 K, *Thermochimica Acta*, 405 (2003) 123-128.

Zafarani-Moattar, M. T., Shekaari, H., Apparent molar volume and isentropic compressibility of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide in water, methanol, and ethanol at T = (298.15 to 318.15) K, *J. Chem. Thermodynamics*, 37 (2005) 1029-1035.

Zemaitis Jr., J. F., Clark, D. M., Rafal, M., Scrivner, N. C., *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, DIPPR, AIChE, New York, 1986.

Zerres, H., Prausnitz, J. M., *Thermodynamics of Phase Equilibria in Aqueous Organic Systems with Salt*, *AIChE Journal*, 40 (1994) 676-691.

Zhao, E., Benson, G. C., Lu, B. C.-Y., Excess Enthalpies of Ternary Mixtures of Ethanol + Water + Sodium Chloride or Zinc Chloride at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 665-668.

Zhao, J., Dong, C. C., Li, C-X, Meng, H., Wang, Z-H., Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol – water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure, *Fluid Phase Equilibria* 242 (2006) 147-153.

Zuo, Y. X., Furst, W., Prediction of vapor pressure for nonaqueous electrolyte solutions using an electrolyte equation of state. *Fluid Phase Equilibria* 150 (1997) 87-104.

Zuo, Y. X., Furst, W., Use of an electrolyte equation of state for the calculation of vapor-liquid equilibria and mean activity coefficients in mixed solvent electrolyte systems. *Fluid Phase Equilibria*, 150 (1998) 267-275.

Zuo, J. Y., Zhang, D. and Furst, W. “Extension of the electrolyte EOS of Furst and Renon mixed solvent electrolyte systems.” *Fluid Phase Equilibria* 175 (2000) 285-310.

Zuo, J. Y., Zhang, D. and Furst, W., Predicting LLE in Mixed-Solvent Electrolyte Systems by an Electrolyte EOS, *AIChE Journal*, 46 (2000) 2318-2329.

APÊNDICE A

Exemplo de cálculo para a determinação de h^E experimental – solução binária

A seguir será apresentado um exemplo do roteiro de cálculo para a determinação da entalpia molar em excesso do sistema água (a) + 1,2-butanodiol (da) a 298,15 K e pressão atmosférica. O ensaio utilizado é o de número 8, com a fração molar da 1,2-butanodiol (x_{da}) igual a 0,3236.

A.1 Determinação de Q e C_v

A determinação dos valores de Q e C_v é feita pelo procedimento descrito no Capítulo 4, utilizando-se as expressões

$$Q = (n_a C_{p_a} + C_v) \Delta T_{a_{calib}} \quad (\text{A.1.1})$$

$$Q = (n_{da} C_{p_{da}} + C_v) \Delta T_{da_{calib}} \quad (\text{A.1.2})$$

as quais podem ser combinadas obtendo-se uma expressão em termos de C_v :

$$C_v = \frac{n_{da} C_{p_{da}} \Delta T_{da_{calib}} - n_a C_{p_a} \Delta T_{a_{calib}}}{\Delta T_{a_{calib}} - \Delta T_{da_{calib}}} \quad (\text{A.1.3})$$

em que

$$C_{p_a} = 75,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (tabela 5.1.3)} \quad n_a = 5,510 \text{ mol} \quad \Delta T_a = 0,6550 \text{ K (experimental)}$$

$$C_{p_{da}} = 90,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (tabela 5.1.3)} \quad n_{da} = 1,111 \text{ mol} \quad \Delta T_{da} = 1,7283 \text{ K (experimental)}$$

A quantidade de matéria das substâncias água (n_a) e 1,2-butanodiol (n_{da}) é calculada utilizando-se as expressões

$$n_a = \frac{m_a}{M_a} \quad \text{e} \quad n_{da} = \frac{m_{da}}{M_{da}}$$

em que m_a e m_{da} representam a massa da substância pura (água ou 1,2-butanodiol) e M_a e M_{da} são as massas molares (g mol^{-1}) dessas substâncias (tabela 5.1.3).

Portanto

$$n_a = \frac{100,0}{18,015} = 5,510 \text{ mol} \qquad n_{da} = \frac{100,0}{90,0} = 1,111 \text{ mol}$$

Substituindo-se os dados acima na equação (A.1.3) tem-se

$$C_v = \frac{5,5175 \cdot 3,0655 - 1,111 \cdot 90,117283}{1,7283 - 0,655} \rightarrow C_v = 92,0 \text{ J K}^{-1}$$

Substituindo-se o valor de C_v encontrado na equação (A.1.1) (ou (A.1.2)), obtém-se o valor de Q

$$Q = (5,5175,3 + 92,0) \cdot 0,655 \rightarrow Q = 332,0 \text{ J}$$

A.2 Determinação das quantidades de matéria e das frações molares das substâncias

A partir da massa total da solução 7 (n_{T7}) formada por água e 1,2-butanodiol, descarta-se uma certa quantidade dessa solução, devido à limitação volumétrica do vaso Dewar. A quantidade da solução 7 é de 105 g; descartando-se 15 g dessa solução, tem-se 90 g da solução 7 (n_7) a qual retornará ao interior do Dewar para a preparação da solução 8 (n_{T8}) e realização dos ensaios. A equação que permite o cálculo da quantidade de matéria n_7 existente nesses 90 g é

$$n_7 = n_{T7} \frac{90,0}{105,0} = 2,3753 \text{ mol} \qquad \text{(A.2.1)}$$

A massa de 1,2-butanodiol que será inserida na célula de vidro é de 15 g e sua quantidade de matéria n_{da} é calculada pela equação

$$n_{da} = \frac{15,0}{M_{da}} = 0,1667 \text{ mol} \quad (\text{A.2.2})$$

Após o procedimento de mistura a quantidade de matéria da solução 8 (n_{T8}) é

$$n_{T8} = n_7 + n_{da} = 2,542 \text{ mol.}$$

As frações molares da água (x_a) e do 1,2-butanodiol (x_{da}) para a solução de quantidade de matéria n_{T8} são calculadas como se segue: a quantidade de matéria n_7 (2,3753 mol) é a soma da quantidade de água com a quantidade de 1,2-butanodiol, cuja massa é de 90 g, obtida descartando-se 15 g da solução obtida no ensaio anterior (ensaio 7). Desses 90 g, 59,02 g é de 1,2-butanodiol e 30,98 g é de água. Após a adição de 15 g de 1,2-butanodiol aos 90 g da solução 7, será formada a solução 8 (ensaio 8) cuja massa é 105 g, das quais 74,02 g é 1,2-butanodiol. Conhecendo-se esses valores, é possível então calcular-se as quantidades de matéria de cada substância que compõe a solução 8, utilizando-se as expressões

$$n_a = \frac{30,98}{M_a} = 1,7195 \text{ mol}$$

e

$$n_{da} = \frac{74,02}{M_{da}} = 0,8225 \text{ mol}$$

Para calcular-se as frações molares da água (x_a) e do 1,2-butanodiol (x_{da}) nessa solução utilizam-se as expressões

$$x_a = \frac{n_a}{n_{T8}} = \frac{1,7195}{2,542} = 0,6764 \quad \text{e} \quad x_{da} = \frac{n_{da}}{n_{T8}} = \frac{0,8225}{2,542} = 0,3236$$

A.3 Cálculo da capacidade calorífica molar da solução Cp_M

A capacidade calorífica molar Cp_M da solução 8 é determinada pelo efeito térmico medido usando o procedimento da calorimetria reversa, citado no Capítulo 4. O cálculo é executado utilizando-se a expressão

$$Cp_{M8} = \left(\frac{Q}{\Delta T_{rever.8}} - Cv \right) \frac{1}{n_{T8}} \quad (\text{A.3.1})$$

em que Q e Cv foram calculados no item A.1 deste Apêndice, $\Delta T_{rever.8}$ foi determinado pela calorimetria reversa e n_{T8} foi calculado no item A.2 deste Apêndice. O valor de $\Delta T_{rever.8}$, observado pela leitura do termograma gerado no experimento 8 é 0,74655 K. Então

$$Cp_{M8} = \left(\frac{332,0}{0,72775} - 92,0 \right) \frac{1}{2,254} = 143,27 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

A.4 Cálculo da capacidade calorífica molar da solução ideal Cp_M^{Ideal} e capacidade calorífica molar em excesso Cp^E .

As equações para calcular capacidade calorífica molar da solução ideal Cp_M^{Ideal} e capacidade calorífica molar em excesso Cp^E são

$$Cp_M^{ideal} = (1 - x_{da})Cp_a + x_{da}Cp_{da} \quad (\text{A.4.1})$$

e

$$Cp^E = Cp_M - Cp_M^{ideal} \quad (\text{A.4.2})$$

em que x_{da} é a fração molar do 1,2-butanodiol (calculado no item A.2), Cp_a é a capacidade calorífica molar da água, Cp_{da} é a capacidade calorífica molar do 1,2-butanodiol e Cp_M é a capacidade calorífica molar da solução calculada no item A.3 deste Apêndice.

Portanto,

$$Cp_M^{ideal} = (1 - 0,6764) \cdot 75,3 + 0,6764 \cdot 228,8 = 124,73 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

e

$$Cp_8^E = 143,27 - 124,73 = 18,54 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

A.5 Cálculo da entalpia molar em excesso h^E

A entalpia molar em excesso h^E é calculada através da equação

$$h^E_8 = \frac{n_8}{n_{T8}} [h^E_7 + Cp^E_7 (T_8 - T_r)] - \left(Cp_{M8} + \frac{Cv}{n_{T8}} \right) \Delta T_{calor.8} + Cp^E_8 (T_r - T_8) \quad (\text{A.5.1})$$

a partir das grandezas conhecidas da solução inicial e do efeito térmico observado pelo procedimento da calorimetria de mistura, apresentado no Capítulo 4. Os valores de h^E_7 e Cp^E_7 são obtidos nos cálculos realizados no ensaio número 7; n_8 e n_{T8} são calculados em A.2; Cp_{M8} e Cp^E_8 são calculados no item A.4; Cv é calculado no item A.1; T_8 é a temperatura do ensaio 8: 298,33 K e T_r é a temperatura de referência: 298,15 K. Finalmente, $\Delta T_{calor.8}$ é a variação da temperatura observada pelo procedimento de mistura da quantidade de matéria n_7 com a massa de 15 g de 1,2-butanodiol adicionada: 0,09621 K. Substituindo-se esses valores na equação (A.5.1) tem-se

$$h^E_8 = \frac{2,3753}{2,5420} [-671 + 18,80(298,33 - 298,15)] - \left(143,27 + \frac{75,3}{2,5420} \right) (0,09921) + 18,54(298,15 - 298,33)$$

$$h^E_8 = -609,8 \text{ J mol}^{-1}$$

APÊNDICE B

Exemplo de cálculo para a determinação de h^E experimental – solução ternária

A seguir será apresentado um exemplo do roteiro de cálculo para a determinação da entalpia molar em excesso do sistema água (a) + 1,2-butanodiol (da) + NaBr a 298,15 K e pressão atmosférica. O ensaio utilizado é o de número 8, com a fração molar da 1,2-butanodiol (x_{da}) igual a 0,3297.

B.1 Valores de Q e C_v

A determinação dos valores de Q e C_v foi descrita no Apêndice A acima e os valores dessas grandezas, utilizados para os cálculos de h^E das soluções ternárias contendo água + di-álcool + sal, são os mesmos:

$$C_v = 92,0 \text{ J K}^{-1} \quad \text{e} \quad Q = 332,0 \text{ J}$$

B.2 Determinação das quantidades de matéria e das frações molares das substâncias

A partir da massa total da solução 7 (n_{T7}) formada por água + 1,2-butanodiol + NaBr, descarta-se uma certa quantidade dessa solução, devido à limitação volumétrica do vaso Dewar. A quantidade total da solução 7 é de 105 g; descartando-se 15 g, tem-se 90 g da solução 7 (n_7), que retornará ao interior do Dewar para a preparação da solução 8 (n_{T8}) e execução dos ensaios. A equação que permite o cálculo da quantidade de matéria n_7 existente nesses 90 g é

$$n_7 = n_{T7} \frac{90,0}{105,0} = 2,3294 \text{ mol} \quad (\text{B.2.1})$$

A massa de 1,2-butanodiol que será inserida na célula de vidro é de 15 g e sua quantidade de matéria n_{da} é calculada pela equação

$$n_{da} = \frac{15,0}{M_{da}} = 0,1667 \text{ mol} \quad (\text{B.2.2})$$

Entretanto, a adição dessa quantidade de 1,2-butanodiol fará com que a molalidade da solução que está sendo preparada seja diferente de 0,1 M, que é a molalidade adotada no presente trabalho para todas as soluções ternárias contendo eletrólitos. Dessa forma, há a necessidade de se adicionar certa quantidade de NaBr à solução que está sendo preparada, de modo que a solução volte a ter molalidade igual a 0,1 M. Os 90 g da solução 7 utilizada para o preparo da solução 8 possui: 0,9167 g de NaBr, 59,11 g de 1,2-butanodiol e 29,97 g de água. A adição de 15 g de 1,2-butanodiol fará com que a solução 8 possua:

$$m_{da_8} = 59,11 + 15,00 = 74,11 \text{ g} \quad (\text{B.2.3})$$

Somando-se com 29,97 g de água (a qual não mais é adicionada no preparo das soluções) tem-se a massa total dos solventes presentes na solução 8 (n_{T8}): 104,08 g, a qual possui também a massa de 0,9167 g de NaBr, proveniente da solução 7. Essa massa de NaBr presente em 104,08 g (água + 1,2-butanodiol) gera uma solução de molalidade 0,0856 M, a qual deve ser corrigida para 0,1 M, com a adição de 0,0144 mol de NaBr (n_{sal}), o qual corresponde a 0,1482 g desse sal.

Após o procedimento de mistura a quantidade de matéria da solução ternária 8 (n_{T8}) é

$$n_{T8} = n_7 + n_{da} + n_{sal} = 2,4976 \text{ mol}$$

As frações molares da água (x_a), do 1,2-butanodiol (x_{da}) e do NaBr (x_{sal}) para a solução de quantidade de matéria n_{T8} são calculadas como se segue: a quantidade de matéria n_7 (2,3294 mol) é a soma da quantidade de água com a quantidade de 1,2-butanodiol, cuja massa é de 90 g, obtida descartando-se 15 g da solução obtida no ensaio anterior (ensaio 7). Desses 90 g, 59,11 g é de 1,2-butanodiol, 29,97 g é de água e 0,9167 é de NaBr. Após a adição de 15 g de 1,2-butanodiol e 0,1482 g de NaBr aos 90 g da solução 7, será formada a solução 8 (ensaio 8) cuja massa é 105 g, das quais 29,97 g é de água, 74,11 g é 1,2-butanodiol e 1,071 g é NaBr. Conhecendo-se esses valores, é possível então calcular-se as quantidades de matéria de cada substância que compõe a solução 8, utilizando-se as expressões

$$n_a = \frac{29,97}{M_a} = 1,6637 \text{ mol}$$

$$n_{da} = \frac{74,02}{M_{da}} = 0,8235 \text{ mol}$$

e

$$n_{NaBr} = \frac{1,07101}{M_{NaBr}} = 0,01041 \text{ mol}$$

Para calcularem-se as frações molares da água (x_a), do 1,2-butanodiol (x_{da}) e do NaBr (x_{sal}) nessa solução utilizam-se as expressões

$$x_a = \frac{n_a}{n_{T8}} = \frac{1,6637}{2,4976} = 0,6661$$

$$x_{da} = \frac{n_{da}}{n_{T8}} = \frac{0,8235}{2,4976} = 0,3297$$

e

$$x_{NaBr} = \frac{n_{NaBr}}{n_{T8}} = \frac{0,01041}{2,4976} = 0,0042$$

B.3 Cálculo da capacidade calorífica molar da solução Cp_M

A capacidade calorífica molar Cp_M da solução 8 é determinada pelo efeito térmico medido usando o procedimento da calorimetria reversa, citado no Capítulo 4. O cálculo é executado utilizando-se a expressão

$$Cp_{M8} = \left(\frac{Q}{\Delta T_{rever.8}} - Cv \right) \frac{1}{n_{T8}} \quad (\text{A.3.1})$$

em que Q e Cv foram calculados no item A.1 do Apêndice A, $\Delta T_{rever.8}$ foi determinado pela calorimetria reversa e n_{T8} foi calculado no item B.2 deste Apêndice. O valor de $\Delta T_{rever.8}$, observado pela leitura do termograma gerado no experimento 8 é 0,7384 K. Então

$$Cp_{M8} = \left(\frac{332,0}{0,7384} - 92,0 \right) \frac{1}{2,4976} = 143,19 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

B.4 Cálculo da capacidade calorífica molar da solução ideal Cp_M^{Ideal} e capacidade calorífica molar em excesso Cp^E .

As equações para calcular capacidade calorífica molar da solução ideal Cp_M^{Ideal} e capacidade calorífica molar em excesso Cp^E são

$$Cp_M^{ideal} = x_a Cp_a + x_{da} Cp_{da} + x_{NaBr} Cp_{NaBr} \quad (\text{B.4.1})$$

e

$$Cp^E = Cp_M - Cp_M^{ideal} \quad (\text{B.4.2})$$

em que Cp_a é a capacidade calorífica molar da água, Cp_{da} é a capacidade calorífica molar do 1,2-butanodiol, Cp_{NaBr} é a capacidade calorífica molar do NaBr e Cp_M é a capacidade calorífica molar da solução calculada no item A.3 deste Apêndice.

Portanto,

$$Cp_M^{ideal} = 0,6661 \cdot 75,3 + 0,3297 \cdot 228,8 + 0,0042 \cdot 51,4 = 125,83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

e

$$Cp_8^E = 143,27 - 124,73 = 17,35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

B.5 Cálculo da entalpia molar em excesso h^E

A entalpia molar em excesso h^E é calculada utilizando-se a equação (4.1.2.38), a partir das grandezas conhecidas da solução inicial e do efeito térmico observado pelo procedimento da calorimetria de mistura, ambos apresentados no Capítulo 4.

$$h_8^E = \frac{n_8}{n_{T8}} [h_7^E + Cp_7^E (T_8 - T_r)] - \left(Cp_{M8} + \frac{Cv}{n_{T8}} \right) \Delta T_{calor.8} + Cp_8^E (T_r - T_8) \quad (\text{B.5.1})$$

Os valores de h_7^E e Cp_7^E são obtidos nos cálculos realizados no ensaio número 7; n_8 e n_{T8} são calculados em B.2; Cp_{M8} e Cp_8^E são calculados no item B.4; Cv é calculado no item

A.1; T_8 é a temperatura do ensaio 8: 298,157 K e T_r é a temperatura de referência: 298,15 K. Finalmente, $\Delta T_{\text{calor.8}}$ é a variação da temperatura observada pelo procedimento de mistura da quantidade de matéria n_7 com a massa de 15 g de 1,2-butanodiol adicionada: 0,038 K. Substituindo-se esses valores na equação (B.5.1) tem-se

$$h_8^E = \frac{2,3294}{2,4976} [-545 + 17,70(298,157 - 298,15)] - \left(143,19 + \frac{75,3}{2,4976} \right) (0,038) + 17,35(298,15 - 298,157)$$

$$h_8^E = -515,1 \text{ J mol}^{-1}$$

APÊNDICE C

Exemplo de cálculo para a determinação de v^E experimental

A seguir será apresentado um exemplo do roteiro de cálculo para a determinação do volume molar em excesso de uma solução binária contendo água (a) + 1,2-butanodiol (da) e de uma solução ternária contendo água (a) + 1,2-butanodiol (da) + NaBr ambas a 298,15 K e pressão atmosférica. O ensaio utilizado é o de número 5, com a fração molar do 1,2-butanodiol (x_{da}) igual a 0,3915 para a solução binária e igual a 0,1901 para a solução ternária.

C.1 Solução binária

O volume molar da solução binária é calculado pela expressão

$$v = \frac{x_a M_a}{\rho} + \frac{x_{da} M_{da}}{\rho} \quad (\text{C.1.1})$$

em que x_a e x_{da} são as frações molares da água e do 1,2-butanodiol na solução binária (0,6085 e 0,3915, respectivamente), M_a e M_{da} são as massas molares dos componentes puros (18,015 g mol⁻¹ e 90,1 g mol⁻¹, respectivamente) e ρ é a massa específica da solução, obtida experimentalmente (picnômetro): 1,01158 g cm⁻³.

$$v = \frac{0,6085 \cdot 18,015}{1,01158} + \frac{0,3915 \cdot 90,121}{1,01158} = 45,67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Para a solução ideal

$$v^{S.Ideal} = \frac{x_a M_a}{\rho_a} + \frac{x_{da} M_{da}}{\rho_{da}} \quad (\text{C.1.2})$$

$$v^{S.Ideal} = \frac{0,6085 \cdot 18,015}{0,998} + \frac{0,3915 \cdot 90,121}{0,9984} = 46,27 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Para o cálculo do volume molar em excesso (v^E)

$$v^E = v - v^{S.Ideal} \quad (\text{C.1.3})$$

$$v^E = 45,677 - 46,274 = -0,607 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

C.2 Solução ternária

O volume molar da solução ternária é calculado pela expressão

$$v = \frac{x_a M_a}{\rho} + \frac{x_{da} M_{da}}{\rho} + \frac{x_S M_S}{\rho} \quad (\text{C.2.1})$$

em que x_{NaBr} é a fração molar do NaBr e M_S é a massa molar do NaBr. A massa específica da solução ternária obtida experimentalmente (picnometria) é $1,03112 \text{ g cm}^{-3}$. Assim

$$v = \frac{0,8067.18,015}{1,03112} + \frac{0,1901.90,121}{1,03112} + \frac{0,0032.102,90}{1,03112} = 31,000 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Já para soluções ternárias contendo um solvente, um co-solvente e um eletrólito, a expressão que representa $v^{S.Ideal}$ é

$$v^{S.Ideal} = \frac{x_a M_a}{\rho_a} + \frac{x_{da} M_{da}}{\rho_{da}} + x_S \bar{v}_S^\infty \quad (\text{C.2.2})$$

na qual x_S é a fração molar do eletrólito e \bar{v}_S^∞ é o volume parcial molar do eletrólito à diluição infinita em água. Para NaBr, $\bar{v}_S^\infty = 23,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (French e Criss (1982)). Assim

$$v^{S.Ideal} = \frac{0,8067.18,015}{0,998} + \frac{0,1901.90,121}{0,9984} + 0,0032.23,50 = 31,776 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Para o cálculo do volume molar em excesso (v^E)

$$v^E = v - v^{S.Ideal} \quad (\text{C.2.3})$$

$$v^E = 31,000 - 31,776 = -0,776 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

APÊNDICE D

Exemplo de cálculo de h^E utilizando-se o modelo de solução proposto – solução binária

A seguir será apresentado um exemplo do roteiro de cálculo da entalpia molar em excesso de uma solução binária contendo água (a) + 1,2-butanodiol (da) utilizando-se o modelo de solução proposto neste trabalho. Escolheu-se para esse cálculo a solução aquosa contendo 1,2-butanodiol cuja fração molar (x_{da}) é 0,3236.

A equação proposta para calcular os valores de entalpia molar em excesso de soluções líquidas binárias é representada pela expressão (6.4.1.29), apresentada no Capítulo 6 deste trabalho

$$h^E = - \frac{0,35355a_m \ln \left(\frac{V_{m(a+da)} + 2,414b_m}{V_{m(a+da)} - 0,414b_m} \right)}{b_m} + \frac{0,35355a_a \ln \left(\frac{V_{m_a} + 2,414b_a}{V_{m_a} - 0,414b_a} \right)}{b_a} x_a + \frac{0,35355a_{da} \ln \left(\frac{V_{m_{da}} + 2,414b_{da}}{V_{m_{da}} - 0,414b_{da}} \right)}{b_{da}} x_{da} \quad (D.1)$$

na qual os termos a_m e b_m são representados pelas expressões

$$a_m = x_a^2 a_a + 2x_a x_{da} (1 - k_{(a+da)}) (a_a a_{da})^{0,5} + x_{da}^2 a_{da} \quad (D.2)$$

$$b_m = x_a^2 b_a + 2x_a x_{da} (1 - l_{(a+da)}) (b_a b_{da})^{0,5} + x_{da}^2 b_{da} \quad (D.3)$$

Os termos a_a , a_{da} , b_a e b_{da} são obtidos utilizando-se os dados de pressão de saturação (P), volume de saturação do líquido V_L^{sat} ou volume de saturação do gás V_G^{sat} , e temperatura (T) das substâncias puras (fornecidos na literatura), utilizando-se o método dos mínimos quadrados. Com esses valores e com as expressões referentes a_c e b_c na condição crítica (característica de cada equação de estado)

$$a_c = 0,51098 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (D.4)$$

$$b_c = 0,09764 \frac{R T_c}{P_c} \quad (D.5)$$

calculam-se os valores de $\alpha(Tr)$ e $\beta(Tr)$ por meio das expressões

$$a_{(a \text{ ou } da)} = a_c \cdot \alpha(Tr) \quad (D.6)$$

$$b_{(a \text{ ou } da)} = b_c \cdot \beta(Tr) \quad (D.7)$$

as quais são aplicadas tanto para água quanto para o di-álcool.

Cada conjunto de dados PVT de uma determinada substância pura gera um valor de $\alpha(Tr)$ e $\beta(Tr)$. Os vários conjuntos $\alpha(Tr)$ e $\beta(Tr)$ de cada substância podem ser substituídos nas expressões

$$\alpha(Tr) = \left[1 + A_1 (1 - Tr^{0.5})^{0.5} + A_2 (1 - Tr^{0.5}) + A_3 (1 - Tr^{0.5})^{1.5} \right]^2 \quad (D.8)$$

$$\beta(Tr) = \left[1 + B_1 (1 - Tr^{0.5})^{0.5} + B_2 (1 - Tr^{0.5}) + B_3 (1 - Tr^{0.5})^{1.5} \right]^2 \quad (D.9)$$

já que são conhecidos os valores de Tr (razão entre a temperatura de um determinado estado e a temperatura crítica). Dessa forma, os vários conjuntos $\alpha(Tr)$ e $\beta(Tr)$ geram um conjunto de parâmetros ajustáveis A_1 até A_3 e B_1 até B_3 para uma determinada substância pura.

Se um grupo de substâncias puras possui características semelhantes como: pertencerem ao mesmo grupo funcional ou possuir caráter polar é possível obter-se um grupo de parâmetros ajustáveis comum a esse grupo de substâncias, a partir dos parâmetros A_1 até A_3 e B_1 até B_3 , utilizando-se as expressões:

$$\begin{aligned} A_1(\omega, \chi) &= A_{11}\omega + A_{12}\chi + A_{13}\omega\chi \\ A_2(\omega, \chi) &= A_{21}\omega + A_{22}\chi + A_{23}\omega\chi \\ A_3(\omega, \chi) &= A_{31}\omega + A_{32}\chi + A_{33}\omega\chi \end{aligned} \quad (D.10)$$

$$\begin{aligned}
B_1(\omega, \chi) &= B_{11}\omega + B_{12}\chi + B_{13}\omega\chi \\
B_2(\omega, \chi) &= B_{21}\omega + B_{22}\chi + B_{23}\omega\chi \\
B_3(\omega, \chi) &= B_{31}\omega + B_{32}\chi + B_{33}\omega\chi
\end{aligned}
\tag{D.11}$$

em que ω e χ são os fatores acêntrico e de Halm-Stiel (polaridade), respectivamente. Os parâmetros A_{11} até A_{33} e B_{11} até B_{33} apresentados abaixo são calculados utilizando-se o método dos mínimos quadrados (Newton-Raphson + Gauss) e envolvem as substâncias estudadas no presente trabalho (di-álcoois e água).

Parâmetros ajustáveis das expressões (D.10) e (D.11) generalizados às substâncias puras (água e di-álcoois) em função do fator acêntrico (ω) e do fator de Halm – Stiel (χ).

$A_1(\omega, \chi)$	A_{11}	-1,4993	$B_1(\omega, \chi)$	B_{11}	-2,4963
	A_{12}	20,5435		B_{12}	25,9760
	A_{13}	-52,4731		B_{13}	-69,1903
$A_2(\omega, \chi)$	A_{21}	8,4734	$B_2(\omega, \chi)$	B_{21}	12,4496
	A_{22}	-66,9001		B_{22}	-96,5096
	A_{23}	201,8045		B_{23}	283,9472
$A_3(\omega, \chi)$	A_{31}	-14,9115	$B_3(\omega, \chi)$	B_{31}	-15,8924
	A_{32}	33,8675		B_{32}	83,1546
	A_{33}	-177,5815		B_{33}	-287,3178

Para a água e o 1,2-butanodiol, os valores de ω e χ são:

$$\text{Água: } \omega = 0,3480 \quad \text{e} \quad \chi = 0,02300$$

$$1,2\text{-butanodiol: } \omega = 0,5794 \quad \text{e} \quad \chi = -0,08393$$

Substituindo-se os valores de ω e χ e os valores dos parâmetros ajustáveis apresentados na tabela acima nos conjuntos de expressões (D.10) e (D.11), calculam-se os valores de A_1 até A_3 e B_1 até B_3 das expressões (D.8) e (D.9) para as substâncias água e 1,2-butanodiol. Considerando-se a temperatura 298,15 K, (temperatura adotada no presente trabalho para a execução dos experimentos) e $Tr = 298,15 / T_c$ calculam-se os valores de $\alpha(Tr)$ e $\beta(Tr)$ para a água e o 1,2-butanodiol

$$\text{Água: } \alpha(Tr) = 0,3790 \quad \beta(Tr) = 0,7534$$

$$1,2\text{-butanodiol: } \alpha(Tr) = 0,4205 \quad \beta(Tr) = 0,8500$$

em que $T_c = 647,37$ K e $T_c = 675,00$ K são as temperaturas críticas da água e do 1,2-butanodiol, respectivamente. Para essas substâncias a pressão crítica P_c é:

Água: $P_c = 221,15$ bar

1,2-butanodiol: $P_c = 49,35$ bar

as quais substituídas nas expressões (D.4) e (D.5), em conjunto com T_c e $R = 0,08314$ bar L mol⁻¹ K⁻¹, tem-se:

$$\begin{array}{ll} \text{Água: } a_c = 6,6933 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2} & b_c = 0,02306 \text{ L mol}^{-1} \\ \text{1,2-butanodiol: } a_c = 32,6095 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2} & b_c = 0,10950 \text{ L mol}^{-1} \end{array}$$

Assim, com os valores obtidos nas expressões (D.4) a (D.7) os termos a_a , a_{da} , b_a e b_{da} são calculados e seus valores são

$$\begin{array}{ll} \text{Água: } a_a = 2,5365 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2} & e \quad b_a = 0,01766 \text{ L mol}^{-1} \\ \text{1,2-butanodiol: } a_{da} = 13,3373 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2} & e \quad b_{da} = 0,09308 \text{ L mol}^{-1} \end{array}$$

Substituindo-se os valores de a_a , a_{da} , b_a e b_{da} nas expressões (D.2) e (D.3), em conjunto com os valores de $x_a = 0,6764$ e $x_{da} = 0,3236$, com os valores dos parâmetros ajustáveis relacionados a regra de mistura proposta ($k_{(a+da)} = -0,4510$ e $l_{(a+da)} = -0,010$) é possível calcularem-se os valores de a_m e b_m para a solução aquosa contendo 1,2-butanodiol, cuja fração molar de 1,2-butanodiol é 0,3236; e com os valores dos volumes molares da solução (0,06439 L) e dos componentes puros (água = 0,01805 L e 1,2-butanodiol = 0,08958 L), é possível calcular-se a entalpia molar em excesso dessa solução

$$h^E = -95,6833 + 59,4853 + 29,9118 = -636,95 \text{ J mol}^{-1}$$

APÊNDICE E

Exemplo de cálculo de h^E utilizando-se o modelo de solução proposto – solução ternária

A seguir será apresentado um exemplo de cálculo da entalpia molar em excesso de uma solução ternária contendo água (a) + 1,2-butanodiol (da) + NaBr, de molalidade 0,1 M, utilizando-se o modelo de solução proposto neste trabalho. Escolheu-se para esse cálculo a solução ternária aquosa contendo 1,2-butanodiol cuja fração molar (x_{da}) é 0,3297.

A equação proposta para calcular os valores de entalpia molar em excesso de soluções líquidas ternárias contendo um solvente, um co-solvente e um eletrólito é representada pela expressão (6.3.2), apresentada no Capítulo 6 deste trabalho

$$h^E = - \left(\frac{\partial \left(\frac{(a-a^0)_s}{T} \right)}{\partial T} - x_a \frac{\partial \left(\frac{(a-a^0)_a}{T} \right)}{\partial T} - x_{da} \frac{\partial \left(\frac{(a-a^0)_{da}}{T} \right)}{\partial T} - x_{El} \frac{\partial \left(\frac{(a-a^0)_{El}}{T} \right)}{\partial T} \right) T^2 \quad (6.3.2)$$

ou

$$h^E = - (h_s^E - h_a^E x_a - h_{da}^E x_{da} - h_{Sal}^E x_{Sal}) T^2 \quad (E.1)$$

com

$$h_S^E =$$

$$\left(\left(x_a^2 a_a + 2x_a x_{da} (a_a a_{da})^{0.5} (1 - A_S) + x_{da}^2 a_{da} \right) \cdot \left(\frac{\ln \left(\frac{V_m + 2,414 \left(x_A b_A + x_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}) + x_a^2 b_a + 2x_a x_{da} (1 - B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} + x_{da}^2 b_{da} \right)}{V_m - 0,414 \left(x_A b_A + n_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}) + n_a^2 b_a + 2n_a n_{da} (1 - B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} + n_{da}^2 b_{da} \right)} \right)}{2\sqrt{2} \left(x_A b_A + x_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}) + x_a^2 b_a + 2x_a x_{da} (1 - B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} + x_{da}^2 b_{da} \right) T^2} \right) \right)_{(RF+SR1)} +$$

(E.2)

$$\left(\left(\left(\frac{x_C \Gamma Z_C}{(1 + \Gamma \sigma_{C_{a+da}})} \right) + \left(\frac{x_A \Gamma Z_A}{(1 + \Gamma \sigma_A)} \right) \right) \cdot \left(T^2 \left(1 + \left(1 - \frac{x_C (5,25 \cdot 10^{17} (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}))}{V_m} - \frac{x_A b_A}{V_m} \right) \frac{(x_a D_a + x_{da} D_{da} - 1)}{\left(1 - \frac{x_C (5,25 \cdot 10^{17} (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}))}{V_m} - \frac{x_A b_A}{V_m} \right) \frac{1}{2}} \right) \right) \right)_{LR} +$$

$$\left(- \frac{x_a x_C C_{aC} R (1 - \lambda \cdot T) n_a}{V_m - x_A b_A - x_C 5,25 \cdot 10^{22} (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}) - x_a^2 b_a - 2x_a x_{da} (1 - B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} - x_{da}^2 b_{da}} \right)_{SR2}$$

$$h_a^E = \left(- \frac{a_a \ln \left(\frac{V_{m_a} + 2,414 b_a}{V_{m_a} - 0,414 b_a} \right)}{2\sqrt{2} b_a T^2} \right) \quad (E.3)$$

$$h_{da}^E = \left(- \frac{a_{da} \ln \left(\frac{V_{m_{da}} + 2,414 b_{da}}{V_{m_{da}} - 0,414 b_{da}} \right)}{2\sqrt{2} b_{da} T^2} \right) \quad (E.4)$$

$$h_{Sal}^E = \frac{\partial \left(\frac{(a - a^0)_C}{T} \right)}{\partial T} + \frac{\partial \left(\frac{(a - a^0)_A}{T} \right)}{\partial T} = \frac{\partial \left(\frac{\frac{\partial((a - a^0) n_T)}{\partial n_C}}{T} \right)}{\partial T} + \frac{\partial \left(\frac{\frac{\partial((a - a^0) n_T)}{\partial n_C}}{T} \right)}{\partial T} = h_C^E + h_A^E \quad (E.5)$$

$$h_C^E =$$

$$\left(\left(n_a^2 a_a + 2n_a n_{da} (a_a a_{da})^{0.5} (1 - A_s) + n_{da}^2 a_{da} \right) \cdot \left(\ln \frac{\left(V + 2,414 \left(n_A b_A + n_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}) + n_a^2 b_a + 2n_a n_{da} (1 - B_s) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} + n_{da}^2 b_{da} \right)}{\left(V - 0,414 \left(n_A b_A + n_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}) + n_a^2 b_a + 2n_a n_{da} (1 - B_s) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} + n_{da}^2 b_{da} \right)} \right)}{2\sqrt{2} \left(n_A b_A + n_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}) + n_a^2 b_a + 2n_a n_{da} (1 - B_s) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} + n_{da}^2 b_{da} \right)} T^2 \right) \right)_{(RF+SR1)} +$$

(E.6)

$$\left(0,17R \frac{\left(\frac{n_C \Gamma Z_C}{(1 + \Gamma \sigma_{C_{a+da}})} \right) + \left(\frac{n_A \Gamma Z_A}{(1 + \Gamma \sigma_A)} \right)}{T^2 \left(1 + \left(1 - \frac{n_C (5,25 \cdot 10^{17} (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}))}{V} - \frac{n_A b_A}{V} \right) \frac{(x_a D_a + x_{da} D_{da} - 1)}{\left(1 - \frac{n_C (5,25 \cdot 10^{17} (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}))}{V} - \frac{n_A b_A}{V} \right) \frac{1}{2}} \right)} \right)_{LR} +$$

$$\left(- \frac{5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) n_C n_a C_{aC} R (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da})}{\left(V - n_A b_A - n_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}) - n_a^2 b_a - 2n_a n_{da} (1 - B_s) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} - n_{da}^2 b_{da} \right)^2} \right. \\ \left. + \frac{(10^{-5}) C_{aC} R n_a}{V - n_A b_A - n_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}) - n_a^2 b_a - 2n_a n_{da} (1 - B_s) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} - n_{da}^2 b_{da}} \right)_{SR2}$$

$$h_A^E =$$

$$\left(\frac{n_a^2 a_a + 2n_a n_{da} (a_a a_{da})^{0.5} (1 - A_S) + n_{da}^2 a_{da}}{\ln \left(\frac{V + 2,414 \left(n_A b_A + n_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}) + n_a^2 b_a + 2n_a n_{da} (1 - B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} + n_{da}^2 b_{da} \right)}{V - 0,414 \left(n_A b_A + n_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}) + n_a^2 b_a + 2n_a n_{da} (1 - B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} + n_{da}^2 b_{da} \right)} \right)}{2\sqrt{2} \left(n_A b_A + n_C 5,25 \cdot 10^{22} (10^{-5}) (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}) + n_a^2 b_a + 2n_a n_{da} (1 - B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} + n_{da}^2 b_{da} \right) T^2} \right)_{(RF+SR1)} + \quad (E.7)$$

$$\left(0,17R \left(\frac{\left(\frac{n_C \Gamma Z_C}{(1 + \Gamma \sigma_{C_{a+da}})} \right) + \left(\frac{n_A \Gamma Z_A}{(1 + \Gamma \sigma_A)} \right)}{T^2 \left(1 + \left(1 - \frac{n_C (5,25 \cdot 10^{17} (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}))}{V} \right) \frac{n_A b_A}{V} \right) \left(1 - \frac{n_C (5,25 \cdot 10^{17} (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}))}{V} \right) \frac{(x_a D_a + x_{da} D_{da} - 1)}{\left(\frac{n_A b_A}{V} \right)^{\frac{1}{2}}} \right)} \right)_{LR} +$$

$$\left(\frac{(10^{-5}) C_{aC} R n_a n_C b_A}{\left(V - n_A b_A - n_C 5,25 \cdot 10^{22} (\sigma_{C_a}^3 \sigma_{C_{da}}^3)^{0.5} (1 - E_{a+da}) - n_a^2 b_a - 2n_a n_{da} (1 - B_S) (b_a b_{da})^{\frac{1}{2}} - n_{da}^2 b_{da} \right)^2} \right)_{SR2}$$

$$x_a = 0,6620 \quad x_{da} = 0,3297 \quad x_C = 0,004167 \quad x_A = 0,004167$$

$$a_a = 2,5365 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2} \quad a_{da} = 13,3373 \text{ bar L}^2 \text{ mol}^{-2}$$

$$b_a = 0,01766 \text{ L mol}^{-1} \quad b_{da} = 0,09308 \text{ L mol}^{-1} \quad b_C = 0,015714 \text{ L mol}^{-1} \quad b_A = 0,018704 \text{ L mol}^{-1}$$

$$n_a = 1,6637 \text{ mol} \quad n_{da} = 0,8235 \text{ mol} \quad n_C = 0,0100 \text{ mol} \quad n_A = 0,0100 \text{ mol}$$

$$V_{ma} = 0,018051 \text{ L} \quad V_{mda} = 0,08958 \text{ L} \quad V_{mS} = 0,04095 \text{ L} \quad V = 0,1023 \text{ L}$$

$$T = 298,15 \text{ K} \quad R = 0,08314 \text{ bar L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$Z_C = Z_A = 1,0 \quad D_a = 78,438 \quad D_{da} = 22,569 \quad \Gamma = 2,55959 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$$

$$\sigma_{C_a} = 3,68 \times 10^{-9} \text{ m} \quad \sigma_{C_{da}} = 1,00 \times 10^{-8} \text{ m} \quad \sigma_A = 3,90 \times 10^{-9} \text{ m}$$

Parâmetros ajustáveis do modelo proposto para o cálculo da entalpia molar em excesso de soluções líquidas ternárias contendo água + 1,2-butanodiol + NaBr (molalidade 0,1M), a T = 298,15 K e pressão atmosférica.

$$A_S = -0,3801 \quad B_S = -0,1300 \quad C_{aC} = -0,0100 \quad E_{a+da} = 5,9085 \text{ L mol}^{-1}$$

Substituindo-se os dados acima mencionados nas expressões (E.2), (E.3), (E.4), (E.6) e (E.7) tem-se os valores dos termos da expressão (E.1). Executando-se os cálculos, tem-se finalmente o valor da entalpia molar em excesso da solução ternária contendo água + 1,2-butanodiol + NaBr – 0,1 M, para a fração molar de 1,2-butanodiol 0,3297

$$h^E = -\left(h_S^E - h_a^E x_a - h_{da}^E x_{da} - h_{Sal}^E x_{Sal}\right) T^2 = -513,7 \text{ J mol}^{-1}$$

APÊNDICE F

Equação de Redlich-Kister utilizada neste trabalho, bem como os valores dos parâmetros ajustáveis e do desvio padrão médio.

A equação de correlação de Redlich-Kister (1948) para a entalpia molar em excesso e para o volume molar em excesso é expressa abaixo em que A_j são os parâmetros a serem determinados e x é a fração molar da substância

$$X_C^E = x(1-x) \cdot \sum_{j=0}^{m=5} A_j \cdot (1-2x)^j \quad (\text{F.1})$$

na qual X_C^E representa a grandeza molar em excesso que se deseja calcular e m é a quantidade de parâmetros ajustáveis da equação. A determinação dos parâmetros A_j da equação é feita com o seu ajuste aos dados experimentais das entalpias em excesso pelo método dos mínimos quadrados, minimizando-se a função

$$F(A_j) = \sum_{p=1}^n (X_{C(p)}^E - X_{C(p)}^E)^2 \quad (\text{F.2})$$

em que n é o número de pontos experimentais, $X_{(p)}^E$ é a grandeza molar em excesso obtida experimentalmente em cada ponto p e X_C^E é a grandeza molar em excesso obtida pela correlação. O desvio médio padrão (σ) das medidas experimentais da entalpia em excesso em relação aos valores obtidos pela correlação de Redlich-Kister é calculado pela expressão

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum_{p=1}^n |X_{(p)}^E - X_{C(p)}^E|^2}{n - m}} \quad (\text{F.3})$$

em que n é o número de pontos experimentais.

A tabela F.1 apresenta os valores dos parâmetros da equação de Redlich-Kister e os desvios padrão (σ) para a entalpia molar em excesso de soluções binárias contendo água + (1,2-butanodiol, ou 1,3-butanodiol, ou 2,3-butanodiol) e de soluções ternárias contendo água + di-álcool + eletrólito 0,1 M, a 298.15 K e pressão atmosférica.

A tabela F.2 apresenta os valores dos parâmetros da equação de Redlich-Kister e os desvios padrão (σ) para o volume molar em excesso de soluções binárias contendo água + di-álcool e soluções ternárias contendo água + di-álcool + eletrólito 0,1 M, a 298.15 K e pressão atmosférica.

Tabela F.1 – Parâmetros da equação de Redlich-Kister para h^E e desvios padrão (σ) das soluções binárias contendo água + (1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, ou 2,3-butanodiol) e das soluções ternárias contendo água + di-álcool + eletrólito 0,1 M, a 298,15 K e pressão atmosférica.

	A_0 (J·mol ⁻¹)	A_1 (J·mol ⁻¹)	A_2 (J·mol ⁻¹)	A_3 (J·mol ⁻¹)	A_4 (J·mol ⁻¹)	σ (J·mol ⁻¹)
Água + 1,2-Butanodiol	-1908,52	-1416,54	-1066,41	-2972,83	-3007,89	17,06
Água + 1,3-Butanodiol	-2842,59	-2039,43	-2249,99	-3533,77	-2858,86	6,89
Água + 2,3-Butanodiol	-3277,50	-2721,32	-2315,51	-4253,89	-4283,75	12,41
Água + 1,2-Propanodiol + NaBr	-2443,77	-1585,61	-1771,84	-2417,71	-1685,13	3,57
Água + 1,3-Propanodiol + NaBr	-3454,31	-1564,48	-728,59	-997,17	-1153,73	6,21
Água + 1,2-Butanodiol + NaBr	-1560,22	-1547,72	-751,47	-1718,90	-3907,03	12,56
Água + 1,3-Butanodiol + NaBr	-2638,89	-2148,97	-1762,28	-2343,91	-2677,04	6,84
Água + 1,4-Butanodiol + NaBr	-3189,06	-1154,84	-558,10	-1824,19	-2474,50	3,98
Água + 2,3-Butanodiol + NaBr	-2765,98	-2694,51	23,71	-935,70	-11270,50	17,84
Água + 1,2-Propanodiol + NH ₄ Br	-2415,82	-2039,48	-3219,51	-2279,82	325,11	11,58
Água + 1,3-Propanodiol + NH ₄ Br	-3489,86	-1519,16	-709,23	-1380,52	-1078,07	9,80
Água + 1,2-Butanodiol + NH ₄ Br	-1640,49	-1607,14	-542,93	-1533,85	-4306,37	12,67
Água + 1,3-Butanodiol + NH ₄ Br	-2658,44	-2222,82	-1745,77	-2215,89	-2495,13	5,96
Água + 1,4-Butanodiol + NH ₄ Br	-3296,62	-1240,59	-351,42	-1472,02	-2698,11	4,37
Água + 2,3-Butanodiol + NH ₄ Br	-3023,61	-2844,38	-8,88	-1488,21	-10687,50	19,55
Água + 1,2-Propanodiol + (C ₂ H ₅) ₄ NBr	-2636,47	-2250,54	-1835,82	-1873,00	-1695,28	4,45
Água + 1,3-Propanodiol + (C ₂ H ₅) ₄ NBr	-3591,08	-1578,98	-996,52	-1611,40	-948,04	2,26
Água + 1,2-Butanodiol + (C ₂ H ₅) ₄ NBr	-1753,75	-1632,38	-649,50	-1652,54	-4230,94	11,03
Água + 1,3-Butanodiol + (C ₂ H ₅) ₄ NBr	-2683,82	-2272,23	-1530,00	-2267,63	-3293,26	4,88
Água + 1,4-Butanodiol + (C ₂ H ₅) ₄ NBr	-3333,92	-1250,16	-434,55	-1605,16	-2966,15	6,44
Água + 2,3-Butanodiol + (C ₂ H ₅) ₄ NBr	-3173,77	-3335,94	420,64	56,19	-12390,20	29,46
Água + 1,2-Propanodiol + C ₈ H ₁₅ N ₂ Br	-2658,51	-2415,70	-2606,51	-1886,99	-399,29	8,03
Água + 1,3-Propanodiol + C ₈ H ₁₅ N ₂ Br	-3678,35	-1895,44	-986,54	-583,92	-401,14	5,82
Água + 1,2-Butanodiol + C ₈ H ₁₅ N ₂ Br	-1818,97	-1379,90	-1187,23	-2856,17	-2600,76	12,35
Água + 1,3-Butanodiol + C ₈ H ₁₅ N ₂ Br	-2694,27	-2321,89	-2054,12	-2730,45	-2176,28	5,70
Água + 1,4-Butanodiol + C ₈ H ₁₅ N ₂ Br	-3348,47	-1203,13	-1053,14	-2334,91	-1470,49	6,51
Água + 2,3-Butanodiol + C ₈ H ₁₅ N ₂ Br	-3219,54	-2666,03	-2706,01	-3581,82	-2683,53	8,68

Tabela F.2 – Parâmetros da equação de Redlich-Kister para v^E e desvios padrão (σ) das soluções binárias contendo água + di-álcool e das soluções ternárias contendo água + di-álcool + eletrólito 0,1 M, a 298,15 K e pressão atmosférica.

	A_0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	A_1 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	A_2 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	A_3 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	A_4 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	σ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Água + 1,2-Propanodiol	-2,4489	-1,4849	-1,1205	0,5706	1,3047	0,0104
Água + 1,3-Propanodiol	-1,6736	-0,6001	0,5292	0,6540	-0,1336	0,0014
Água + 1,2-Butanodiol	-2,1954	-1,4613	-1,3184	-0,4602	0,3418	0,0079
Água + 1,3-Butanodiol	-3,0498	-1,0390	-0,8797	0,4867	0,4806	0,0110
Água + 1,4-Butanodiol	-2,2237	-0,8146	-0,2675	0,8591	0,7196	0,0099
Água + 2,3-Butanodiol	-3,2053	-2,0169	-1,4462	-0,5039	0,2638	0,0067
Água + 1,2-Propanodiol + NaBr	-3,4223	-1,5937	-0,3371	0,2564	-1,5474	0,0074
Água + 1,3-Propanodiol + NaBr	-2,4966	-0,7908	0,1491	0,1675	-1,0969	0,0059
Água + 1,2-Butanodiol + NaBr	-3,2984	-1,7984	-0,5252	-0,1609	-2,8682	0,0066
Água + 1,3-Butanodiol + NaBr	-3,5922	-1,3411	-0,9957	-0,2143	-0,0948	0,0124
Água + 1,4-Butanodiol + NaBr	-2,7043	-1,1416	-0,1638	-0,0087	-0,1087	0,0056
Água + 2,3-Butanodiol + NaBr	-3,9365	-2,1631	-0,8228	0,4872	-2,2711	0,0066
Água + 1,2-Propanodiol + NH_4Br	-3,0667	-1,3624	-0,6231	0,2834	0,0221	0,0042
Água + 1,3-Propanodiol + NH_4Br	-2,2185	-0,8250	0,4889	0,5841	-0,8881	0,0041
Água + 1,2-Butanodiol + NH_4Br	-2,9077	-1,8538	-0,7424	-0,7642	-1,3504	0,0071
Água + 1,3-Butanodiol + NH_4Br	-3,4165	-1,2133	-1,2367	-0,0578	0,5355	0,0071
Água + 1,4-Butanodiol + NH_4Br	-2,5638	-1,2054	0,1451	0,8268	-1,1902	0,0039
Água + 2,3-Butanodiol + NH_4Br	-3,7746	-2,2120	-0,1018	1,1875	-4,2652	0,0174
Água + 1,2-Propanodiol + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$	-2,7946	-1,6834	-1,0469	0,8924	0,1981	0,0045
Água + 1,3-Propanodiol + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$	-1,9641	-0,7307	0,5920	0,4987	-1,8265	0,0097
Água + 1,2-Butanodiol + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$	-2,5767	-1,5139	-0,9019	-0,7906	-2,1014	0,0115
Água + 1,3-Butanodiol + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$	-3,3968	-1,1426	-0,5352	0,4786	-0,6570	0,0139
Água + 1,4-Butanodiol + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$	-2,5400	-0,8688	0,5653	0,4217	-2,2873	0,0076
Água + 2,3-Butanodiol + $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBr}$	-3,5779	-1,9642	-0,9108	-0,3288	-2,2814	0,0115
Água + 1,2-Propanodiol + $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$	-2,7183	-1,6186	-0,9133	0,6765	-0,0850	0,0033
Água + 1,3-Propanodiol + $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$	-1,8321	-0,7912	-0,0871	0,5884	0,0356	0,0023
Água + 1,2-Butanodiol + $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$	-2,3829	-1,5350	-1,1107	-0,5820	-1,1238	0,0043
Água + 1,3-Butanodiol + $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$	-3,2709	-1,1979	-0,6673	0,6902	-0,4310	0,0040
Água + 1,4-Butanodiol + $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$	-2,4522	-0,7197	0,0511	0,0133	-1,0744	0,0034
Água + 2,3-Butanodiol + $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2\text{Br}$	-3,4974	-1,8785	-2,1424	-0,7621	1,2205	0,0110

Os valores de h^E e de v^E calculados através da equação de Redlich-Kister são utilizados no presente trabalho nas expressões dos cálculos das incertezas dessas grandezas molares em excesso apresentados no Capítulo 4.

APÊNDICE G

Aplicação da equação de estado proposta para substâncias apolares – Esboço para publicação dos resultados obtidos

DEVELOPMENT OF A TEMPERATURE DEPENDENT REPULSION TERM FOR A MODIFIED PENG-ROBINSON EQUATION OF STATE

Abstract

A modification of the Peng-Robinson equation of state (PR EOS) is proposed: the repulsive term is described by the Carnahan-Starling hard-sphere repulsive term. Further, the temperature dependence of the attractive term is described using an alpha function $\alpha(Tr, \omega)$ based on the modified Mathias-Copeman correlation; the temperature dependence of the repulsion term is described using a beta function $\beta(Tr, \omega)$, analog to the Mathias-Copeman function. Vapor pressure as well as liquid and vapor volumes of industrially important non-polar pure compounds were correlated using the modified PR EOS. Agreement between experimental and calculated values is satisfactory.

KEY WORDS: equation of state, generalized alpha and beta functions, modeling, pure compounds

1. Introduction

An EOS can be represented mathematically as a sum of a repulsion term and an attraction term. The equations of van der Waals [1], Redlich-Kwong (RK) [2] and Peng-Robinson (PR) [3] are well-known examples of application of this framework. In spite of considerable scientific and practical importance of the original form of these equations, several modifications were and still are proposed in attempt to improve the quality of the correlation between experimental and calculated phase equilibria data. One modification, made by Soave [4], is to replace the original term related to attractive contribution ($a/T^{0.5}$) of the Redlich-Kwong EOS with the $a(T)$ general temperature term (well-known as Soave-Redlich-Kwong (SRK) EOS); another, published in the same year by Carnahan-Starling (CS EOS) [5], is to replace the repulsive term in the van de Waals and Redlich-Kwong equations with a term developed by the same authors [6], to represent the repulsion of hard-spheres. Both modifications describe the liquid-vapor equilibrium data better than original RK [2] and PR [3] EOS, as showed in [7-10].

In relation to the general temperature term, Soave [4, 11] suggests generalized correlations for his modified parameter $a(T)$ denominated alpha function $\alpha(Tr, \omega)$, wherein Tr and ω are reduced temperature and acentric factor, respectively. Later, Mathias-Copeman (MC) [12], Trebble-Bishnoi [13], Twu et al [14] and Coquelet et al [15] developed another alpha functions with more terms in series. The accuracy of these functions was tested in various works: Toghiani-Viswanath [16] applied the $\alpha(Tr)$ function of Mathias-Copeman in the Schmidt-Wenzel EOS [17] and incorporated the polar factor of Halm and Stiel [18]; Coquelet et al [15] tested their $\alpha(Tr)$ function in the SRK and PR EOS. Both correlated adequately the phase equilibria data of the pure substances and mixtures studied in each work.

Works related to development of expressions of the temperature dependent parameter b (related to the volume occupied by molecules) in EOS are discussed less when compared to those dedicated to study the attraction parameter ($a(T)$). In almost all cases, the b parameter value is considered temperature independent and is calculated by critical properties of pure compounds. However, if the b parameter is considered temperature dependent, certainly the physical representation of the equilibrium properties of substances, by an equation of state, is more consistent. This information can be confirmed in the works of Fuller [19] and Ravagnani [20] (both related to modifications of the SRK EOS) and Xu and Sandler [21] and Wu and Sandler [22] and Nasrifar and Moshfeghian [23] (both related to modifications of the PR EOS). Both modifications in EOS consider the parameter b temperature dependent. According to these authors, satisfactory predictions of saturated and compressed liquid volumes values, as well as vapor pressure values of various non-polar compounds was bettered sensitively, in comparison to original SRK [4] and PR [3] EOS.

Our proposal is divided into two parts: first, to substitute the original repulsive term of the Peng-Robinson EOS by a repulsion term developed by Carnahan-Starling [5] and second, to propose generalized $\alpha(Tr, \omega)$ and $\beta(Tr, \omega)$ functions with temperature dependence, based on Mathias-Copeman alpha functions. The predictive capability using this modified PR EOS for vapor pressure and vapor and liquid volumes [24-26] is tested and comparisons with results obtained from other equations of state are made.

2. Equations of State

2.1 Peng – Robinson EOS

The proposal of Peng-Robinson in their EOS is the suitable choice of the denominator of the attractive term, to predict correctly the critical compressibility factor [3]. So, based in the SRK EOS [4], they replaced the denominator of the attractive term of this equation ($V(V+b)$), keeping its original repulsive term. In this way, the PR EOS was wrote in the following form

$$p = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (1)$$

in which b accounts for the volume occupied by molecules (independent of the temperature) and $a(T)$ represents the temperature dependent attraction parameter. Peng-Robinson [3] applied the EOS to several hydrocarbons, N_2 , CO_2 and H_2S , compared the results with SRK EOS and concluded that the vapor pressures of pure substances were accurate.

2.2 Carnahan-Starling hard-sphere repulsion term

Based on analysis of the reduced geometric series of virial equation, Carnahan-Starling [6] developed an equation of state for non-attracting hard-spheres. The form of this equation is

$$p = \frac{RT(1 + y + y^2 - y^3)}{V(1 - y)^3} \quad (2)$$

in which $y = b/(4V)$. This form is perhaps the most widely used alternative to the van der Waals hard-sphere term [27]. Using the ideas presented by Carnahan-Starling [5-6], De Santis [7], Zhong-Masuoka [8], Wei et al [9], Kutney et al [10], Sadus [28-29] proposed new EOS (which are modifications of the SRK, PR and Dieterici originals EOS) which incorporate equation (2), showing sensible improvement of the calculated vapor pressure of pure compounds.

2.3 Modification of the Peng-Robinson EOS

Replacing the repulsive term of the original PR-EOS (equation (1)) by the hard-sphere repulsion term of Carnahan-Starling [6] and taking into account the temperature dependence of the molecular volume (b term), the expression resultant is

$$P = \frac{RT(1 + y + y^2 - y^3)}{V(1 - y)^3} - \frac{a(T)}{V^2 + 2Vb(T) - (b(T))^2} \quad (3)$$

in which $y = b(T)/(4 \cdot V)$. Equation (3) can be represented as a function of the compressibility factor

$$64Z^6 + (80B - 64)Z^5 - (148B^2 + 144B - 64A)Z^4 + (71B^3 + 28B^2 - 48AB)Z^3 - (14B^4 - 9B^3 - 12AB^2)Z^2 + (6B^4 - AB^3 + B^5)Z - B^5 = 0 \quad (4)$$

wherein

$$A = \frac{a(T)P}{R^2T^2} \quad (5)$$

$$B = \frac{b(T)P}{RT} \quad (6)$$

and

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (7)$$

Considering that, at critical conditions, the first and second derivatives of pressure in relation to volume is zero one obtains

$$a_c = 0.51098 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \quad (8)$$

$$b_c = 0.09764 \frac{RT_c}{P_c} \quad (9)$$

The subscript c in equations (8) and (9) indicates critical condition. At temperatures other than the critical condition

$$a(T) = a_c \cdot \alpha(Tr) \quad (10)$$

$$b(T) = b_c \cdot \beta(Tr) \quad (11)$$

wherein $a(T)$ and $b(T)$ are the attraction parameter and molecular volume of the pure compound, respectively, both temperature dependents. $\alpha(Tr)$ and $\beta(Tr)$ are dimensionless functions of reduced temperature (Tr). To represent these functions Mathias-Copeman (MC) expression type are proposed:

$$\alpha(Tr) = \left(1 + A_1(\omega)(1 - Tr^{0.5})^{0.5} + A_2(\omega)(1 - Tr^{0.5}) + A_3(\omega)(1 - Tr^{0.5})^{1.5}\right)^2 \quad (12)$$

and

$$\beta(Tr) = \left(1 + B_1(\omega)(1 - Tr^{0.5})^{0.5} + B_2(\omega)(1 - Tr^{0.5}) + B_3(\omega)(1 - Tr^{0.5})^{1.5}\right)^2 \quad (13)$$

It's possible to observe that the maximum value allowed for Tr in equations (12) and (13) is 1.0, since square roots of the negative numbers are indeterminate. So, the proposed EOS is not valid above the critical region. Each function has its proper adjustable parameter group (A 's and B 's) which is structured as a power series in the acentric factor (ω) truncated at 2nd order

$$A_1(\omega) = A_{11} + A_{12}\omega + A_{13}\omega^2 \quad A_2(\omega) = A_{21} + A_{22}\omega + A_{23}\omega^2 \quad A_3(\omega) = A_{31} + A_{32}\omega + A_{33}\omega^2 \quad (14)$$

$$B_1(\omega) = B_{11} + B_{12}\omega + B_{13}\omega^2 \quad B_2(\omega) = B_{21} + B_{22}\omega + B_{23}\omega^2 \quad B_3(\omega) = B_{31} + B_{32}\omega + B_{33}\omega^2 \quad (15)$$

From $\alpha(Tr)$ and $\beta(Tr)$ values at each Tr , using equations (10) and (11), it is possible to calculate the A and B adjustable parameters of equations (12) and (13), characteristic of each pure compound; in this way, if various pure compounds were used, various A 's and B 's adjustable parameters groups are obtained. Each pure compound has its particular acentric factor (ω). So, employing these parameters in equations (14) and (15), generalized alpha and beta functions are obtained for all compounds studied in this work.

2.4 General criteria for Equations of State

There are some limiting conditions and general trends which must be satisfied by any equation of state [30]. The first criterion analyzed is to verify if $\lim_{P \rightarrow 0} PV = RT$ at any temperature. Considering equation (3) multiplied by volume (V)

$$PV = \frac{RT \left(1 + \frac{b}{4V} + \left(\frac{b}{4V}\right)^2 - \left(\frac{b}{4V}\right)^3\right)}{\left(1 - \frac{b}{4V}\right)^3} - \frac{a}{V + 2b - \frac{b^2}{V}} \quad (16)$$

the following limit condition is observed at any temperature:

$$\lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ P \rightarrow 0}} PV = RT \quad (17)$$

since $b/(4V) \rightarrow 0$ and $a/(V + 2b - (b^2)/V) \rightarrow 0$ as $V \rightarrow \infty$.

The second criterion analyzed is associated to the inflexion point of the critical isotherm curve. Mathematically,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad (18)$$

and

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (19)$$

Applying the proposed EOS (3) at the critical conditions

$$P_c = \frac{RT_c \left(1 + \frac{b}{4V_c} + \left(\frac{b}{4V_c}\right)^2 - \left(\frac{b}{4V_c}\right)^3\right)}{V_c \left(1 - \frac{b}{4V_c}\right)^3} - \frac{a}{V_c^2 + 2bV_c - b^2} \quad (20)$$

and considering the equations (8) and (9) we can derive expressions for a , b and R in terms of V_c , P_c and T_c :

$$V_c = 2.827b \quad P_c = \frac{a}{53.6b^2} \quad T_c = \frac{5a}{26.17Rb} \quad (21)$$

From these expressions it follows that

$$b = 0.3537V_c \quad a = 6.7068P_cV_c \quad R = 3.6224 \frac{P_cV_c}{T_c} \quad (22)$$

and

$$Z_c = \frac{P_cV_c}{RT_c} = 0.2760 \quad (23)$$

The third criterion is to verify if (P x T) curves (isometrics) are linear, since this behavior is normally verified except at very high densities. Mathematically,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = K \quad (24)$$

and

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v = 0 \quad (25)$$

The a and b parameters of the proposed EOS (3) are temperature dependent and the conditions showed in equations (24) and (25) are not satisfied. Consequently, equation (3) is unable neither to describe heat capacities near the critical point nor to reproduce isochoric inflection points [30].

3. Results and Discussion

The $a(T)$ and $b(T)$ values in equation (3) of each pure substance were obtained from vapor pressure and volume data [24-26] applying the Newton method of search. Minimum values of the difference between experimental data (P_{ex}) [24] and calculated data of vapor pressure (P_{calc}) from equation (3) are set lower than 10^{-4} bar. A program in FORTRAN language was developed, using the Gauss minimization routine.

For the determination of A 's and B 's adjustable parameters the same Gauss routine is used, now minimizing (to values lower than 10^{-5}) the difference between the alpha and beta values calculated in equations (10) and (11) and those obtained from equations (12) and (13), with $0.5 < Tr < 1.0$. Using A 's and B 's parameters, and equations (14) and (15), generalized adjustable parameters for the pure substances studied (A_{11} to A_{33} and B_{11} to B_{33}) are calculated and generalized alpha and beta functions are obtained. Parameters values are showed in Table 1.

Table 1. Parameters of equations (14) and (15).

	A_{11}	-0.19567		B_{11}	-0.01122
$A_1(\omega)$	A_{12}	-1.59029	$B_1(\omega)$	B_{12}	-0.03234
	A_{13}	7.39654		B_{13}	1.51734
	A_{21}	1.41037		B_{21}	0.17455
$A_2(\omega)$	A_{22}	2.44539	$B_2(\omega)$	B_{22}	-3.27541
	A_{23}	-19.76821		B_{23}	-1.69115
	A_{31}	-2.59688		B_{31}	-0.57140
$A_3(\omega)$	A_{32}	18.82162	$B_3(\omega)$	B_{32}	15.93265
	A_{33}	-25.84835		B_{33}	-21.78888

With these parameters, is possible to calculate both pressure and volumetric properties of each pure compound, using only its critical pressure, critical temperature and acentric factor.

3.1 Efficiency test of the proposed equation of state

3.1.1 Vapor Pressure

Average absolute deviations (AAD) between experimental [24, 26] and calculated data of vapor pressure of pure compounds using equation (3) are determined and showed in Table 2. The expression employed to calculate AAD is

$$AAD = \sum_{i=1}^N \frac{|P_{exp,i} - P_{calc,i}|}{P_{exp,i}} \cdot \frac{100}{Np} \quad (26)$$

in which Np is the number of experimental vapor pressure points of each pure compound.

Table 2. Critical pressure (P_C) and critical temperature (T_C), acentric factor of pure compounds (ω) and AAD between experimental and calculated vapor pressure using various EOS.

Compound	P_c (bar)	T_c (K)	ω	SRK with M-C alpha	PR with M-C alpha	This work
				function [12]	function [12]	AAD (%)
Methane	45.90	190.58	0.011	0.68	0.77	0.52
Ethane	48.50	305.42	0.099	1.54	1.11	0.67
Propane	42.10	369.82	0.152	1.69	1.46	0.88
<i>n</i> -Butane	37.70	425.20	0.199	0.86	0.40	0.38
<i>n</i> -Pentane	33.60	469.65	0.251	1.94	1.28	0.70
<i>n</i> -Hexane	30.40	507.43	0.298	1.84	1.78	1.69
<i>n</i> -Heptane	27.20	539.71	0.350	2.03	1.45	0.91
<i>n</i> -Octane	24.70	568.70	0.397	1.95	1.55	1.02
<i>n</i> -Nonane	23.10	594.60	0.443	2.65	2.21	1.62
<i>n</i> -Decane	20.90	617.50	0.488	2.46	2.12	1.39
Ethylene	50.30	280.69	0.087	2.45	1.85	1.36
Propylene	46.30	364.76	0.141	3.22	1.95	1.54
Nitrogen	33.90	126.26	0.037	1.26	0.59	0.57
Carbon Dioxide	73.90	304.21	0.224	1.87	1.01	0.66
Sulfur Dioxide	78.60	430.65	0.246	3.56	2.62	1.85

In the fifth and sixth columns of Table 3 AAD values are obtained using the Mathias-Copeman generalized alpha function [12] in the originals forms of SRK and PR EOS, respectively. In the seventh column AAD values are calculated using generalized alpha and beta functions – equations (12) and (13). AAD values of last column are lower than those showed in the fifth and sixth ones indicating a sensible improve in the prediction of vapor pressure values using the proposed EOS (3).

The deviations showed in Table 2 are also smaller than those calculated by Coquelet et al [15], using Peng-Robinson and Soave-Redlich-Kwong originals equations of state, with its respective alpha functions, as well as those obtained by Chiavone et al [31], using PR EOS associated to generalized Mathias-Copeman alpha function [12].

3.1.2 Liquid and Vapor Volumes

Figures (1a) and (1b) represent AD as a function of the reduced temperature of the liquid and vapor volumes for methane and n-butane using the equation

$$AD = \frac{V_{\text{exp},i} - V_{\text{calc},i}}{V_{\text{exp},i}} \cdot 100 \quad (27)$$

in which $V_{\text{exp},i}$ and $V_{\text{calc},i}$ are experimental [25-26] and calculated volume values (liquid and vapor), respectively. The $V_{\text{calc},i}$ values are obtained by resolution of the equation (4), obtaining six roots: one negative, two complexes ones and three real ones. From the real roots the smallest corresponds to calculated compressibility factor (Z) of the liquid (and, consequently, to the calculated liquid volume value) while the largest one correspond to calculated Z of the vapor (and, consequently, to the calculated vapor volume value). The results are observed for $0.55 < Tr < 0.95$. However, for $0.95 < Tr < 1.00$, five root values (in six obtained) are non-adequate to represent the liquid volume values for non-polar pure

compounds used in this study. The real root obtained is adequate to the vapor phase volume. A comparison with some literature results is shown in Table 3.

Table 3. AAD values of saturated liquid volumes from several works.

	SRK by Fuller [19]	Ravagnani [20]	Fuller [20]	Xu and Sandler / Wu and Sandler [21] / [22]	This work
Methane	9.69	3.46	1.48	2.16 / 0.64	1.36
n-Butane	14.83	----	1.07	---- / 0.61	1.05

In this Table is possible to observe that AAD values of saturated liquid values calculated using equation (27) for methane and n-butane are lower than those showed in the literature, except for Wu and Sandler [22]. Comparison of the results of Figure (1b) with those showed in original PR EOS [3] for n-butane reinforces the good predictive capability of the equation (3) for both vapor and liquid volumes; this good predictive capability is also observed for another pure compounds studied in present work. The relation established between generalized alpha and beta functions and Tr values for pure compounds are represented in Figures 2 and 3.

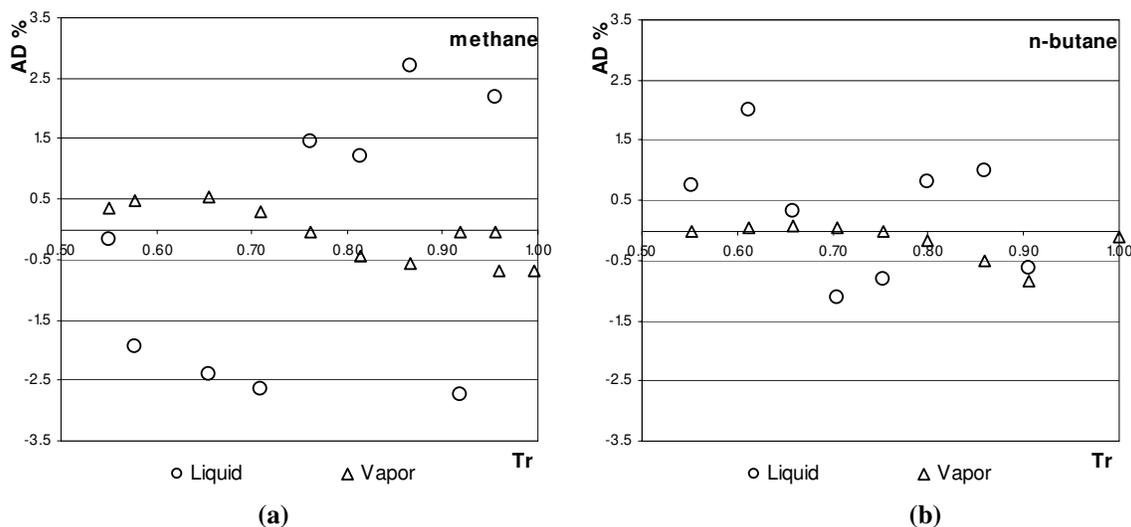


Figure 1 (a and b). AD as a function of the reduced temperature of liquid and vapor volumes for methane and n-butane.

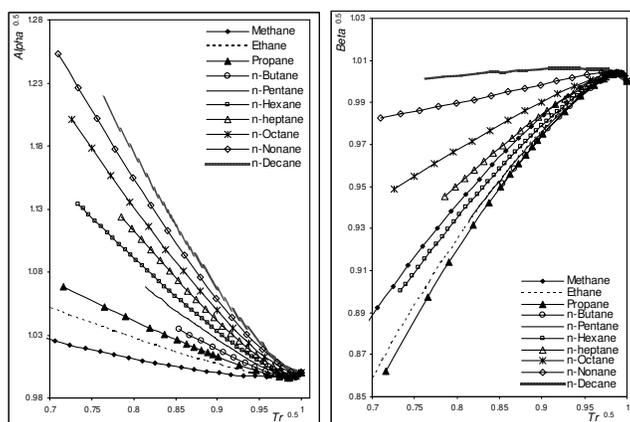


Figure 2. Alpha and beta functions versus Tr from Methane to n-Decane.

In these figures it is possible to observe that the beta values (and consequently the b parameter values) are in agreement with the arguments based on kinetic theory of gases (mentioned by Fuller [19]), that suggest the b parameter increases with the temperature for $0.50 < Tr < 0.98$. On the contrary, alpha values (and consequently the a parameter values) decreases with increasing temperature indicating the diminution in the molecular cohesion energy.

The critical compressibility factor $Z_c = 0.2760$ calculated from equation (23) is in good agreement with the experimental values reported for the majority of gases; the value 0.2760 is physically more adequate than that calculated by Carnahan-Starling [5] using their repulsion term in the van der Waals and RK EOS. Sadus [29-30], after changing the repulsive term in the Dieterici EOS by the Carnahan-Starling [6] term, found a value for $Z_c = 0.2705$, approximately the same obtained here. However, the Z_c value characteristic of each pure compound is also predicted by equation (3), as showed in Table 4. Observing the average values presented in this table it is possible to verify the ability of the equation (3) to represent the critical conditions of pure compounds.

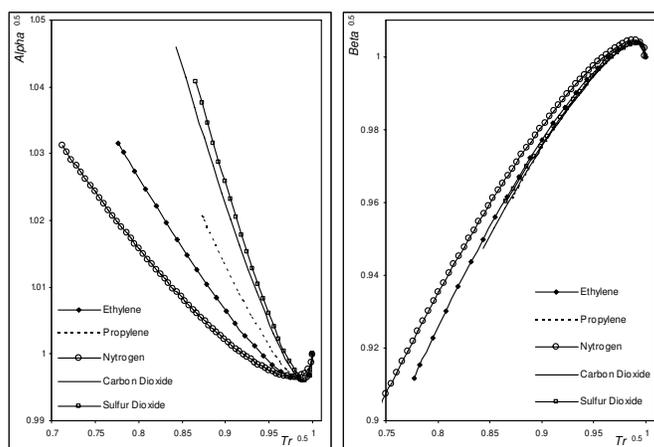


Figure 3. Alpha and beta functions versus Tr from Ethylene to Sulfur Dioxide.

Table 4. Critical compressibility factor (Z_c) of pure compounds and calculated from equation (3) as well as its deviations (AAD).

Compound	Z_c calculated from critical properties [16 – 17]	Z_c calculated using Equation (3)	AAD (%)
Methane	0.2868	0.2879	0.36
Ethane	0.2744	0.2753	0.32
Propane	0.2706	0.2716	0.34
<i>n</i> -Butane	0.2599	0.2615	0.61
<i>n</i> -Pentane	0.2753	0.2753	0.01
<i>n</i> -Hexane	0.2650	0.2640	0.36
<i>n</i> -Heptane	0.2573	0.2612	1.48
<i>n</i> -Octane	0.2508	0.2541	1.35
<i>n</i> -Nonane	0.2401	0.2434	1.36
<i>n</i> -Decane	0.2465	0.2501	1.49
Ethylene	0.2691	0.2695	0.15
Propylene	0.2771	0.2824	1.91
Nitrogen	0.2982	0.2994	0.33
Carbon Dioxide	0.2771	0.2776	0.15
Sulfur Dioxide	0.2731	0.2739	0.30
Average	0.2681	0.2698	0.70

4. Conclusion

Modifications in the Peng-Robinson equation of state [3] replacing its repulsive term by the Carnahan-Starling [6] repulsion term, and the temperature dependence of the attractive and repulsion parameters by equations (12) and (13), are proposed. The results obtained using these modifications are in satisfactory agreement with experimental data of vapor pressure and vapor and liquid volumes [24-26] of non-polar pure compounds. The deviations show that the predictive ability of the proposed EOS is better than those showed in the literature [3, 4]. This improvement is probably due to the theoretical consistency of the repulsive term employed in the EOS (3). The calculations show that the introduction of new alpha and beta functions is consistent physically and contributes to improve the predictive capability of the EOS.

References

- [1] Abbot, M. M., Thirteen Ways of Looking at the van der Waals Equation, *Chemical Engineering Progress*, 1989, February, 25-37.
- [2] Redlich, O., Kwong, J.N.S., On the Thermodynamics of Solutions V: an Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chem. Rev.* 1949, 44, 233-244.
- [3] Peng, D-Y, Robinson, D.B., A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1976, 15, 59-64.
- [4] Soave, G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, 1972, 27, 1197-1203.
- [5] Carnahan, N. F., Starling, K. E., Intermolecular Repulsions and the Equation of State for Fluids. *AIChE Journal*, 1972, 18, 1184-1188.
- [6] Carnahan, N. F., Starling, K. E., Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres. *The Journal of Chemical Physics*, 1969, 51, 635-636.
- [7] De Santis, R., Gironi, F., Marrelli, L., Vapor-Liquid Equilibrium from a Hard-Sphere Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1976, 15, 183-189.
- [8] Zhong, C., Masuoka, H., An EOS/ G^E type mixing rule for perturbed hard sphere equation of state and its application to calculation of solid solubility in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 1997, 141, 13-23.
- [9] Wei, Y.S., Sadus, R.J., Franck, E.U., Binary mixtures of water + five noble gases: comparison of bimodal and critical curves at high pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 123, 1-15.
- [10] Kutney, M.C., Dodd, V.S., Smith, K.A., Herzog, H.J., Tester, J.W., A hard-sphere volume translated van der Waals equation of state for supercritical process modeling 1. Pure components. *Fluid Phase Equilibria*, 1997, 128, 149-171.
- [11] Soave, G., Improving the treatment of heavy hydrocarbons by the SRK EOS. *Fluid Phase Equilibria*, 1993, 84, 339-342.
- [12] Mathias, P. M., Copeman, T. W., Extension of the Peng-Robinson Equations of State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept. *Fluid Phase Equilibria*, 1983, 13, 91-108.
- [13] Trebble, M.A., Bishnoi, P.R., Development of a new four-parameter cubic equation of state. *Fluid Phase Equilibria*, 1987, 35, 1-18.

- [14] Twu, C.H., Coon, J.E., Cunningham, J.R., A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part I. Peng-Robinson equation. *Fluid Phase Equilibria*, 1995, 105, 49-59.
- [15] Coquelet, C., Chapoy, A. Richon, D., Development of a New Alpha Function for the Peng-Robinson Equation of State: Comparative Study of Alpha Function Models for Pure Gases (Natural Gas Components) and Water-Gas Systems. *Intern. J. Thermophysics*, 2004, 25, 133-158.
- [16] Toghiani, H., Viswanath, D.S., A Cubic Equation of State for Polar and Apolar Fluids. *Ind. Eng. Chem.. Process Des. Dev.* 1986, 25, 531-536.
- [17] Schmidt, G., Wenzel, H. A modified van der Waals type equation of state. *Chemical Eng. Science*, 1980, 35, 1503-1512.
- [18] Halm, R.L., Stiel, L.I., A fourth parameter for the vapor pressure and entropy of vaporization of polar fluids. *AIChE J.* 1967, 13, 351-355.
- [19] Fuller, G.G., A Modified Redlich-Kwong-Soave Equation of State Capable of Representing the Liquid State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1976, 15, 254-257.
- [20] Ravagnani, S.P., D'Avila, S.G., VLE of Polar Mixtures: A New Generalized Correlation. *Proceedings of IV International Chemical Engineering Conference, CHEMPOR'85, Coimbra, Portugal, 05 / 01 – 05, 1985.*
- [21] Xu, Z, Sandler, S.I., Temperature dependent parameters and Peng-Robinson equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, 26, 601-606.
- [22] Wu, D., Sandler, S.I., Generalized temperature dependent parameters for Peng-Robinson equation of state for n-alkanes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989, 28, 1103-1106.
- [23] Nasrifar, K., Moshfeghian, M., A new cubic equation of state for simple fluids: pure and mixture. *Fluid Phase Equilibria*, 2001, 190, 73-88.
- [24] Beaton, C. F., Ambrose, D., Foxcroft, H. J., Hobson, G., Jamieson, D. T., Knight, S. R., Rowell, G. M., Schoenberg, M., White, Jr., H. J., Vapor pressures and critical points of liquids, *Engineering Sciences Data Unit – ESDU, Eng. Sci. Data Item Nr. 84022 and 84028 Vapor Pressure Data*, 1984.
- [25] Beaton, C. F., Ambrose, D., Brunner, E., Chase, M. W., Downey, J. R., Hobson G., Humphreys, A. E., Jamieson, D. T., Knight, S. R., Schoenberg, M., White, Jr., H. J., Ortoaric densities and molar volumes of liquids, *Engineering Sciences Data Unit – ESDU, Eng. Sci. Data Item Nr. 87010*, 1987.
- [26] Vargaftik, N.B., *Handbook of Physical Properties of Liquid and Gases (Pure Substances and Mixtures)*, 2nd Edition, John Willey, D.C., 1975.
- [27] Wei, Y.S., Sadus, R.J., Equations of State for Calculation of Fluid-Phase Equilibria. *AIChE J.*, 2000, 46, 169-196.
- [28] Sadus, R. J., Equations of state for fluids: The Dieterici approach revisited. *J. Chem. Phys.*, 2001, 115, 1460-1462.
- [29] Sadus, R. J., New Dieterici-type equations of state for fluid phase equilibria, *Fluid Phase Equilibria*, 2003, 212 31-39.
- [30] Deiters, U. K., De Reuck, K. M., Guidelines for publications of equations of state – I. Pure Compounds, *Pure & Applied Chemistry*, 1997, 69 (6) 1237-1249.
- [31] Chiavone-Filho, O., Amaral-Filho, P.G., Silva, D.N., Terron, L.R., Alpha Function for a Series of Hydrocarbons to Peng-Robinson and van der Waals Equations of State. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40, 6240-6244.