



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Departamento de Físico-Química

*Estudo Experimental do Volume Molar em Excesso de Soluções
Líquidas Binárias Contendo Clorofórmio e Aminas a Diferentes
Temperaturas e à Pressão Atmosférica.*

Jucelio Gobi Magalhães
Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Onófrio Volpe
Campinas, SP, Fevereiro de 2007

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

M27e

Magalhães, Jucelio Gobi.

Estudo experimental do volume molar em excesso de soluções líquidas binárias contendo clorofórmio e aminas a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica / Jucelio Gobi Magalhães. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.

Orientador: Pedro Luiz Onófrio Volpe.

Mestrado - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Volume molar em excesso. 2. Clorofórmio.
3. Aminas. I. Volpe, Pedro Luiz Onófrio. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Experimental study of excess molar volume of binary liquid solutions containing chloroform and amines at different temperatures and at atmospheric pressure

Palavras-chaves em inglês: Excess molar volume, Chloroform, Amines

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na Área de Físico-Química

Banca examinadora: Prof. Dr. Pedro Luiz Onófrio Volpe (orientador), Prof. Dr. Munir Salomão Skaf (IQ-Unicamp), Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi (FEQ-Unicamp)

Data de defesa: 26/02/2007

À minha mãe, Maria Aparecida, que me deu toda a força e incentivo para que eu chegasse até aqui.

As minhas irmãs, Janaína, Diana e Mayara pelo carinho, apoio e incentivo.

À minha esposa e grande amiga Luciana e nossas filhas, Patrícia e Priscila pelo carinho, apoio e compreensão...enfim, por estarem sempre ao meu lado em todos os momentos ao longo destes 4 anos de trabalho.

A dois grandes amigos que sempre estiveram presentes nos momentos mais difíceis, Fabiano e Flávia.

A alguns amigos que sempre estiveram ao meu lado e sempre farão parte de minha vida, em especial a Ailson, Alexandre, Marco, Cristian e Cláudio.

Aos colegas de laboratório que passaram pelo nosso grupo ao longo desses 4 anos ou que ainda encontram-se por lá.

Aos amigos de turma e de laboratório os quais sempre estiveram dispostos e sempre me apoiaram. Em especial a Carlos, Marquinho, Denise, Ana Carolina, Ricardo, Alex, Magno, Crislane e Gedeon.

Dedico este trabalho.

Agradecimentos

Ao professor Dr. Pedro Luiz Onófrio Volpe pela oportunidade que me ofereceu e pela confiança que depositou em mim ao longo de quase quatro anos de convivência.

Agradeço pelos conhecimentos transmitidos ao longo destes anos e por me trazer para esse maravilhoso mundo da pesquisa e da busca pelo conhecimento.

Agradeço também pela amizade, pela dedicação e pela liberdade que tive no desenvolvimento do meu trabalho, característica que considero essencial para a formação de profissionais criativos e com espírito crítico.

Currículo Acadêmico

• Formação acadêmica

Graduação: Bacharelado em Química

Instituição: Instituto de Química / UNICAMP

Conclusão: Dezembro de 2002

• Trabalhos apresentados em Congresso

Título: Entalpia de Interação entre Ácido Ascórbico e Ácido Fenilborônico

Evento: 27º Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química e 26º Congresso Latino Americano de Química - Salvador, Bahia, **2004**

Título: Volume molar excesso de soluções líquidas binárias de clorofórmio + aminas a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica

Evento: 28º Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química – Poços de Caldas, Minas Gerais, **2005**

Título: Enthalpy of Solution of Fullerene[60] in Some Aromatic Solvents

Evento: 28th Iupac International Conference on solution Chemistry (ICSC), Debrecen – Hungria, **2003**

Título: Excess Molar Volumes (V_m^E) of Binary Mixtures of Trichloromethane + Amines at Different Temperatures and Atmospheric Pressure

Evento: 29th Iupac International Conference on Solution Chemistry (ICSC) – Portoroz, Slovenia, **2005**

• **Trabalhos Publicados**

Enthalpy of Solution of Fullerene[60] in Some Aromatic Solvents, Journal of Molecular Liquids (2005), 9, p.118

Resumo

ESTUDO DO VOLUME MOLAR EM EXCESSO DE SOLUÇÕES LÍQUIDAS BINÁRIAS DE CLOROFÓRMIO E AMINAS A DIFERENTES TEMPERATURAS E À PRESSÃO ATMOSFÉRICA

Este trabalho consiste em um estudo experimental do volume molar em excesso V_m^E de soluções líquidas binárias de clorofórmio + n-butilamina; ou + s-butilamina; ou + dietilamina; ou + trietilamina a 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K em função da composição e à pressão atmosférica, com o objetivo de estudar os possíveis efeitos físicos, químicos e estruturais nestes sistemas. Os dados experimentais foram ajustados a um polinômio do tipo Redlich-Kister e os resultados foram utilizados no cálculo de outras grandezas termodinâmicas, tais como, volume parcial molar, volume parcial molar em excesso, volume molar aparente, e volume molar aparente total. O V_m^E foi determinado indiretamente pela técnica de densitometria de oscilação mecânica. Para os quatro sistemas estudados, e em todas as temperaturas os dados de V_m^E são negativos e tornam-se mais negativos com o aumento da temperatura. Os pontos de mínimo nos gráficos de V_m^E versus fração por mol de clorofórmio situam-se entre 0,35 e 0,50, dependendo do sistema. Os volumes parciais molares à diluição infinita do clorofórmio e das aminas são negativos em todas as temperaturas estudadas, e tornam-se mais negativos com o aumento da temperatura. Os resultados sugerem um pronunciado efeito estrutural (volume molar e volume livre) no valor de V_m^E , assim como a indicação da existência de fortes interações entre clorofórmio e aminas, mais evidentes no sistema contendo trietilamina.

Abstract

STUDY OF THE EXCESS MOLAR VOLUME OF BINARY LIQUID SOLUTIONS OF CHLOROFORM WITH AMINES AT DIFFERENT TEMPERATURES AND AT ATMOSPHERIC PRESSURE

This work consists on a experimental study of excess molar volume V_m^E of binary liquid solutions of chloroform + n-butylamine, or + s-butylamine, or + diethylamine, or + triethylamine at 288,15, 293,15, 298,15, 303,15 K as a function of composition and at atmospheric pressure, with the objective to study the possibles physical, chemical and structural effects in these systems. The experimental data were adjusted to a Redlich-Kister type equation, and the results were used to determine other thermodynamic functions, as, partial molar volume, excess partial molar volume, apparent molar volume and total apparent molar volume. The V_m^E was determined indirectly through mechanical oscilation densitometry technique. For the four systems studied, at all temperatures the data of V_m^E are negative and become more negative with the increasing of the temperature. The points of minimum on the plots of V_m^E versus molar fraction of chloroform are in between 0,35 and 0,50, depending of the system. The partial molar volumes at infinite dilution of chloroform and of the amines are negative on every studied temperatures, and become more negative with the increasing of the temperature. The results suggest a pronounced structural effect (molar and free volume) on the value of V_m^E , as well as an indication of the existence of strong interactions between chloroform and amine, wich is more evident in the system containing triethylamine.

Índice

Lista de Abreviaturas	xii
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Figuras	xviii
1. Introdução	1
1.1 Relevância do Tema	1
1.2 Aminas	2
1.3 Clorofórmio	3
2. Objetivos	4
3. Parte Experimental	5
3.1 Metodologia	5
3.2 Reagentes	6
3.3 Densímetro de Oscilação Mecânica	7
3.4 Procedimento Experimental	10
4. Resultados	12
5. Discussões	23
5.1 Discussão dos Resultados Experimentais	23
5.2 Comparação e análise de resultados de sistemas análogos da literatura	35

6. Conclusões	46
7. Apêndice	49
8. Referências Bibliográficas	65

Lista de Abreviaturas

Nomenclatura

n-BA	n-butilamina
s-BA	sec-butilamina
di-n-BA	di-n-butilamina
tri-n-BA	tri-n-butilamina
DEA	dietilamina
TEA	trietilamina
di-PA	dipropilamina
di-i-PA	diisopropilamina
CH ₂ Cl ₂	diclorometano
CHCl ₃	clorofórmio
CCl ₄	tetraclorometano
CTC	complexo de transferência de carga
<i>A</i>	Parâmetro da equação de Redlich-Kister
<i>B</i>	Constante de calibração do densímetro
<i>C</i>	Constante de calibração do densímetro
<i>c</i>	constante de uma mola
<i>f</i>	frequência
<i>G</i>	Energia Livre de Gibbs (kJ.mol ⁻¹)
<i>H</i>	Entalpia (kJ.mol ⁻¹)
<i>M</i>	Massa Molar (g.mol ⁻¹)
<i>m</i>	massa (g)
<i>n</i>	índice de refração
<i>T</i>	Temperatura em graus Kelvin

V Volume ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

x Fração por mol

Letras Gregas

η Viscosidade ($\text{mPa} \cdot \text{S}$)

ρ Densidade ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

σ desvio padrão

τ Período

Índice Superior

E Excesso

— grandeza parcial

∞ diluição infinita

Índice Inferior

1 Clorofórmio

2 Amina

cal valor calculado

exp valor experimental

m Molar

i componente i

j componente j

ϕ aparente

Lista de Tabelas

Tabela 1: Comparação entre as medidas experimentais de densidade e índice de refração e os valores encontrados na literatura à 293,15 K e pressão atmosférica _____ **7**

Tabela 2: Coeficientes A_j do polinômio de Redlich-Kister (Eq (3)), e o desvio padrão (Eq (4)) σ _____ **13**

Tabela 3: Volume Parcial Molar e Volume Parcial Molar em Excesso à diluição infinita do clorofórmio na amina a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica _____ **21**

Tabela 4: Volume Parcial Molar e Volume Parcial Molar em Excesso à diluição infinita da amina no clorofórmio a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica _____ **22**

Tabela 5: Valores de V_{12} (clorofórmio à diluição infinita) e V_{21} (amina à diluição infinita) para as misturas clorofórmio+aminas a 298,15K e à pressão atmosférica _____ **33**

Tabela 6: Dados de entalpia molar em excesso H_m^E de sistemas CHCl_3 +amina para diferentes aminas a 298,15K e pressão atmosférica, juntamente com dados de potencial de ionização em fase gasosa PI, e o $\text{p}K_a$ ambos a 298,15K _____ **43**

Tabela 7: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + n-butilamina) a 288,15 K e pressão atmosférica_____ **49**

Tabela 8: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + n-butilamina) a 293,15 K e pressão atmosférica_____ **50**

Tabela 9: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + n-butilamina) a 298,15 K e pressão atmosférica_____ **51**

Tabela 10: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + n-butilamina) a 303,15 K e pressão atmosférica_____ **52**

Tabela 11: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + s-butilamina) a 288,15 K e pressão atmosférica_____ **53**

Tabela 12: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + s-butilamina) a 293,15 K e pressão atmosférica_____ **54**

Tabela 13: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + s-butilamina) a 298,15 K e pressão atmosférica_____ **55**

Tabela 14: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + s-butilamina) a 303,15 K e pressão atmosférica _____ **56**

Tabela 15: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + dietilamina) a 288,15 K e pressão atmosférica _____ **57**

Tabela 16: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + dietilamina) a 293,15 K e pressão atmosférica _____ **58**

Tabela 17: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + dietilamina) a 298,15 K e pressão atmosférica _____ **59**

Tabela 18: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + dietilamina) a 303,15 K e pressão atmosférica _____ **60**

Tabela 19: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + trietilamina) a 288,15 K e pressão atmosférica _____ **61**

Tabela 20: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + trietilamina) a 293,15 K e pressão atmosférica_____ **62**

Tabela 21: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + trietilamina) a 298,15 K e pressão atmosférica_____ **63**

Tabela 22: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + trietilamina) a 303,15 K e pressão atmosférica_____ **64**

Lista de Figuras

Figura 1: Densímetro Anton Paar, DMA 4500, utilizado para a realização do presente trabalho^[11] _____ **5**

Figura 2: Densímetro Anton Paar, DMA 4500, vista lateral, durante o procedimento de injeção da amostra^[11] _____ **6**

Figura 3: Tubo Oscilador: A – vista lateral; B – vista frontal; 1 – amostra; 2 – gás de alta condutividade térmica; 3 – líquido controlado termostaticamente; 4 – orifício para o termistor^[7] _____ **8**

Figura 4: Tubo oscilador em U do DMA 4500, utilizado neste trabalho^[11] _____ **10**

Figura 5: Volume molar em excesso para o sistema (clorofórmio + n-butilamina) a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: ■ Experimental; — Redlich-Kister _____ **14**

Figura 6: Volume molar em excesso para o sistema (clorofórmio + s-butilamina) a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: ■ Experimental; — Redlich-Kister _____ **15**

Figura 7: Volume molar em excesso para o sistema (clorofórmio + dietilamina) a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: ■ Experimental; — Redlich-Kister _____ **16**

Figura 8: Volume molar em excesso para o sistema (clorofórmio + trietilamina) a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: ■ Experimental; — Redlich-Kister_____17

Figura 9: Volume molar em excesso em função da fração por mol de CHCl_3 dos sistemas CHCl_3 +diferentes aminas a 298,15 K e à pressão atmosférica_24

Figura 10: Volume molar aparente de clorofórmio nas diferentes aminas estudadas, a 298,15K_____29

Figura 11: Volume molar aparente das diferentes aminas em clorofórmio a 298,15K_____30

Figura 12: Volume molar aparente em excesso de clorofórmio nas diferentes aminas estudadas, a 298,15K_____30

Figura 13: Volume molar aparente em excesso das diferentes aminas em clorofórmio a 298,15K_____31

Figura 14: Volume molar aparente total dos sistemas CHCl_3 +amina para as diferentes aminas, a 298,15K_____32

Figura 15: Volume molar aparente em excesso à diluição infinita $V_{\phi 1}^{E,\infty}$ de clorofórmio nas aminas em função da temperatura e à pressão atmosférica_34

Figura 16: Volume molar aparente em excesso à diluição infinita $V_{\phi 2}^{E,\infty}$ das aminas em clorofórmio em função da temperatura e à pressão atmosférica__34

Figura 17: Gráfico comparativo das curvas de volume molar em excesso determinadas experimentalmente com os dados disponíveis na literatura a 298,15K e à pressão atmosférica_____36

Figura 18: Volume molar em excesso para os sistemas contendo n-BA ou di-n-BA+CH₂Cl₂, ou +CHCl₃, ou + CCl₄ a 298,15K e à pressão atmosférica__37

Figura 19: Viscosidade molar em excesso η_m^E , para os sistemas contendo n-BA ou di-n-BA+CH₂Cl₂, ou +CHCl₃, ou + CCl₄ a 298,15K e à pressão atmosférica_____41

Figura 20: Energia Livre de Gibbs molar em excesso de ativação do fluxo viscoso ΔG_m^{*E} , para os sistemas contendo n-BA ou di-n-BA+CH₂Cl₂, ou +CHCl₃, ou + CCl₄ a 298,15K e à pressão atmosférica, e em função da fração por mol de amina._____41

Figura 21: Volume molar em excesso em função da fração por mol de CHCl₃ dos sistemas CHCl₃+diferentes aminas determinadas nesta tese, e de sistemas CHCl₃+diferentes aminas retirados da literatura a 298,15 K e à pressão atmosférica_____44

1. INTRODUÇÃO

1.1 Relevância do Tema

O conhecimento do comportamento de grandezas termodinâmicas de soluções na fase líquida é de grande importância dentro da indústria química devido à frequência com que elas são usadas nos projetos de processos químicos. Na termodinâmica aplicada às soluções reais é comum descrever-se o desvio do comportamento dessas grandezas termodinâmicas, em relação ao comportamento das mesmas para uma solução ideal, por meio de funções (ou grandezas) em excesso.

Função em excesso é a diferença entre o valor de uma função termodinâmica de solução em um estado qualquer e o valor dessa para uma solução ideal (ou solução diluída ideal), nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição. Logo, uma grandeza em excesso para uma solução ideal é zero. Essas grandezas representam o excesso (positivo ou negativo) de uma função termodinâmica de solução em relação a uma solução ideal considerada como referência ^[1].

Os estudos das grandezas em excesso, no âmbito da teoria de soluções, sempre enfatizaram principalmente duas grandezas: a energia livre de Gibbs molar em excesso G_m^E , por estar diretamente ligada ao equilíbrio de fases (coeficiente de atividade), e a entalpia molar em excesso H_m^E , pela relação direta desta grandeza com as forças de interação. Entretanto, dentre as grandezas em excesso, o volume molar em excesso V_m^E é uma das mais difíceis de se prever e também uma das mais importantes, tendo em vista que o seu comportamento está associado não somente às forças de interação, mas também aos efeitos estruturais.

A magnitude de V_m^E é resultado de diferentes efeitos os quais podem ser divididos em: físico, químico e estrutural: interações físicas, incluindo principalmente interações não específicas, contribuem positivamente no valor de V_m^E ; a quebra da organização da estrutura líquida quando ocorre a mistura entre os solventes também tende a contribuir positivamente no valor de V_m^E ; interações químicas ou específicas, tais como a formação de complexo de solvatação ou formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas envolvidas na solução, contribuem negativamente no valor de V_m^E ; efeitos estruturais provenientes das acomodações intersticiais, devido à diferença de forma, volume molar e volume livre, levam a contribuições negativas no valor de V_m^E . Conseqüentemente, a complexidade associada a V_m^E junto com a facilidade de obtê-lo experimentalmente com boa precisão fazem com que essa grandeza seja de relevante importância no desenvolvimento e teste de modelo e teoria de soluções. Além disso, o estudo de V_m^E tem sido de interesse na conversão de funções termodinâmicas excesso determinadas à pressão constante para condição a volume constante. Portanto, medidas de V_m^E continuam sendo uma área de interesse para ser estudada e isso é refletido na grande quantidade de trabalhos publicados anualmente.

1.2 Aminas

As aminas alifáticas estão entre os mais importantes intermediários orgânicos na indústria química. A variedade de usos destes compostos é correspondentemente ampla. Suas maiores aplicações incluem sua utilização na produção de agroquímicos (em particular herbicidas), corantes, fármacos, surfactantes, e plásticos; como auxiliares para as indústrias da borracha, têxtil e

de papel; e como um agente anticorrosão e em processos químicos de limpeza a gás.

Dietilamina é usada principalmente para a produção de aceleradores de vulcanização. Trietilamina é usada em sua maior parte como um aceptor de ácidos orgânicos nas mais diversas sínteses, ou como um formador de sal nas operações de precipitação e purificação. Um importante exemplo de seu uso são as sínteses de penicilina semisintética e cefalosporinas. A n-butilamina é um intermediário para a produção de plastificantes, agroquímicos e fármacos (ex: o antidiabético tolbutamida)^[2].

1.3 Clorofórmio

Dentre os hidrocarbonetos halogenados os derivados clorados de metano, monoclорometano, diclorometano, triclorometano (clorofórmio), e tetraclorometano (tetracloreto de carbono), possuem um papel importante tanto do ponto de vista industrial quanto econômico. Estes produtos encontram larga aplicação não só como importantes intermediários químicos, mas também como solventes.

A principal aplicação do clorofórmio, somando mais de 90% do total de sua produção esta na síntese de monoclорodifluorometano (CFC 22), um importante composto utilizado por um lado como refrigerante, mas também na preparação de tetrafluoroeteno. Este último pode ser polimerizado para produzir materiais com excepcionais propriedades térmicas e químicas, incluindo PTFE, Hostaflon, Teflon, etc.

Clorofórmio é também usado em uma extensão limitada como um solvente de extração para produtos farmacêuticos. Devido as suas propriedades

tóxicas, seu uso como anestésico inalatório não é mais significativo como foi no passado. Pequenas quantidades são usadas na síntese de Ésteres Ortofórmicos^[3].

2. OBJETIVOS

Em continuação as pesquisas de nosso grupo no campo de teoria de soluções com ênfase no estudo de grandezas em excesso ^[4-9], este trabalho consiste em um estudo experimental do volume molar em excesso V_m^E de soluções líquidas binárias de clorofórmio + n-butilamina; ou + s-butilamina; ou + dietilamina; ou + trietilamina a 288,15, 293,15, 298,15 e 303,15 K em função da composição e à pressão atmosférica com o objetivo de estudar os possíveis efeitos físicos, químicos e estruturais nestes sistemas. Os dados experimentais foram ajustados a um polinômio do tipo Redlich-Kister ^[10] e os resultados foram utilizados no cálculo de outras grandezas termodinâmicas, tais como, volume parcial molar, volume parcial molar em excesso, volume molar aparente e volume molar aparente total.

Com o auxílio de dados de propriedades termodinâmicas em excesso, tais como, Entalpia Molar em Excesso H_m^E , e Viscosidade Molar em Excesso η_m^E , disponíveis na literatura para alguns dos sistemas estudados, e também para sistemas análogos, tornou-se possível uma interpretação bastante elucidativa dos resultados obtidos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Metodologia

O volume molar em excesso V_m^E foi determinado indiretamente através da técnica de densitometria de oscilação mecânica. As medidas de densidade dos líquidos puros e das misturas foram realizadas a pressão atmosférica e temperatura $T = (288,15, 293,15, 298,15, \text{ e } 303,15)\text{K}$ utilizando um densímetro de oscilação mecânica (Anton Paar, DMA 4500), figuras 1 e 2^[11].

O densímetro utilizado para a realização do presente trabalho além de fornecer dados de densidade com precisão de $1 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$ permite trabalhar em uma ampla faixa de densidade de $0\text{-}3 \text{ g.cm}^{-3}$, utiliza um volume da amostra de aproximadamente 1 cm^3 e o tempo de medida por amostra é de poucos minutos. Uma vez que a temperatura da amostra no interior do tubo oscilador é controlada ($0\text{-}90 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e mantida por um dispositivo eletrônico Peltier, este equipamento não necessita de um banho termostatzado externo.



Figura 1: Densímetro Anton Paar, DMA 4500, utilizado para a realização do presente trabalho^[11].



Figura 2: Densímetro Anton Paar, DMA 4500, vista lateral, durante o procedimento de injeção da amostra^[11].

3.2 Reagentes

Conforme as especificações encontradas nos rótulos de análise nas embalagens dos reagentes utilizados, os teores mínimos de pureza foram: Clorofórmio (Merck, 99,0 %), n-Butilamina (Acros, 99,5 %), Sec-butilamina (Aldrich, 99,0 %), Dietilamina (Fluka, 99,5%), Trietilamina (Acros, 99,0 %). Todos os reagentes, clorofórmio e aminas, passaram por processos de purificação utilizando métodos encontrados na literatura^[12].

Clorofórmio de grau analítico estabilizado com 1% em massa de etanol foi primeiramente lavado com água para remover o estabilizador, e então seco com CaCl_2 . Posteriormente foi refluxado com uma pequena quantidade de 2,4-dinitrofenilhidrazina, acidificado com HCl , e então foi feita a destilação fracionada em atmosfera de N_2 duas vezes.

As aminas foram refluxadas com Na metálico, e então fez-se a destilação fracionada duas vezes.

Após as destilações, os solventes puros foram mantidos em frascos de 100ml e em peneira molecular de 3 A (Aldrich, 1/8in., 4-8 mesh). Os frascos foram envoltos em papel alumínio e ao abrigo da luz.

A pureza dos reagentes foi verificada comparando valores de densidade, ρ , e índices de refração, n_D a 293,15 K com os valores encontrados na literatura^[9-10], Tabela 1. As densidades foram determinadas utilizando o densímetro mencionado anteriormente e os índices de refração (para a linha D do Na) foram determinados utilizando um refratômetro de precisão de Abbe da Atago (Modelo 3T) com resolução de 1×10^{-4} .

Tabela 1: Comparação entre as medidas experimentais de densidade e índice de refração e os valores encontrados na literatura à 293,15 K e pressão atmosférica.

Componente	Densidade $\rho^{293,15}$ (g .cm ⁻³)		Índice de Refração $n_D^{293,15}$	
	Experimental	Literatura	Experimental	Literatura ^a
Clorofórmio	1,48870 ($\pm 1 \times 10^{-5}$)	1,4891 ^b	1,4457 ($\pm 1 \times 10^{-4}$)	1,4459
n-Butilamina	0,73695 ($\pm 1 \times 10^{-5}$)	0,7392 ^b	1,4029 ($\pm 1 \times 10^{-4}$)	1,4031
s-Butilamina	0,72286 ($\pm 1 \times 10^{-5}$)	0,7246 ^a	1,3942 ($\pm 1 \times 10^{-4}$)	1,3946
Dietilamina	0,70478 ($\pm 1 \times 10^{-5}$)	0,7056 ^a	1,3861 ($\pm 1 \times 10^{-4}$)	1,3864
Trietilamina	0,72740 ($\pm 1 \times 10^{-5}$)	0,7275 ^a	1,4009 ($\pm 1 \times 10^{-4}$)	1,4010

^a [13].

^b [12].

3.3 Densímetro de Oscilação Mecânica

Esse tipo de densímetro é fácil de operar e com cuidadosa calibração do tubo oscilador em uma temperatura escolhida, dados precisos de densidade

podem ser obtidos. O oscilador feito de vidro (Duran 50) é montado no centro de um cilindro de parede dupla, o qual é selado em ambas as extremidades e cheio com um gás de alta condutividade térmica. Um líquido é controlado termostaticamente entre as paredes internas e externas desse cilindro. Esse arranjo permite que o equilíbrio térmico seja alcançado rapidamente.

O cilindro de vidro é rigidamente suportado num tubo cilíndrico metálico que, por sua vez, encontra-se montado num bloco metálico. O cilindro metálico é dotado de uma fenda para que se possa observar o enchimento do tubo oscilador, figura 3^[7].

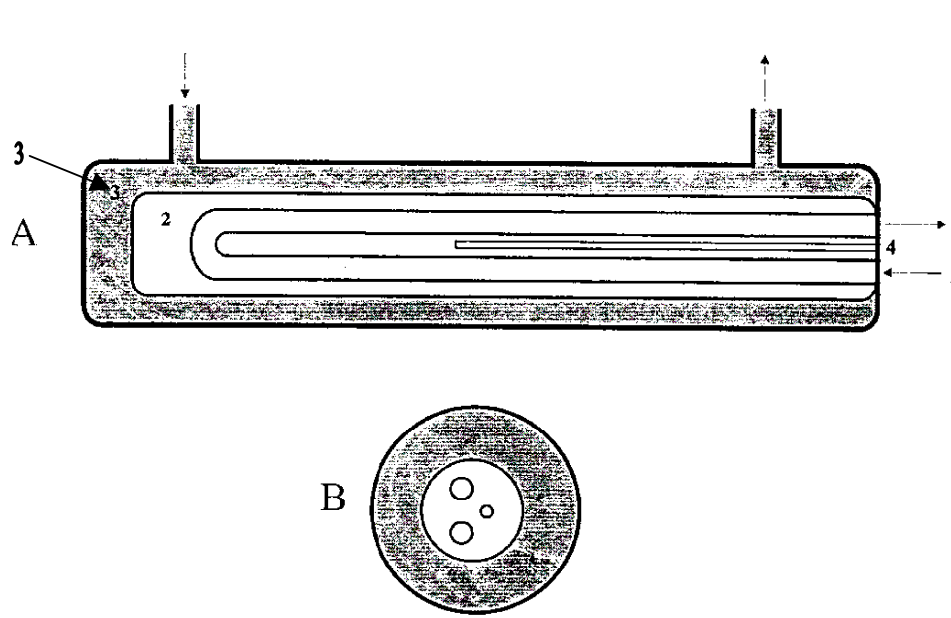


Figura 3: Tubo Oscilador: A – vista lateral; B – vista frontal; 1 – amostra; 2 – gás de alta condutividade térmica; 3 – líquido controlado termostaticamente; 4 – orifício para o termistor^[7].

O princípio de operação desse densímetro se baseia na variação da frequência natural de um oscilador mecânico cheio com gás ou líquido. A massa e, portanto, a densidade do líquido ou do gás, varia essa frequência

natural devido a variação da massa do oscilador, pela introdução do fluido (líquido ou gás).

Para o Cálculo da densidade, considera-se um sistema equivalente a um representado por um corpo oco de massa m , que é suspenso por uma mola de constante c e seu volume é preenchido por uma amostra de densidade ρ .

A frequência natural do sistema é:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{\rho v + m}} \quad (3.1)$$

logo, o período τ é $1/f$, ou seja:

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{\rho v + m}{c}} \quad (3.2)$$

Tirando a raiz e introduzindo

$$B = \frac{4\pi^2 v}{c} \quad (3.3)$$

e

$$C = \frac{4\pi^2 m}{c}, \quad (3.4)$$

obtem-se

$$\rho = \frac{1}{B}(\tau^2 - C) \quad (3.5)$$

onde B e C são as constantes do equipamento, determinadas através de medidas de densidade de substâncias conhecidas.

Para duas substâncias de densidades conhecidas, pode-se calcular as constantes do aparelho através das relações:

$$B = \frac{\tau_1^2 - \tau_2^2}{\rho_1 - \rho_2} \quad (3.6)$$

e

$$C = \tau_i^2 - (\rho_i B) \quad (3.7)$$

onde i representa uma das substâncias cuja densidade é conhecida.

Através da figura 4^[11] é possível visualizar o tubo oscilador em U do DMA 4500, densímetro utilizado neste trabalho.

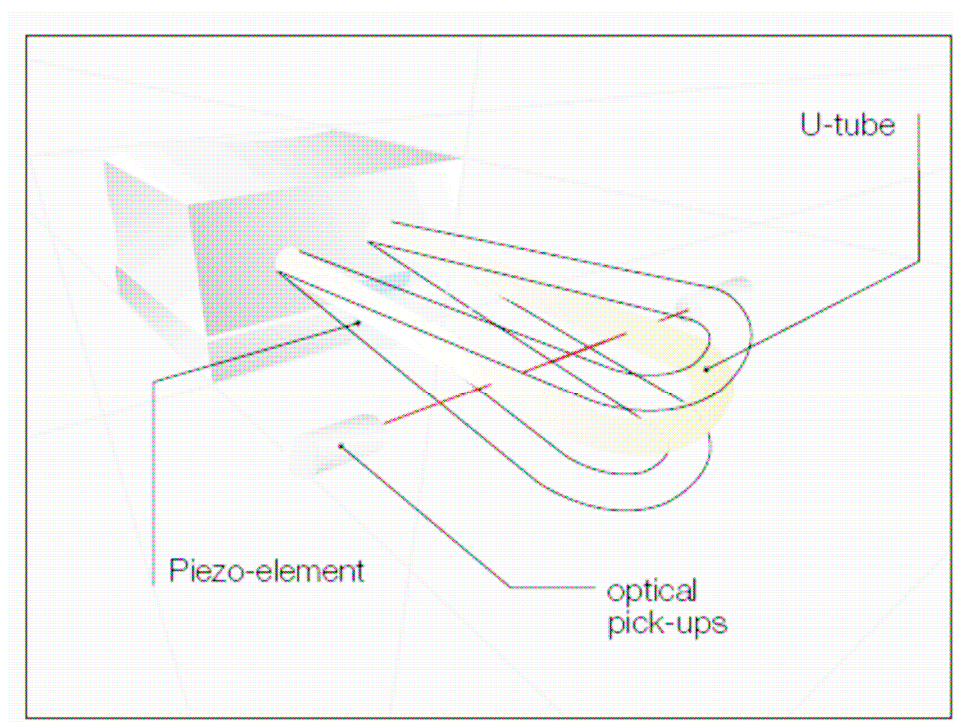


Figura 4: Tubo oscilador em U do densímetro DMA 4500, utilizado neste trabalho^[11].

3.4 Procedimento Experimental

O primeiro passo antes dos ensaios começarem, foi calibrar o equipamento com ar e água destilada, para posteriormente determinar as densidades dos solventes puros. Durante os experimentos, a temperatura no laboratório foi mantida em torno de 20 °C visando diminuir as perdas por evaporação dos reagentes e, conseqüentemente, erros na pesagem dos

reagentes, os quais levariam a valores incorretos nos cálculos das composições.

As soluções foram preparadas em frascos de 10 cm³ e levadas imediatamente ao equipamento para que fossem feitas as leituras das densidades. As amostras foram injetadas, por meio de seringas, figura 2, no tubo oscilador do densímetro. Após, estabelecido o equilíbrio térmico, fez-se a leitura da densidades.

As composições das soluções foram determinadas através das pesagens das massas dos componentes puros, usando uma balança analítica Sartorius (resolução de 1x10⁻⁴ g). As frações molares das soluções foram calculadas pela fórmula:

$$x_1 = \frac{m_1 / M_1}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} \quad (3.8)$$

sendo que:

x_1 é a fração molar do clorofórmio .

m_1 e m_2 são as massas do clorofórmio e da amina, respectivamente.

M_1 e M_2 são suas massas molares.

Uma incerteza de 1mg na massa de cada componente da mistura produz um erro de 1x10⁻⁴ ou mais na fração por mol, x . Em um caso representativo no qual as misturas são preparadas em frascos de 10cm³, tal erro em x leva a um desvio de aproximadamente 1x10⁻³ cm³.mol⁻¹ em V_m^E [14].

4. RESULTADOS

O volume molar em excesso V_m^E é definido por:

$$V_m^E = V_m - x_1 V_{m1} - x_2 V_{m2} \quad (4.1)$$

Na qual V_m representa o volume de uma solução contendo um mol de (clorofórmio + amina), x_1 e x_2 são as frações por mol dos componentes 1 (clorofórmio) e 2 (aminas), respectivamente, e V_{m1} e V_{m2} são os volumes molares dos componentes puros.

O V_m^E pode ser expresso pela seguinte expressão:

$$V_m^E = x_1 M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (4.2)$$

Na qual M_1 , M_2 , ρ_1 e ρ_2 representam as massas molares e densidades dos componentes puros, respectivamente, e ρ é a densidade da solução líquida.

Os valores experimentais de V_m^E foram ajustados através de um polinômio do tipo Redlich-Kister:

$$V_m^E = x_1 (1 - x_1) \sum_{j=0}^{j=n} A_j (1 - 2x_1)^j \quad (4.3)$$

Os parâmetros A_j , obtidos usando o método dos mínimos quadrados, encontram-se na Tabela 2 juntamente com o desvio padrão, determinado pela seguinte equação:

$$\sigma = [\sum \{V_{m(\text{exp})}^E - V_{m(\text{cal})}^E\}^2 / (N - n)]^{1/2} \quad (4.4)$$

Na qual N é o número de dados experimentais e n é a ordem do referido polinômio.

Tabela 2: Coeficientes A_j do polinômio de Redlich-Kister (Eq (3)), e o desvio padrão (Eq (4)) σ .

T (K)	A_0 (cm ³ .mol ⁻¹)	A_1 (cm ³ .mol ⁻¹)	A_2 (cm ³ .mol ⁻¹)	A_3 (cm ³ .mol ⁻¹)	A_4 (cm ³ .mol ⁻¹)	σ (cm ³ .mol ⁻¹)
x_1 Clorofórmio+ (1- x_1) n-Butilamina						
288,15	-1,148	-1,030	-0,061	-0,015	-0,265	6×10^{-3}
293,15	-1,310	-1,053	-0,052	-0,015	-0,240	6×10^{-3}
298,15	-1,472	-1,078	-0,036	-0,020	-0,248	6×10^{-3}
303,15	-1,636	-1,106	-0,028	-0,001	-0,242	6×10^{-3}
x_1 Clorofórmio+ (1- x_1) s-Butilamina						
288,15	-2,032	-1,511	-0,205	-0,016	-0,118	8×10^{-3}
293,15	-2,209	-1,543	-0,230	-0,052	-0,024	8×10^{-3}
298,15	-2,394	-1,569	-0,221	-0,070	-0,005	8×10^{-3}
303,15	-2,584	-1,587	-0,206	0,058	-0,001	8×10^{-3}
x_1 Clorofórmio+ (1- x_1) Dietilamina						
288,15	-3,95	-2,39	1,03	-0,18	-1,17	1×10^{-2}
293,15	-4,19	-2,38	1,10	-0,22	-1,20	1×10^{-2}
298,15	-4,49	-2,41	1,10	-0,33	-1,25	1×10^{-2}
303,15	-4,77	-2,46	1,06	-0,31	-1,15	1×10^{-2}
x_1 Clorofórmio+ (1- x_1) Trietilamina						
288,15	-7,73	-1,70	4,50	0,12	-3,55	2×10^{-2}
293,15	-7,80	-1,66	4,30	0,03	-3,42	2×10^{-2}
298,15	-7,85	-1,63	4,07	-0,00	-3,22	2×10^{-2}
303,15	-7,89	-1,60	3,86	-0,02	-3,06	2×10^{-2}

Os valores de V_m^E são negativos em toda faixa de composição, e em todas as temperaturas para todos os sistemas estudados, como podem ser vistos nas figuras 5-8.

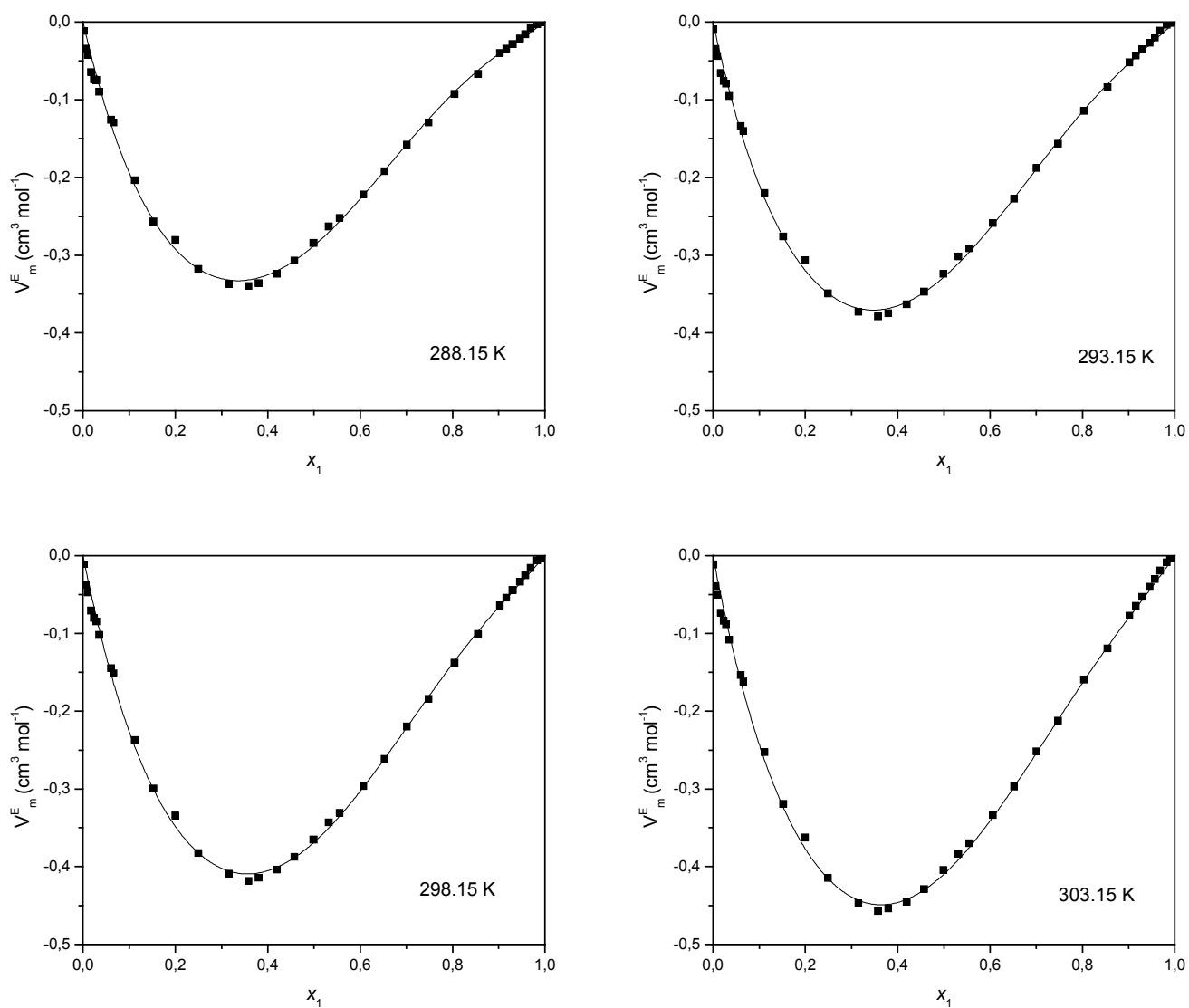


Figura 5: Volume molar em excesso para o sistema (clorofórmio + n-butilamina) a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: ■ Experimental; — Redlich-Kister.

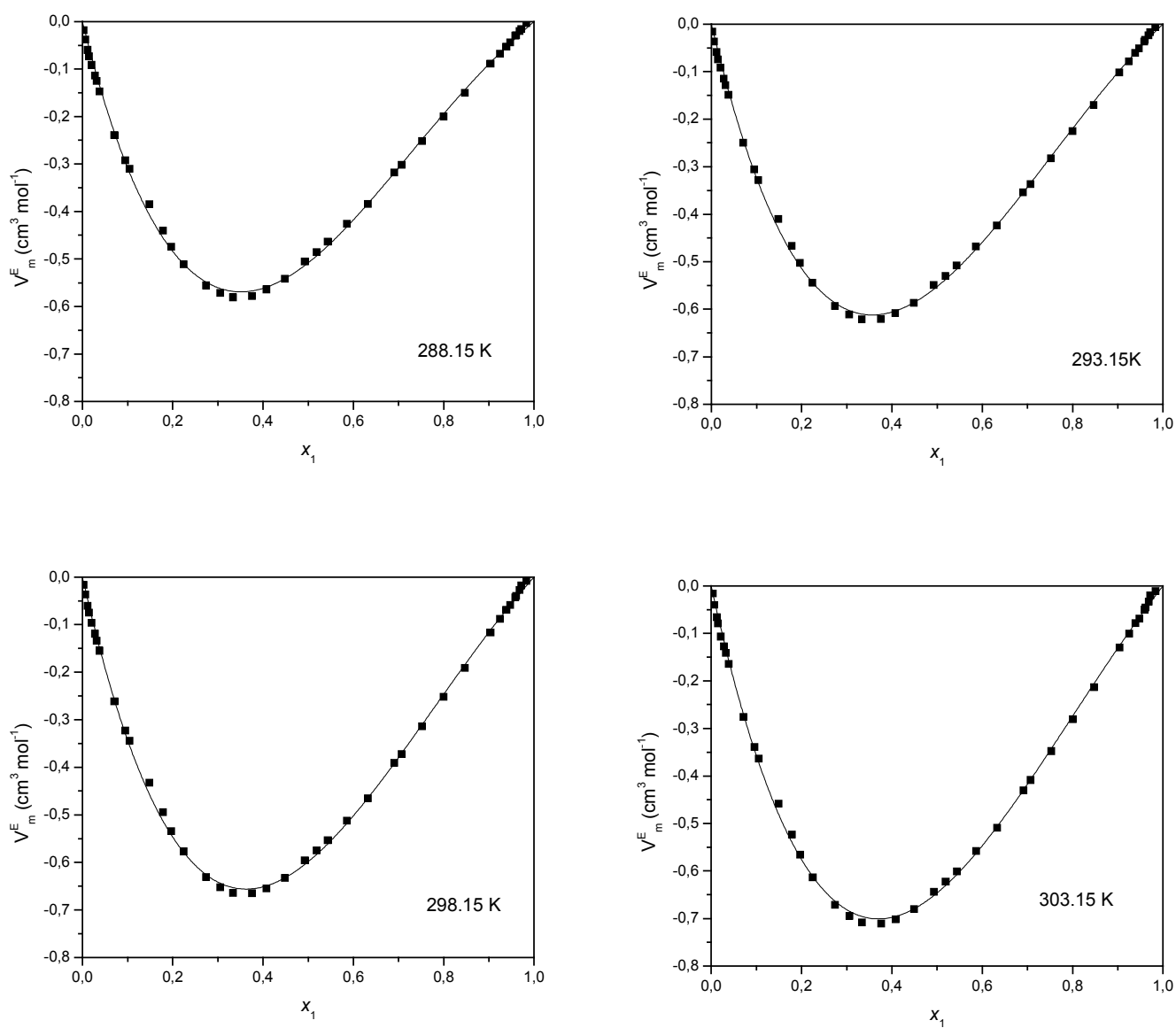


Figura 6: Volume molar em excesso para o sistema (clorofórmio + s-butilamina) a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: ■ Experimental; — Redlich-Kister.

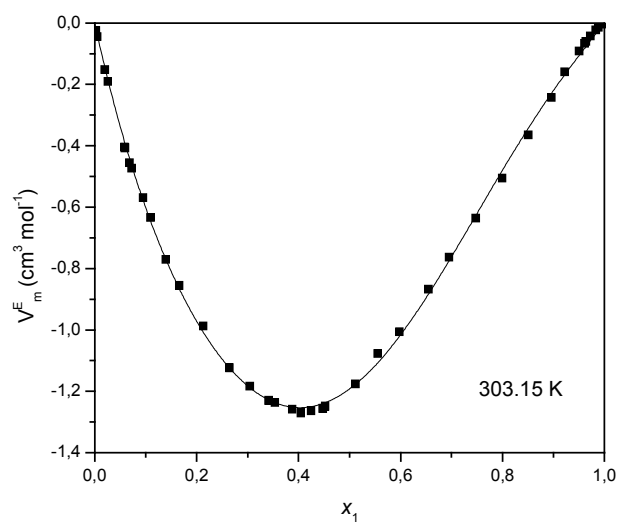
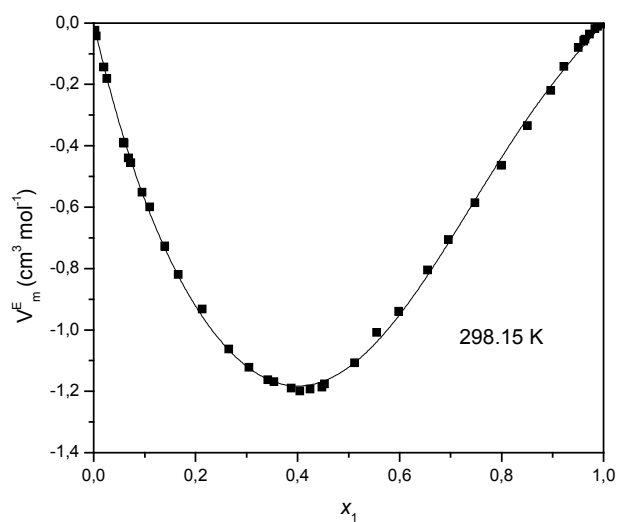
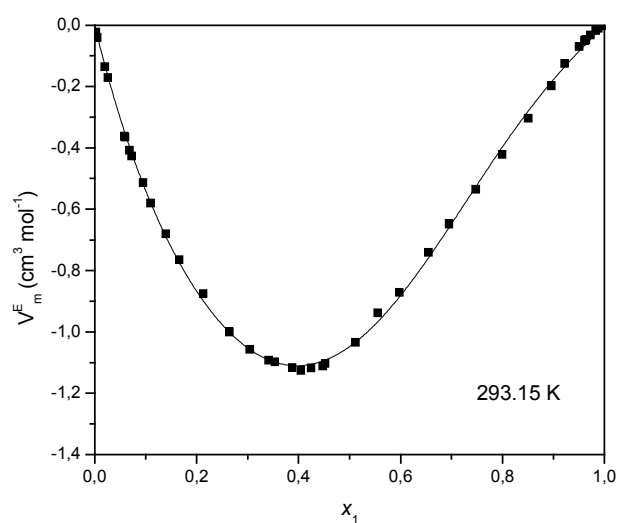
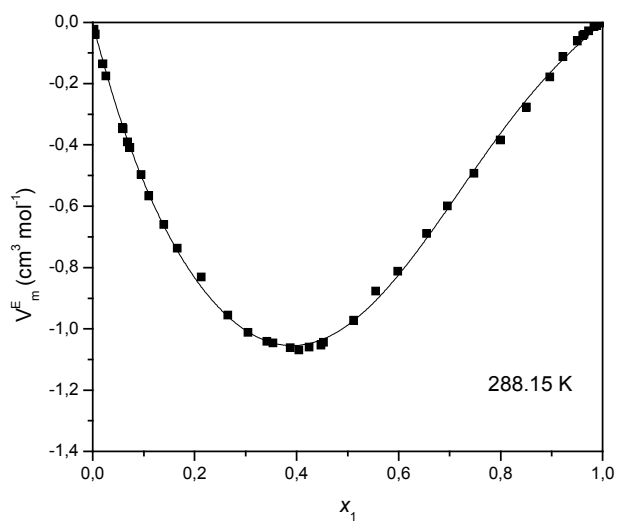


Figura 7: Volume molar em excesso para o sistema (clorofórmio + dietilamina) a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: ■ Experimental; — Redlich-Kister.

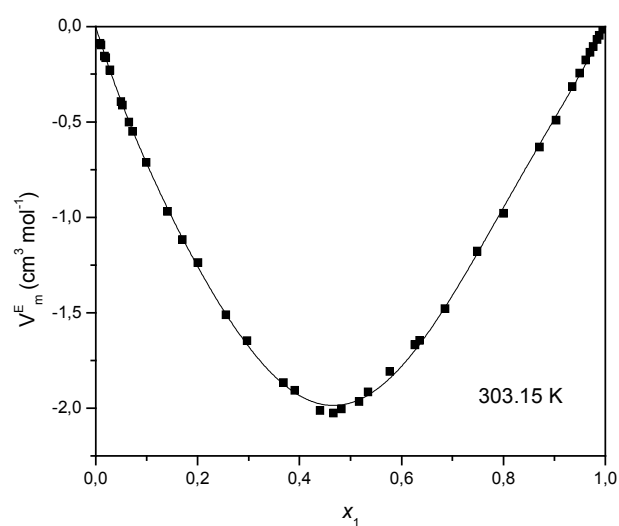
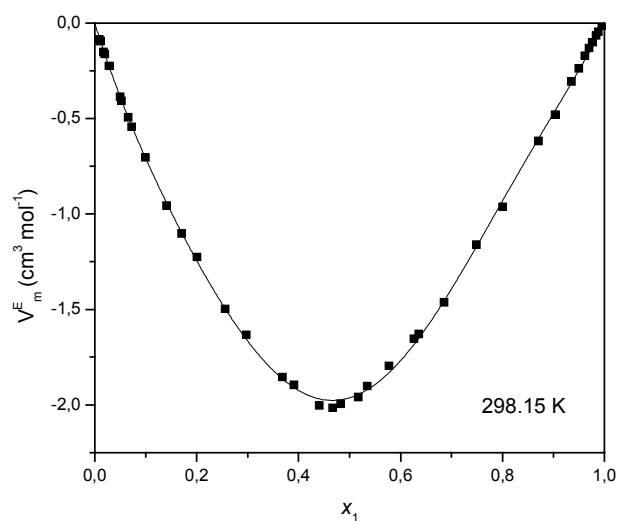
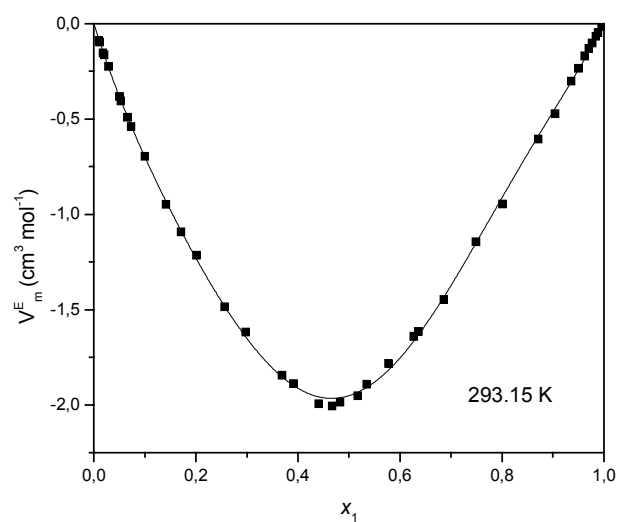
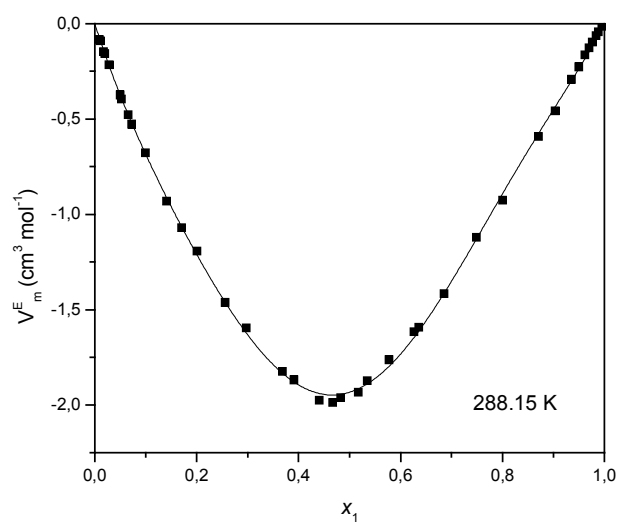


Figura 8: Volume molar em excesso para o sistema (clorofórmio + trietilamina) a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: ■ Experimental; — Redlich-Kister.

Os volumes parciais molares em excesso,

$$\bar{V}_1^E = (\bar{V}_1 - V_{m1}) \quad (4.5)$$

e

$$\bar{V}_2^E = (\bar{V}_2 - V_{m2}), \quad (4.6)$$

foram calculados a partir dos valores de V_m^E e dos volumes molares V_m dos componentes puros. Os volumes parciais molares, $\bar{V}_1$ e $\bar{V}_2$, foram calculados utilizando as seguintes equações:

$$\bar{V}_1 = V_m^E + V_{m1} + (1 - x_1)(\partial V_m^E / \partial x_1)_{p,T} \quad (4.7)$$

$$\bar{V}_2 = V_m^E + V_{m2} - x_1(\partial V_m^E / \partial x_1)_{p,T} \quad (4.8)$$

Relações equivalentes as equações (4.7 e 4.8) foram apresentadas por **Davis** ^[15] e **Acree** ^[16].

Diferenciando a Eq.(4.3) em relação a x_1 e combinando os resultados da diferenciação com as Eq. (4.7 e 4.8), obtemos as seguintes equações para os volumes parciais molares do clorofórmio ($\bar{V}_1$) e da amina ($\bar{V}_2$):

$$\bar{V}_1 = V_{m1} + (1 - x_1)^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j (1 - 2x_1)^j - 2x_1 (1 - x_1)^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j(j) (1 - 2x_1)^{j-1} \quad (4.9)$$

$$\bar{V}_2 = V_{m2} + x_1^2 \sum_{j=0}^{j=n} A_j (1 - 2x_1)^j + 2x_1^2 (1 - x_1) \sum_{j=0}^{j=n} A_j(j) (1 - 2x_1)^{j-1} \quad (4.10)$$

Parte do objetivo deste trabalho consiste no cálculo do volume parcial molar à diluição infinita dos componentes, $\bar{V}_1^\infty$ e $\bar{V}_2^\infty$. As grandezas parciais à

diluição infinita são de interesse, uma vez que, à diluição infinita a interação soluto-soluto desaparece. Os valores das grandezas parciais à diluição infinita proporcionam portanto, informações a respeito das interações soluto-solvente independentemente do efeito da composição. Portanto, da Eq. (4.9), tomando-se $x_2 = 1$ e $x_1 = 0$, obtém-se:

$$\bar{V}_1^\infty = V_{m1} + \sum_{j=0}^{j=n} A_j \quad (4.11)$$

Analogamente, tomando $x_2 = 0$ na Eq (4.10), obtém-se:

$$\bar{V}_2^\infty = V_{m2} + \sum_{j=0}^{j=n} A_j (-1)^j \quad (4.12)$$

As Eqs. (4.11) e (4.12) representam, respectivamente, os volumes parciais molares do clorofórmio $\bar{V}_1^\infty$ e da amina $\bar{V}_2^\infty$ à diluição infinita. Essas grandezas são apresentadas nas Tabelas 3 e 4. Os volumes parciais molares, $\bar{V}_1$ e $\bar{V}_2$, foram calculados através das Eqs. (4.9 e 4.10), as quais resultam da derivação das Eqs. (4.7 e 4.8) utilizando a Eq. (4.3). Sabe-se, entretanto, que a equação de Redlich-Kister e suas derivadas nem sempre proporcionam a melhor representação dessas grandezas à diluição infinita. Foi usada outra aproximação para o cálculo dessas grandezas, a qual pode ser mais conveniente e mais exata, calculando os volumes parciais molares à diluição infinita através dos volumes molares aparentes.

O volume molar aparente do clorofórmio na amina V_{ϕ_1} , e o volume molar aparente da amina no clorofórmio V_{ϕ_2} , podem ser expressos como:

$$V_{\phi_1} = (V_m - x_2 V_{m2}) / x_1 \quad (4.13)$$

e

$$V_{\phi_2} = (V_m - x_1 V_{m1}) / x_2 \quad (4.14)$$

Combinando as equações (4.1, 4.13 e 4.14), obtém-se:

$$V_{\phi_1} = V_{m1} + (V_m^E / x_1) \quad (4.15)$$

e

$$V_{\phi_2} = V_{m2} + (V_m^E / x_2) \quad (4.16)$$

Uma simples extrapolação gráfica ou analítica de V_{ϕ_1} para $x_1 = 0$ ($x_2 = 1$) leva ao valor desejado de $\bar{V}_1^\infty$ e uma simples extrapolação de V_{ϕ_2} para $x_2 = 0$ ($x_1 = 1$) leva ao valor desejado de $\bar{V}_2^\infty$. **Perron *et al*** ^[17] calcularam o volume parcial molar à diluição infinita à partir do volume molar excesso usando um método baseado na extrapolação do que chamou-se de “volume reduzido”. Entretanto esse termo pode ser inadequado, desde que, em termodinâmica, o termo “reduzido” é geralmente associado com quantidades adimensionais. Portanto este termo é atualmente, mais convenientemente, chamado de “volume molar aparente total” ^[18]. Esse método foi obtido rearranjando a Eq.(4.15) e dividindo por x_2 :

$$V_m^E / x_1 x_2 = (V_{\phi_1} - V_{m1}) / x_2 \quad (4.17)$$

A extrapolação linear do “volume molar aparente total” representado por $V_m^E / x_1 x_2$ para $x_1 = 0$ leva ao valor desejado de $\bar{V}_1^\infty$. Para uma extrapolação semelhante de $V_m^E / x_1 x_2$ para $x_2 = 0$ obtém-se $\bar{V}_2^\infty$. O método de obtenção de

$\bar{V}_1^\infty$ e $\bar{V}_2^\infty$ utilizando as Eqs. (4.11 e 4.12), pela extrapolação de V_{ϕ_1} e V_{ϕ_2} ou pela extrapolação de V_m^E/x_1x_2 para $x_1=0$ ou 1 são satisfatórios, levando a valores equivalentes dos volumes parciais molares à diluição infinita.

Tabela 3: Volume Parcial Molar e Volume Parcial Molar em Excesso à diluição infinita do clorofórmio na amina a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.

T (K)	V_{m1} (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1^\infty$ (cm ³ .mol ⁻¹) Eq. (4.11)	$\bar{V}_1^\infty$ (cm ³ .mol ⁻¹) Eq. (4.15)	$\bar{V}_1^\infty$ (cm ³ .mol ⁻¹) Eq. (4.17)	$\bar{V}_1^{E,\infty}$ (cm ³ .mol ⁻¹) Eq. (4.5)
x_1 Clorofórmio+ (1- x_1) n-Butilamina					
288,15	79,69	77,18	76,20	76,19	-2,51
293,15	80,19	77,53	76,69	76,68	-2,66
298,15	80,71	77,86	76,83	76,82	-2,84
303,15	81,23	78,23	76,98	76,97	-3,00
x_1 Clorofórmio+ (1- x_1) s-Butilamina					
288,15	79,69	75,85	74,83	74,81	-3,84
293,15	80,19	76,25	75,27	75,26	-3,94
298,15	80,71	76,60	75,70	75,68	-4,11
303,15	81,23	76,92	76,04	76,03	-4,31
x_1 Clorofórmio+ (1- x_1) dietilamina					
288,15	79,69	73,04	72,23	72,22	-6,64
293,15	80,19	73,34	72,72	72,71	-6,86
298,15	80,71	73,37	72,92	72,91	-7,34
303,15	81,23	73,64	73,19	73,18	-7,59
x_1 Clorofórmio+ (1- x_1) trietilamina					
288,15	79,69	71,36	71,59	71,58	-8,33
293,15	80,19	71,67	71,70	71,69	-8,52
298,15	80,71	72,11	72,21	72,20	-8,59
303,15	81,23	72,56	72,64	72,63	-8,67

Tabela 4: Volume Parcial Molar e Volume Parcial Molar em Excesso à diluição infinita da amina no clorofórmio a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica.

T (K)	V_{m2} ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\bar{V}_2^\infty$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) Eq. (4.12)	$\bar{V}_2^\infty$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) Eq. (4.16)	$\bar{V}_2^\infty$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) Eq. (4.17)	$\bar{V}_1^{E,\infty}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) Eq. (4.6)
x_1 Clorofórmio+ (1- x_1) n-Butilamina					
288,15	98,60	98,17	98,36	98,36	-0,43
293,15	99,23	98,70	98,93	98,93	-0,53
298,15	99,88	99,23	99,47	99,47	-0,66
303,15	100,54	99,75	99,99	99,99	-0,80
x_1 Clorofórmio+ (1- x_1) s-Butilamina					
288,15	100,47	99,61	99,94	99,95	-0,86
293,15	101,17	100,20	100,51	100,52	-0,97
298,15	101,88	100,76	101,11	101,12	-1,12
303,15	102,61	101,35	101,83	101,74	-1,26
x_1 Clorofórmio+ (1- x_1) dietilamina					
288,15	103,00	101,48	102,35	102,36	-1,52
293,15	103,76	102,07	103,07	103,08	-1,70
298,15	104,57	102,68	103,71	103,71	-1,90
303,15	105,39	103,29	104,52	104,53	-2,10
x_1 Clorofórmio+ (1- x_1) trietilamina					
288,15	138,23	133,06	134,43	134,51	-5,17
293,15	139,11	133,85	135,27	135,34	-5,27
298,15	140,00	134,67	136,04	136,12	-5,34
303,15	140,91	135,48	136,92	137,00	-5,43

As Tabelas (7-22) contidas no apêndice apresentam os valores experimentais das propriedades volumétricas do clorofórmio nas aminas e das aminas em clorofórmio, em função da fração por mol de clorofórmio, nas diferentes temperaturas estudadas e à pressão atmosférica.

5. DISCUSSÕES

5.1 Discussão dos Resultados Experimentais

A magnitude do volume molar em excesso V_m^E é resultado de diferentes efeitos, os quais podem ser enumerados em; (1) quebra da ordem da estrutura líquida no processo de mistura; (2) interações físicas envolvendo, principalmente, interações não específicas desfavoráveis entre os grupos; (3) efeitos estruturais advindos das acomodações intersticiais devido à diferenças no volume molar e no volume livre entre as moléculas dos componentes na mistura; e (4) interações químicas ou específicas, tais como, formação de complexo e ligações de hidrogênio entre as moléculas dos componentes presentes na mistura. Os efeitos 1 e 2 contribuem positivamente para o valor de V_m^E , enquanto 3 e 4 contribuem para um valor negativo de V_m^E [19].

Os valores negativos de V_m^E para todos os quatro sistemas estudados, figuras 5-8 e 9, e Tabelas 7-22, sugerem que os efeitos 3 e 4 devem predominar em relação aos efeitos 1 e 2, embora isso não descarte a possibilidade dos efeitos 1 e 2 estarem presentes. Aliás, como veremos mais adiante o efeito 1 é importante e interfere significativamente no comportamento de V_m^E , principalmente nas frações muito diluídas. Portanto, para a discussão e interpretação dos resultados os efeitos 3 e 4 são os que serão discutidos em maior detalhe daqui em diante.

Na temperatura 298,15 K, as moléculas de clorofórmio CHCl_3 são as que possuem menor volume molar ($80,71 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), enquanto que para as aminas a seqüência em ordem crescente de volume molar é: n-butilamina n-BA ($99,88 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) < s-butilamina s-BA ($101,88 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) < dietilamina

DEA(104,57 cm³.mol⁻¹) < trietilamina TEA(140,00 cm³.mol⁻¹). Portanto, o efeito da diferença no volume molar dos componentes da mistura, resultando em uma melhor acomodação intersticial das moléculas de CHCl₃ nas aminas e consequentemente um valor de V_m^E mais negativo, deveria seguir a mesma ordem do tamanho das aminas, ou seja, CHCl₃+TEA sendo o sistema com menor valor de V_m^E , e CHCl₃+n-BA o sistema com maior valor de V_m^E , e é exatamente isto que se observa experimentalmente, figura 9. A seqüência nos volumes molares das aminas e de CHCl₃ são as mesmas e praticamente mantém as mesmas proporções como pode ser verificado nas tabelas 2 e 3, para as demais temperaturas estudadas. O gráfico de V_m^E versus fração por mol de CHCl₃ para as demais temperaturas é idêntico ao da figura 9.

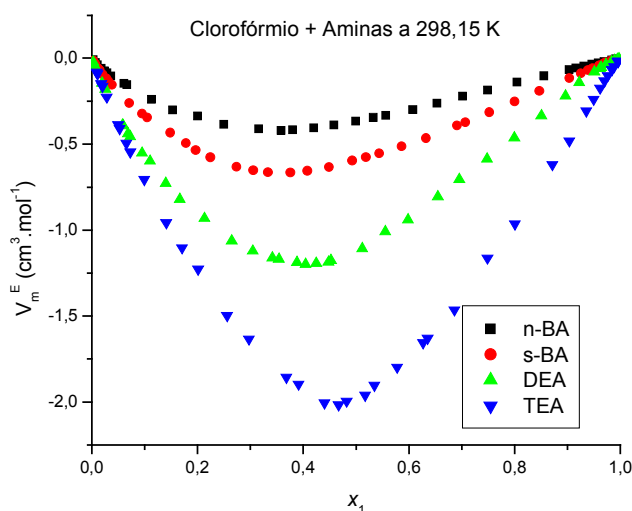


Figura 9: Volume molar em excesso em função da fração por mol de CHCl₃ dos sistemas CHCl₃+diferentes aminas a 298,15 K e à pressão atmosférica

Um outro efeito, também de natureza estrutural, e que resultaria em uma contribuição negativa em V_m^E é a variação de volume livre nas aminas, já que o

CHCl_3 é o constituinte comum das misturas binárias estudadas, e também o que possui menor volume molar. Portanto quanto maior o volume livre nas aminas, maior a facilidade de penetração e acomodação intersticial das moléculas de CHCl_3 resultando em uma diminuição no valor de V_m^E [20]. A ordem crescente de volume livre para as aminas é: n-BA < s-BA < DEA < TEA [21-22], tal seqüência é exatamente o que esperávamos, de acordo com as curvas de V_m^E da figura 9 e com o que foi comentado anteriormente.

Outro fato a se observar é que o valor de V_m^E torna-se mais negativo com o aumento da temperatura (figuras 5-8 e tabelas 3, 4 e 7-22), em toda a extensão da composição, para os quatro sistemas no intervalo de temperatura estudado. Embora essas variações sejam pequenas, elas sugerem uma influência do efeito estrutural (volume), já que para os sistemas onde o efeito de interação é predominante (ligação de hidrogênio, ou formação de complexo) a tendência esperada seria um aumento no valor do V_m^E com o aumento da temperatura, devido ao aumento da distância das ligações hidrogênio ou a diminuição na extensão de formação do complexo [23-24].

Além dos efeitos estruturais temos ainda que considerar o efeito das interações químicas ou específicas, para os sistemas estudados (ligação de hidrogênio e formação de complexo de transferência de carga).

A molécula de CHCl_3 possui caráter ácido [25-26], devido a ligação C-H altamente polarizada, resultado da presença de três átomos de Cloro (altamente eletronegativos, portanto retiradores de densidade eletrônica) ligados ao átomo de carbono [27]. Isto torna o CHCl_3 suscetível a ligações de hidrogênio. A primeira ligação de hidrogênio já estabelecida foi, de fato, uma ligação com a participação do grupo ácido C-H do clorofórmio [28].

Um exemplo de uma forte ligação de hidrogênio intermolecular, é a ligação entre clorofórmio e uma base de Lewis ^[29]. Uma base de Lewis é uma molécula com habilidade para doar par de elétrons, sendo que os mais importantes doadores de pares de elétrons são os átomos de Oxigênio nos álcoois, éteres e compostos carbonílicos, assim como os átomos de Nitrogênio nas aminas e N-heterociclos. Portanto, a ligação ($\text{Cl}_3\text{C-H}\cdots\text{N}$) entre clorofórmio e amina é um exemplo de ligação de hidrogênio ^[30-32].

Existe também a possibilidade de formação de ligações hidrogênio entre o(s) hidrogênio(s) da amina e os átomos de cloro no CHCl_3 , este agindo como um receptor de próton na formação da ligação hidrogênio. Porém as evidências indicam que nenhuma ligação hidrogênio apreciável se forma através do(s) hidrogênio(s) da amina com os átomos de cloro no CHCl_3 ^[33]. Portanto essa contribuição não será considerada como significativa nas discussões posteriores sobre o efeito de interação.

Além da ligação de hidrogênio existe outro tipo de interação possível para o par clorofórmio-aminas, que é a formação de um complexo de transferência de carga, CTC. Inclusive há na literatura, diversos trabalhos relacionados ao estudo e constatação da formação de CTC em misturas binárias contendo halometanos+aminas utilizando diferentes técnicas, dentre elas, espectroscopia molecular no ultravioleta ^[34-38] e no infravermelho ^[33], cromatografia gás-líquido ^[39-41], rotação óptico-magnética ^[42], entre outras.

A diferença de um complexo de transferência de carga (CTC) e uma ligação química normal é que na ligação química cada átomo contribui para a ligação com um elétron, já no CTC uma molécula (o doador de par de elétrons) supri a ligação com o seu par de elétrons, enquanto a segunda molécula (o aceptor de par de elétrons) fornece o orbital vazio ^[30].

Aminas (primárias, secundárias, terciárias e aromáticas) são bons doadores porque seus elétrons ao redor do átomo de Nitrogênio têm menor caráter **s** e maior caráter **p** do que em outros grupos (ex: nitrila, carbonila, etc)^[43-44].

Para o par clorofórmio-aminas a interação ocorre entre o par de elétrons do Nitrogênio e o orbital **3d** vazio do átomo de Cloro (N-Cl) ^[42 e 44]. Estas interações são mais fortes quando aminas primárias e secundárias estão envolvidas do que para aminas terciárias ^[37].

Portanto, estes quatro fatores (volume molar, volume livre, ligações de hidrogênio e formação de CTC), são responsáveis pelo comportamento de V_m^E individualmente, ou atuando em conjunto.

Há ainda que se ressaltar uma característica das curvas de V_m^E em função da fração por mol de x_1 para os sistemas estudados, que é a sua assimetria em relação a x_1 , a qual é influenciada por fatores estruturais^[45]. Para a TEA a curva de V_m^E é praticamente simétrica em relação a x_1 , com o mínimo da curva em torno de 0,5. Já para as demais aminas o mínimo ocorre em, 0,35 n-BA, 0,38 s-BA, e 0,41 DEA, figuras 5-8 e 9, ou seja, a curva é parcialmente deslocada para a região rica no componente de maior volume molar, isto é, as aminas.

A n-BA e a s-BA em seus estados puros existem na forma associada, através de ligações de hidrogênio^[46]. O mesmo ocorre para a DEA^[47]. Já as aminas terciárias com cadeias alifáticas como a TEA não sofrem auto-associação por ligações de hidrogênio.

Portanto, a adição de CHCl_3 nas aminas rompe essas ligações, contribuindo positivamente para V_m^E , e quanto maior for o volume molar e o volume livre da amina e menor a sua força de auto-associação maior será a

quantidade de moléculas de CHCl_3 que ela acomoda em sua estrutura líquida, antes que essa contribuição positiva comece a superar em magnitude a contribuição negativa da acomodação intersticial.

A ordem na força de auto-associação das aminas ^[48] é:

$$\text{n-BA} > \text{s-BA} > \text{DEA}$$

a qual juntamente com a ordem (inversa) nos volumes molares e volume livre justificam esse deslocamento nos pontos de mínimo em relação a x_1 , ou seja, o n-BA sendo a que possui o menor volume molar e menor volume livre, além de possuir a maior força de auto-associação, é a amina que vai sentir mais cedo (em menor valor de x_1) o efeito dessa contribuição positiva na curva de V_m^E .

A TEA por não possuir auto-associação e, também por possuir o maior volume molar e livre, não é afetada significativamente pelo efeito da quebra da estrutura líquida, prevalecendo assim nas curvas de V_m^E do sistema CHCl_3 +TEA o efeito da interação molecular sobre o efeito estrutural, no que diz respeito a simetria das curvas de V_m^E .

Como já foi dito, o objetivo deste trabalho consiste no cálculo de grandezas volumétricas parciais molares $\bar{V}$, grandezas volumétricas parciais molares em excesso $\bar{V}^E$, e grandezas volumétricas parciais molares à diluição infinita $\bar{V}^\infty$ dos componentes. As grandezas parciais à diluição infinita são importantes, uma vez que, à diluição infinita a interação soluto-soluto desaparece. Os valores das grandezas parciais à diluição infinita proporcionam informação a respeito da interação soluto-solvente independentemente do efeito da composição ^[49]. Portanto podem fornecer informações adicionais para a elucidação dos resultados obtidos.

Como os volumes parciais e seus derivados foram determinados através da equação de Redlich-Kister e suas derivadas, e estas nem sempre proporcionam a melhor representação dessas grandezas, principalmente à diluição infinita, preferiu-se trabalhar com os volumes molares aparentes por estes serem resultados diretos dos valores experimentais do V_m^E .

As figuras 10 a 13, obtidas a partir dos dados das Tabela 9, 13, 17 e 21, mostram o comportamento do Volume Molar Aparente $V_{\phi 1}$ e $V_{\phi 2}$, e do Volume Molar Aparente em Excesso $V_{\phi 1}^E$ e $V_{\phi 2}^E$, para os componentes 1 (clorofórmio) e 2 (aminas), respectivamente, a 298,15K.

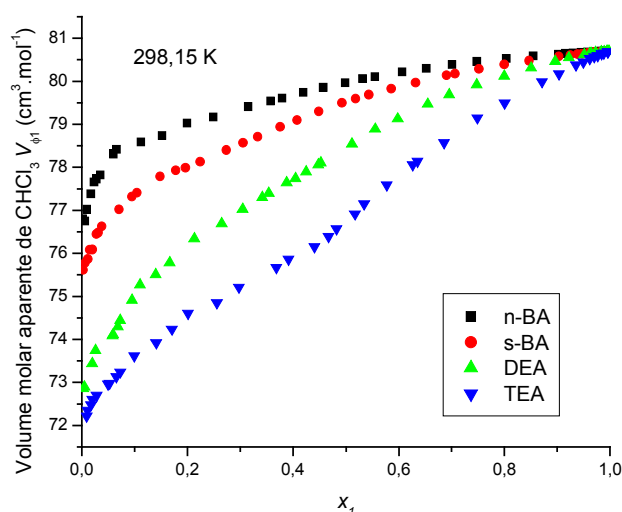


Figura 10: Volume molar aparente de clorofórmio nas diferentes aminas estudadas, a 298,15K

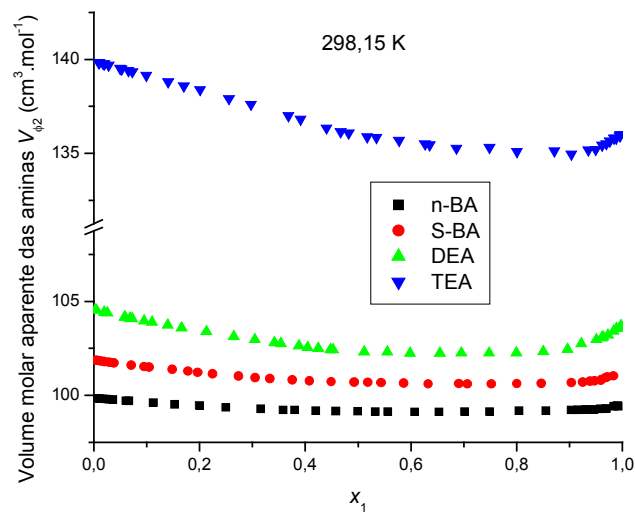


Figura 11: Volume molar aparente das diferentes aminas em clorofórmio a 298,15K

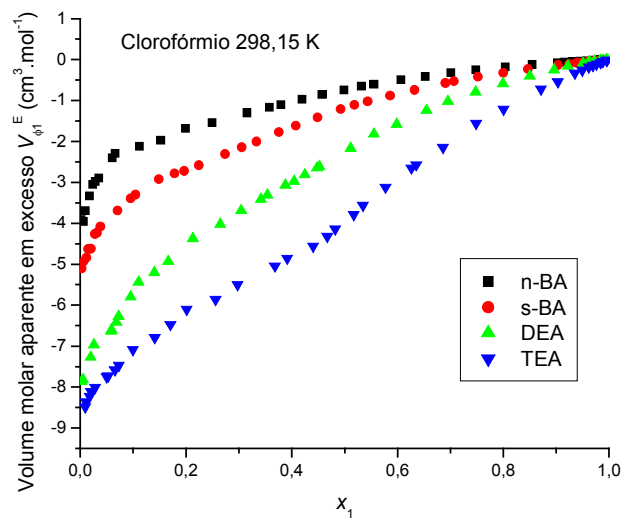


Figura 12: Volume molar aparente em excesso de clorofórmio nas diferentes aminas estudadas, a 298,15K

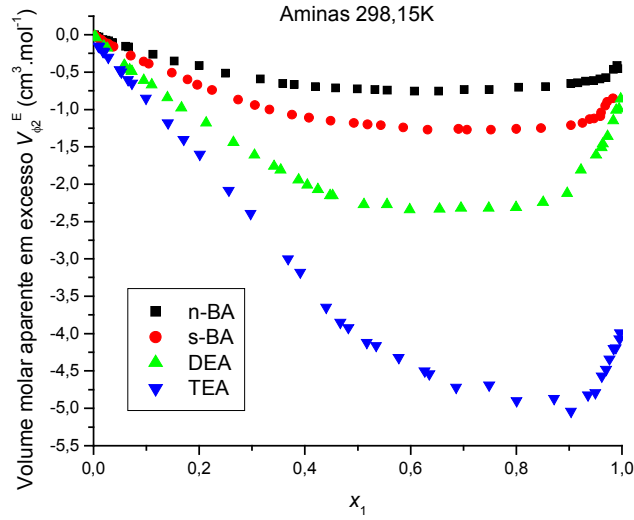


Figura 13: Volume molar aparente em excesso das diferentes aminas em clorofórmio a 298,15K

De acordo com **Visser *et al*** ^[50] informações importantes sobre as interações nas misturas binárias, podem ser deduzidas do formato das curvas das figuras 10 a 13. Um mínimo ou máximo pronunciado nas curvas de V_{ϕ} ou de V_{ϕ}^E é um indício da intensidade das forças de interação entre os componentes.

Para o CHCl_3 , figuras 10 e 12, o único fato dissonante que se encontra nas curvas do $V_{\phi 1}$ ou do $V_{\phi 1}^E$ é uma mudança de inclinação em torno de $x_1 \approx 0,07$ e $0,08$, para as quatro aminas, resultante da diminuição da magnitude da contribuição positiva em V_m^E devido a quebra da estrutura líquida das aminas com a adição de CHCl_3 . Essa mudança de inclinação é mais visível nos sistemas contendo n-BA, s-BA e DEA como era de se esperar, já que a TEA não possui auto-associação. À partir de $x_1 = 0,2$, o que se observa para os quatro sistemas é um comportamento quase retilíneo.

Para as aminas, figuras 11 e 13, observa-se um ponto de mínimo nas curvas do $V_{\phi 2}$ ou do $V_{\phi 2}^E$ para os quatro sistemas, (mais visível, na figura 13) para $V_{\phi 2}^E$, sendo este ponto de mínimo mais pronunciado nas curvas da DEA e TEA, sugerindo uma interação mais forte entre o CHCl_3 e a amina nestes dois sistemas.

Como visto nas figuras 10-13 as curvas do V_{ϕ} ou do V_{ϕ}^E para as aminas são bem mais complexas do que para o CHCl_3 , sugerindo um maior equilíbrio entre os efeitos estrutural e o de interação no comportamento das aminas. Ao contrário, para as curvas do CHCl_3 há um contínuo crescimento nos valores do $V_{\phi 1}$ ou do $V_{\phi 1}^E$ com o aumento de x_1 , sugerindo que o efeito de acomodação das moléculas de CHCl_3 nas aminas (efeito estrutural) é o efeito predominante, pois a medida que os espaços vazios ficam ocupados com as moléculas de CHCl_3 , menor é a contribuição negativa da acomodação intersticial.

A figura 14 mostra a variação do volume molar aparente total, $V_m^E / x_1 x_2$, em função da fração por mol de CHCl_3 a 298,15K.

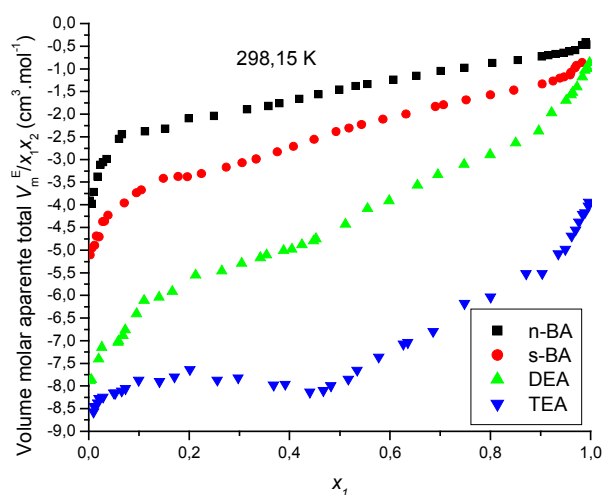


Figura 14: Volume molar aparente total dos sistemas CHCl_3 +amina para as diferentes aminas, a 298,15K

Além das observações já discutidas nas figuras 10-13, à partir da figura 14 dois parâmetros termodinâmicos fundamentais V_{12} (clorofórmio à diluição infinita) e V_{21} (amina à diluição infinita) podem ser obtidos quando os dados são extrapolados para $x_1=0$ (V_{12}) e $x_2=0$ (V_{21})^[51], Tabela 5.

Tabela 5: Valores de V_{12} (clorofórmio à diluição infinita) e V_{21} (amina à diluição infinita) para as misturas clorofórmio+aminas a 298,15K e à pressão atmosférica.

Sistemas Binarios	$V_{12} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$V_{21} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
CHCl_3 -n-BA	-3,88	-0,41
CHCl_3 -s-BA	-5,01	-0,77
CHCl_3 -DEA	-7,79	-0,86
CHCl_3 -TEA	-8,50	-3,96

Desde que ambos os termos são negativos (figura 14 e tabelas 3 e 4), pode-se concluir que, em termos de contribuição de volume, as contribuições de solvatação (associação cruzada) são maiores do que as auto-associações (ligações de hidrogênio para n-BA, s-BA e DEA, e interações dipolo-dipolo para TEA e CHCl_3) para ambos os componentes, mas o efeito é mais pronunciado no caso do CHCl_3 . O CHCl_3 prefere estar cercado por moléculas de amina, do que por suas próprias moléculas.

As figuras 15 e 16 mostram a variação do volume molar aparente em excesso à diluição infinita $V_\phi^{E,\infty}$, em função da temperatura e à pressão atmosférica.

Os valores de $V_{\phi 1}^{E,\infty}$ e $V_{\phi 2}^{E,\infty}$, foram determinados à partir dos valores de $\bar{V}_1^\infty$ (eq. 4.13), $\bar{V}_2^\infty$ (eq. 4.14), V_{m_1} e V_{m_2} , Tabelas 3 e 4.

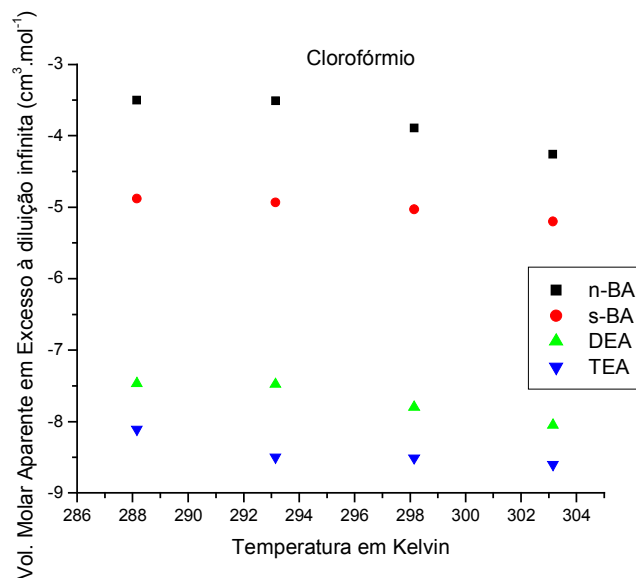


Figura 15: Volume molar aparente em excesso à diluição infinita $V_{\phi 1}^{E,\infty}$ de clorofórmio nas aminas em função da temperatura e à pressão atmosférica.

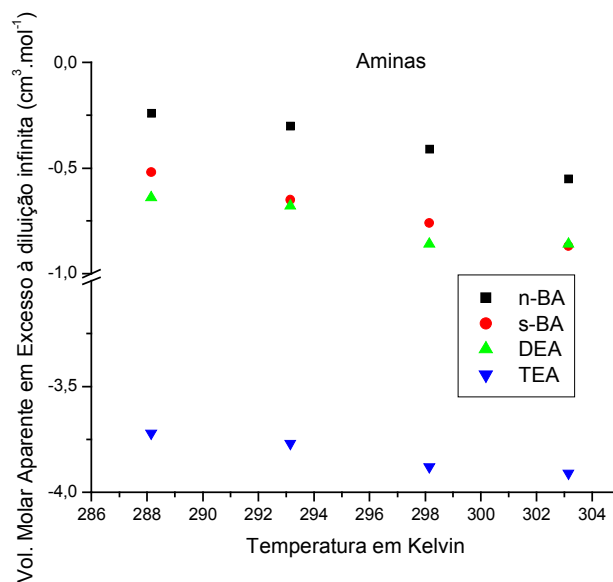


Figura 16: Volume molar aparente em excesso à diluição infinita $V_{\phi 2}^{E,\infty}$ das aminas em clorofórmio em função da temperatura e à pressão atmosférica.

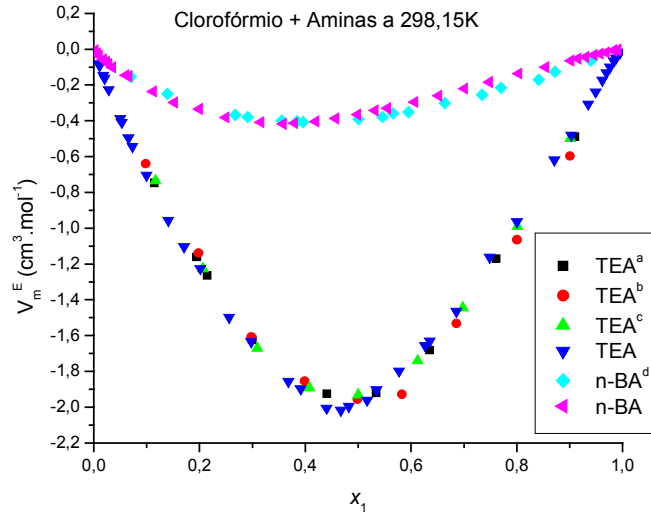
Como pode ser observado, tanto para o CHCl_3 $V_{\phi 1}^{E,\infty}$, quanto para as aminas $V_{\phi 2}^{E,\infty}$, os valores são negativos, ou seja, o volume molar aparente em excesso de ambos os componentes à diluição infinita diminuem com o aumento da temperatura. Como, à diluição infinita a única interação possível para o soluto é a interação soluto-solvente, e tanto as ligações de hidrogênio como a formação de CTC devem contribuir positivamente no valor de $V_{\phi}^{E,\infty}$ com o aumento na temperatura (maior distanciamento nas ligações hidrogênio e diminuição na extensão de formação do CTC), conclui-se que realmente o fator estrutural (acomodação intersticial) é o efeito predominante no comportamento das propriedades volumétricas à diluição infinita, conforme sugerido nas discussões dos gráficos anteriores.

5.2 Comparação e análise de resultados de sistemas análogos da literatura

Há na literatura diversos trabalhos com soluções líquidas binárias contendo aminas+clorometanos, nos quais diversas propriedades físico-químicas são estudadas. Dentre eles alguns são correlacionados com esta tese e convém serem discutidos aqui para uma melhor elucidação dos resultados obtidos.

Dentre os trabalhos que incluem sistemas análogos ao desta tese, é interessante observar os resultados do V_m^E para o sistema CHCl_3 +TEA determinados por **Chand et al** ^[52], **Hepler et al** ^[53] e **Shutte et al** ^[54], além do sistema CHCl_3 +n-BA determinados por **Acevedo e Katz** ^[55]. Os dados de V_m^E para estes dois sistemas obtidos nesta tese, juntamente com os dados obtidos nas referências citadas a 298,15K e pressão atmosférica, e em função da

fração por mol de CHCl_3 estão representados na figura 17, na qual pode-se verificar que para ambos os sistemas os resultados são bastante concordantes.



^a[52], ^b[54], ^c[53], ^d[55]

Figura 17: Gráfico comparativo das curvas de volume molar em excesso determinadas experimentalmente com os dados disponíveis na literatura a 298,15K e à pressão atmosférica.

Além destes sistemas, um interessante conjunto de artigos, cujos resultados convém serem discutidos aqui, devido a riqueza de informações que traz para a discussão dos resultados obtidos nesta tese, são os trabalhos desenvolvidos por **Acevedo *et al***^[55-58], nos quais determinou-se o volume molar em excesso V_m^E ^[55-56], a viscosidade molar em excesso η_m^E , e a energia livre de Gibbs molar em excesso de ativação do fluxo viscoso ΔG_m^{*E} ^[57-58] para os sistemas n-BA+ CH_2Cl_2 , ou + CHCl_3 , ou + CCl_4 , e para os sistemas di-n-BA+ CH_2Cl_2 , ou + CHCl_3 , ou + CCl_4 . As figuras 18, 19 e 20 mostram as curvas de V_m^E , η_m^E e ΔG_m^{*E} , respectivamente, para estes sistemas a 298,15K e a pressão atmosférica, em função da fração por mol do clorometano.

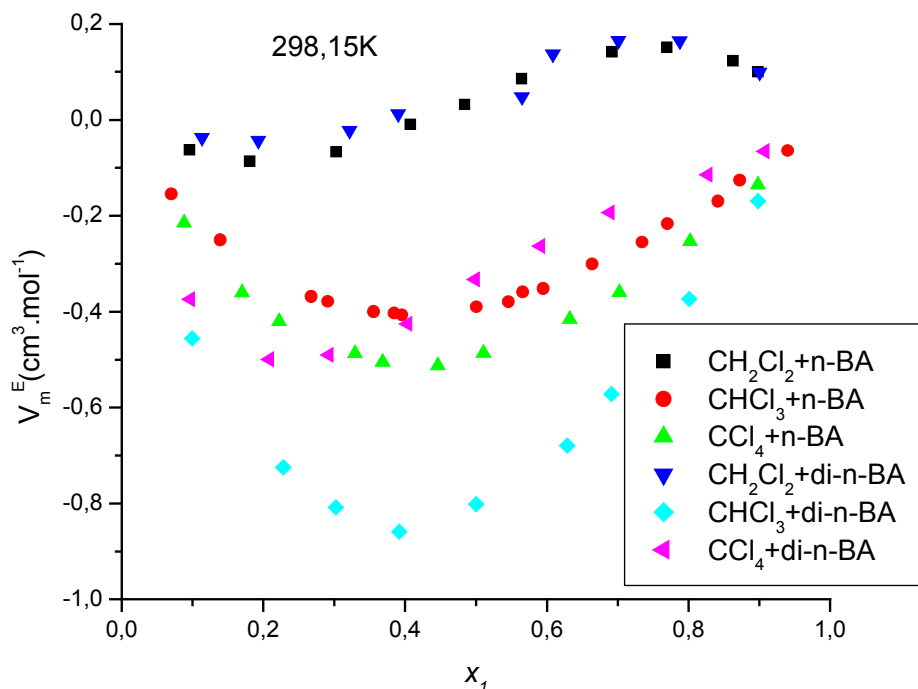


Figura 18: Volume molar em excesso para os sistemas contendo n-BA ou di-n-BA+CH₂Cl₂, ou +CHCl₃, ou + CCl₄ a 298,15K e à pressão atmosférica.

Como podemos observar na figura 18, o volume molar em excesso para os sistemas n-BA+CH₂Cl₂ e di-nBA+CH₂Cl₂ é uma curva sigmóide, mostrando uma pequena contração a altas concentrações de amina. Este fato pode ser explicado devido tanto a n-BA quanto a di-n-BA serem líquidos que sofrem auto-associação por ligação de hidrogênio, sofrerem a ruptura destas ligações quando da adição de CH₂Cl₂, o qual é uma molécula polar mas não um líquido que sofre auto-associação, provocando assim uma expansão, portanto $V_m^E > 0$. Em altas concentrações de amina, é possível que um complexo por associação de ligações de hidrogênio ou CTC seja formado entre as aminas e CH₂Cl₂ com uma contração do volume $V_m^E < 0$, como pode

ser observado na figura 18, antes de $x_1 \cong 0,5$ para a nBA e $x_1 \cong 0,4$ para di-nBA. O fato de V_m^E para a n-BA ser mais negativo que para di-nBA é explicado devido a n-BA ser menos impedida estéricamente, em uma possível interação com o par de elétrons livres sobre o átomo de nitrogênio, pois apesar de a di-nBA ser maior e possuir maior volume molar e livre, do qual esperaria-se um menor V_m^E , este fato pode não ser muito importante nos sistemas contendo CH_2Cl_2 devido ao seu pequeno volume molar em relação ao das duas aminas.

Quando o CH_2Cl_2 é substituído por CHCl_3 (para ambas as aminas), há uma grande redução na magnitude de V_m^E . Esta redução em V_m^E tem duas causas principais: em primeiro o efeito da posição do átomo de hidrogênio na estrutura de CHCl_3 , ou seja, um hidrogênio mais ácido que o hidrogênio do CH_2Cl_2 ; e em segundo, a presença de mais um átomo de cloro, aumentando a probabilidade de formação de CTC.

Tais considerações sugerem uma predominância da interação química, já que estruturalmente esperaria-se um aumento em V_m^E quando da substituição de CH_2Cl_2 por CHCl_3 devido a uma menor diferença entre os volumes molares das aminas com o CHCl_3 ($80,73 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) em relação ao CH_2Cl_2 ($64,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), e a maior dificuldade das moléculas do CHCl_3 em ocupar os espaços vazios nas aminas (volume livre).

Quando a n-BA é substituída por di-nBA na mistura com CHCl_3 há uma grande diminuição de V_m^E sem que haja praticamente nenhuma variação no ponto de mínimo ($x_1 = \text{constante}$). Neste caso a diminuição em V_m^E é resultante do maior volume molar e livre da di-nBA que acomoda melhor em sua estrutura as moléculas de CHCl_3 (efeito estrutural).

Nas curvas de V_m^E para o CCl_4 com as aminas observa-se que os valores do ponto de mínimo são praticamente os mesmos ($V_m^E \cong 0,55$), diferenciando-

se apenas pelo deslocamento deste ponto em relação a x_1 ($x_1 \cong 0,2$ para $\text{CCl}_4 + \text{di-nBA}$ e $x_1 \cong 0,4$ para $\text{CCl}_4 + \text{nBA}$), sugerindo um efeito estrutural devido a grande assimetria na curva. Essa assimetria é resultante da maior acomodação intersticial das moléculas de CCl_4 na estrutura líquida da di-n-BA em relação a n-BA. Porém, deve-se considerar que há uma maior dificuldade de interação das moléculas de CCl_4 com a di-n-BA em relação a n-BA, relacionada a dificuldade de aproximação dos átomos de cloro ao par de elétrons sobre o átomo de nitrogênio da amina, na formação do CTC (contribuição negativa em V_m^E). Portanto, acredita-se que o fato dos pontos de mínimo em V_m^E serem praticamente idênticos, $\cong 0,55$, é uma mera coincidência, já que para os dois sistemas discutidos há uma predominância de fatores opostos, estrutural para a di-n-BA, e de interação para a n-BA.

Em relação ao CHCl_3 , a curva de V_m^E do sistema $\text{CCl}_4 + \text{nBA}$ é mais negativa, fato este que pode ser resultado do maior volume livre na estrutura do CCl_4 (molécula apolar) em relação ao CHCl_3 (molécula polar), e também de uma melhor interação devido a presença de mais um átomo de cloro para a ligação N-Cl (CTC). Já em relação ao volume molar do CCl_4 esperaria-se o oposto, já que CCl_4 ($96,50 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) possui maior volume molar que CHCl_3 ($80,73 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) resultando em menor acomodação intersticial, porém, com base nas curvas de V_m^E , figura 18, acredita-se que esta contribuição (positiva) deve ser superada pela contribuição (negativa) do maior volume livre do CCl_4 . Também é importante ressaltar que as moléculas de CCl_4 não possuem hidrogênio para a formação de ligações com o par de elétrons livres no átomo de nitrogênio.

A presença ou ausência de um hidrogênio ácido pode ser a causa determinante da grande diferença na curva de V_m^E entre os sistemas

CHCl_3 +di-n-BA e CCl_4 +di-n-BA. Para o CCl_4 a única interação possível é através dos átomos de cloro, relativamente volumoso, com o par de elétrons sobre o átomo de nitrogênio da amina, enquanto que para o CHCl_3 existe também a possibilidade de interação entre o hidrogênio ácido, de pequeno volume, com o par de elétrons sobre o átomo de nitrogênio da amina, interação muito mais eficiente devido a maior capacidade de penetração do átomo de hidrogênio na volumosa estrutura da molécula de di-n-BA.

Na figura 19 observa-se que os valores de viscosidade molar em excesso η_m^E são positivos para os 6 sistemas binários, cujo comportamento pode ser explicado pelo fato de se formarem interações específicas entre as duas aminas e os três clorometanos (ligações de hidrogênio e CTC), fato corroborado pelos valores de V_m^E negativos, figura 18, e ΔG_m^{*E} positivo, figura 20. A presença de ΔG_m^{*E} positivo é mais um indicador da existência de interações específicas entre os componentes dos sistemas estudados^[59-60].

Para o sistema CH_2Cl_2 +n-BA a η_m^E é muito pequena, isto é, seu comportamento é quase ideal. Porém isto não necessariamente significa ausência de interações, mas pode implicar que há um equilíbrio entre as forças que contribuem positivamente para η_m^E com as forças que contribuem negativamente^[57].

O valor de η_m^E para o sistema CHCl_3 +di-nBA é o mais positivo dentre os seis sistemas e isso é corroborado mais uma vez pelo menor valor de V_m^E , e pelo maior valor em ΔG_m^{*E} , portanto demonstrando que este é o sistema que apresenta a mais forte interação^[61] dentre os seis estudados por **Acevedo et al.**

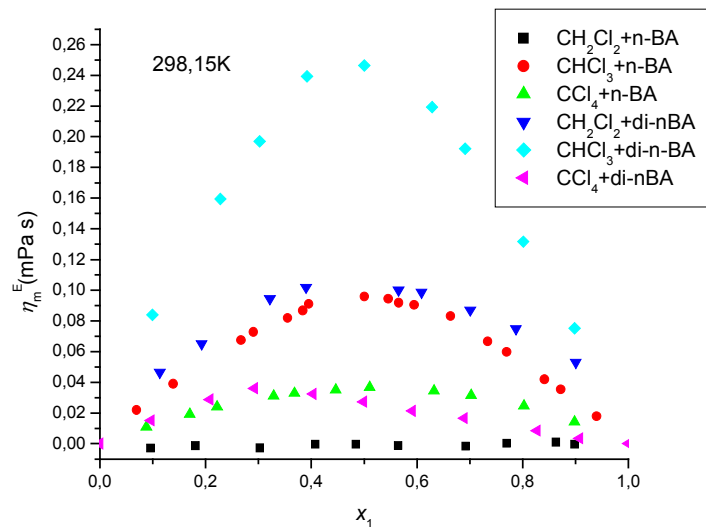


Figura 19: Viscosidade molar em excesso η_m^E , para os sistemas contendo n-BA ou di-n-BA+CH₂Cl₂, ou +CHCl₃, ou + CCl₄ a 298,15K e à pressão atmosférica.

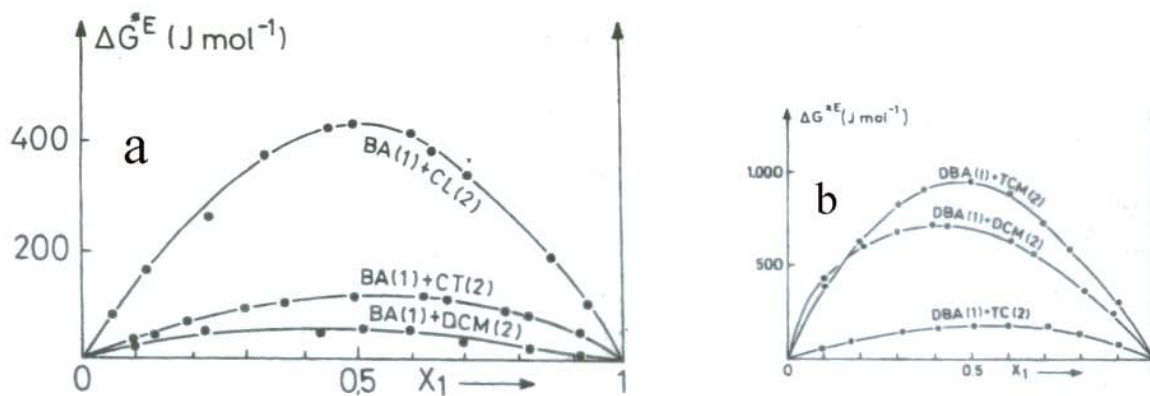


Figura 20: Energia livre de Gibbs molar em excesso de ativação do fluxo viscoso ΔG_m^{*E} , para os sistemas contendo (a) n-BA ou (b) di-n-BA+CH₂Cl₂, ou +CHCl₃, ou + CCl₄ a 298,15K e à pressão atmosférica, e em função da fração por mol de amina.

Com a intenção de esclarecer a devida importância de ambas as contribuições, estrutural e de interação, nas propriedades volumétricas das soluções líquidas binárias de CHCl_3 +amina para as diferentes aminas, em diferentes temperaturas e à pressão atmosférica, é necessário o estudo de algum parâmetro que esteja relacionado a apenas uma das contribuições e, para este fim, um parâmetro termodinâmico bastante significativo relacionado ao efeito de interação entre os componentes da mistura é a entalpia molar em excesso H_m^E .

A entalpia molar em excesso H_m^E é resultado de dois processos que ocorrem simultaneamente no processo de mistura dos solventes: (1) é a quebra das ligações A-A (CHCl_3 - CHCl_3) e B-B (amina-amina) das moléculas dos componentes e, (2) é a formação de ligações A-B (CHCl_3 -amina) entre os componentes. O processo 1 contribui positivamente para H_m^E enquanto o processo 2 contribui negativamente para H_m^E .

Há na literatura alguns dados de H_m^E para sistemas contendo CHCl_3 +amina para diferentes aminas a 298,15 K e à pressão atmosférica, os quais foram determinados experimentalmente por meio de medidas calorimétricas diretas durante o processo de mistura. Estes dados são apresentados na tabela 6, juntamente com os valores do potencial de ionização em fase gasosa PI , e pK_a das aminas em água a 298,15K, relacionados diretamente com a formação de CTC e formação de ligação de hidrogênio, respectivamente ^[62].

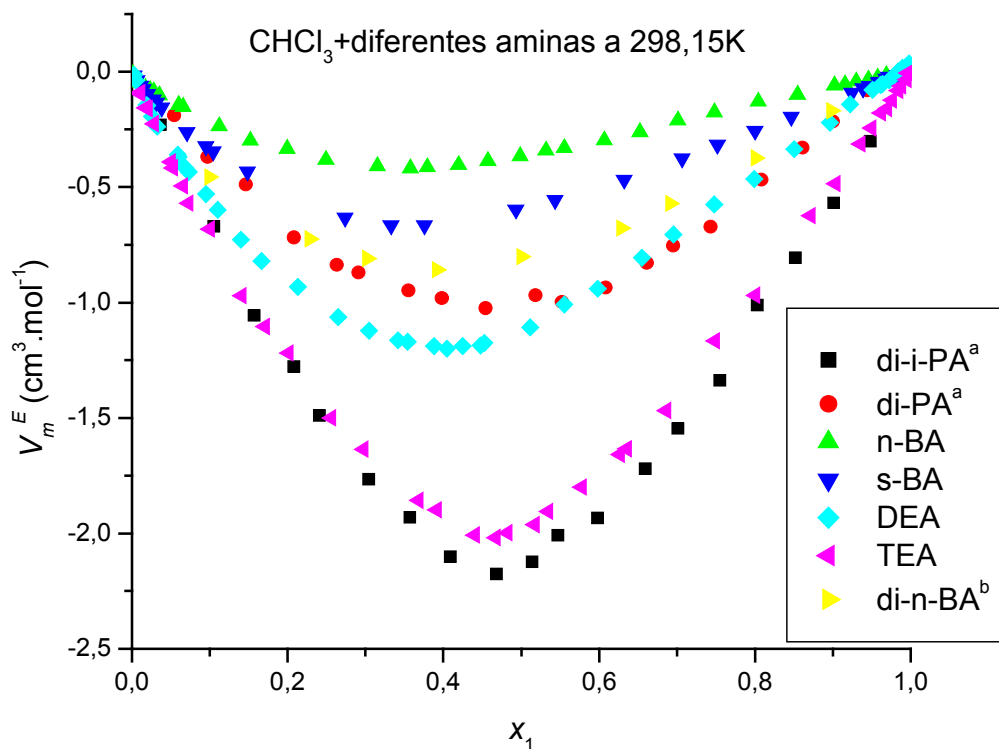
Tabela 6 : Dados de entalpia molar em excesso H_m^E de sistemas CHCl_3 +amina para diferentes aminas a 298,15K e à pressão atmosférica, juntamente com dados de potencial de ionização em fase gasosa PI, e o pk_a ambos a 298,15K.

Sistemas Binários	$H_m^E/\text{kJ.mol}^{-1}$ ^a	PI/eV ^b	pk_a ^c
n-BA	-3,0 ($\pm 0,1$)	8,7($\pm 0,1$)	10,640
s-BA	-	8,46($\pm 0,01$)	10,56
DEA	-3,7($\pm 0,2$)	7,85($\pm 0,01$)	10,933
di-PA	-	7,84($\pm 0,02$)	11,00
di-i-PA	-3,9($\pm 0,2$)	7,73($\pm 0,03$)	11,05
di-n-BA	-3,4($\pm 0,2$)	7,69	11,31
TEA	-4,03($\pm 0,01$) ^d	7,50($\pm 0,02$)	10,715
Tri-n-BA	-1,8($\pm 0,1$)	7,4	9,93

^a[63], ^b [13], ^c [12], ^d [64]

Para uma melhor visualização e interpretação dos dados da tabela 6, são apresentados na figura 21 as curvas de V_m^E para sete dos oito sistemas presentes na tabela, com exceção do sistema CHCl_3 -tri-n-BA.

Na tabela 6 observa-se que existe uma razoável correlação entre o PI e o pk_a com a H_m^E , ou seja, quanto maior o pk_a e menor PI da amina (base de Lewis) mais negativa (mais exotérmica) é H_m^E , como era de se esperar para a formação da ligação de hidrogênio através do hidrogênio ácido do CHCl_3 com o par de elétrons do nitrogênio da amina, ou a formação de CTC entre o par de elétrons do nitrogênio da amina e o átomo de cloro do CHCl_3 , sugerindo que realmente o efeito da interação química nos sistemas CHCl_3 +aminas é determinado por estes dois tipos de interação, agindo independentemente e em paralelo ^[40, 62 e 66].



^a[66] ¹, ^b[56]

Figura 21: Volume molar em excesso em função da fração por mol de CHCl_3 dos sistemas CHCl_3 +diferentes aminas determinadas nesta tese, e de sistemas CHCl_3 +diferentes aminas retirados da literatura a 298,15 K e à pressão atmosférica.

Os dados de H_m^E não tem uma correlação significativa com as curvas de V_m^E , como pode ser observado na figura 21, sugerindo que realmente os efeitos estruturais são tão importantes quanto os efeitos de interação. Um exemplo

¹ O volume molar em excesso V_m^E para estes dois sistemas foi determinado através dos dados de densidade da referência 66, os quais lá foram utilizados para a construção da curva de equilíbrio líquido-vapor destes dois sistemas. ¹

disto (figuras 5, 8 e 21 e tabela 6) é o fato de a H_m^E do sistema CHCl_3+TEA (-4,03 kJ.mol⁻¹) ser 33% superior em magnitude em relação ao do sistema $\text{CHCl}_3+\text{n-BA}$ (-3,0 kJ.mol⁻¹) na fração equimolar ($x_1=0,5$), enquanto seu valor de V_m^E na mesma fração é aproximadamente seis vezes maior ($\text{CHCl}_3+\text{TEA} \cong 2,0 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$, $\text{CHCl}_3+\text{n-BA} \cong 0,35 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$).

Estas evidências nos levam a admitir que realmente os valores negativos de V_m^E resultam das fortes contribuições negativas dos quatro fatores discutidos até então, os quais são: formação de ligações hidrogênio, formação de CTC, e acomodações intersticiais devido ao volume molar e ao volume livre. Sendo que tais contribuições negativas superam as contribuições positivas devido a quebra das ligações hidrogênio na estrutura das moléculas de amina.

É importante ressaltar que dentre os sistemas estudados nesta tese, o sistema CHCl_3+TEA é o que apresenta a maior contração (menor valor de V_m^E), e que este sistema já foi bastante estudado por **Hepler *et al***, o qual constatou a formação e a separação de um complexo através da formação de um composto intermolecular 1-1 no estado sólido com ponto de fusão igual a 191K^[67-69], fato este que confirma a presença de fortes interações químicas no sistema CHCl_3+TEA conforme sugerido nas curvas de V_m^E para este sistema obtidos nesta tese.

6. CONCLUSÕES

Os valores negativos para o volume molar em excesso das soluções líquidas binárias estudadas neste trabalho, têm como principais fatores os efeitos estruturais e os efeitos específicos.

Os efeitos estruturais são decorrentes das acomodações intersticiais devido as diferenças nos volumes molares e nos volumes livre dos diferentes componentes presentes na solução, sendo que no caso desta tese os volumes molares e os volumes livre das aminas são os fatores determinantes, já que a molécula de CHCl_3 é a que possui o menor V_m dentre todos os componentes estudados, e também é o componente comum nestas soluções líquidas binárias.

Já os efeitos específicos decorrem da formação de ligações hidrogênio entre o hidrogênio ácido das moléculas de CHCl_3 com o par de elétrons sobre os átomos de nitrogênio nas moléculas de amina, e também da formação de complexo de transferência de carga CTC, através das ligações entre os átomos de cloro das moléculas de CHCl_3 , e o par de elétrons sobre os átomos de nitrogênio nas moléculas de amina, reforçando a idéia de que realmente a química das aminas é basicamente focada no seu par de elétrons sobre o nitrogênio.

O efeito das interações específicas nos sistemas binários estudados podem ser evidenciados através, principalmente, dos dados de entalpia molar em excesso H_m^E , cujos valores são bastante negativos (da ordem de 3,0 a 4,0 kJ.mol^{-1}), para os sistemas CHCl_3 +amina para as diferentes aminas estudadas nesta tese, e também para sistemas CHCl_3 +amina contendo diferentes aminas estudadas por outros grupos de pesquisa. Além da H_m^E , dados de η_m^E e G_m^{*E} , para sistemas contendo n-BA ou di-n-BA + diferentes clorometanos, cujos

valores são positivos, corroboram com a idéia da presença de fortes interações químicas nos sistemas estudados.

Além destes dados termodinâmicos, estudos presentes na literatura utilizando espectroscopia molecular no ultravioleta e no infravermelho, espectroscopia de RMN e cromatografia Gás-Líquido, dentre outros, comprovam a existência de ligações hidrogênio e formação de CTC nas soluções líquidas binárias contendo halometanos + aminas.

Quanto aos fatores estruturais, os quais estão relacionados com a capacidade de acomodação das moléculas de amina na estrutura líquida das moléculas de CHCl_3 , e principalmente com a capacidade de acomodação das moléculas de CHCl_3 na estrutura de pontes de hidrogênio das moléculas das aminas (com exceção da TEA, a qual não sofre auto-associação), são evidenciados pela presença de assimetria nas curvas de V_m^E em relação a x_1 . Este efeito estrutural também é observado nas curvas do volume molar aparente V_ϕ , do volume molar aparente em excesso V_ϕ^E , do volume molar aparente total $V_m^E / x_1 x_2$, e principalmente no comportamento do volume molar aparente em excesso à diluição infinita em função da temperatura, à partir do qual observa-se uma diminuição dos volumes molares aparentes das moléculas de ambos os componentes, provocada pelo aumento da temperatura, que produz uma maior movimentação das moléculas e um maior espaço vazio no meio líquido, resultando assim em uma melhor acomodação intersticial.

Esse efeito estrutural é mais nítido para as moléculas de CHCl_3 , no qual o efeito das acomodações intersticiais é mais pronunciado, ou seja, o CHCl_3 se acomoda melhor entre as moléculas de amina, do que as moléculas de amina se acomodam nas moléculas de CHCl_3 , o que é razoável considerando que a

molécula de CHCl_3 é a que possui o menor volume molar nas misturas binárias.

Para as aminas, as curvas de V_ϕ e V_ϕ^E são bem mais complexas do que para o CHCl_3 , evidenciando um maior equilíbrio entre as contribuições estrutural e de interação.

Portanto foi possível nesta tese, através do estudo do volume molar em excesso, e de outras propriedades volumétricas de soluções líquidas binárias contendo CHCl_3 + diferentes aminas, obtidos experimentalmente, juntamente com dados disponíveis na literatura para soluções líquidas binárias contendo clorometanos + diferentes aminas, concluir que o comportamento do V_m^E destas soluções é determinado por fatores estruturais e de interação, os quais atuam independentemente e em paralelo, no comportamento do V_m^E .

7. APÊNDICE

Tabela 7: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + n-butilamina) a 288,15 K e pressão atmosférica.

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 1}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 2}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0017	0,74280	-0,006	76,12	98,59	77,19	98,60	-2,50	0,00
0,0060	0,74556	-0,021	76,19	98,57	77,25	98,60	-2,44	0,00
0,0101	0,74814	-0,033	76,46	98,56	77,31	98,60	-2,38	0,00
0,0174	0,75282	-0,052	76,71	98,54	77,40	98,60	-2,29	0,00
0,0235	0,75668	-0,066	76,90	98,53	77,48	98,60	-2,21	0,00
0,0284	0,75975	-0,074	77,06	98,52	77,54	98,59	-2,15	-0,01
0,0353	0,76416	-0,090	77,15	98,50	77,62	98,59	-2,07	-0,01
0,0604	0,78010	-0,126	77,61	98,46	77,89	98,58	-1,80	-0,02
0,0662	0,78375	-0,129	77,74	98,46	77,95	98,57	-1,74	-0,03
0,1121	0,81347	-0,203	77,87	98,37	78,34	98,54	-1,35	-0,06
0,1524	0,83995	-0,256	78,00	98,29	78,61	98,50	-1,08	-0,10
0,1994	0,87107	-0,280	78,28	98,25	78,86	98,44	-0,83	-0,16
0,2493	0,90485	-0,317	78,41	98,17	79,08	98,38	-0,61	-0,22
0,3152	0,95029	-0,337	78,62	98,10	79,30	98,29	-0,39	-0,31
0,3580	0,98032	-0,339	78,74	98,07	79,42	98,23	-0,27	-0,37
0,3796	0,99566	-0,336	78,80	98,05	79,47	98,21	-0,22	-0,39
0,4198	1,02452	-0,324	78,91	98,04	79,55	98,15	-0,14	-0,45
0,4573	1,05173	-0,307	79,02	98,03	79,61	98,11	-0,08	-0,49
0,4988	1,08238	-0,284	79,12	98,03	79,66	98,06	-0,03	-0,54
0,5320	1,10722	-0,263	79,19	98,03	79,69	98,02	0,00	-0,58
0,5553	1,12489	-0,252	79,23	98,03	79,71	98,00	0,02	-0,60
0,6066	1,16432	-0,222	79,32	98,03	79,73	97,97	0,04	-0,63
0,6524	1,20030	-0,192	79,39	98,04	79,74	97,96	0,05	-0,64
0,7011	1,23918	-0,158	79,46	98,07	79,74	97,96	0,05	-0,64
0,7480	1,27758	-0,129	79,51	98,08	79,73	97,99	0,04	-0,61
0,8041	1,32438	-0,093	79,57	98,12	79,71	98,04	0,02	-0,56
0,8546	1,36767	-0,067	79,61	98,14	79,70	98,10	0,01	-0,50
0,9024	1,40959	-0,040	79,64	98,19	79,69	98,16	0,00	-0,44
0,9158	1,42150	-0,034	79,65	98,19	79,69	98,17	0,00	-0,43
0,9300	1,43419	-0,028	79,66	98,19	79,69	98,18	0,00	-0,42
0,9457	1,44838	-0,021	79,66	98,20	79,69	98,19	0,00	-0,41
0,9574	1,45897	-0,016	79,67	98,23	79,69	98,19	0,00	-0,41
0,9689	1,46943	-0,010	79,67	98,26	79,69	98,19	0,00	-0,41
0,9828	1,48217	-0,005	79,68	98,31	79,69	98,19	0,00	-0,41
0,9899	1,48877	-0,003	79,68	98,33	79,69	98,18	0,00	-0,42
0,9913	1,49005	-0,002	79,68	98,34	79,69	98,18	0,00	-0,42

Tabela 8: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + n-butilamina) a 293,15 K e pressão atmosférica.

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 1}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 2}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0017	0,73802	-0,006	76,86	99,23	77,54	99,23	-2,65	0,00
0,0060	0,74077	-0,022	76,58	99,21	77,60	99,23	-2,59	0,00
0,0101	0,74334	-0,034	76,81	99,20	77,66	99,23	-2,53	0,00
0,0174	0,74799	-0,054	77,12	99,18	77,75	99,23	-2,44	0,00
0,0235	0,75183	-0,068	77,31	99,16	77,83	99,23	-2,36	0,00
0,0284	0,75490	-0,079	77,40	99,15	77,89	99,22	-2,30	-0,01
0,0353	0,75929	-0,096	77,48	99,13	77,97	99,22	-2,22	-0,01
0,0604	0,77515	-0,134	77,97	99,09	78,24	99,21	-1,95	-0,02
0,0662	0,77880	-0,141	78,07	99,08	78,30	99,20	-1,89	-0,03
0,1121	0,80838	-0,220	78,22	98,99	78,70	99,17	-1,49	-0,06
0,1524	0,83472	-0,276	78,38	98,91	78,98	99,12	-1,21	-0,11
0,1994	0,86571	-0,307	78,65	98,85	79,25	99,07	-0,94	-0,16
0,2493	0,89934	-0,349	78,79	98,77	79,48	99,00	-0,71	-0,23
0,3152	0,94456	-0,373	79,01	98,69	79,73	98,90	-0,46	-0,33
0,3580	0,97445	-0,379	79,13	98,64	79,85	98,84	-0,34	-0,39
0,3796	0,98970	-0,375	79,20	98,63	79,91	98,81	-0,28	-0,42
0,4198	1,01840	-0,363	79,33	98,61	80,00	98,75	-0,19	-0,48
0,4573	1,04547	-0,347	79,43	98,59	80,06	98,70	-0,13	-0,53
0,4988	1,07594	-0,324	79,54	98,59	80,12	98,64	-0,07	-0,59
0,5320	1,10063	-0,302	79,62	98,59	80,16	98,60	-0,03	-0,63
0,5553	1,11821	-0,291	79,67	98,58	80,18	98,58	-0,01	-0,65
0,6066	1,15739	-0,259	79,76	98,58	80,21	98,53	0,02	-0,70
0,6524	1,19315	-0,227	79,84	98,58	80,23	98,51	0,04	-0,72
0,7011	1,23174	-0,188	79,92	98,60	80,23	98,51	0,04	-0,72
0,7480	1,26988	-0,157	79,98	98,61	80,22	98,52	0,03	-0,71
0,8041	1,31633	-0,115	80,05	98,65	80,21	98,57	0,02	-0,66
0,8546	1,35930	-0,084	80,09	98,65	80,20	98,62	0,01	-0,61
0,9024	1,40089	-0,052	80,13	98,70	80,19	98,67	0,00	-0,56
0,9158	1,41268	-0,044	80,14	98,72	80,19	98,68	0,00	-0,55
0,9300	1,42526	-0,035	80,15	98,73	80,19	98,69	0,00	-0,54
0,9457	1,43934	-0,027	80,16	98,74	80,19	98,70	0,00	-0,53
0,9574	1,44985	-0,020	80,17	98,76	80,19	98,71	0,00	-0,52
0,9689	1,46022	-0,013	80,18	98,80	80,19	98,71	0,00	-0,52
0,9828	1,47285	-0,006	80,18	98,88	80,19	98,71	0,00	-0,52
0,9899	1,47941	-0,004	80,19	98,85	80,19	98,70	0,00	-0,53
0,9913	1,48066	-0,002	80,19	98,97	80,19	98,70	0,00	-0,53

Tabela 9: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + n-butilamina) a 298,15 K e pressão atmosférica.

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 1}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 2}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0017	0,73322	-0,007	76,80	99,88	77,88	99,88	-2,83	0,00
0,0060	0,73596	-0,024	76,75	99,86	77,94	99,88	-2,77	0,00
0,0101	0,73852	-0,037	77,02	99,85	78,00	99,88	-2,71	0,00
0,0174	0,74315	-0,058	77,38	99,82	78,10	99,88	-2,61	0,00
0,0235	0,74696	-0,072	77,66	99,81	78,18	99,88	-2,53	0,00
0,0284	0,75002	-0,084	77,73	99,80	78,24	99,87	-2,47	-0,01
0,0353	0,75439	-0,102	77,82	99,78	78,32	99,87	-2,39	-0,01
0,0604	0,77018	-0,145	78,31	99,73	78,60	99,86	-2,11	-0,02
0,0662	0,77381	-0,151	78,42	99,72	78,67	99,85	-2,04	-0,03
0,1121	0,80325	-0,237	78,59	99,62	79,08	99,81	-1,63	-0,07
0,1524	0,82948	-0,299	78,74	99,53	79,38	99,77	-1,33	-0,11
0,1994	0,86032	-0,334	79,03	99,47	79,67	99,71	-1,04	-0,17
0,2493	0,89380	-0,382	79,17	99,37	79,91	99,64	-0,80	-0,24
0,3152	0,93878	-0,409	79,41	99,29	80,17	99,53	-0,54	-0,35
0,3580	0,96853	-0,418	79,54	99,23	80,31	99,47	-0,40	-0,41
0,3796	0,98369	-0,414	79,61	99,22	80,37	99,43	-0,34	-0,45
0,4198	1,01224	-0,404	79,74	99,19	80,47	99,37	-0,24	-0,51
0,4573	1,03915	-0,387	79,86	99,17	80,54	99,31	-0,17	-0,57
0,4988	1,06946	-0,365	79,97	99,16	80,61	99,24	-0,10	-0,64
0,5320	1,09401	-0,343	80,06	99,15	80,65	99,20	-0,06	-0,68
0,5553	1,11147	-0,331	80,11	99,14	80,68	99,17	-0,03	-0,71
0,6066	1,15041	-0,296	80,22	99,13	80,72	99,12	0,01	-0,76
0,6524	1,18592	-0,261	80,30	99,13	80,73	99,09	0,02	-0,79
0,7011	1,22426	-0,220	80,39	99,15	80,74	99,07	0,03	-0,81
0,7480	1,26212	-0,184	80,46	99,15	80,74	99,08	0,03	-0,80
0,8041	1,30824	-0,137	80,53	99,18	80,73	99,11	0,02	-0,77
0,8546	1,35086	-0,101	80,59	99,19	80,72	99,16	0,01	-0,72
0,9024	1,39213	-0,064	80,63	99,23	80,71	99,21	0,00	-0,67
0,9158	1,40383	-0,054	80,65	99,24	80,71	99,22	0,00	-0,66
0,9300	1,41630	-0,044	80,66	99,26	80,71	99,23	0,00	-0,65
0,9457	1,43026	-0,033	80,67	99,27	80,71	99,24	0,00	-0,64
0,9574	1,44068	-0,025	80,68	99,29	80,71	99,24	0,00	-0,64
0,9689	1,45098	-0,018	80,69	99,31	80,71	99,24	0,00	-0,64
0,9828	1,46349	-0,008	80,70	99,42	80,71	99,23	0,00	-0,65
0,9899	1,46998	-0,004	80,70	99,47	80,71	99,23	0,00	-0,65
0,9913	1,47125	-0,004	80,70	99,43	80,71	99,23	0,00	-0,65

Tabela 10: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + n-butilamina) a 303,15 K e pressão atmosférica.

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 1}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 2}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0017	0,72841	-0,008	76,74	100,54	78,24	100,54	-2,99	0,00
0,0060	0,73114	-0,026	76,91	100,52	78,30	100,54	-2,93	0,00
0,0101	0,73369	-0,040	77,23	100,50	78,36	100,54	-2,87	0,00
0,0174	0,73829	-0,061	77,72	100,48	78,46	100,54	-2,77	0,00
0,0235	0,74208	-0,076	78,02	100,47	78,54	100,54	-2,69	0,00
0,0284	0,74512	-0,088	78,12	100,45	78,60	100,53	-2,63	-0,01
0,0353	0,74948	-0,108	78,16	100,43	78,69	100,53	-2,54	-0,01
0,0604	0,76519	-0,154	78,68	100,38	78,97	100,52	-2,26	-0,02
0,0662	0,76881	-0,162	78,78	100,37	79,03	100,51	-2,20	-0,03
0,1121	0,79810	-0,253	78,97	100,26	79,46	100,47	-1,77	-0,07
0,1524	0,82420	-0,320	79,13	100,17	79,77	100,42	-1,46	-0,12
0,1994	0,85492	-0,363	79,41	100,09	80,07	100,36	-1,16	-0,18
0,2493	0,88823	-0,415	79,56	99,99	80,34	100,29	-0,89	-0,25
0,3152	0,93300	-0,447	79,81	99,89	80,61	100,18	-0,62	-0,36
0,3580	0,96258	-0,457	79,95	99,83	80,76	100,10	-0,47	-0,44
0,3796	0,97766	-0,454	80,03	99,81	80,83	100,06	-0,40	-0,48
0,4198	1,00606	-0,445	80,17	99,78	80,94	99,99	-0,29	-0,55
0,4573	1,03282	-0,429	80,29	99,75	81,02	99,93	-0,21	-0,61
0,4988	1,06293	-0,405	80,42	99,74	81,10	99,86	-0,13	-0,68
0,5320	1,08736	-0,384	80,51	99,72	81,14	99,80	-0,09	-0,74
0,5553	1,10470	-0,370	80,56	99,71	81,17	99,77	-0,06	-0,77
0,6066	1,14339	-0,334	80,68	99,70	81,22	99,71	-0,01	-0,83
0,6524	1,17868	-0,297	80,77	99,69	81,24	99,67	0,01	-0,87
0,7011	1,21675	-0,252	80,87	99,70	81,25	99,65	0,02	-0,89
0,7480	1,25434	-0,212	80,94	99,70	81,25	99,65	0,02	-0,89
0,8041	1,30010	-0,160	81,03	99,73	81,24	99,67	0,01	-0,87
0,8546	1,34242	-0,120	81,09	99,72	81,24	99,71	0,01	-0,83
0,9024	1,38336	-0,078	81,14	99,75	81,23	99,75	0,00	-0,79
0,9158	1,39494	-0,065	81,16	99,78	81,23	99,76	0,00	-0,78
0,9300	1,40731	-0,053	81,17	99,79	81,23	99,76	0,00	-0,78
0,9457	1,42115	-0,040	81,19	99,80	81,23	99,77	0,00	-0,77
0,9574	1,43148	-0,031	81,20	99,83	81,23	99,77	0,00	-0,77
0,9689	1,44169	-0,022	81,21	99,85	81,23	99,76	0,00	-0,78
0,9828	1,45411	-0,011	81,22	99,90	81,23	99,76	0,00	-0,78
0,9899	1,46054	-0,006	81,22	99,95	81,23	99,75	0,00	-0,79
0,9913	1,46178	-0,005	81,22	100,01	81,23	99,75	0,00	-0,79

Tabela 11: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + s-butilamina) a 288,15 K e pressão atmosférica.

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 1}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 2}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0027	0,72964	-0,013	74,79	100,46	75,86	100,47	-3,83	0,00
0,0066	0,73212	-0,031	74,91	100,44	75,92	100,47	-3,77	0,00
0,0119	0,73558	-0,056	75,01	100,41	76,01	100,47	-3,68	0,00
0,0149	0,73751	-0,068	75,15	100,40	76,06	100,47	-3,63	0,00
0,0203	0,74099	-0,089	75,32	100,38	76,15	100,47	-3,54	0,00
0,0280	0,74595	-0,114	75,64	100,35	76,27	100,46	-3,42	-0,01
0,0317	0,74829	-0,125	75,73	100,34	76,33	100,46	-3,36	-0,01
0,0381	0,75243	-0,147	75,82	100,32	76,43	100,46	-3,26	-0,01
0,0709	0,77371	-0,239	76,31	100,21	76,89	100,43	-2,80	-0,04
0,0954	0,78969	-0,293	76,62	100,15	77,20	100,40	-2,49	-0,07
0,1047	0,79577	-0,310	76,72	100,12	77,31	100,39	-2,38	-0,08
0,1487	0,82487	-0,385	77,10	100,02	77,78	100,32	-1,91	-0,15
0,1782	0,84473	-0,440	77,21	99,94	78,05	100,27	-1,64	-0,20
0,1966	0,85730	-0,475	77,27	99,88	78,20	100,24	-1,49	-0,23
0,2244	0,87628	-0,511	77,41	99,81	78,42	100,18	-1,27	-0,29
0,2737	0,91047	-0,556	77,66	99,71	78,74	100,07	-0,95	-0,40
0,3057	0,93293	-0,572	77,82	99,65	78,91	100,00	-0,78	-0,47
0,3331	0,95232	-0,581	77,94	99,60	79,05	99,94	-0,64	-0,53
0,3759	0,98302	-0,578	78,15	99,55	79,22	99,84	-0,47	-0,63
0,4076	1,00595	-0,564	78,30	99,52	79,33	99,77	-0,36	-0,70
0,4488	1,03629	-0,542	78,48	99,49	79,45	99,68	-0,24	-0,79
0,4929	1,06920	-0,505	78,66	99,48	79,55	99,60	-0,14	-0,87
0,5185	1,08860	-0,486	78,75	99,46	79,59	99,55	-0,10	-0,92
0,5435	1,10775	-0,463	78,83	99,46	79,63	99,51	-0,06	-0,96
0,5861	1,14084	-0,426	78,96	99,44	79,67	99,45	-0,02	-1,02
0,6324	1,17752	-0,384	79,08	99,43	79,71	99,40	0,02	-1,07
0,6905	1,22453	-0,318	79,22	99,44	79,72	99,37	0,03	-1,10
0,7069	1,23810	-0,302	79,26	99,44	79,73	99,36	0,04	-1,11
0,7521	1,27581	-0,252	79,35	99,46	79,72	99,37	0,03	-1,10
0,8002	1,31688	-0,200	79,44	99,47	79,72	99,39	0,03	-1,08
0,8468	1,35756	-0,150	79,51	99,49	79,71	99,44	0,02	-1,03
0,9035	1,40826	-0,089	79,59	99,55	79,70	99,51	0,01	-0,96
0,9248	1,42769	-0,068	79,61	99,57	79,69	99,54	0,00	-0,93
0,9389	1,44066	-0,053	79,63	99,61	79,69	99,56	0,00	-0,91
0,9472	1,44832	-0,044	79,64	99,64	79,69	99,57	0,00	-0,90
0,9588	1,45913	-0,032	79,65	99,69	79,69	99,59	0,00	-0,88
0,9605	1,46073	-0,030	79,65	99,70	79,69	99,59	0,00	-0,88
0,9683	1,46801	-0,023	79,66	99,76	79,69	99,60	0,00	-0,87
0,9717	1,47124	-0,019	79,67	99,79	79,69	99,61	0,00	-0,86
0,9831	1,48193	-0,010	79,68	99,90	79,69	99,62	0,00	-0,85

Tabela 12: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + s-butilamina) a 293,15 K e pressão atmosférica.

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 1}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 2}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0027	0,72462	-0,014	75,20	101,15	76,18	101,17	-4,01	0,00
0,0066	0,72709	-0,033	75,24	101,13	76,24	101,17	-3,95	0,00
0,0119	0,73052	-0,056	75,49	101,11	76,33	101,17	-3,86	0,00
0,0149	0,73244	-0,068	75,62	101,10	76,38	101,17	-3,81	0,00
0,0203	0,73589	-0,088	75,84	101,08	76,47	101,17	-3,72	0,00
0,0280	0,74083	-0,115	76,09	101,05	76,59	101,16	-3,60	-0,01
0,0317	0,74317	-0,129	76,12	101,03	76,65	101,16	-3,54	-0,01
0,0381	0,74727	-0,149	76,28	101,01	76,74	101,16	-3,45	-0,01
0,0709	0,76848	-0,250	76,67	100,90	77,21	101,13	-2,98	-0,04
0,0954	0,78438	-0,306	76,98	100,83	77,53	101,10	-2,66	-0,07
0,1047	0,79046	-0,328	77,06	100,80	77,64	101,09	-2,55	-0,08
0,1487	0,81944	-0,410	77,43	100,69	78,13	101,02	-2,06	-0,15
0,1782	0,83919	-0,467	77,57	100,60	78,42	100,96	-1,77	-0,21
0,1966	0,85170	-0,503	77,63	100,54	78,58	100,93	-1,61	-0,24
0,2244	0,87061	-0,544	77,77	100,47	78,80	100,87	-1,39	-0,30
0,2737	0,90465	-0,594	78,02	100,35	79,15	100,75	-1,04	-0,42
0,3057	0,92700	-0,611	78,19	100,29	79,33	100,68	-0,86	-0,49
0,3331	0,94629	-0,621	78,33	100,24	79,47	100,61	-0,72	-0,56
0,3759	0,97685	-0,621	78,54	100,17	79,66	100,51	-0,53	-0,66
0,4076	0,99967	-0,608	78,70	100,14	79,78	100,43	-0,41	-0,74
0,4488	1,02986	-0,587	78,88	100,10	79,90	100,34	-0,29	-0,83
0,4929	1,06259	-0,549	79,08	100,08	80,01	100,25	-0,18	-0,92
0,5185	1,08190	-0,530	79,17	100,07	80,06	100,20	-0,13	-0,97
0,5435	1,10095	-0,508	79,26	100,06	80,10	100,15	-0,09	-1,02
0,5861	1,13384	-0,468	79,39	100,04	80,15	100,08	-0,04	-1,09
0,6324	1,17031	-0,424	79,52	100,02	80,19	100,02	0,00	-1,15
0,6905	1,21704	-0,354	79,68	100,02	80,21	99,97	0,02	-1,20
0,7069	1,23052	-0,337	79,71	100,02	80,22	99,96	0,03	-1,21
0,7521	1,26798	-0,282	79,82	100,03	80,22	99,95	0,03	-1,22
0,8002	1,30877	-0,225	79,91	100,04	80,22	99,97	0,03	-1,20
0,8468	1,34917	-0,171	79,99	100,05	80,21	100,00	0,02	-1,17
0,9035	1,39950	-0,102	80,08	100,11	80,20	100,08	0,01	-1,09
0,9248	1,41879	-0,078	80,11	100,13	80,20	100,12	0,01	-1,05
0,9389	1,43165	-0,061	80,13	100,18	80,19	100,15	0,00	-1,02
0,9472	1,43926	-0,051	80,14	100,20	80,19	100,17	0,00	-1,00
0,9588	1,45001	-0,039	80,15	100,22	80,19	100,19	0,00	-0,98
0,9605	1,45156	-0,035	80,15	100,29	80,19	100,20	0,00	-0,97
0,9683	1,45879	-0,026	80,16	100,34	80,19	100,22	0,00	-0,95
0,9717	1,46199	-0,022	80,17	100,38	80,19	100,23	0,00	-0,94
0,9831	1,47262	-0,012	80,18	100,44	80,19	100,26	0,00	-0,91

Tabela 13: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + s-butilamina) a 298,15 K e pressão atmosférica.

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 1}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 2}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0027	0,71956	-0,014	75,61	101,87	76,50	101,88	-4,21	0,00
0,0066	0,72201	-0,032	75,78	101,85	76,57	101,88	-4,14	0,00
0,0119	0,72543	-0,058	75,87	101,82	76,66	101,88	-4,05	0,00
0,0149	0,72733	-0,069	76,08	101,81	76,71	101,88	-4,00	0,00
0,0203	0,73079	-0,094	76,09	101,78	76,79	101,88	-3,92	0,00
0,0280	0,73569	-0,119	76,45	101,76	76,92	101,87	-3,79	-0,01
0,0317	0,73802	-0,134	76,48	101,74	76,98	101,87	-3,73	-0,01
0,0381	0,74210	-0,155	76,63	101,72	77,08	101,87	-3,63	-0,01
0,0709	0,76321	-0,261	77,02	101,60	77,56	101,84	-3,15	-0,04
0,0954	0,77905	-0,323	77,32	101,52	77,89	101,81	-2,82	-0,07
0,1047	0,78509	-0,345	77,41	101,49	78,00	101,80	-2,71	-0,08
0,1487	0,81394	-0,433	77,79	101,37	78,51	101,72	-2,20	-0,16
0,1782	0,83361	-0,494	77,93	101,28	78,80	101,67	-1,91	-0,21
0,1966	0,84608	-0,535	77,99	101,21	78,97	101,63	-1,74	-0,25
0,2244	0,86489	-0,577	78,13	101,14	79,21	101,57	-1,50	-0,31
0,2737	0,89877	-0,631	78,40	101,01	79,57	101,45	-1,14	-0,43
0,3057	0,92103	-0,652	78,57	100,94	79,77	101,37	-0,94	-0,51
0,3331	0,94023	-0,664	78,71	100,88	79,92	101,30	-0,79	-0,58
0,3759	0,97063	-0,665	78,94	100,81	80,12	101,19	-0,59	-0,69
0,4076	0,99336	-0,655	79,10	100,77	80,24	101,11	-0,47	-0,77
0,4488	1,02338	-0,633	79,30	100,73	80,37	101,01	-0,34	-0,87
0,4929	1,05595	-0,596	79,50	100,70	80,49	100,90	-0,22	-0,98
0,5185	1,07514	-0,575	79,60	100,68	80,54	100,85	-0,17	-1,03
0,5435	1,09410	-0,553	79,69	100,67	80,59	100,80	-0,12	-1,08
0,5861	1,12681	-0,513	79,83	100,64	80,65	100,72	-0,06	-1,16
0,6324	1,16306	-0,465	79,97	100,61	80,69	100,65	-0,02	-1,23
0,6905	1,20949	-0,391	80,14	100,62	80,72	100,59	0,01	-1,29
0,7069	1,22289	-0,372	80,18	100,61	80,73	100,58	0,02	-1,30
0,7521	1,26011	-0,314	80,29	100,61	80,74	100,55	0,03	-1,33
0,8002	1,30062	-0,252	80,39	100,62	80,74	100,56	0,03	-1,32
0,8468	1,34073	-0,191	80,48	100,63	80,73	100,59	0,02	-1,29
0,9035	1,39071	-0,116	80,58	100,67	80,72	100,66	0,01	-1,22
0,9248	1,40983	-0,088	80,61	100,70	80,72	100,70	0,01	-1,18
0,9389	1,42260	-0,069	80,63	100,75	80,72	100,73	0,01	-1,15
0,9472	1,43016	-0,059	80,64	100,76	80,71	100,75	0,00	-1,13
0,9588	1,44082	-0,045	80,66	100,79	80,71	100,78	0,00	-1,10
0,9605	1,44237	-0,041	80,66	100,84	80,71	100,78	0,00	-1,10
0,9683	1,44952	-0,030	80,67	100,93	80,71	100,80	0,00	-1,08
0,9717	1,45269	-0,025	80,68	100,98	80,71	100,81	0,00	-1,07
0,9831	1,46325	-0,014	80,69	101,03	80,71	100,85	0,00	-1,03

Tabela 14: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + s-butilamina) a 303,15 K e pressão atmosférica.

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 1}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 2}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0027	0,71447	-0,014	76,02	102,59	76,95	102,61	-4,28	0,00
0,0066	0,71691	-0,034	76,11	102,57	77,01	102,61	-4,22	0,00
0,0119	0,72031	-0,059	76,24	102,55	77,10	102,61	-4,13	0,00
0,0149	0,72221	-0,073	76,37	102,54	77,14	102,61	-4,09	0,00
0,0203	0,72565	-0,098	76,41	102,51	77,23	102,61	-4,00	0,00
0,0280	0,73054	-0,127	76,71	102,48	77,34	102,60	-3,89	-0,01
0,0317	0,73285	-0,141	76,79	102,47	77,40	102,60	-3,83	-0,01
0,0381	0,73692	-0,164	76,92	102,44	77,49	102,60	-3,74	-0,01
0,0709	0,75793	-0,275	77,34	102,32	77,95	102,57	-3,28	-0,04
0,0954	0,77368	-0,339	77,68	102,25	78,26	102,54	-2,97	-0,07
0,1047	0,77970	-0,363	77,76	102,22	78,38	102,53	-2,85	-0,08
0,1487	0,80842	-0,458	78,15	102,10	78,88	102,46	-2,35	-0,15
0,1782	0,82800	-0,523	78,29	102,00	79,18	102,40	-2,05	-0,21
0,1966	0,84041	-0,565	78,35	101,94	79,35	102,36	-1,88	-0,25
0,2244	0,85915	-0,613	78,50	101,86	79,59	102,30	-1,64	-0,31
0,2737	0,89287	-0,671	78,78	101,74	79,97	102,17	-1,26	-0,44
0,3057	0,91502	-0,694	78,96	101,67	80,18	102,08	-1,05	-0,53
0,3331	0,93413	-0,708	79,10	101,61	80,34	102,01	-0,89	-0,60
0,3759	0,96438	-0,710	79,34	101,54	80,56	101,89	-0,67	-0,72
0,4076	0,98699	-0,701	79,51	101,50	80,69	101,80	-0,54	-0,81
0,4488	1,01686	-0,680	79,71	101,46	80,84	101,70	-0,39	-0,91
0,4929	1,04927	-0,644	79,92	101,43	80,96	101,58	-0,27	-1,03
0,5185	1,06835	-0,622	80,03	101,41	81,02	101,52	-0,21	-1,09
0,5435	1,08721	-0,600	80,12	101,39	81,07	101,47	-0,16	-1,14
0,5861	1,11973	-0,557	80,28	101,37	81,14	101,38	-0,09	-1,23
0,6324	1,15578	-0,509	80,42	101,34	81,19	101,31	-0,04	-1,30
0,6905	1,20192	-0,430	80,61	101,34	81,22	101,24	-0,01	-1,37
0,7069	1,21521	-0,408	80,65	101,33	81,23	101,22	0,00	-1,39
0,7521	1,25221	-0,347	80,77	101,34	81,24	101,19	0,01	-1,42
0,8002	1,29244	-0,280	80,88	101,34	81,24	101,18	0,01	-1,43
0,8468	1,33225	-0,213	80,98	101,36	81,24	101,19	0,01	-1,42
0,9035	1,38185	-0,129	81,09	101,40	81,24	101,23	0,01	-1,38
0,9248	1,40085	-0,100	81,12	101,43	81,23	101,25	0,00	-1,36
0,9389	1,41351	-0,078	81,15	101,47	81,23	101,27	0,00	-1,34
0,9472	1,42104	-0,068	81,16	101,49	81,23	101,28	0,00	-1,33
0,9588	1,43161	-0,052	81,17	101,52	81,23	101,29	0,00	-1,32
0,9605	1,43312	-0,046	81,18	101,57	81,23	101,29	0,00	-1,32
0,9683	1,44023	-0,035	81,19	101,66	81,23	101,30	0,00	-1,31
0,9717	1,44333	-0,027	81,20	101,71	81,23	101,31	0,00	-1,30
0,9831	1,45384	-0,017	81,21	101,76	81,23	101,32	0,00	-1,29

Tabela 15: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + dietilamina) a 288,15 K e pressão atmosférica.

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 1}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 2}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0028	0,71187	-0,021	72,17	102,98	73,13	103,00	-6,56	0,00
0,0052	0,71344	-0,038	72,40	102,96	73,21	103,00	-6,48	0,00
0,0198	0,72309	-0,136	72,82	102,86	73,69	102,99	-6,00	-0,01
0,0260	0,72723	-0,175	72,96	102,82	73,87	102,99	-5,82	-0,01
0,0586	0,74875	-0,344	73,82	102,63	74,73	102,95	-4,96	-0,05
0,0594	0,74930	-0,348	73,83	102,63	74,75	102,95	-4,94	-0,05
0,0685	0,75532	-0,390	73,99	102,58	74,95	102,94	-4,74	-0,06
0,0728	0,75818	-0,409	74,07	102,56	75,05	102,93	-4,64	-0,07
0,0952	0,77314	-0,498	74,46	102,45	75,49	102,89	-4,20	-0,11
0,1102	0,78331	-0,566	74,55	102,36	75,75	102,86	-3,94	-0,14
0,1400	0,80348	-0,660	74,97	102,23	76,22	102,79	-3,47	-0,21
0,1664	0,82153	-0,737	75,26	102,11	76,57	102,73	-3,12	-0,27
0,2133	0,85390	-0,832	75,79	101,94	77,11	102,60	-2,58	-0,40
0,2650	0,89066	-0,956	76,08	101,70	77,61	102,45	-2,08	-0,55
0,3047	0,91928	-1,012	76,37	101,54	77,96	102,31	-1,73	-0,69
0,3418	0,94627	-1,041	76,64	101,42	78,26	102,16	-1,43	-0,84
0,3540	0,95520	-1,046	76,73	101,38	78,36	102,11	-1,33	-0,89
0,3878	0,98033	-1,062	76,95	101,26	78,61	101,96	-1,08	-1,04
0,4046	0,99293	-1,070	77,04	101,20	78,73	101,88	-0,96	-1,12
0,4248	1,00809	-1,059	77,19	101,16	78,86	101,79	-0,83	-1,21
0,4477	1,02543	-1,053	77,33	101,09	79,01	101,68	-0,68	-1,32
0,4524	1,02891	-1,044	77,38	101,09	79,04	101,65	-0,65	-1,35
0,5115	1,07422	-0,973	77,78	101,01	79,36	101,36	-0,33	-1,64
0,5554	1,10816	-0,878	78,10	101,02	79,54	101,15	-0,15	-1,85
0,5982	1,14234	-0,812	78,33	100,98	79,67	100,97	-0,02	-2,03
0,6547	1,18798	-0,689	78,63	101,00	79,78	100,79	0,09	-2,21
0,6956	1,22183	-0,599	78,82	101,03	79,81	100,73	0,12	-2,27
0,7477	1,26604	-0,493	79,03	101,05	79,81	100,73	0,12	-2,27
0,7994	1,31105	-0,385	79,20	101,08	79,78	100,83	0,09	-2,17
0,8507	1,35697	-0,277	79,36	101,14	79,74	101,02	0,05	-1,98
0,8964	1,39878	-0,178	79,49	101,28	79,71	101,23	0,02	-1,77
0,9221	1,42250	-0,112	79,56	101,56	79,70	101,34	0,01	-1,66
0,9508	1,44985	-0,061	79,62	101,76	79,69	101,44	0,00	-1,56
0,9612	1,45989	-0,044	79,64	101,87	79,69	101,47	0,00	-1,53
0,9636	1,46216	-0,040	79,64	101,91	79,69	101,47	0,00	-1,53
0,9728	1,47121	-0,028	79,66	101,97	79,69	101,49	0,00	-1,51
0,9836	1,48176	-0,014	79,67	102,12	79,69	101,49	0,00	-1,51
0,9885	1,48665	-0,009	79,68	102,17	79,69	101,49	0,00	-1,51
0,9944	1,49251	-0,004	79,68	102,26	79,69	101,49	0,00	-1,51
0,9976	1,49574	-0,001	79,68	102,40	79,69	101,48	0,00	-1,52

Tabela 16: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + dietilamina) a 293,15 K e pressão atmosférica.

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 1}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 2}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0028	0,70663	-0,022	72,51	103,74	73,40	103,76	-6,79	0,00
0,0052	0,70819	-0,038	72,79	103,72	73,49	103,76	-6,70	0,00
0,0198	0,71777	-0,136	73,32	103,62	73,97	103,75	-6,22	-0,01
0,0260	0,72185	-0,171	73,63	103,59	74,16	103,75	-6,03	-0,01
0,0586	0,74338	-0,361	74,02	103,38	75,04	103,71	-5,15	-0,05
0,0594	0,74392	-0,365	74,06	103,38	75,06	103,71	-5,13	-0,05
0,0685	0,74991	-0,408	74,23	103,33	75,27	103,70	-4,92	-0,06
0,0728	0,75275	-0,426	74,33	103,30	75,36	103,69	-4,83	-0,07
0,0952	0,76760	-0,514	74,80	103,20	75,81	103,65	-4,38	-0,11
0,1102	0,77769	-0,580	74,92	103,11	76,08	103,62	-4,11	-0,14
0,1400	0,79778	-0,680	75,33	102,97	76,55	103,55	-3,64	-0,21
0,1664	0,81578	-0,765	75,59	102,85	76,91	103,48	-3,28	-0,28
0,2133	0,84809	-0,875	76,09	102,65	77,46	103,36	-2,73	-0,40
0,2650	0,88465	-1,000	76,42	102,40	77,98	103,19	-2,21	-0,57
0,3047	0,91312	-1,057	76,72	102,24	78,34	103,05	-1,85	-0,71
0,3418	0,94003	-1,093	76,99	102,10	78,65	102,90	-1,54	-0,86
0,3540	0,94891	-1,098	77,09	102,06	78,75	102,85	-1,44	-0,91
0,3878	0,97394	-1,116	77,31	101,94	79,01	102,69	-1,18	-1,07
0,4046	0,98650	-1,126	77,41	101,87	79,14	102,61	-1,05	-1,15
0,4248	1,00161	-1,118	77,56	101,82	79,28	102,51	-0,91	-1,25
0,4477	1,01886	-1,111	77,71	101,75	79,43	102,39	-0,76	-1,37
0,4524	1,02233	-1,103	77,75	101,75	79,46	102,37	-0,73	-1,39
0,5115	1,06746	-1,034	78,17	101,65	79,80	102,06	-0,39	-1,70
0,5554	1,10124	-0,938	78,50	101,65	79,99	101,83	-0,20	-1,93
0,5982	1,13525	-0,871	78,74	101,60	80,14	101,64	-0,05	-2,12
0,6547	1,18062	-0,741	79,06	101,62	80,26	101,44	0,07	-2,32
0,6956	1,21429	-0,648	79,26	101,63	80,30	101,36	0,11	-2,40
0,7477	1,25823	-0,535	79,47	101,64	80,30	101,34	0,11	-2,42
0,7994	1,30298	-0,422	79,66	101,66	80,28	101,43	0,09	-2,33
0,8507	1,34855	-0,303	79,83	101,73	80,24	101,61	0,05	-2,15
0,8964	1,39008	-0,198	79,97	101,85	80,21	101,81	0,02	-1,95
0,9221	1,41361	-0,125	80,05	102,15	80,20	101,93	0,01	-1,83
0,9508	1,44077	-0,070	80,12	102,34	80,19	102,03	0,00	-1,73
0,9612	1,45073	-0,051	80,14	102,46	80,19	102,05	0,00	-1,71
0,9636	1,45300	-0,047	80,14	102,47	80,19	102,06	0,00	-1,70
0,9728	1,46195	-0,032	80,16	102,59	80,19	102,07	0,00	-1,69
0,9836	1,47243	-0,017	80,17	102,75	80,19	102,08	0,00	-1,68
0,9885	1,47728	-0,011	80,18	102,83	80,19	102,08	0,00	-1,68
0,9944	1,48310	-0,004	80,19	102,97	80,19	102,08	0,00	-1,68
0,9976	1,48631	-0,001	80,19	103,16	80,19	102,07	0,00	-1,69

Tabela 17: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + dietilamina) a 298,15 K e pressão atmosférica.

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 1}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 2}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0028	0,70117	-0,022	72,85	104,55	73,44	104,57	-7,27	0,00
0,0052	0,70273	-0,041	72,89	104,53	73,53	104,57	-7,18	0,00
0,0198	0,71228	-0,144	73,44	104,42	74,06	104,56	-6,65	-0,01
0,0260	0,71635	-0,181	73,74	104,39	74,27	104,56	-6,44	-0,01
0,0586	0,73785	-0,388	74,08	104,16	75,22	104,52	-5,49	-0,05
0,0594	0,73839	-0,392	74,11	104,15	75,24	104,52	-5,47	-0,05
0,0685	0,74437	-0,439	74,29	104,10	75,47	104,50	-5,24	-0,07
0,0728	0,74718	-0,456	74,44	104,08	75,57	104,49	-5,14	-0,08
0,0952	0,76200	-0,552	74,91	103,96	76,06	104,45	-4,65	-0,12
0,1102	0,77188	-0,599	75,27	103,90	76,35	104,41	-4,36	-0,16
0,1400	0,79206	-0,727	75,51	103,73	76,85	104,34	-3,86	-0,23
0,1664	0,81002	-0,820	75,78	103,59	77,24	104,27	-3,47	-0,30
0,2133	0,84216	-0,932	76,34	103,39	77,82	104,14	-2,89	-0,43
0,2650	0,87857	-1,063	76,69	103,13	78,36	103,97	-2,35	-0,60
0,3047	0,90691	-1,122	77,02	102,96	78,73	103,82	-1,98	-0,75
0,3418	0,93373	-1,163	77,30	102,81	79,06	103,66	-1,65	-0,91
0,3540	0,94258	-1,169	77,40	102,76	79,16	103,61	-1,55	-0,96
0,3878	0,96751	-1,189	77,64	102,63	79,43	103,45	-1,28	-1,12
0,4046	0,98001	-1,199	77,74	102,56	79,56	103,36	-1,15	-1,21
0,4248	0,99507	-1,193	77,90	102,50	79,71	103,26	-1,00	-1,31
0,4477	1,01224	-1,186	78,06	102,42	79,87	103,14	-0,84	-1,43
0,4524	1,01569	-1,177	78,10	102,42	79,90	103,11	-0,81	-1,46
0,5115	1,06062	-1,107	78,54	102,30	80,25	102,78	-0,46	-1,79
0,5554	1,09423	-1,008	78,89	102,30	80,46	102,54	-0,25	-2,03
0,5982	1,12809	-0,940	79,13	102,23	80,62	102,33	-0,09	-2,24
0,6547	1,17323	-0,806	79,47	102,24	80,75	102,11	0,04	-2,46
0,6956	1,20669	-0,706	79,69	102,25	80,80	102,01	0,09	-2,56
0,7477	1,25037	-0,586	79,92	102,25	80,81	101,97	0,10	-2,60
0,7994	1,29484	-0,464	80,12	102,26	80,79	102,05	0,08	-2,52
0,8507	1,34009	-0,335	80,31	102,33	80,76	102,21	0,05	-2,36
0,8964	1,38132	-0,220	80,46	102,45	80,73	102,41	0,02	-2,16
0,9221	1,40467	-0,141	80,55	102,76	80,72	102,52	0,01	-2,05
0,9508	1,43162	-0,079	80,62	102,96	80,71	102,62	0,00	-1,95
0,9612	1,44152	-0,059	80,64	103,06	80,71	102,65	0,00	-1,92
0,9636	1,44375	-0,053	80,65	103,11	80,71	102,65	0,00	-1,92
0,9728	1,45265	-0,037	80,67	103,21	80,71	102,67	0,00	-1,90
0,9836	1,46304	-0,019	80,69	103,42	80,71	102,68	0,00	-1,89
0,9885	1,46785	-0,012	80,69	103,56	80,71	102,68	0,00	-1,89
0,9944	1,47365	-0,006	80,70	103,58	80,71	102,68	0,00	-1,89
0,9976	1,47684	-0,002	80,70	103,71	80,71	102,67	0,00	-1,90

Tabela 18: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + dietilamina) a 303,15 K e pressão atmosférica.

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 1}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 2}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0028	0,69573	-0,023	73,19	105,37	73,71	105,39	-7,52	0,00
0,0052	0,69728	-0,041	73,27	105,35	73,80	105,39	-7,43	0,00
0,0198	0,70681	-0,152	73,57	105,24	74,32	105,38	-6,91	-0,01
0,0260	0,71086	-0,191	73,91	105,20	74,52	105,38	-6,71	-0,01
0,0586	0,73226	-0,405	74,32	104,98	75,47	105,34	-5,76	-0,05
0,0594	0,73279	-0,407	74,37	104,97	75,49	105,34	-5,74	-0,05
0,0685	0,73874	-0,456	74,57	104,92	75,72	105,32	-5,51	-0,07
0,0728	0,74153	-0,473	74,73	104,90	75,82	105,31	-5,41	-0,08
0,0952	0,75626	-0,570	75,24	104,78	76,32	105,27	-4,91	-0,12
0,1102	0,76620	-0,634	75,47	104,72	76,61	105,23	-4,62	-0,16
0,1400	0,78632	-0,770	75,72	104,54	77,13	105,16	-4,10	-0,23
0,1664	0,80411	-0,856	76,08	104,41	77,53	105,09	-3,70	-0,30
0,2133	0,83622	-0,987	76,60	104,21	78,15	104,94	-3,08	-0,45
0,2650	0,87247	-1,124	76,99	103,94	78,72	104,76	-2,51	-0,63
0,3047	0,90067	-1,184	77,34	103,78	79,12	104,60	-2,11	-0,79
0,3418	0,92740	-1,230	77,63	103,62	79,46	104,44	-1,77	-0,95
0,3540	0,93621	-1,237	77,73	103,58	79,57	104,38	-1,66	-1,01
0,3878	0,96103	-1,259	77,98	103,45	79,86	104,21	-1,37	-1,18
0,4046	0,97349	-1,271	78,09	103,38	79,99	104,12	-1,24	-1,27
0,4248	0,98847	-1,264	78,25	103,32	80,15	104,01	-1,08	-1,38
0,4477	1,00556	-1,256	78,42	103,24	80,32	103,89	-0,91	-1,50
0,4524	1,00901	-1,249	78,47	103,24	80,35	103,86	-0,88	-1,53
0,5115	1,05371	-1,176	78,93	103,12	80,72	103,52	-0,51	-1,87
0,5554	1,08718	-1,077	79,29	103,12	80,94	103,27	-0,29	-2,12
0,5982	1,12087	-1,006	79,55	103,05	81,10	103,04	-0,13	-2,35
0,6547	1,16578	-0,867	79,90	103,06	81,24	102,81	0,01	-2,58
0,6956	1,19905	-0,763	80,13	103,07	81,30	102,69	0,07	-2,70
0,7477	1,24247	-0,636	80,38	103,07	81,32	102,64	0,09	-2,75
0,7994	1,28665	-0,505	80,60	103,08	81,31	102,69	0,08	-2,70
0,8507	1,33157	-0,365	80,80	103,15	81,28	102,83	0,05	-2,56
0,8964	1,37254	-0,243	80,96	103,27	81,25	103,01	0,02	-2,38
0,9221	1,39572	-0,159	81,06	103,57	81,24	103,12	0,01	-2,27
0,9508	1,42247	-0,091	81,13	103,78	81,23	103,22	0,00	-2,17
0,9612	1,43228	-0,067	81,16	103,88	81,23	103,25	0,00	-2,14
0,9636	1,43448	-0,060	81,17	103,93	81,23	103,26	0,00	-2,13
0,9728	1,44331	-0,042	81,19	104,03	81,23	103,28	0,00	-2,11
0,9836	1,45364	-0,023	81,21	104,24	81,23	103,30	0,00	-2,09
0,9885	1,45841	-0,014	81,21	104,37	81,23	103,30	0,00	-2,09
0,9944	1,46414	-0,005	81,22	104,40	81,23	103,30	0,00	-2,09
0,9976	1,46732	-0,002	81,23	104,53	81,23	103,30	0,00	-2,09

Tabela 19: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + trietilamina) a 288,15 K e pressão atmosférica.

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 1}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 2}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0095	0,73667	-0,076	71,67	138,09	71,71	138,23	-7,98	0,00
0,0109	0,73733	-0,087	71,73	138,08	71,77	138,23	-7,92	0,00
0,0179	0,74077	-0,142	71,78	138,02	72,02	138,22	-7,67	-0,01
0,0201	0,74186	-0,159	71,81	138,00	72,09	138,22	-7,60	-0,01
0,0282	0,74582	-0,217	72,00	137,94	72,35	138,22	-7,34	-0,01
0,0500	0,75668	-0,375	72,19	137,77	72,93	138,19	-6,76	-0,04
0,0529	0,75815	-0,396	72,20	137,75	73,00	138,19	-6,69	-0,04
0,0653	0,76444	-0,478	72,37	137,65	73,25	138,17	-6,44	-0,06
0,0729	0,76830	-0,527	72,45	137,59	73,39	138,16	-6,30	-0,07
0,0995	0,78193	-0,677	72,88	137,41	73,78	138,13	-5,91	-0,10
0,1412	0,80412	-0,931	73,09	137,08	74,20	138,07	-5,49	-0,16
0,1705	0,82010	-1,071	73,40	136,87	74,43	138,03	-5,26	-0,20
0,2011	0,83703	-1,193	73,75	136,67	74,66	137,97	-5,03	-0,26
0,2559	0,86914	-1,463	73,97	136,20	75,12	137,84	-4,57	-0,39
0,2973	0,89414	-1,596	74,32	135,89	75,54	137,68	-4,15	-0,55
0,3683	0,93954	-1,825	74,73	135,28	76,42	137,24	-3,27	-0,99
0,3912	0,95466	-1,868	74,91	135,09	76,73	137,05	-2,96	-1,18
0,4403	0,98850	-1,976	75,20	134,63	77,40	136,56	-2,29	-1,67
0,4670	1,00728	-1,988	75,43	134,43	77,76	136,27	-1,93	-1,96
0,4825	1,01808	-1,961	75,62	134,37	77,96	136,08	-1,73	-2,15
0,5172	1,04326	-1,934	75,95	134,16	78,39	135,66	-1,30	-2,57
0,5348	1,05596	-1,872	76,19	134,14	78,58	135,44	-1,11	-2,79
0,5774	1,08802	-1,763	76,63	133,99	79,00	134,92	-0,69	-3,31
0,6266	1,12681	-1,617	77,11	133,83	79,36	134,38	-0,33	-3,85
0,6357	1,13422	-1,593	77,18	133,79	79,41	134,29	-0,28	-3,94
0,6858	1,17596	-1,417	77,62	133,65	79,62	133,89	-0,07	-4,34
0,7489	1,23115	-1,121	78,19	133,70	79,72	133,64	0,03	-4,59
0,8006	1,28008	-0,926	78,53	133,52	79,72	133,66	0,03	-4,57
0,8711	1,35090	-0,591	79,01	133,58	79,67	133,88	-0,02	-4,35
0,9035	1,38583	-0,459	79,18	133,41	79,66	133,95	-0,03	-4,28
0,9353	1,42106	-0,293	79,37	133,64	79,67	133,91	-0,02	-4,32
0,9495	1,43736	-0,228	79,45	133,66	79,67	133,82	-0,02	-4,41
0,9617	1,45154	-0,165	79,51	133,87	79,68	133,71	-0,01	-4,52
0,9700	1,46147	-0,126	79,56	133,95	79,68	133,61	-0,01	-4,62
0,9763	1,46892	-0,097	79,59	134,09	79,68	133,52	-0,01	-4,71
0,9840	1,47829	-0,064	79,62	134,18	79,69	133,39	0,00	-4,84
0,9880	1,48325	-0,047	79,64	134,24	79,69	133,31	0,00	-4,92
0,9951	1,49202	-0,019	79,67	134,35	79,69	133,15	0,00	-5,08
0,9960	1,49311	-0,015	79,67	134,37	79,69	133,13	0,00	-5,10

Tabela 20: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + trietilamina) a 293,15 K e pressão atmosférica.

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 1}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 2}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0095	0,73203	-0,081	71,75	138,96	72,03	139,11	-8,16	0,00
0,0109	0,73269	-0,092	71,78	138,95	72,09	139,11	-8,10	0,00
0,0179	0,73611	-0,147	71,97	138,89	72,35	139,10	-7,84	-0,01
0,0201	0,73718	-0,162	72,16	138,88	72,42	139,10	-7,77	-0,01
0,0282	0,74113	-0,223	72,28	138,81	72,69	139,10	-7,50	-0,01
0,0500	0,75192	-0,382	72,55	138,64	73,28	139,07	-6,91	-0,04
0,0529	0,75339	-0,405	72,54	138,62	73,35	139,07	-6,84	-0,04
0,0653	0,75965	-0,489	72,70	138,52	73,62	139,05	-6,57	-0,06
0,0729	0,76348	-0,537	72,82	138,46	73,76	139,04	-6,43	-0,07
0,0995	0,77706	-0,694	73,21	138,27	74,18	139,00	-6,01	-0,11
0,1412	0,79910	-0,947	73,48	137,94	74,63	138,94	-5,56	-0,17
0,1705	0,81499	-1,090	73,80	137,73	74,89	138,89	-5,30	-0,22
0,2011	0,83182	-1,213	74,16	137,52	75,13	138,84	-5,06	-0,27
0,2559	0,86373	-1,484	74,39	137,05	75,61	138,70	-4,58	-0,41
0,2973	0,88857	-1,617	74,75	136,74	76,04	138,53	-4,15	-0,58
0,3683	0,93365	-1,842	75,19	136,13	76,91	138,09	-3,28	-1,02
0,3912	0,94867	-1,885	75,37	135,95	77,22	137,90	-2,97	-1,21
0,4403	0,98229	-1,993	75,66	135,48	77,88	137,43	-2,31	-1,68
0,4670	1,00095	-2,004	75,90	135,28	78,24	137,13	-1,95	-1,98
0,4825	1,01174	-1,983	76,08	135,21	78,44	136,95	-1,75	-2,16
0,5172	1,03671	-1,950	76,42	135,00	78,86	136,54	-1,33	-2,57
0,5348	1,04935	-1,890	76,66	134,98	79,05	136,32	-1,14	-2,79
0,5774	1,08123	-1,782	77,10	134,83	79,47	135,80	-0,72	-3,31
0,6266	1,11982	-1,638	77,58	134,66	79,83	135,26	-0,36	-3,85
0,6357	1,12717	-1,613	77,65	134,62	79,88	135,17	-0,31	-3,94
0,6858	1,16876	-1,445	78,08	134,45	80,09	134,76	-0,10	-4,35
0,7489	1,22357	-1,142	78,67	134,49	80,20	134,48	0,01	-4,63
0,8006	1,27219	-0,946	79,01	134,30	80,21	134,48	0,02	-4,63
0,8711	1,34254	-0,605	79,50	134,35	80,17	134,66	-0,02	-4,45
0,9035	1,37725	-0,472	79,67	134,16	80,17	134,71	-0,02	-4,40
0,9353	1,41220	-0,301	79,87	134,40	80,17	134,66	-0,02	-4,45
0,9495	1,42839	-0,234	79,94	134,41	80,17	134,58	-0,02	-4,53
0,9617	1,44245	-0,169	80,01	134,63	80,18	134,47	-0,01	-4,64
0,9700	1,45229	-0,129	80,06	134,74	80,18	134,37	-0,01	-4,74
0,9763	1,45971	-0,100	80,09	134,83	80,18	134,29	-0,01	-4,82
0,9840	1,46899	-0,065	80,12	134,98	80,19	134,16	0,00	-4,95
0,9880	1,47392	-0,048	80,14	135,02	80,19	134,08	0,00	-5,03
0,9951	1,48262	-0,019	80,17	135,19	80,19	133,94	0,00	-5,17
0,9960	1,48370	-0,015	80,18	135,25	80,19	133,91	0,00	-5,20

Tabela 21: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + trietilamina) a 298,15 K e pressão atmosférica.

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 1}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 2}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0095	0,72737	-0,081	72,22	139,85	72,46	140,00	-8,25	0,00
0,0109	0,72802	-0,091	72,35	139,84	72,52	140,00	-8,19	0,00
0,0179	0,73142	-0,147	72,48	139,78	72,77	139,99	-7,94	-0,01
0,0201	0,73249	-0,163	72,60	139,77	72,85	139,99	-7,86	-0,01
0,0282	0,73642	-0,226	72,70	139,70	73,11	139,99	-7,60	-0,01
0,0500	0,74715	-0,387	72,96	139,53	73,70	139,96	-7,01	-0,04
0,0529	0,74860	-0,408	72,98	139,50	73,77	139,96	-6,94	-0,04
0,0653	0,75483	-0,495	73,13	139,40	74,04	139,94	-6,67	-0,06
0,0729	0,75864	-0,544	73,24	139,35	74,18	139,93	-6,53	-0,07
0,0995	0,77215	-0,705	73,62	139,15	74,61	139,89	-6,10	-0,11
0,1412	0,79404	-0,957	73,92	138,82	75,09	139,83	-5,62	-0,17
0,1705	0,80984	-1,103	74,24	138,60	75,36	139,78	-5,35	-0,22
0,2011	0,82656	-1,226	74,61	138,40	75,62	139,72	-5,09	-0,28
0,2559	0,85826	-1,498	74,85	137,92	76,12	139,57	-4,59	-0,43
0,2973	0,88296	-1,634	75,21	137,61	76,56	139,40	-4,15	-0,60
0,3683	0,92772	-1,856	75,67	137,00	77,43	138,96	-3,28	-1,04
0,3912	0,94262	-1,896	75,86	136,82	77,74	138,77	-2,97	-1,23
0,4403	0,97603	-2,005	76,15	136,35	78,40	138,30	-2,31	-1,70
0,4670	0,99457	-2,016	76,39	136,15	78,75	138,01	-1,96	-1,99
0,4825	1,00529	-1,995	76,57	136,08	78,94	137,84	-1,77	-2,16
0,5172	1,03008	-1,960	76,92	135,88	79,35	137,42	-1,36	-2,58
0,5348	1,04267	-1,902	77,15	135,84	79,55	137,21	-1,16	-2,79
0,5774	1,07438	-1,797	77,59	135,68	79,96	136,70	-0,75	-3,30
0,6266	1,11275	-1,655	78,06	135,50	80,32	136,16	-0,39	-3,84
0,6357	1,12007	-1,630	78,14	135,46	80,37	136,07	-0,34	-3,93
0,6858	1,16143	-1,464	78,57	135,28	80,59	135,65	-0,12	-4,35
0,7489	1,21593	-1,162	79,15	135,31	80,70	135,35	-0,01	-4,65
0,8006	1,26425	-0,964	79,50	135,10	80,72	135,32	0,01	-4,68
0,8711	1,33414	-0,619	79,99	135,13	80,69	135,45	-0,02	-4,55
0,9035	1,36857	-0,481	80,17	134,96	80,69	135,49	-0,02	-4,51
0,9353	1,40328	-0,307	80,38	135,18	80,69	135,43	-0,02	-4,57
0,9495	1,41934	-0,239	80,45	135,21	80,69	135,35	-0,02	-4,65
0,9617	1,43330	-0,173	80,53	135,43	80,70	135,25	-0,01	-4,75
0,9700	1,44308	-0,132	80,57	135,52	80,70	135,15	-0,01	-4,85
0,9763	1,45042	-0,101	80,60	135,66	80,71	135,07	0,00	-4,93
0,9840	1,45964	-0,066	80,64	135,80	80,71	134,95	0,00	-5,05
0,9880	1,46454	-0,049	80,66	135,81	80,71	134,88	0,00	-5,12
0,9951	1,47318	-0,020	80,69	135,93	80,71	134,74	0,00	-5,26
0,9960	1,47425	-0,016	80,69	136,01	80,71	134,72	0,00	-5,28

Tabela 22: Densidade, volume molar em excesso, volume molar aparente, volume parcial molar e volume parcial molar em excesso para o sistema (clorofórmio + trietilamina) a 303,15 K e pressão atmosférica.

x_1	ρ (g.cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 1}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$V_{\phi 2}$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_1^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)	$\bar{V}_2^E$ (cm ³ .mol ⁻¹)
0,0095	0,72269	-0,081	72,69	140,76	72,90	140,91	-8,33	0,00
0,0109	0,72334	-0,092	72,75	140,75	72,95	140,91	-8,28	0,00
0,0179	0,72672	-0,149	72,89	140,69	73,20	140,90	-8,03	-0,01
0,0201	0,72778	-0,165	73,04	140,67	73,28	140,90	-7,95	-0,01
0,0282	0,73169	-0,229	73,12	140,60	73,54	140,90	-7,69	-0,01
0,0500	0,74236	-0,393	73,37	140,43	74,13	140,87	-7,10	-0,04
0,0529	0,74379	-0,412	73,43	140,40	74,20	140,87	-7,03	-0,04
0,0653	0,74999	-0,501	73,56	140,30	74,47	140,85	-6,76	-0,06
0,0729	0,75377	-0,550	73,69	140,25	74,62	140,84	-6,61	-0,07
0,0995	0,76719	-0,711	74,08	140,05	75,05	140,80	-6,18	-0,11
0,1412	0,78896	-0,968	74,37	139,71	75,55	140,73	-5,68	-0,18
0,1705	0,80467	-1,117	74,68	139,49	75,84	140,68	-5,39	-0,23
0,2011	0,82126	-1,237	75,08	139,29	76,11	140,62	-5,12	-0,29
0,2559	0,85276	-1,511	75,33	138,81	76,63	140,46	-4,60	-0,45
0,2973	0,87729	-1,646	75,69	138,50	77,08	140,29	-4,15	-0,62
0,3683	0,92174	-1,866	76,16	137,89	77,95	139,85	-3,28	-1,06
0,3912	0,93654	-1,907	76,35	137,71	78,26	139,67	-2,97	-1,24
0,4403	0,96970	-2,012	76,66	137,25	78,91	139,20	-2,32	-1,71
0,4670	0,98814	-2,026	76,89	137,04	79,25	138,92	-1,98	-1,99
0,4825	0,99878	-2,004	77,08	136,97	79,45	138,74	-1,78	-2,17
0,5172	1,02339	-1,966	77,43	136,77	79,85	138,33	-1,38	-2,58
0,5348	1,03596	-1,915	77,65	136,72	80,04	138,12	-1,19	-2,79
0,5774	1,06746	-1,808	78,10	136,56	80,45	137,62	-0,78	-3,29
0,6266	1,10561	-1,667	78,57	136,37	80,81	137,08	-0,42	-3,83
0,6357	1,11291	-1,645	78,64	136,32	80,86	136,99	-0,37	-3,92
0,6858	1,15403	-1,479	79,07	136,13	81,08	136,56	-0,15	-4,35
0,7489	1,20822	-1,178	79,66	136,15	81,20	136,25	-0,03	-4,66
0,8006	1,25625	-0,980	80,00	135,93	81,22	136,19	-0,01	-4,72
0,8711	1,32568	-0,632	80,50	135,94	81,21	136,28	-0,02	-4,63
0,9035	1,35987	-0,491	80,69	135,76	81,20	136,30	-0,03	-4,61
0,9353	1,39434	-0,315	80,89	135,97	81,21	136,23	-0,02	-4,68
0,9495	1,41027	-0,244	80,97	136,00	81,21	136,14	-0,02	-4,77
0,9617	1,42412	-0,177	81,04	136,23	81,22	136,04	-0,01	-4,87
0,9700	1,43383	-0,136	81,09	136,32	81,22	135,95	-0,01	-4,96
0,9763	1,44114	-0,105	81,12	136,40	81,23	135,87	0,00	-5,04
0,9840	1,45026	-0,068	81,16	136,62	81,23	135,75	0,00	-5,16
0,9880	1,45512	-0,050	81,18	136,65	81,23	135,68	0,00	-5,23
0,9951	1,46369	-0,019	81,21	136,88	81,23	135,54	0,00	-5,37
0,9960	1,46476	-0,016	81,21	136,87	81,23	135,53	0,00	-5,38

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Scatchard, G.; Hamer, W.J.; “The Application of Equations for the Chemical Potentials to Partially Miscible Solutions”, *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935) 1805.
2. Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th, completely rev. ed., vol. A2, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Federal Republic of Germany, 1989, pp. 1-10.
3. Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th, completely rev. ed., vol. A6, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Federal Republic of Germany, 1989, pp. 233-256.
4. Tôrres, R.B.; Marchiore, A.C.M.; Volpe, P.L.O.; “Volumetric properties of binary mixtures of (water + organic solvents) at temperatures between $T = 288.15$ K and $T = 303.15$ K at $p = 0.1$ MPa”, *J. Chem. Thermodyn.*, **38** (2006) 526.
5. Tôrres, R.B.; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O.; “Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of Acetonitrile and Chloroalkanes at 298,15 K and Atmospheric Pressure with Application of the ERAS Model” *Fluid Phase Equilibr.*, **200** (2002) 1.
6. Tôrres, R.B.; Francesconi, A.Z.; “Application of the ERAS Model to Binary Mixtures of Diethylamine and s-Butylamine with Acetonitrile in the Temperature Range (288,15 – 303,15) K”, *Fluid Phase Equilibr.*, **200** (2002) 317.
7. Tôrres, R.B.; “Efeito da Hidratação Hidrofóbica e da Interação Hidrofóbica sobre o Volume Molar em Excesso de Soluções Líquidas Binárias de Água-Álcool a Diferentes Temperaturas e Pressão Atmosférica: Estudo Experimental e Modelagem” Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 2004.
8. Tôrres, R.B.; Francesconi, A.Z.; “Modeling of Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of Acetonitrile with amines using the Prigogine-Flory Paterson Theory”, *J. Mol. Liq.*, **103** (2003) 99.

9. Tôrres, R.B.; Francesconi, A.Z.; Volpe, P.L.O.; “Volumetric Properties of Binary Mixtures of Acetonitrile and Chloroalkanes at 25°C and Atmospheric Pressure”, *J. Solution Chem.*, **32** (2003) 417.
- 10.Redlich, O.; Kister, A.T.; “Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classifications of Solutions”, *Ind. Eng. Chem.*, **40** (1948) 345.
- 11.Manual de Instruções DMA 4500/5000, Medidor de Densidade/gravidade Específica/Concentração, Produzido por Anton Paar, Graz, Áustria.
- 12.Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K.; “Organic Solvents.Physical Properties and Methods of Purification”, 4th ed.; Wiley Interscience, New York, 1986.
- 13.CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition., CRC Press, Boca Raton, 2004-2005.
- 14.Takenaka, M.; Tanaka, R.; Murakami, S.; “Determinations of excess volumes of (cyclohexane + benzene) between 293,15 and 303,15K by use of a vibrating tube densimeter”, *J. Chem. Thermodyn.*, **12** (1980) 849
- 15.Davis, M. I.; “Thermodynamic and Related Studies of Amphiphile plus Water—Systems”, *Chem. Soc. Rev.*, **127** (1993) 127.
- 16.Acree Jr, W. E.; “Thermodynamic Properties of Nonelectrolyte Solution”, Academic Press., New York, 1984.
- 17.Perron, G.; Couture, L.; Desnoyers, J. E.; “Correlations of the Volumes and Heat-Capacities of Solutions with their Solid-Liquid Phase-Diagrams”, *J. Solution. Chem.*, **21** (1992) 433.
- 18.Perron, G.; Desnoyers, J. E.; “Treatment of Excess Thermodynamic Quantities for Liquid Mixtures”, *J. Solution. Chem.*, **26** (1997) 749.
- 19.Prolongo, M. G.; Masegosa, R. M.; Fuentes, I. H.; “Viscosities and Excess Volumes of Binary Mixtures Formed by the Liquids Acetonitrile, Pentyl Acetato, and Carbon Tetrachloride at 25 °C”, *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 2163.

20. Kinart, C. M.; Kinart, W. J.; Checinska-Majaka, D.; Cwiklinska, A.; "Volumetric behaviour of binary liquid mixtures of 2-methoxyethanol with n-butylamine, sec-butylamine and tert-butylamine", *J. of Mol. Liq.*, **109** (2004) 19.
21. Bondi, A.; "van de Waals Volumes and Radii", *J. Phys. Chem.*, **68** (1964) 441.
22. Goralski, P.; Wasiak, M.; Bald, A.; "Heat Capacities, Speeds of Sound, and Isothermal Compressibilities of Some n-Amines and Tri-n-amines at 298.15K", *J. Chem. Eng. Data*, **47** (2002) 83.
23. Salas, A. J.; Katz, M.; "Excess molar volume of dichloroethane with alkanols at different temperatures", *Fluid Phase Equilibr.* **166** (1998) 197.
24. Tôrres, R. B.; Francesconi, A. Z.; Volpe, P. L. O.; "Experimental study and modelling using the ERAS-Model of the excess molar volume of acetonitrile-alkanol mixtures at different temperatures and atmospheric pressure", *Fluid Phase Equilibr.* **210** (2003) 287.
25. Fenclová, D.; Vrbka, P.; Dohnal, V.; Reháč, K. R.; a-Miaja, G. C.; "(Vapour + liquid) equilibria and excess molar enthalpies for mixtures with strong complex formation. Trichloromethane or 1-bromo-1-chloro-2,2,2-trifluoroethane (halothane) with tetrahydropyran or piperidine", *J. Chem. Thermodyn.*, **34** (2002) 361.
26. Dohnal, V.; Costas, M.; "Thermodynamics of Complex Formation in Chloroform-Oxygenated Solvent Mixtures" *J. Solution Chem.* **25** (1996) 635.
27. Ewell, R. H.; "On the Correlation of Fluidity Curves with Freezing Point Curves in Binary Systems", *J. Chem. Phys.*, **5** (1937) 967.
28. Jeffrey, G. A.; "The ups and downs of C-H hydrogen bonds", *J. Mol. Struct.*, **485/486** (1999) 293.
29. Goutev, N.; Matsuura, H.; "Hydrogen Bonding in Chloroform Solutions of Ethylenedioxy Ethers. Spectroscopic Evidence of Bifurcated Hydrogen Bonds", *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) 4741.

30. Reichardt, C.; "Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry", 2th Edn, VCH, Weinheim, 1990, 13.
31. Huggins, M. C.; Pimentel, G. C.; Shoolery, J. N.; "Proton Magnetic Resonance of Chloroform in Solution : Evidence for Hydrogen Bonding", *J. Chem. Phys.*, **23** (1955) 1244.
32. Khare, B. N.; Mitra, S. S.; Lengyel, G.; "Infrared and Dielectric Studies of Chloroform as a Proton Donor in Hydrogen-Bond Formation", *J. Chem. Phys.*, **47** (1967) 5173.
33. Data, P.; Barrow, G. M.; "Infrared Spectral Evidence for Complex Formation between Ammonia and Halogen-Containing Compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 3053.
34. Launtenberger, W. J.; Jones, E. N.; Miller, J. G.; "The Reaction of Amines with Haloalkanes. I. The Photochemical Reaction of n-Butylamine with Carbon Tetrachloride", *J. Am. Chem. Soc.*, **90** (1968) 1110.
35. Biaselle, C. J.; Miller, J. G.; "Reaction of Amines with Haloalkanes. II. The Stability and Photochemical Decomposition of the Complex Formed by n-Butylamine with Carbon Tetrachloride", *J. Am. Chem. Soc.*, **96** (1974) 3813.
36. Stevenson, D. P.; Coppinger, G. M.; "Solvent Effects on $n \rightarrow \sigma^*$ Transitions; Complex Formation Between Amines and Halomethanes", *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962) 149.
37. S.L. Oswald, S. L.; Desai, J. S.; Ijardar, S. P.; Malek, N. I.; "Studies of viscosities of dilute solutions of alkylamine in non-electrolyte solvents. II. Haloalkanes and other polar solvents", *Thermochim. Acta*, **427** (2005) 51.
38. Erra-Balsells, R.; Frasca, A. R.; "Photochemical Reactions of Aliphatic Amines in Dichloromethane Solution", *Aust. J. Chem.*, **41** (1988) 103.
39. Kopečni, M. M.; Milonjić, S. K.; Djordjević, N. M.; " Thermodynamics of Molecular Association Tri-n-Alkylamine-Chloroalkane Systems", *J. Chrom.*, **139** (1977) 1.

40. Sheridan, J. P.; Martire, D. E.; Banda, F. P.; "Thermodynamics of Molecular Association by Gas-Liquid Chromatography. IV. Haloalkane Acceptors with Di-n-octylmethylaniline and Tri-n-hexylaniline", *J. Am. Chem. Soc.*, **95** (1973) 4788.
41. Martire, D. E.; Sheridan, J. P.; King, J. W.; O'Donnell, S. E.; "Thermodynamics of Molecular Association. 9. An NMR Study of Hydrogen Bonding of CHCl_3 and CHBr_3 to Di-n-octyl Ether, Di-n-octyl Thioether, and Di-n-octylmethylaniline", *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 3101.
42. Dawber, J. G.; "Magneto-optical Rotation Studies of Liquids", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.-I*, (1979) 370.
43. Rowlinson, J. R.; Swinton, F. L.; Liquids and liquid mixtures. 3th ed., Butterworths, London. 1985.
44. Thacker, R.; Rowlinson, J. S.; "The Physical Properties of some Polar Solutions. 1. Volumes and Heats of Mixing" *Trans. Faraday Soc.* **50** (1954) 1036.
45. Riesco, N.; Villa, S.; González, I. G.; Cobos, J. C.; "Thermodynamics of organic mixtures containing amines I. Excess molar volumes at 298.15 K for triethylamine or tributylamine + *n*-alkane systems. Comparison with Flory results", *Fluid Phase Equilib.*, **202** (2002) 345
46. Shug, J.; Chang, W. M.; "Self-Association of Butylamines", *J. Phys. Chem.*, **75** (1971) 938.
47. Wolff, H.; Landeck, H.; Frerichs, H. P.; Wolff, E.; "The association of normal and tertiary butylamine in mixtures with *n*-hexane according to isothermal vapour pressure measurements", *Fluid Phase Equilib.*, **109** (1995) 245.
48. Villa, S.; González, J. A.; Garcia De La Fuente, I.; Riesco, N.; Cobos, J. C.; "Thermodynamics of Organic Mixtures Containing Amines. II. Excess Molar Volumes at 25°C for Methylbutylamine+Alkane Systems and Eras Characterization of Linear Secondary Amine+Alkane Mixtures", *J. Solution Chem.*, **31** (2002) 1019.

49. Maham, Y.; Teng, T. T.; Mather, ^a E.; Hepler, L. G.; "Volumetric properties of (water + diethanolamine) systems", *Can. J. Chem.*, **73** (1995) 1514.
50. Visser, C.; Heuveland, W. J. M.; Dunn, L. A.; Somsen, G.; "Some Properties of Binary Liquid Mixtures : Apparent molar Volumes and Heat Capacities at 298,15K Over the Whole Mole Fraction Range", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **174** (1978) 1159.
51. Wang, C.; Li, H.; Zhu, L.; Han, S.; "NMR and Excess Volumes Studies in DMF-Alcohol Mixtures", *J. Solution. Chem.*, **31** (2002) 109.
52. Chand, A.; Handa, Y. P.; Fenby, D. V.; "Excess volumes of triethylamine + chloroform at 298,15 and 308,15K", *J. Chem. Thermodyn.* **7** (1975) 401.
53. Hepler, L. G.; Kooner, Z. S.; Roux-Desgranges, G.; Grolier, J-P. E.; "Thermal and Volumetric Properties of Chloroform + Triethylamine Mixtures and the Ideal associated Solution Model of Complex Formation", *J. Solution Chem.*, **14** (1985) 579.
54. Shutte, R. P.; Liu, T. C.; Hepler, L. H.; "Viscosities of mixtures of chloroform + triethylamine: analyses in terms of three components (A, B, and AB)" *Can. J. Chem.*, **67** (1989) 446.
55. Acevedo, . L.; Katz, M.; "Molar Excess and Partial Molar Excess Volumes of n-Butylamine with Chloroalkanes at different Temperatures", *Thermochim. Acta.*, **156** (1989) 199.
56. Acevedo, . L.; Arancibia, E. L.; Katz, M.; "Molar and Partial Molar Excess Volumes of Di-n-Butylamine with Chloroalkanes at 25⁰C", *J. Solution Chem.*, **22** (1993) 191.
57. Acevedo, . L.; Katz, M.; "Viscosities and Thermodynamics Viscous Flow of some Binary Mixtures at different Temperatures", *J. Solution Chem.*, **19** (1990) 1041.
58. Acevedo, . L.; Arancibia, E. L.; Katz, M.; "Excess Viscosities and Thermodynamics Viscous Flow of n-Butyl-1-Butanamine with Chloroalkanes at 298,15K", *Thermochim. Acta.*, **195** (1992) 129.

59. Reed, T. M.; Taylor, T. E.; "Viscosities of Liquid Mixtures", *J. Phys. Chem.*, **63** (1959) 58.
60. Heric, E. L.; Brewer, J. G.; "Viscosity of Some Binary liquid Nonelectrolyte Mixtures", *J. Chem. Eng. Data.*, **12** (1967) 574.
61. Fort, R. J.; Moore, W. R.; "Viscosity of Binary Liquid Mixtures", *Trans. Faraday Soc.*, **62** (1966) 1112.
62. Ratajczak, H.; "Charge-Transfer Properties of the Hydrogen Bond. I. Theory of the Enhancement of Dipole Moment of Hydrogen-Bonded Systems", *J. Phys. Chem.*, **76** (1972) 3000.
63. Tamres, M.; Searles, S.; Leighly, E. M.; Mohrman, D. W.; "Hydrogen Bond Formation with Pyridines and Aliphatic Amines", *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1954) 3983.
64. Hepler, L. G.; Fenby, V.; "Thermodynamic study of complex formation between triethylamine and chloroform", *J. Chem. Thermodyn.*, **5** (1973) 471.
65. Sheridan, J. P.; Martire, D. E.; Tewari, Y. B.; "Thermodynamics of Molecular Association by Gas-Liquid Chromatography. II. Haloalkane Acceptors with Di-n-octyl Ether and Di-n-octyl Thioether as Electron Donors", *J. Am. Chem. Soc.*, **94** (1972) 3294.
66. Resa, J. M.; González, C.; Landaluce, S. O.; Lanz, J.; "Vapor-Liquid Equilibrium of Binary Mixtures Containing Diethylamine + Diisopropylamine, Diethylamine + Dipropylamine, and Chloroform + Diisopropylamine at 101.3 kPa, and Vapor Pressures of Dipropylamine", *J. Chem. Eng. Data*, **45** (2000) 867.
67. Stapleton, G. W.; Bellay, M.; Wulff, C. A.; Hepler, L. G.; "Compound Formation in the Chloroform-Triethylamine System", *J. Chem. Eng. Data*, **11** (1966) 95.
68. Handa, Y. P.; Fenby, D. V.; Jones, D. E.; "Vapour pressure of triethylamine + chloroform and triethylamine + dichloromethane", *J. Chem. Thermodyn.*, **7** (1975) 337.

69. Matsui, T.; Hepler L. G.; Fenby, D. V.; "Thermodynamic Investigation of Complex Formation by Hydrogen Bonding in Binary Liquid Systems. Chloroform with Triethylamine, Dimethyl Sulfoxide, and Acetone", *J. Phys. Chem.*, **77** (1973) 2397.