

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

**ESTUDO EXPERIMENTAL E MODELAGEM DO VOLUME EM EXCESSO
DE SOLUÇÕES SALINAS DE ÁGUA E ACETONITRILA A 298,15 K**

Autora: Ms.Eng. Simone Ribeiro Morrone

Orientador: Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

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

1050066

outubro/1998



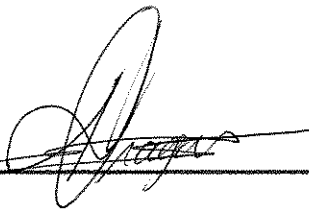
Tese de Doutorado defendida e aprovada em 16 de outubro de 1998 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



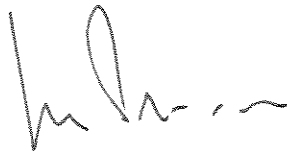
Prof.Dr. Artur Zaghini Francesconi
Orientador



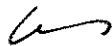
Prof.Dr. Luiz Roberto Terron
Titular



Prof.Dr. Aécio Pereira Chagas
Titular

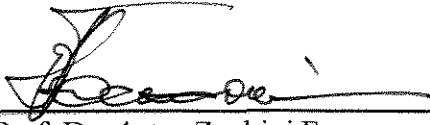


Prof.Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira
Titular



Prof.Dr. Roger Josef Zemp
Titular

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pela Engenheira Simone Ribeiro Morrone e aprovada pela Comissão Julgadora em 16 de outubro de 1998.



Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi
Orientador

A meu filho André,
e a meu marido Marcos,
meus dois amores.

AGRADECIMENTOS

À minha família, meus pais, Lúcia e Nicolau, meus irmãos, Rogério, Michelle, Fabrício e Leonardo por todo o apoio, compreensão e paciência nos momentos difíceis.

Ao Professor Doutor Artur Zaghini Francesconi, que algum dia possa retribuí-lo pela atenção e orientação.

A todos meus colegas de pós-graduação da FEQ, em especial a Sonia Maria Batista, José Vicente Hallak D'Ângelo, Frede de Oliveira Carvalho e Maria de Lourdes Oliveira Maia; suas amizades estarão sempre guardadas no meu coração.

A CAPES pelo auxílio financeiro para a elaboração desta tese.

“Passem-se dias, horas, meses, anos
Amadureçam-se as ilusões da vida
Prossiga ela sempre dividida
Entre compensações e desenganos.”

(Vinícius de Moraes)

ÍNDICE

Capítulo 1-Introdução	1
Capítulo 2-Revisão Bibliográfica	3
2.1.Introdução	3
2.2.Água	4
2.3.Acetonitrila	6
2.4.Sistema água-acetonitrila	8
2.5.Sistemas água-acetonitrila-sal	10
Capítulo 3-Formalismo Termodinâmico	12
3.1.Grandezas excesso	12
3.2.Relações termodinâmicas	15
Capítulo 4-Métodos Experimentais	18
4.1.Introdução	18
4.2.Dilatometria	19
4.2.1.Dilatômetros de batelada	19
4.2.2.Dilatômetros de diluição	20
4.3.Densitometria	22
4.3.1.Picnômetros	22
4.3.2.Osciladores mecânicos	23
4.4.Comparação dos métodos experimentais	24
Capítulo 5-Modelagem	25
5.1.Introdução	25
5.2.Modelo ERAS	26
5.2.1.Teoria da solução associada	26
5.2.2.Equação de estado de Flory	27
5.2.3.Modelo ERAS	30
5.3.Modelagens propostas	32
5.3.1.Modelagem por Debye-Hückel	32
5.3.2.Modelagem por Hepler	38
5.3.3.ERAS modificado	39

Capítulo 6-Materiais e Métodos	40
6.1.Introdução	40
6.2.Reagentes	41
6.3.Densímetro da Anton Paar DMA 55	42
6.4.Preparo das amostras	44
6.5.Medidas	46
6.6.Análise das incertezas	48
Capítulo 7-Resultados e Discussão	58
7.1.Parâmetros de cálculo	58
7.2.Tabelas e gráficos dos resultados	63
7.3.Análise quanto aos resultados experimentais	104
7.4.Análise quanto às modelagens	106
Capítulo 8-Conclusões	109
Referências Bibliográficas	111
Apêndice	115

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.2.1-grandezas físico-químicas da água, éter metílico e álcool metílico.	4
Tabela 2.3.1-constantes dielétricas e momentos dipolares de alguns líquidos.	6
Tabela 6.2.1-caracterização dos reagentes líquidos.	41
Tabela 6.6.1-massas específicas.	52
Tabela 6.6.2-volumes parciais molares à diluição infinita e massas molares dos sais.	52
Tabela 6.6.3-derivadas parciais e incertezas no volume excesso para acetato de cálcio.	53
Tabela 6.6.4-derivadas parciais e incertezas no volume excesso para acetato de potássio.	54
Tabela 6.6.5-derivadas parciais e incertezas no volume excesso para brometo de tetraetilamônio.	55
Tabela 6.6.6-derivadas parciais e incertezas no volume excesso para cloreto de lítio.	56
Tabela 6.6.7-derivadas parciais e incertezas no volume excesso para tetrafenilboreto de sódio.	57
Tabela 7.1.1-parâmetros ERAS a 298,15K.	58
Tabela 7.1.2-parâmetros de Debye-Hückel.	61
Tabela 7.1.3-parâmetros de Hepler.	61
Tabela 7.1.4-raios iônicos.	62
Tabela 7.1.5-parâmetros ERAS modificado.	62
Tabela 7.2.1-sistema água/acetoneitrila a 298,15K.	64
Tabela 7.2.2-dados de Handa e Benson (1981) para sistema água/acetoneitrila a 298,15K.	65
Tabela 7.2.3-dados de Moreau e Douh�ret (1975) para sistema água/acetoneitrila a 298,15K.	66
Tabela 7.2.4-dados de van Meurs e Somsen (1993) para sistema água/acetoneitrila a 298,15K.	66

Tabela 7.2.5-comparação com dados da literatura para o sistema água/acetonitrila a 298,15K.	67
Tabela 7.2.6-sistema água/acetonitrila/acetato de cálcio a 0,001.	71
Tabela 7.2.7-sistema água/acetonitrila/acetato de cálcio a 0,002.	71
Tabela 7.2.8-sistema água/acetonitrila/acetato de cálcio a 0,003.	71
Tabela 7.2.9-sistema água/acetonitrila/acetato de potássio a 0,001.	75
Tabela 7.2.10-sistema água/acetonitrila/acetato de potássio a 0,002.	75
Tabela 7.2.11-sistema água/acetonitrila/acetato de potássio a 0,003.	76
Tabela 7.2.12-sistema água/acetonitrila/acetato de potássio a 0,004.	76
Tabela 7.2.13-sistema água/acetonitrila/brometo de tetraetilamônio a 0,001.	82
Tabela 7.2.14-sistema água/acetonitrila/brometo de tetraetilamônio a 0,002.	83
Tabela 7.2.15-sistema água/acetonitrila/brometo de tetraetilamônio a 0,003.	84
Tabela 7.2.16-sistema água/acetonitrila/brometo de tetraetilamônio a 0,004.	85
Tabela 7.2.17-sistema água/acetonitrila/brometo de tetraetilamônio a 0,020.	86
Tabela 7.2.18-sistema água/acetonitrila/cloreto de lítio a 0,001.	91
Tabela 7.2.19-sistema água/acetonitrila/cloreto de lítio a 0,002.	92
Tabela 7.2.20-sistema água/acetonitrila/cloreto de lítio a 0,003.	93
Tabela 7.2.21-sistema água/acetonitrila/cloreto de lítio a 0,004.	94
Tabela 7.2.22-sistema água/acetonitrila/tetrafenilboreto de sódio a 0,001.	99
Tabela 7.2.23-sistema água/acetonitrila/tetrafenilboreto de sódio a 0,002.	100
Tabela 7.2.24-sistema água/acetonitrila/tetrafenilboreto de sódio a 0,003.	100
Tabela 7.2.25-desvios para sistema água/acetonitrila.	107
Tabela 7.2.26-desvios para acetato de cálcio.	107
Tabela 7.2.27-desvios para acetato de potássio.	107
Tabela 7.2.28-desvios para brometo de tetraetilamônio.	107
Tabela 7.2.29-desvios para cloreto de lítio.	107
Tabela 7.2.30-desvios para tetrafenilboreto de sódio.	107
Tabela 7.2.31-ajustes polinomiais para água/acetonitrila.	108
Tabela 7.2.32-ajustes polinomiais para acetato de potássio.	108
Tabela 7.2.33-ajustes polinomiais para brometo de tetraetilamônio.	108
Tabela 7.2.34-ajustes polinomiais para cloreto de lítio.	108
Tabela 7.2.35-ajustes polinomiais para tetrafenilboreto de sódio.	108

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.2.1-representação esquemática da água.	4
Figura 2.2.2-estrutura cooperativa da água.	5
Figura 2.3.1-estrutura da acetonitrila segundo Kratochwill et al.	7
Figura 4.2.1-dilatômetro de Duncan et al.	19
Figura 4.2.2-dilatômetro de Bottomley e Scott.	20
Figura 6.3.1-esquema do oscilador mecânico.	44
Figura 6.4.1-esquema do frasco de amostra.	45
Figura 6.4.2-esquema da aparelhagem.	46
Figura 6.4.3-esquema do sensor de temperatura.	46

NOMENCLATURA

A_H = constante de Hepler.

A_V = constante de Debye-Hückel para volume do eletrólito.

A_γ = constante de Debye-Hückel para coeficiente de atividade médio do eletrólito.

a = coeficiente angular de uma reta ; constante de calibração do densímetro.

B_{DH} = parâmetro ajustável de Debye-Hückel.

B_H = constante de Hepler.

B_{MX} = parâmetro ajustável de Pitzer.

b = constante de calibração do densímetro.

C = concentração molar.

C_{DH} = parâmetro ajustável de Debye-Hückel.

C_{MX} = parâmetro ajustável de Pitzer.

c = constante elástica.

c_p = capacidade calorífica molar.

d = densidade de carga elétrica.

e = carga do elétron.

f = frequência de oscilação.

G = energia livre de Gibbs.

H = entalpia.

\bar{h} = entalpia parcial molar.

Δh^* = entalpia de formação da associação.

I = força iônica.

K = constante de associação.

k = constante de Boltzmann.

M = grandeza de solução.

ΔM = incremento na grandeza de solução.

m = molalidade; massa.

N_o = número de Avogadro.

n = número de moles; grau de polimerização.

PM = massa molar.

p = pressão.
 q = carga elétrica.
 R = constante dos gases ideais.
 r = raio iônico.
 S = entropia.
 s = relação entre área superficial e volume das moléculas.
 T = temperatura.
 t = período de oscilação.
 U = energia interna.
 V = volume.
 \bar{V} = volume parcial molar.
 V_ϕ = volume aparente molar.
 Δv^* = variação volumétrica devida à associação.
 x = fração molar.
 z = valência do íon.

Letras gregas:

α = coeficiente de expansão térmica.
 α_{mod} = parâmetro do ERAS modificado.
 β = compressibilidade isotérmica.
 χ_{AB} = parâmetro de interação de Flory.
 ε = constante dielétrica.
 γ = coeficiente de pressão; coeficiente de atividade.
 Φ = fração volumétrica; potencial elétrico.
 κ = recíproco do comprimento.
 μ = potencial químico.
 ν = coeficiente estequiométrico.
 θ = fração de segmento.
 ρ = massa específica.

Sobrescrito:

id = ideal.

E = excesso.

o = componente puro.

* = grandeza característica.

~ = grandeza reduzida.

∞ = diluição infinita.

Subscrito:

A = água.

B = acetonitrila.

AB = cruzado água-acetonitrila.

calc = calculado.

DH = Debye-Hückel.

f = físico.

H = Hepler.

i = componente.

j = componente.

mod = modificado.

q = químico.

s = sal.

+ = cátion.

- = ânion.

RESUMO

O volume excesso de sistemas salinos de água e acetonitrila, a 298,15 K, é estudado nesta tese, através da obtenção de dados experimentais por método indireto (densitometria por oscilação mecânica) e propostas de modelagens teóricas.

Os sais utilizados são: acetato de cálcio, acetato de potássio, brometo de tetraetilamônio, cloreto de lítio, tetrafenilboreto de sódio, a diversas concentrações.

Para todos os sistemas há contrações volumétricas, quando comparados ao sistema água-acetonitrila, sendo os maiores efeitos para acetato de cálcio e brometo de tetraetilamônio.

O volume excesso é considerado uma soma de três contribuições: química, física e eletrostática. As duas primeiras são obtidas pelo modelo ERAS, enquanto são propostas três modelagens teóricas para quantificar o termo eletrostático: Debye-Hückel, Hepler e ERAS modificado. A primeira é parte do modelo de Pitzer, adaptado por Monnin, e apresenta, em alguns casos, resultados satisfatórios. A abordagem de Hepler é a mais simples em termos de cálculos, mas os resultados não são bons. A terceira alternativa para o termo eletrostático é uma modificação no modelo original de Heintz (ERAS) e é a melhor modelagem para o efeito salino estudada.

ABSTRACT

Excess volumes of salty systems of water-acetonitrile, at 298.15 K, are studied in this thesis through experimental data obtained by densitometer (with a vibrating-tube densimeter) and theoretical modelling.

The salts are: calcium acetate, potassium acetate, tetraethylammonium bromide, lithium chloride, sodium tetraphenylborate, at different concentrations.

For all systems there are volumetric contractions, whenever they are compared to water-acetonitrile system. The major effects are observed for calcium acetate and tetraethylammonium bromide.

Excess volume is considered as a sum of three contributions: chemical, physical and electrostatic. The first and the second contributions are calculated by ERAS model, while three proposals are made for the electrostatic one: Debye-Hückel, Hepler and modified ERAS. The former is part of Pitzer's model, adapted by Monnin, and presents, in some cases, adequate results. Hepler's proposal is the simplest one to perform, but the results are not good. The third alternative for the electrostatic effect is a modification of original ERAS model and is the best one for the systems analysed.

1 - INTRODUÇÃO

1.1.RELEVÂNCIA DO TEMA

A dissolução de um sal em uma solução líquida altera as atividades dos componentes presentes na solução, devido às interações moleculares entre as substâncias líquidas e os íons. O chamado efeito salino é o fenômeno resultante destas interações moleculares decorrentes da adição do eletrólito ao sistema líquido.

Como o efeito salino modifica as pressões de vapor dos componentes voláteis, é possível sua aplicação em processos de separação, que usem o sal como agente extrativo. Portanto, são necessários estudos que quantifiquem estes efeitos a fim de que projetos de equipamentos de separação mais econômicos sejam realizados. Para que os projetos sejam feitos, os equilíbrios de fases devem ser conhecidos e conseqüentemente, é necessário o desenvolvimento de teorias de solução apropriadas.

As teorias de solução calculam as diversas grandezas das soluções, como por exemplo, entalpia excesso, energia livre de Gibbs em excesso e volume excesso, levando em consideração as características físicas e químicas de seus componentes, bem como as forças intermoleculares existentes na solução, partindo de conceitos da termodinâmica estatística.

Dentre as grandezas de solução, o volume excesso é bastante sensível para testar teorias de solução por ter pequena magnitude e por estar diretamente relacionado às características estruturais dos componentes e da solução como um todo, além de não ser resultante de uma soma de grandezas como a energia livre de Gibbs em excesso. Além disto, o volume excesso é uma grandeza facilmente mensurável.

O volume excesso de uma solução pode ter sua origem em um dos seguintes fatores ou na combinação destes:

- diferença de tamanho entre as moléculas componentes;
- diferença de forma entre as moléculas componentes;
- variações estruturais tais como variações nas orientações moleculares;
- variações nas energias de interações moleculares tanto entre moléculas iguais quanto entre moléculas distintas;
- formação de novas espécies químicas.

Nos modelos existentes para soluções com eletrólitos geralmente, a descrição do efeito salino é feita através da energia livre de Gibbs em excesso[PITZER (1973), RASTOGI e TASSIOS (1987), NICOLAISEN et al (1993), GMEHLING et al (1994)].

O estudo do volume excesso destas soluções apresenta-se como uma nova forma para testar modelagens, já que é uma grandeza bastante sensível e de fácil obtenção experimental.

1.2.OBJETIVOS

Pretende-se analisar o efeito de diferentes sais no volume excesso de soluções salinas de água e acetonitrila. O sistema água-acetonitrila foi escolhido por ser um sistema de componentes polares, miscível à temperatura ambiente e cujos componentes apresentam naturezas químicas muito diferentes. Como consequência, as interações solvente-solvente são significativas e as interações íon-solvente dependem da natureza dos íons. Outro aspecto importante é que as soluções água-acetonitrila têm interesse na recuperação de metais preciosos de concentrados e na remoção do ferro na lixiviação hidrometalúrgica [HEFTER et al (1990)]. Além destes fatores, o comportamento do volume excesso de soluções água-acetonitrila é bastante conhecido [MOREAU e DOUHÉRET (1975), HANDA e BENSON (1981), EASTEAL e WOOLF (1982), EASTEAL e WOOLF (1988), MARCUS e MIGRON (1991), MEURS e SOMSEN (1993)]. Os sais a serem utilizados são: acetato de potássio, acetato de cálcio, cloreto de lítio, brometo de tetraetilamônio e tetrafenilboreto de sódio. Estes sais foram escolhidos pelos seguintes motivos:

- afinidade preferencial por um dos componentes;
- raios iônicos, isto é, tamanho dos sais;
- naturezas dos sais;
- influência de cátions e ânions de mesmo grupo periódico.

O volume excesso será medido por método indireto (densitometria) à pressão ambiente e à temperatura de 298,15 K para várias concentrações dos sais.

Além do estudo do efeito salino no volume excesso, tem-se a intenção de propor uma modelagem que permita quantificar o efeito salino no volume excesso, partindo do modelo ERAS [HEINTZ (1985)].

O modelo ERAS admite que as grandezas excesso são resultantes da soma de contribuições químicas e físicas. O modelo a ser proposto levará em conta as contribuições químicas e físicas, segundo o modelo original de Heintz e a estas será adicionado um termo eletrostático, representando o efeito salino.

É importante ressaltar que a grande maioria dos estudos com soluções salinas envolve grandezas excesso como a entalpia [VILCU e IRINEI (1969)] e energia livre de Gibbs [PLATFORD (1971), ROBINSON (1973)] em solventes puros, principalmente a água.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.INTRODUÇÃO

A revisão será dividida nos seguintes tópicos:

- estrutura da água;
- estrutura da acetonitrila;
- sistema água-acetonitrila;
- sistemas água-acetonitrila-sal.

Esta divisão tem por objetivo permitir uma melhor análise do comportamento do volume excesso do sistema binário água-acetonitrila e do sistema ternário água-acetonitrila-sal. Deve-se salientar que não foi encontrado nenhum trabalho de sistemas salinos com acetonitrila e outro solvente, que não a água.

É importante notar que serão apresentados modelos de estruturas mais aceitas para a água e acetonitrila, uma vez que o volume excesso está relacionado a fatores estruturais.

2.2.ÁGUA

A água líquida apresenta várias propriedades físicas únicas, tendo em vista sua baixa massa molar em comparação a líquidos semelhantes, indicando características específicas em sua estrutura molecular. Alguns exemplos são: os elevados pontos de ebulição e de fusão, alta capacidade calorífica, decréscimo no volume molar na fusão e conseqüente contração entre 0°C e 4°C. Estas anomalias são devidas a fortes interações moleculares, principalmente por ligações hidrogênio. Como ilustração, são comparados a água ao éter metílico e ao álcool metílico, a fim de verificar a influência da substituição dos hidrogênios da água nas grandezas físico-químicas relacionadas na tabela 2.2.1 abaixo.

Tabela 2.2.1-Grandezas físico-químicas da água, éter metílico e álcool metílico.

Substância	ponto de ebulição (em K)	ponto de fusão (em K)	massa específica a 273,15K (em g/cm ³)	momento dipolar (em D)
água	373	273	0,9984	1,84
álcool metílico	338	179	0,810	1,70
éter metílico	248	135	0,736	1,69

fonte: "Handbook of Chemistry and Physics", 67 ed, 1987.

Um modelo bastante aceito para a estrutura da água líquida foi proposto por NÉMETHY e SCHERAGA (1962), partindo da abordagem de Lennard-Jones e Pople para descrever a água não-associada e da abordagem de Frank e Wen para a água associada. Desta forma, são considerados dois estados distintos para a água: um formado por moléculas sujeitas a interações dipolo-dipolo e outro constituído por estruturas tridimensionais semelhantes à do gelo. A figura abaixo representa esquematicamente a estrutura da água líquida.

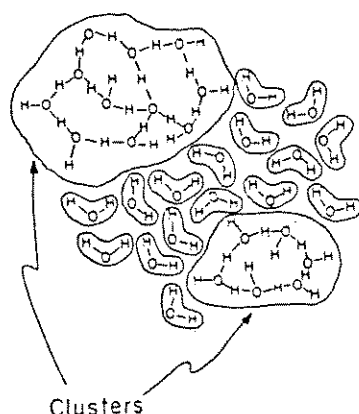


Figura 2-Representação esquemática da água

O modelo proposto por FRANK e WEN (1957) postula que, quimicamente, a formação da ligação hidrogênio é uma interação ácido-base. Considerar a estrutura abaixo:

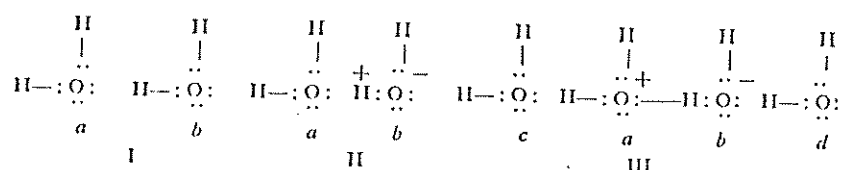


Figura 3-Estrutura cooperativa da água

Quando a ligação é formada, a molécula **a** se torna mais ácida e a molécula **b**, mais básica que as moléculas de água não-ligadas. Isto traz como conseqüências: o fato da ligação **a-b** ser fortalecida, se **a** puder também se ligar com outra molécula **c** e/ou **b** se ligar a **d**; e a promoção das tendências de formar **c-a** e **b-d**, devido a existência de **a-b**.

A estrutura III produz uma separação parcial da carga e permite que as moléculas **a** e **b** possam se ligar mais facilmente com as moléculas vizinhas **c** e **d**. Este é um fenômeno cooperativo porque as ligações não são formadas e quebradas isoladamente e sim em grupos, produzindo “clusters” de curta duração (em torno de 10^{-11} s) de regiões com grande número de ligações hidrogênio circundadas por regiões sem ligações hidrogênio. A formação e dissolução destes “clusters” estão associadas a flutuações de energia local (um abaixamento de energia produz a formação de clusters).

A água não-associada apresenta interações dipolo-dipolo, conforme descrito por LENNARD-JONES e POPLÉ (1951). Nesse trabalho foram discutidas as associações moleculares em líquidos, surgidas das interações entre os pares eletrônicos descompartilhados. O modelo proposto por eles admite que as ligações hidrogênio podem ser “dobradas” ao invés de quebradas. Estas fortes ligações dipolo-dipolo restringem a orientação mútua das moléculas, mas permitem alguma liberdade rotacional.

2.3.ACETONITRILA

Segundo a classificação de BURGER (1983), a acetonitrila é um solvente aprótico dipolar (contém hidrogênio, mas não doa próton para ligações hidrogênio) com constante dielétrica relativamente alta.

A tabela 2.3.1 abaixo apresenta as constantes dielétricas e momentos dipolares para água, acetonitrila e alguns alcoóis.

Tabela 2.3.1-Constantes dielétricas e momentos dipolares de alguns líquidos

substância	constante dielétrica	momento dipolar (em D)
água	80,0	1,84
acetonitrila	36,0	3,94
metanol	32,6	1,71
etanol	24,3	1,73
1-propanol	20,0	1,67

fonte: KRATOCHVIL et al. (1972).

Existe uma tendência a chamar a interação existente na acetonitrila como associação com formação de dímeros. Porém, tal termo é incorretamente empregado, já que a denominação “dímero” é usada para a interação dipolo-dipolo, que ocorre na acetonitrila. Os pesquisadores mencionados abaixo procuraram estabelecer uma estrutura para a acetonitrila, através de diversos métodos de análise estrutural.

KRATOCHWILL et al. (1973), através de difração de raios-X, a 293,15 K, calcularam a distribuição eletrônica radial na tentativa de estabelecer uma estrutura para a acetonitrila. A conclusão é que a acetonitrila forma “clusters”, resultantes de interações dipolo-dipolo, dentro dos quais existe um arranjo molecular bem definido. A unidade das células que formam os clusters tem geometria ortorrômbica e contém oito moléculas de eixos dipolares dispostos paralela e antiparalelamente. A figura abaixo ilustra a estrutura proposta.

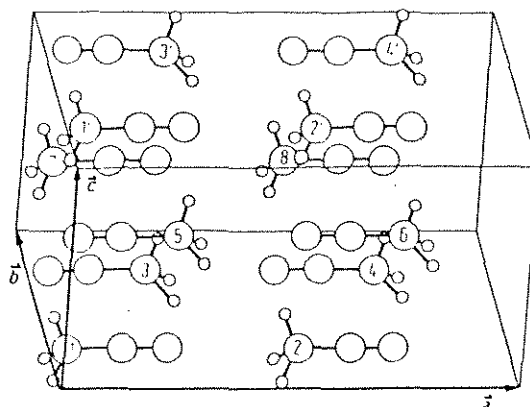


Figura 4-Estrutura da acetonitrila segundo Kratochwill et al

A estrutura na forma de “clusters” também foi encontrada por LOEWENSCHUSS e YELLIN (1975), em estudos de espectros de Raman. Segundo estes autores, a estrutura dos clusters é mantida mesmo em grandes diluições e em temperaturas até 75°C.

GRAMSTAD e TJESSEM (1977), através de medidas dos momentos dipolares, constataram que o interior do “cluster” é formado por estruturas planares paralelas e antiparalelas.

2.4.SISTEMA ÁGUA-ACETONITRILA

Um estudo que se preocupou em correlacionar as variações estruturais e volumes excesso foi o de MOREAU e DOUHÉRET (1975). Utilizando um picnômetro (incerteza de $0,01 \text{ cm}^3/\text{mol}$ no volume excesso), as medidas cobriram a faixa de 278,15 K a 308,15 K. A conclusão do trabalho foi que a faixa de concentração poderia ser dividida em três partes:

-faixa rica em água ($0 \leq x_{ac} \leq 0,2$), na qual os espaços vazios da estrutura da água são preenchidos progressivamente pelas moléculas da acetonitrila, sem que haja uma modificação da estrutura da água.

-região intermediária ou de micro-heterogeneidade ($0,2 \leq x_{ac} \leq 0,8$), na qual ocorrem quebras sucessivas na estrutura da água e o tamanho dos agregados é reduzido. É nesta faixa que o volume excesso tem o seu mínimo ($-0,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para $x_{ac} = 0,35$, a 298,15 K).

-região rica em acetonitrila ($0,8 \leq x_{ac} \leq 1,0$), na qual a estrutura inicial da acetonitrila é progressivamente perturbada pela adição das moléculas de água.

De VISSER et al (1978) investigaram as interações entre água e solventes como acetonitrila, dimetilsulfato, dimetilacetamida e formamida através de medidas densitométricas e calorimétricas, a 298,15 K, com as quais foram calculados os volumes molares aparentes e capacidades caloríficas excesso. Eles concluíram que a capacidade da acetonitrila de quebrar a estrutura da água é devida à interação molecular com a água. Esta interação tende a mudar a distribuição e o tamanho dos "clusters" de água.

Um exame quanto à dependência das grandezas excesso do sistema água-acetonitrila em relação à pressão foi feito por GÖTZE e SCHNEIDER (1980). Utilizando um dilatômetro de batelada inserido numa autoclave, efetuaram medidas até 250 MPa com temperaturas de 273,15 K a 348,15 K de soluções equimolares de água-acetonitrila. As incertezas nos volumes excesso ficaram em $\pm 0,002 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Com os volumes excesso foram calculados as energias livres de Gibbs em excesso, entalpias excesso e entropias excesso. Foi constatada uma mudança nos aspectos das curvas do volume excesso com o aumento da pressão, passando de parabólicas negativas a sigmóides com partes positivas a altas frações de acetonitrila. As outras grandezas excesso decresceram com o aumento da pressão, sendo que o comportamento do sistema se desvia cada vez mais do ideal.

HANDA e BENSON (1981) fizeram medidas densitométricas rigorosas de soluções água-acetonitrila na faixa de 15°C a 35°C, levantando dados volumétricos como volumes excesso, coeficientes de expansão térmica e expansibilidades parciais molares. Encontraram um efeito oposto ao sugerido por MOREAU e DOUHÉRET na faixa rica em água, admitindo que ocorrem quebras na estrutura da água. Este comportamento explicaria os máximos obtidos nos coeficientes de expansão térmica e nas expansibilidades nesta região.

O trabalho de GÖTZE e SCHNEIDER (1980) foi estendido por EASTEAL e WOOLF (1982), sendo que a faixa de concentração foi totalmente coberta até 250 MPa e 298,15 K e novamente por EASTEAL e WOOLF (1988), desta vez ampliando as faixas de temperatura de 278 K a 323 K e pressão de 0,1 a 280 MPa. Neste último trabalho, calcularam-se as energias livres de Gibbs em excesso, entalpias excesso e entropias excesso. Somente as entalpias excesso variaram consideravelmente com a pressão, isto é, aumentando-se a pressão, as entalpias diminuíam, a baixas concentrações de acetonitrila, ou seja, a acetonitrila se acomodava na estrutura da água (conforme o conceito de MOREAU e DOUHÉRET (1975)). A altas frações molares de acetonitrila, as entalpias excesso tornam-se mais positivas com o aumento da pressão.

Na tentativa de acabar com a discussão sobre a existência ou não das três regiões na faixa de concentração, MARCUS e MIGRON (1991) fizeram um estudo espectrofotométrico e confirmaram a existência das três regiões.

MEURS e SOMSEN (1993), usando um densímetro do tipo oscilador mecânico, obtiveram densidades de 0 a 25°C e calcularam volumes excesso e volumes molares aparentes. Concluíram que não houve grande variação nos volumes excesso quanto à temperatura e reafirmaram a existência das três regiões.

2.5.SISTEMAS ÁGUA-ACETONITRILA-SAL

TREINER et al (1976) estudaram o sistema água-acetonitrila-brometo de tetrabutilamônio através de pressões de vapor de soluções diluídas (molalidades < 0,03 molal) a 298,15 K. Com os dados de pressão de vapor, foram calculadas as energias livres de Gibbs em excesso e de transferência. Mostrou-se que a energia livre de Gibbs de transferência do eletrólito é favorecida da água para soluções ricas em água e desfavorecida para regiões ricas em acetonitrila. Os íons do eletrólito têm comportamentos diferentes: o cátion requer a criação de uma cavidade no solvente (efeito de interação não-específico), o que contribui negativamente para a energia livre de Gibbs de transferência. Para o íon brometo, a energia livre de Gibbs de transferência é positiva.

COX et al (1979) analisaram as grandezas de transferência de soluções eletrolíticas (0,01 a 0,001 molar) de água-acetonitrila com os seguintes sais: cloretos de lítio, sódio, célio e potássio; brometos de sódio, potássio e prata; iodetos de potássio, prata e tetrafenilarsênio e tetrafenilboreto de potássio. Como conclusão tem-se que: os eletrólitos simples são mais solúveis em água, isto é, são solvatados preferencialmente pela água, enquanto que a prata e os íons orgânicos têm afinidade pela acetonitrila.

Entalpias de solução foram medidas para água-acetonitrila-brometos de tetraalquilamônio (propil, butil, pentil e heptil), a 273 K, 278 K, 288 K e 298 K, para investigar o efeito da temperatura e do comprimento do grupo alquila por MEURS et al (1989). As conclusões foram:

- a existência de mínimos locais para frações molares de água em torno de 0,7;
- o mínimo torna-se mais pronunciado com o aumento da cadeia do grupo alquila;

Tendo em vista estes resultados, pensou-se na separação dos solventes nas proximidades das partículas de soluto, o que gera contribuições exotérmicas para as entalpias. Esta contribuição exotérmica aumenta com o tamanho do cátion, o que leva a crer que o efeito é devido a cátions hidrofóbicos. A baixas temperaturas, este efeito é mais pronunciado.

HEFTER et al (1990) estudaram volumes aparentes molares e capacidades caloríficas aparentes de soluções água-acetonitrila com os seguintes sais: cloretos de sódio, potássio e de tetrafenilfosfônio; nitratos de prata e de potássio; iodeto de potássio e tetrafenilboreto de sódio, a 25°C, para frações molares de acetonitrila até 0,25 e concentrações de eletrólito 0,1 molal e 0,25 molal. A discussão dos resultados foi feita em termos das contribuições iônicas e não dos eletrólitos como um todo.

BENKO e VOLLÁROVÁ (1994) calcularam as energias livres de Gibbs de transferência, através de medidas de solubilidade de oxiânions (ClO^{-3} , BrO^{-3} , IO^{-3} , ClO^{-4} e IO^{-4}) de sais de célio e potássio, a 298,15 K, para o sistema água-acetonitrila até frações molares de acetonitrila iguais a 0,2. Os resultados foram comparados com os do

sistema água-t-butanol, também medido por eles para frações molares de butanol até 0,12. Para o álcool, as energias livres de Gibbs de transferência foram todas positivas, isto significa que ocorre uma forte interação dos ânions com a água, conforme a concentração do álcool aumenta. Da mesma forma, a simetria do ânion tem papel importante, sendo menores as energias livres de Gibbs de transferência quanto mais simétrico o ânion. Para a acetonitrila, os efeitos nas energias livres de Gibbs de transferência são menos drásticos, chegando a valores negativos para o perclorato e periodato, isto é, os perhaletos são estabilizados com a adição da acetonitrila.

3 - FORMALISMO TERMODINÂMICO

3.1.GRANDEZAS EXCESSO

A diferença entre a grandeza termodinâmica de uma solução e o valor correspondente para solução ideal às mesmas temperatura, pressão e composição é conhecida por grandeza excesso.

SCATCHARD (1937) foi quem introduziu o conceito de grandeza excesso. Para ele, a grandeza excesso também pode ser definida como a diferença entre o incremento na função ao formar um sistema real e o incremento nesta ao formar uma solução ideal, às mesmas temperatura, pressão e composição. Ambas as definições são equivalentes quantitativamente.

Desta forma, para uma grandeza M da solução, a grandeza excesso é:

$$\begin{aligned} M^E[T, p, x] &= M[T, p, x] - M^{id}[T, p, x] \\ &= \Delta M[T, p, x] - \Delta M^{id}[T, p, x] \end{aligned} \quad (3.1.1)$$

onde: M^E é a grandeza excesso;

M é a grandeza da solução;

M^{id} é o valor da grandeza para uma solução ideal;

ΔM é o incremento na grandeza M , quando a solução é formada;

ΔM^{id} é o incremento na grandeza M para a solução ideal.

As expressões termodinâmicas para grandezas extensivas, grandezas parciais molares e grandezas molares têm suas análogas em correspondência direta:

-para entalpia:

$$H = U + pV \quad \rightarrow \quad H^E = U^E + pV^E \quad (3.1.2)$$

-para capacidade calorífica molar:

$$c_p = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_{p,x} \quad \rightarrow \quad c_p^E = \left[\frac{\partial H^E}{\partial T} \right]_{p,x} \quad (3.1.3)$$

-para o potencial químico:

$$\left[\frac{\partial \mu_i / T}{\partial T} \right]_{p,x} = -\frac{\bar{h}_i}{T^2} \quad \rightarrow \quad \left[\frac{\partial \mu_i^E / T}{\partial T} \right]_{p,x} = -\frac{\bar{h}_i^E}{T^2} \quad (3.1.4)$$

onde: H é a entalpia do sistema;
 U é a energia interna do sistema;
 p é a pressão do sistema;
 V é o volume do sistema;
 c_p é a capacidade calorífica molar do sistema;
 T é a temperatura do sistema;
 μ_i é o potencial químico do componente i;
 h_i é a entalpia parcial molar do componente i.

Para certas grandezas intensivas, como a compressibilidade isotérmica β e o coeficiente de expansão térmica α, a equivalente em excesso não é obtida diretamente por analogia às definições das grandezas. Por definição, a compressibilidade isotérmica é:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial p} \right]_{T,x} \quad (3.1.5)$$

sendo: V é o volume;
 p é a pressão;
 T é a temperatura;
 x é a composição.

A compressibilidade isotérmica em excesso é:

$$\beta^E = -\frac{1}{V} \left\{ \left[\frac{\partial V^E}{\partial p} \right]_{T,x} + V^E \beta^{id} \right\} \quad (3.1.6)$$

onde: β^{id} = ∑ φ_i β_i⁰, sendo φ_i as frações volumétricas dos componentes e β_i⁰ são as compressibilidades isotérmicas dos componentes puros.

Uma expressão semelhante é obtida para o coeficiente de expansão térmica α :

$$\alpha^E = -\frac{1}{V} \left\{ \left[\frac{\partial V^E}{\partial T} \right]_{p,x} + V^E \alpha^{id} \right\} \quad (3.1.7)$$

onde: $\alpha^{id} = \sum \phi_i \alpha_i^0$, sendo α_i^0 os coeficientes de expansão térmica dos componentes puros.

Ou seja,

$$\beta^E \neq \frac{1}{V^E} \left[\frac{\partial V^E}{\partial p} \right]_{T,x} \quad (3.1.8)$$

$$\alpha^E \neq \frac{1}{V^E} \left[\frac{\partial V^E}{\partial T} \right]_{p,x} \quad (3.1.9)$$

3.2.RELAÇÕES TERMODINÂMICAS

Das definições de entalpia e energia livre de Gibbs em excesso [VAN NESS e ABBOTT, 1982]:

$$H^E = U^E + pV^E \quad (3.2.1)$$

$$G^E = U^E + pV^E - TS^E \quad (3.2.2)$$

e usando-se a equação fundamental,

$$dU^E = TdS^E - pdV^E \quad (3.2.3)$$

obtem-se a derivada da energia livre de Gibbs em excesso em relação à pressão, mantendo-se a temperatura e a composição constantes.

Derivando-se a entalpia excesso em relação à pressão:

$$\left[\frac{\partial H^E}{\partial p} \right]_{T,n_j} = \left[\frac{\partial U^E}{\partial p} \right]_{T,n_j} + V^E + p \frac{\partial V^E}{\partial p} \quad (3.2.4)$$

De 3.2.3, a derivada parcial da energia interna em excesso em relação à pressão, mantendo-se a temperatura e a composição constantes, é:

$$\left[\frac{\partial U^E}{\partial p} \right]_{T,n_j} = T \left[\frac{\partial S^E}{\partial p} \right]_{T,n_j} - p \left[\frac{\partial V^E}{\partial p} \right]_{T,n_j} \quad (3.2.5)$$

Para obter a derivada da energia livre de Gibbs em excesso em relação à pressão, é só substituir (3.2.5) em (3.2.4), e levar o resultado à definição da energia livre de Gibbs em excesso:

$$\left[\frac{\partial G^E}{\partial p} \right]_{T,n_j} = \left[\frac{\partial H^E}{\partial p} \right]_{T,n_j} - T \left[\frac{\partial S^E}{\partial p} \right]_{T,n_j} \quad (3.2.6)$$

Logo:

$$\left[\frac{\partial G^E}{\partial p} \right]_{T, n_j} = V^E \quad (3.2.7)$$

A equação acima é uma das mais importantes em termos de volume excesso, pois relaciona a energia livre de Gibbs em excesso ao volume excesso.

Outra relação importante é a que envolve o volume excesso parcial molar de um componente e o coeficiente de atividade deste componente:

$$\left[\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial p} \right]_{T, x} = \frac{\bar{V}_i^E}{RT} \quad (3.2.8)$$

Uma grandeza de interesse é o volume aparente molar [ACREE, 1984], que é usada para tratamento de dados experimentais que envolvem molalidade.

$$V = n_j V_{\phi j} + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^{i=m} n_i V_i^0 \quad (3.2.9)$$

onde: V é o volume da solução;
 V_i^0 é o volume molar do componente i ;
 $V_{\phi j}$ é o volume aparente molar do componente j ;
 n_j é o número de moles do componente j ;
 n_i é o número de mol do componente i exceto o componente j .

A relação entre \bar{V}_j e $V_{\phi j}$ é:

$$\frac{\partial V}{\partial n_j}(T, p, n_1, \dots, n_m) = \bar{V}_j = V_{\phi j} + n_j \frac{\partial V_{\phi j}}{\partial n_j}(T, p, n_1, \dots, n_m) \quad (3.2.10)$$

À diluição infinita, as duas grandezas se igualam:

$$\bar{V}_j^\infty = V_{\phi j}^\infty \quad (3.2.11)$$

O volume aparente molar é uma quantidade que está relacionada ao volume parcial molar. As quantidades aparentes molares podem ser usadas para determinar as quantidades parciais molares.

Por exemplo, conhecendo-se o volume aparente molar de um soluto e traçando-se um gráfico desta grandeza em função da molalidade ou da raiz quadrada da molalidade, pode-se encontrar o volume parcial molar do componente i [HEFTER, 1991]:

$$V_{\phi i} = \frac{PM_i}{\rho_s} - \frac{1}{m_i} \left[\frac{\rho_s - \rho_0}{\rho_s \rho_0} \right] \quad (3.2.12)$$

$$\bar{V}_i = \frac{\partial V_{\phi i}}{\partial m_i} m_i^{1/2} + V_{\phi i}^{\infty} \quad (3.2.13)$$

$$\bar{V}_i = a m_i^{1/2} + V_{\phi i}^{\infty} \quad (3.2.14)$$

onde: $V_{\phi i}$ é o volume aparente molar do componente i ;
 PM_i é a massa molar do componente i ;
 m_i é a molalidade do componente i ;
 ρ_s é a massa específica da solução salina;
 ρ_0 é a massa específica da solução sem o sal;
 a é o coeficiente angular da reta;
 \bar{V}_i é o volume parcial molar do componente i .

4 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1.INTRODUÇÃO

A determinação experimental das variações volumétricas resultantes da formação de uma solução a partir de seus componentes pode ser realizada de duas formas:

- método direto (dilatometria): pela mistura dos líquidos que formam as soluções e leitura direta da variação volumétrica ocorrida.
- método indireto (densitometria): por medidas das massas específicas dos líquidos e da solução formada.

Serão apresentados exemplos dos métodos e também uma comparação entre eles [MORRONE, 1994].

4.2.DILATOMETRIA

Existem dois tipos principais de dilatômetros: os de batelada e os de diluição.

4.2.1.DILATÔMETROS DE BATELADA

Um exemplo bastante simples é o proposto por DUNCAN et al (1966). A aparelhagem contém uma célula em “V” e um capilar graduado, cheio com mercúrio, adaptado à interseção dos ramos. Quantidades conhecidas das substâncias são alimentadas aos ramos. O conjunto é termostaticado e as medidas do volume excessivo são obtidas pela leitura no capilar graduado, após agitação do conjunto e estabelecimento do equilíbrio térmico. As incertezas são da ordem de $\pm 0,002 \text{ cm}^3/\text{mol}$. As principais vantagens são:

- pequenas dimensões (13 cm de altura e 8 cm de largura);
- facilidade de operação;
- rapidez nas leituras.

Dentre as desvantagens destaca-se o grande número de operações necessárias para cobrir a faixa total de concentração.

A representação esquemática está na figura 4.1 abaixo.

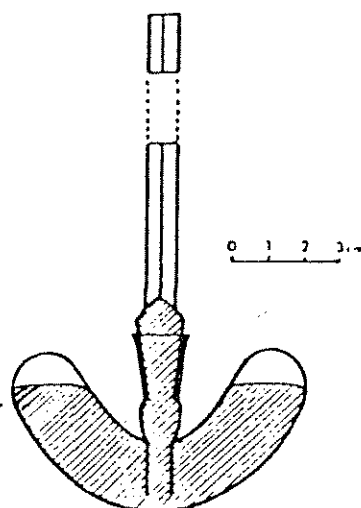


Figura 4.1-Dilatômetro de Duncan et al.

4.2.2.DILATÔMETROS DE DILUIÇÃO

BOTTOMLEY e SCOTT (1974) construíram um dilatômetro de diluição sem torneiras para efetuar a mistura dos líquidos. O conjunto é formado por um bulbo com agitação magnética, uma bureta e um capilar de referência, imerso em banho termostático. Estabelece-se uma marca para o zero do sistema, no capilar. Girando-se em sentido anti-horário, o mercúrio é transferido por um capilar do bulbo para a bureta e o líquido contido nesta passa ao bulbo por outro capilar. A altura do menisco de mercúrio é observada no capilar graduado, indicando a variação volumétrica ocorrida para determinada concentração. Este processo é repetido até que o componente que está no bulbo seja completamente transferido para a bureta. Para cobrir a faixa de concentração, os componentes são invertidos, isto é, o que estava no bulbo é alimentado à bureta e, da mesma forma, o que estava na bureta é alimentado ao bulbo. A incerteza é da ordem de $\pm 0,00015 \text{ cm}^3/\text{mol}$. A figura 4.2 representa este dilatômetro.

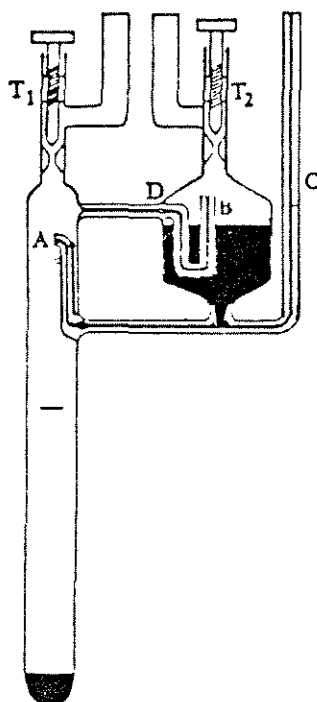


Figura 4.2-Dilatômetro de Bottomley e Scott.

Em comparação aos dilatômetros de batelada, para os quais a cada concentração desejada é necessário alimentar o dilatômetro, os dilatômetros de diluição cobrem quase que totalmente a faixa de concentração, sem que seja preciso fazer a limpeza e

nova alimentação dos componentes. Como desvantagem, os dilatômetros de diluição requerem operação e manutenção mais trabalhosas que os de batelada.

4.3.DENSITOMETRIA

As determinações indiretas do volume excesso são obtidas por densitometria. Dentre os instrumentos mais usados para medidas de massas específicas destacam-se os picnômetros e os densímetros por oscilação mecânica.

Do formalismo da Termodinâmica, tem-se:

$$V^E = V - V^{id} = \sum x_i \bar{V}_i - \sum x_i V_i^0 \quad (4.3.1)$$

Com os valores experimentais das massas específicas, a equação anterior fica:

$$V^E = \sum x_i \frac{PM_i}{\rho_s} - \sum x_i \frac{PM_i}{\rho_i} \quad (4.3.2)$$

sendo: x_i é a fração molar do componente i ;
 V^E é o volume excesso;
 V é o volume da solução;
 V^{id} é o volume da solução ideal de composição, temperatura e pressão iguais às da solução real;
 PM_i é a massa molar do componentes i ;
 ρ_s é a massa específica da solução;
 ρ_i é a massa específica do componente i ;
 \bar{V}_i é o volume parcial molar do componente i ;
 V_i^0 é o volume molar do componente i

4.3.1.PICNÔMETROS

O método mais simples de medir massas específicas é através de picnômetros. A massa específica é medida pela diferença entre a massa de um recipiente com dimensões bem estabelecidas (picnômetro) cheio com a solução e a massa deste vazio. A reprodutibilidade destes método é difícil e sujeita a várias correções, tais como: perdas por evaporação, mistura inadequada dos componentes e composição da fase vapor. Os volumes recomendados para os picnômetros estão na faixa de 10 cm^3 a 30 cm^3 e as incertezas podem chegar a $\pm 0,002 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (HANDA e BENSON, 1979).

4.3.2.OSCILADORES MECÂNICOS

Os densímetros do tipo oscilador mecânico são densímetros digitais de fácil operação e que utilizam quantidades pequenas de amostras (em torno de 1 ml). As incertezas no volume excesso são da ordem de $\pm 0,002 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

As amostras são introduzidas em um tubo em “U”, de volume e massa conhecidos, que oscila mecanicamente conforme a massa específica da substância, sendo lido o período de oscilação. Através da equação abaixo é possível encontrar as massas específicas:

$$\rho = \frac{(t^2 - b)}{a} \quad (4.3.2.1)$$

sendo: ρ a massa específica;
 a, b são constantes de calibração;
 t é o período de oscilação.

A fim de se obter boas precisões nas medidas, é necessário a preparação das soluções de forma bastante cuidadosa e redução das perdas por evaporação, quando trabalhar com substâncias voláteis.

No capítulo 6 serão apresentados maiores detalhes sobre estes densímetros.

4.4.COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS EXPERIMENTAIS

O método mais simples com boa precisão é a densitometria por oscilação mecânica, além de ser especialmente adequado para sistemas que apresentem solutos sólidos e substâncias de altos valores comerciais por utilizarem em torno de 1 ml de amostra.

Os dilatômetros de batelada utilizam volumes menores (em torno de 15 cm³) em comparação aos de diluição (em torno de 100 cm³), mas não podem ser empregados em regiões diluídas. Ambas as técnicas de dilatometria possuem incertezas semelhantes, embora os erros tendam a ser cumulativos na diluição. Apesar da melhor precisão na dilatometria, em comparação à densitometria, a dilatometria requer, além da construção do equipamento para os sistema estudado, manutenção e operação muito mais cuidadosas.



5 - MODELAGEM

5.1.INTRODUÇÃO

A modelagem do volume excesso para os sistemas estudados foi feita partindo-se da hipótese da aditividade de termos, isto é, o volume excesso é decorrente da soma de três contribuições distintas:

- física: que responde pelas interações físicas presentes na solução;
- química: que é resultante de interações específicas entre os componentes;
- salina: que se refere a interações eletrostáticas entre o sal e os solventes.

As contribuições física e química foram obtidas pelo modelo ERAS (Extended Real Associated Solution) [HEINTZ, 1985], enquanto que para quantificar o efeito salino foram feitas três abordagens diferentes: a primeira utilizando um termo na forma de Debye-Hückel; a segunda baseada na eletrostricção dos íons[HEPLER,1957] e a terceira foi uma modificação no modelo ERAS. Estas três propostas, bem como o modelo ERAS serão detalhados nos itens seguintes.

5.2.MODELO ERAS

Este modelo foi inicialmente aplicado a sistemas do tipo álcool-hidrocarboneto, sendo posteriormente testado para outros tipos de sistemas, tais como: álcool-amina-alcano [HEINTZ et al, 1991], álcool-nitrila [PINA,1995] e água-amina [NAGAMACHI, 1996].

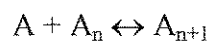
Heintz estabeleceu que as grandezas excesso são resultantes da soma de duas contribuições distintas, uma de caráter químico e outra de caráter físico. A primeira contribuição é dada pela teoria da solução associada [KRETSCHMER e WIEBE,1954], enquanto que a segunda, pela teoria de Flory[FLORY et al,1964].Um aspecto bastante interessante deste modelo é a predição simultânea de grandezas como entalpia excesso, energia livre de Gibbs em excesso e volume excesso.

5.2.1.TEORIA DA SOLUÇÃO ASSOCIADA

Considerando o modelo do reticulado de Flory (1944), que descreve os equilíbrios químicos de soluções poliméricas, KRETSCHMER e WIEBE (1954) explicaram o comportamento de soluções nas quais os componentes se auto-associavam. A auto-associação seria resultante da formação de infinitas ligações de hidrogênio, gerando então uma solução polimérica.

Apesar desta teoria descrever bem grandezas como a entalpia e a energia livre de Gibbs em excesso, ela não é adequada para cálculos de volume excesso, justamente por se basear num modelo de reticulado, no qual não são consideradas as variações volumétricas da solução.

A reação de associação é:



onde: A é o monômero;
n é o grau de polimerização.

O modelo supõe que a constante de associação independe do grau de polimerização e que sua dependência em relação à temperatura é dada por:

$$K_A = \frac{C_{A_{n+1}}}{C_{A_n} C_A} = K_{A_0} \exp \left[\frac{-\Delta h_A^*}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (5.2.1.1)$$

onde: C é a concentração;

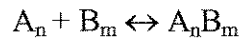
K_{A_0} é a constante de associação da espécie A à temperatura T_0 ;

K_A é a constante de associação da espécie A à temperatura T ;

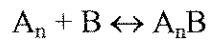
Δh_A^* é a entalpia de formação da espécie A;

R é a constante universal dos gases ideais.

Para a aplicação desta teoria para sistemas nos quais ocorrem associações cruzadas entre duas substâncias da solução (solvatação), foi usada a abordagem de NATH e BENDER (1983) de associação de blocos poliméricos:



Para o caso em que uma das substâncias possui constante de associação bem maior que a da outra substância, pode-se considerar que a solvatação ocorre entre a espécie polimérica da substância de maior constante de equilíbrio e o monômero da outra. Então, a equação é:



De forma que a constante de associação cruzada pode ser definida como:

$$K_{AB} = \frac{C_{A_n B}}{C_{A_n} C_B} \quad (5.2.1.2)$$

5.2.2.EQUAÇÃO DE ESTADO DE FLORY

A equação de estado de Flory (1964) foi escolhida por Heintz porque esta apresenta excelentes resultados para as grandezas excesso de hidrocarbonetos. Posteriormente, esta teoria foi aplicada a soluções líquidas em geral, nas quais as variações volumétricas são decorrentes de variações nos volumes livres dos componentes [PRAUSNITZ et al, 1986].

Flory considerou que líquidos puros têm diferentes volumes livres, isto é, diferentes graus de expansões térmicas, que devem ser levadas em conta, principalmente se as diferenças de formas e tamanhos dos componentes forem grandes.

A equação de estado proposta foi:

$$\frac{\tilde{p}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}\tilde{T}} \quad (5.2.2.1)$$

onde: $\tilde{p} = \frac{p}{p^*}$ é a pressão reduzida da solução;

$\tilde{V} = \frac{V}{V^*}$ é o volume reduzido da solução;

$\tilde{T} = \frac{T}{T^*}$ é a temperatura reduzida da solução.

As grandezas p^* , T^* , V^* são as grandezas características da solução, que são obtidas a partir de dados p-V-T, conforme mostrado a seguir.

-Pressão e temperatura características e volume reduzido:

A pressão característica de uma solução binária composta por A e B é calculada a partir das pressões características e frações volumétricas dos componentes :

$$p^* = p_A^* \Phi_A + p_B^* \Phi_B - \Phi_A \theta_B \chi_{AB} \quad (5.2.2.2)$$

onde: p_A^* e p_B^* são as pressões características de A e B;
 Φ_A e Φ_B são as frações volumétricas de A e B;
 θ_B é a fração de segmento de B;
 χ_{AB} é o parâmetro de interação física de Flory.

A fração de segmento de B é calculada a partir das relações de volume e área superficial e das frações volumétricas dos componentes:

$$\theta_B = \frac{\Phi_B s_B}{\Phi_A s_A + \Phi_B s_B} \quad (5.2.2.3)$$

sendo: s_A e s_B as relações entre área superficial e volume das moléculas A e B, calculadas pelo método de BONDI (1964).

Para a temperatura característica da solução, a expressão é:

$$T^* = \frac{p^*}{\Phi_A p_A^* T_A^{*-1} + \Phi_B p_B^* T_B^{*-1}} \quad (5.2.2.4)$$

onde: T_A^* e T_B^* são as temperaturas características de A e B.

Com os valores de p^* e T^* , calculados pelas equações (5.2.2.3) e (5.2.2.4), encontram-se os valores de \tilde{p} e \tilde{T} . Aplicando-se estes na equação de Flory (5.2.2.1), determina-se o volume reduzido da solução, \tilde{V} .

-Grandezas características dos componentes puros:

As grandezas características dos componentes puros são obtidas a partir dos coeficientes de expansão térmica e dos coeficientes de pressão, conforme as equações abaixo:

$$\tilde{V}_i^{1/3} = \frac{\alpha_i T}{3} (1 + \alpha_i T) + 1 \quad (5.2.2.5)$$

$$\tilde{T}_i = \frac{\tilde{V}_i^{1/3} - 1}{\tilde{V}_i^{1/3}} \quad (5.2.2.6)$$

$$p_i^* = \gamma_i T \tilde{V}_i^2 \quad (5.2.2.7)$$

sendo: α_i é o coeficiente de expansão térmica, dado por $\alpha_i = \frac{1}{v_i} \left[\frac{\partial v_i}{\partial T} \right]_{p \rightarrow 0}$,

γ_i é o coeficiente de pressão, dados por $\gamma_i = \left[\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V = \frac{\alpha_i}{\beta_i}$,

β_i é o coeficiente de compressibilidade, dado por $\beta_i = -\frac{1}{v_i} \left[\frac{\partial v_i}{\partial p} \right]_T$.

-Frações volumétricas dos componentes e dos monômeros:

As frações volumétricas dos componentes são calculadas através dos volumes característicos de cada um dos componentes:

$$\Phi_i = \frac{x_i V_i^*}{\sum x_i V_i^*} \quad (5.2.2.8)$$

As frações dos monômeros ϕ_{A1} e ϕ_{B1} são obtidas pela resolução simultânea das equações:

$$\Phi_A = \frac{\phi_{A1}}{(1 - K_A \phi_{A1})^2} \left[1 + \frac{V_A K_{AB} \phi_{B1}}{V_B (1 - K_B \phi_{B1})} \right] \quad (5.2.2.9)$$

$$\Phi_B = \phi_{B1} \left[1 + \frac{K_{AB} \phi_{A1}}{(1 - K_A \phi_{A1})} \right] \quad (5.2.2.10)$$

As frações volumétricas dos monômeros puros ϕ_{A1}^0 e ϕ_{B1}^0 são obtidos para $\Phi_A = 1$ e $\Phi_B = 0$, no caso de A e $\Phi_B = 1$ e $\Phi_A = 0$, para B.

5.2.3. MODELO ERAS

A equação do modelo ERAS para o volume excessivo de uma solução, em que um dos componentes é auto-associante (componente A) e existe a solvatação entre os componentes, é:

$$V^E = V_f^E + V_q^E \quad (5.2.3.1)$$

sendo as contribuições física e química dadas pelas equações:

$$V_f^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) (\tilde{V} - \Phi_A \tilde{V}_A - \Phi_B \tilde{V}_B) \quad (5.2.3.2)$$

$$V_q^E = x_A K_A \Delta v_A^* \tilde{V} (\phi_{A1} - \phi_{A1}^0) + x_A K_{AB} \Delta v_{AB}^* \tilde{V} \frac{\phi_{B1} (1 - K_A \phi_{A1})}{\frac{V_B}{V_A} + K_{AB} \phi_{B1}} \quad (5.2.3.3)$$

-Parâmetros:

Os parâmetros cruzados K_{AB} , χ_{AB} , e Δv_{AB}^* estão relacionados com as interações e associações entre moléculas distintas e são determinados através de ajustes dos dados experimentais.

Os demais parâmetros (constante de associação da água, variação volumétrica devida à associação da água e parâmetros característicos) foram obtidos da literatura [PINA, 1995 e NAGAMACHI, 1996].

5.3.MODELAGENS PROPOSTAS

5.3.1.MODELAGEM POR DEBYE-HÜCKEL

Os conceitos da existência de partículas carregadas eletricamente em soluções eletrolíticas e da independência destas em relação à aplicação de um campo elétrico foram apropriadamente explicados para soluções diluídas de eletrólitos fortes através da teoria de Debye-Hückel [PROCK e McCONKEY, 1962].

A teoria de Debye-Hückel está baseada nas seguintes hipóteses:

- a ionização total do soluto (eletrólito);
- é possível determinar a distribuição da nuvem eletrônica ao redor de um íon central e a energia envolvida em tal distribuição;
- o solvente é um meio contínuo.

Considerar um íon simples movendo-se através da solução eletrolítica diluída. Sejam:

- n_i^0 , o número médio de íons do tipo i por cm^3 de solução;
- q_i , a carga total do íon i ;
- e , a carga de um elétron.

Existe um potencial elétrico Φ , em um elemento de volume, para todos os íons. De acordo com Maxwell-Boltzmann, o número mais provável de íons i , em base volumétrica, é:

$$n_i = n_i^0 \exp\left(\frac{-q_i \Phi}{kT}\right) \quad (5.3.1.1)$$

onde: n_i é o número mais provável de íons i , em um volume de controle;
 k é a constante de Boltzmann;
 T é a temperatura absoluta;
 Φ é o potencial elétrico.

que tende a n_i^0 a grandes distâncias do íon central.

É necessária uma expressão para o potencial elétrico em termos da densidade de carga. A densidade de carga d em algum ponto está relacionada ao potencial do ponto por:

$$\nabla^2 \Phi = \frac{-4\pi d}{\epsilon} \quad (5.3.1.2)$$

onde ε é a constante dielétrica da solução.

A densidade dos íons está relacionada a d por $d = \sum q_i n_i$, de forma que:

$$\nabla^2 \Phi = \frac{-4\pi}{\varepsilon} \sum q_i n_i^0 \exp\left(\frac{-q_i \Phi}{kT}\right) \quad (5.3.1.3)$$

Pela neutralidade elétrica, $\sum q_i n_i^0 = 0$, e 5.3.1.3 fica:

$$\nabla^2 \Phi = \frac{4\pi}{\varepsilon kT} \sum n_i^0 q_i^2 \Phi = \kappa^2 \Phi \quad (5.3.1.4)$$

onde a quantidade κ^2 , que tem dimensão de inverso do comprimento, é definida como:

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{\varepsilon kT} \sum n_i^0 q_i^2 \quad (5.3.1.5)$$

Expressando a carga iônica em termos do produto da valência do íon pela carga do elétron e :

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT} \sum n_i^0 z_i^2 \quad (5.3.1.6)$$

O produto dentro do somatório é conhecido por força iônica.

Expressando o laplaciano em coordenadas esféricas:

$$\nabla^2 \Phi = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\Phi}{dr} \right) = \kappa^2 \Phi \quad (5.3.1.7)$$

A solução da equação diferencial acima é do tipo:

$$\Phi_j = A_j \frac{e^{-\kappa r}}{r} + B_j \frac{e^{\kappa r}}{r} \quad (5.3.1.8)$$

onde: A_j e B_j são as constantes de integração.

Com a condição de contorno, $\Phi = 0$ para $r \rightarrow \infty$, a constante B_j é determinada e igual a zero.

Logo, para íon central de carga z_j a uma distância $r < a$ (distância de maior aproximação dos íons):

$$\Phi_j = \frac{z_j e}{\epsilon r} + C_j \quad (5.3.1.9)$$

onde: C_j é uma constante de integração.

As constantes A_j e C_j são avaliadas a partir da definição de campo elétrico e pela lei de Gauss, que estabelece que o deslocamento elétrico ϵE na superfície de uma esfera é 4π vezes a carga interna. Os valores das constantes são:

$$A_j = \frac{z_j e}{\epsilon(1 + \kappa a)} e^{\kappa a} \quad (5.3.1.10)$$

$$C_j = \frac{-z_j e \kappa}{\epsilon(1 + \kappa a)} \quad (5.3.1.11)$$

A expressão para o coeficiente de atividade do íon j é obtida pela integração da constante C_j de 0 até $z_j e$:

$$kT \ln \gamma_j = \int_0^{z_j e} \frac{-\kappa q dq}{\epsilon(1 + \kappa a)} = -\frac{z_j^2 e^2 \kappa}{2\epsilon(1 + \kappa a)} \quad (5.3.1.12)$$

$$\ln \gamma_j = \frac{-z_j^2 e^2 \kappa}{2\epsilon kT(1 + \kappa a)} \quad (5.3.1.13)$$

O coeficiente de atividade médio do eletrólito, definido como $(v_+ + v_-) \ln \gamma_{\pm} = v_+ \ln \gamma_+ + v_- \ln \gamma_-$, onde v_+ é o coeficiente estequiométrico do cátion, v_- é o coeficiente estequiométrico do ânion, γ_+ é o coeficiente de atividade do cátion e γ_- é o coeficiente de atividade do ânion, sendo estes dois últimos determinados através da equação acima, é dado por:

$$\ln \gamma_{\pm} = \frac{-e^2 \kappa |z_+ z_-|}{2\epsilon kT} \quad (5.3.1.14)$$

Usando-se o conceito de força iônica (I), expressando-se a constante κ da seguinte forma $\kappa^2 = \frac{8\pi e^2 N_o \rho}{1000 \epsilon kT} I$, onde N_o é o número de Avogadro e ρ é a massa específica do solvente em g/cm^3 , a equação 5.3.1.14 fica:

$$\log \gamma_{\pm} = -A_{\gamma} |z_+ z_-| I^{1/2} \quad (5.3.1.15)$$

onde: A_γ é a constante de Debye-Hückel para o coeficiente de atividade médio do eletrólito e é definida por $A_\gamma^2 = \frac{2\pi N_o \rho}{1000 \cdot 2,303^2} \left[\frac{e^2}{\epsilon kT} \right]^3$.

Derivando-se a constante de Debye-Hückel para o coeficiente de atividade em relação à pressão, obtém-se a equivalente para volume do eletrólito:

$$A_v = 2,303RT A_\gamma \left[\frac{3\partial \ln \epsilon}{\partial P} - \frac{\partial \ln V}{\partial P} \right] \quad (5.3.1.16)$$

sendo: V o volume da solução.

PITZER [1973] desenvolveu um tratamento estatístico baseado na função distribuição dos íons de Debye-Hückel, no qual são estabelecidas as dependências dos efeitos de curto alcance entre pares e trios de íons quanto à força iônica, através de parâmetros análogos aos segundo e terceiro coeficientes viriais.

A distribuição dos íons é dada pela função:

$$g_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon kT} (1 + \kappa a) \left(\frac{e^{-\kappa(r-a)}}{r} \right) \quad (5.3.1.17)$$

onde: $g_{ij}(r)$ é a função de distribuição dos íons;
 z_i e z_j são as valências dos íons;
 r é a distância entre os íons.

MONNIN (1989) mostrou que a função de distribuição dos íons de PITZER (1973) pode ser usada para calcular as massas específicas e volumes parciais de solutos de águas minerais através de um formalismo simples.

Da termodinâmica clássica, a derivada da energia livre de Gibbs em excesso em relação à pressão é o volume excesso. Usando a expressão obtida por PITZER (1973) para a energia livre de Gibbs em excesso da solução eletrolítica:

$$\frac{G^E}{RT} = -\frac{4I}{1,2} A_\gamma \ln(1 + 1,2\sqrt{I}) + 2m^2 v_M v_X [B_{MX} + m\sqrt{v_M v_X} C_{MX}] \quad (5.3.1.18)$$

onde: I é a força iônica dada por $I = \sum m_i z_i^2$, sendo m_i a molalidade dos íons;
 A_γ é a constante de Debye-Hückel para o coeficiente de atividade do eletrólito;
 m é a molalidade da solução;
 v_i são os coeficientes estequiométricos dos íons;
 B_{MX} e C_{MX} são parâmetros ajustáveis,

a expressão do termo eletrostático proposta, derivando-se 5.3.1.18 em relação à pressão é:

$$V_{DH}^E = A_v \frac{I}{1,2} \ln(1 + 1,2\sqrt{I}) + 2RT v_c v_a m^2 (B_{DH} + m |z_c v_c| C_{DH}) \quad (5.3.1.19)$$

onde: A_v é a constante de Debye-Hückel para o volume excesso.

B_{DH} e C_{DH} são os parâmetros ajustáveis de Pitzer para o volume excesso, análogos aos segundo e terceiro coeficientes viriais.

v_i são os coeficientes estequiométricos dos íons (índice a para ânion e c para cátion);

z_i são as valências dos íons;

m é a molalidade da solução.

A modificação proposta por este trabalho está na adaptação das constantes de Debye-Hückel para o sistema ternário, usando-se no lugar da constante dielétrica e da massa específica do solvente uma média aritmética das constantes dielétricas e das massas específicas da água e da acetonitrila. Os valores médios são 58 e 0,8874 g/cm³, respectivamente. Assim, a constante para o volume tem o valor de 2,9481.

Fazendo-se os cálculos, a equação 5.3.1.19 fica:

$$V_{DH}^E = 2,4568I \ln(1 + 1,2\sqrt{I}) + 4955,3884 v_c v_a m^2 (B_{DH} + m |z_c v_c| C_{DH}) \quad (5.3.1.20)$$

Os parâmetros ajustáveis são dependentes da força iônica e estão relacionados ao segundo e ao terceiro coeficientes viriais, respectivamente. Estes foram obtidos através do método dos mínimos quadrados, usando como função objetivo $F = -SMIN$, sendo:

$$SMIN = \sum \left[\frac{V_{i\text{calc}}^E - V_{i\text{exp}}^E}{V_{i\text{exp}}^E} \right]^2 \quad (5.3.1.21)$$

onde: $V_{i\text{calc}}^E$ é o volume excesso calculado pela equação 5.3.1.20;
 $V_{i\text{exp}}^E$ é o volume excesso obtido experimentalmente.

O volume excesso da solução salina é então calculado por:

$$V^E = V_F^E + V_q^E + V_{DH}^E \quad (5.3.1.22)$$

onde: V_F^E é a contribuição física para V^E , dada pela equação 5.2.3.2;

V_q^E é a contribuição química para V^E , dada pela equação 5.2.3.3;

V_{DH}^E é a contribuição eletrostática para V^E , dada pela equação 5.3.1.20.

5.3.2.MODELAGEM POR HEPLER

HEPLER (1957) calculou a variação volumétrica devida à compressão causada na solução pela adição do sal (eletrostricção) em soluções salinas aquosas para diversos íons.

A equação que permite calcular o volume parcial molar do íon é:

$$\bar{V}_{\text{ion}} = A_H r^3 - \frac{B_H z^2}{r} \quad (5.3.2.1)$$

onde: A_H e B_H são constantes para cátions e ânions, obtidas através de gráficos de r^4/z^2 versus $\bar{V}_{\text{ion}} r/z^2$ para diversos íons, e tabeladas (HEPLER, 1957);

r é o raio iônico em angstroms;

z é a valência do íon.

São calculados os volumes parciais para cada íon e o volume parcial molar do sal é dado pela soma dos volumes parciais do cátion e do ânion:

$$\bar{V}_s = \bar{V}_{\text{cation}} + \bar{V}_{\text{anion}} \quad (5.3.2.2)$$

A parcela do volume excesso devida ao sal é obtida da definição de grandeza excesso:

$$V_H^E = x_s (\bar{V}_s - \bar{V}_s^\infty) \quad (5.3.2.3)$$

onde: x_s é a fração molar do sal;

\bar{V}_s é o volume parcial molar do sal na solução;

\bar{V}_s^∞ é o volume parcial molar à diluição infinita do sal, calculado por 3.2.14.

O volume excesso da solução salina é então calculado por:

$$V^E = V_f^E + V_q^E + V_H^E \quad (5.3.2.4)$$

onde: V_f^E é a contribuição física para V^E , dada pela equação 5.2.3.2;

V_q^E é a contribuição química para V^E , dada pela equação 5.2.3.3;

V_H^E é a contribuição eletrostática para V^E , dada pela equação 5.3.2.3.

5.3.3.ERAS MODIFICADO

Seguindo a abordagem usada por Heintz para o modelo ERAS, desenvolveu-se, nesta tese, uma modelagem semelhante para o volume excesso devido ao sal.

Desta forma, distribuiu-se a contribuição eletrostática em um termo físico e outro químico:

$$V_{\text{mod}}^E = V_{\text{fs}}^E + V_{\text{cs}}^E \quad (5.3.3.1)$$

$$V_{\text{mod}}^E = x_s V_s^* (\tilde{V} - \Phi_s \tilde{V}_s) + x_s \tilde{V} \alpha_{\text{mod}} \quad (5.3.3.2)$$

onde: x_s é a fração molar do sal;
 V_s^* é o volume característico do sal, que é um parâmetro ajustável;
 \tilde{V} é o volume reduzido da solução água-acetonitrila;
 Φ_s é a fração volumétrica do sal;
 \tilde{V}_s é o volume reduzido do sal;
 α_{mod} é um parâmetro ajustável.

Nesta proposta, os dois parâmetros ajustáveis são obtidos por mínimos quadrados, usando como função objetivo $F = -\text{SMIN}$, sendo:

$$\text{SMIN} = \sum \left[\frac{V_{\text{icalc}}^E - V_{\text{exp}}^E}{V_{\text{exp}}^E} \right]^2 \quad (5.3.3.3)$$

onde: V_{icalc}^E é o volume excesso calculado pela equação 5.3.3.4;
 V_{exp}^E é o volume excesso obtido experimentalmente.

O volume excesso da solução salina é então calculado por:

$$V^E = V_{\text{f}}^E + V_{\text{q}}^E + V_{\text{mod}}^E \quad (5.3.3.4)$$

onde: V_{f}^E é a contribuição física para V^E , dada pela equação 5.2.3.2;
 V_{q}^E é a contribuição química para V^E , dada pela equação 5.2.3.3;
 V_{mod}^E é a contribuição eletrostática para V^E , dada pela equação 5.3.3.2.

6 - MATERIAIS E MÉTODOS

6.1.INTRODUÇÃO

O procedimento experimental usado para a determinação das massas específicas das soluções será descrito detalhadamente a seguir, incluindo esquemas do frasco de amostra e da aparelhagem.

As concentrações dos sais variaram da fração molar de 0,001 até 0,004. Para os casos nos quais houve separação de fase para a concentração de sal de 0,004, mediram-se as massas específicas até que fosse visível a separação dos dois líquidos (água e acetonitrila).

6.2.REAGENTES

Os reagentes usados foram:

- acetonitrila (MERCK, pa, pureza > 99,8%);
- acetato de cálcio (SIGMA, pureza > 99%);
- acetato de potássio (MERCK, puriss., pureza > 99%);
- brometo de tetraetilamônio (MERCK, pa, pureza > 99%);
- cloreto de lítio (MERCK, pa, pureza > 99%);
- tetrafenilboreto de sódio (ALDRICH, pureza > 99,5%).

A água foi bi-destilada, a acetonitrila foi utilizada sem purificação e os sais foram secos a 120°C por 1 hora, antes de serem manuseados.

A tabela 6.2.1 a seguir mostra a caracterização dos reagentes líquidos.

Tabela 6.2.1-Caracterização dos reagentes líquidos

grandezas físico-químicas a 293,15°C	água		acetonitrila	
	literatura	medido	literatura	medido
massa específica em g/cm ³	0,9984 ⁽¹⁾	0,9982	0,7822 ⁽²⁾	0,7828
índice de refração	1,33262 ⁽¹⁾	1,3332	1,34423 ⁽¹⁾	1,3447

fontes: (1) "Handbook of Chemistry and Physics", 67ed, 1987.
(2) RIDDICK et al (1986).

As massas específicas foram medidas em densímetro da Anton-Paar DMA55 e os índices de refração, em refratômetro Carl Zeiss-Jena, cuja incerteza é de $\pm 0,0001$.

6.3.DENSÍMETRO DA ANTON PAAR DMA55

Os volumes excesso foram determinados por método indireto através de um densímetro do tipo oscilador mecânico da Anton Paar (modelo DMA 55). Este foi conectado a um banho PolyScience (modelo 9500, com faixa de operação de -1°C a 95°C, com água), cujo controle da temperatura é de $\pm 0,05\text{K}$. A medida da temperatura foi feita por um termistor inserido no capilar apropriado na célula de medição. O densímetro é capaz de fornecer uma incerteza de $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ nas massas específicas para um controle de temperatura de $\pm 0,01 \text{ K}$. A faixa de operação deste modelo é de 263,15 K a 333,15 K e o volume mínimo de amostra é 0,7 ml.

O princípio de medição deste densímetro está na determinação da frequência ressonante de um oscilador excitado mecanicamente. A massa do oscilador é a soma da massa dele vazio e a massa da amostra:

$$m = m_0 + V\rho \quad (6.3.1)$$

onde: m é a massa do oscilador;
 m_0 é a massa do oscilador vazio;
 V é o volume do oscilador;
 ρ é a massa específica da amostra.

Considerando o oscilador como um corpo suspenso por uma mola de constante elástica c , a frequência de oscilação é:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{m_0 + V\rho}} \quad (6.3.2)$$

onde: f é a frequência de oscilação;
 c é a constante elástica da mola;
 m é a massa do oscilador;
 m_0 é a massa do oscilador vazio;
 V é o volume do oscilador;
 ρ é a massa específica da amostra.

Racionalizando-se a expressão acima, com a introdução das constantes: $a = 4\pi^2 V/c$ e $b = 4\pi^2 m_0/c$ e lembrando que o período de oscilação $t = 1/f$, tem-se:

$$\rho = \frac{(t^2 - b)}{a} \quad (6.3.3)$$

As constantes a e b são as constantes de calibração do aparelho e dependem da temperatura. São determinadas através de duas substâncias cujas massas específicas são conhecidas, normalmente água e ar.

Após um período de 15 minutos para o estabelecimento do equilíbrio térmico, as medidas podem ser obtidas em menos de 2 minutos.

As principais fontes de erros para o volume excessivo estão nas composições das soluções e nas massas específicas em si. A fim de obter boas precisões, como as mencionadas acima, é necessário preparar as soluções de forma bastante cuidadosa e reduzir ao máximo as perdas por evaporação.

O oscilador (tubo de amostra) é feito de vidro e está inserido num cilindro de parede dupla, fechado em ambas as extremidades e cheio com gás de alta condutividade térmica. O líquido termostático flui por entre as paredes interna e externa do cilindro. Esta disposição permite alcançar o equilíbrio térmico rapidamente. Existe um capilar adicional na célula que possibilita a inserção de um sensor de temperatura.

O oscilador de vidro está localizado no interior de um cilindro metálico que, por sua vez, está sobre um bloco de metal que representa a contra-massa do oscilador. O cilindro metálico possui um corte frontal para permitir a observação da célula de medição durante a injeção da amostra.

A figura 6.1 mostra o oscilador mecânico.

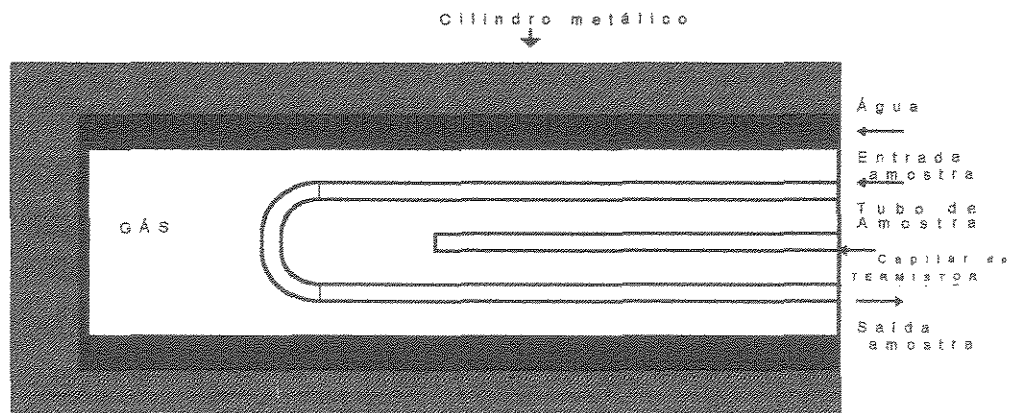


Figura 6.1-Esquema do oscilador mecânico.

6.4.PREPARO DAS AMOSTRAS

Os reagentes líquidos foram levados para a pesagem em copos de Becker de 100 ml fechados com papel alumínio, contidos numa caixa de isopor com gelo. Os sais foram pesados e acondicionados em frascos de 8 g, conforme as frações molares desejadas (0,001 até 0,004).

As amostras foram preparadas em frascos de 50 g, com tampas de borracha, determinando-se as massas dos líquidos por pesagem em balança digital Sartorius (precisão de 0,1 mg). Com o propósito de diminuir as perdas por evaporação, os reagentes líquidos foram injetados, com seringas de 2 ml, através de orifícios nas tampas de borracha dos frascos, sendo estes vedados com pinos de Teflon.

As quantidades pesadas foram calculadas de forma a ocupar o máximo dos volumes dos frascos, a fim de minimizar os efeitos dos equilíbrios de fases. Após a preparação da amostra dos reagentes líquidos, encheram-se frascos, de 8 g, aproximadamente, previamente pesados, aos quais foram adicionadas as massas dos sais para obtenção das frações molares desejadas. Em seguida, as amostras eram alimentadas ao densímetro através de seringas de 2 ml. O número de amostras por sistema variou de 30 a 40, cobrindo a faixa total de concentração.

As figuras 6.2 e 6.3 esquematizam o frasco de amostra e a aparelhagem.

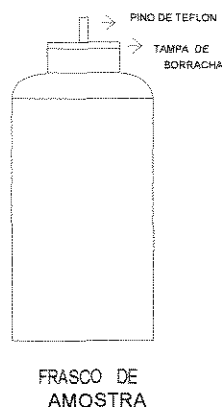


Figura 6.2-Esquema do frasco de amostra.

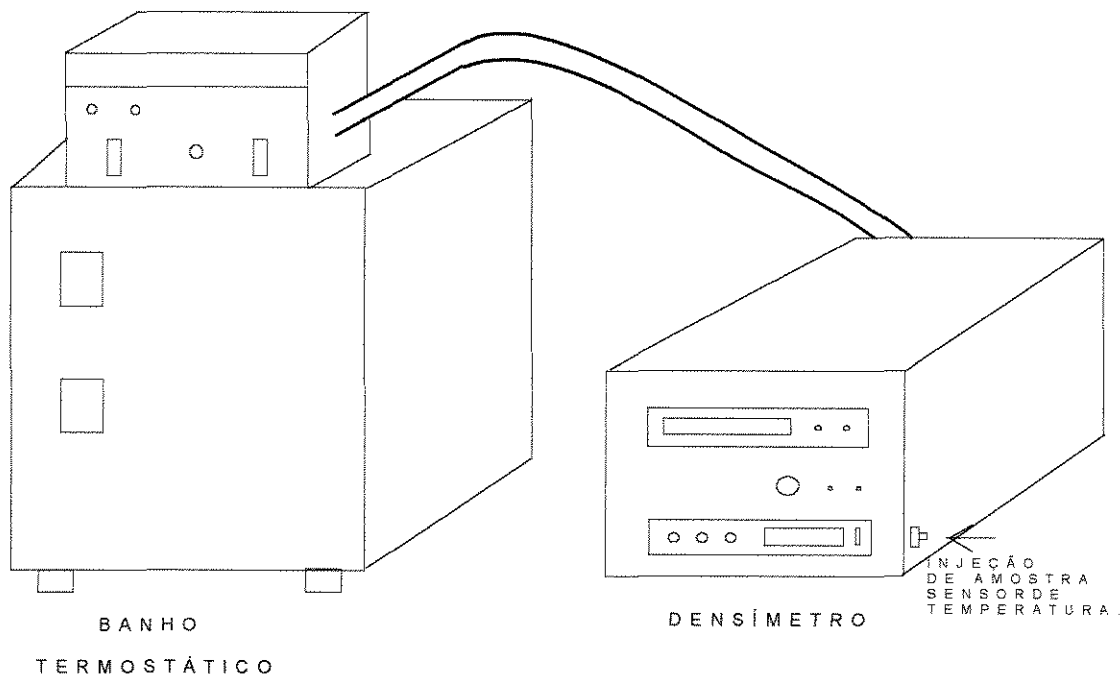


Figura 6.3-Esquema da aparelhagem.

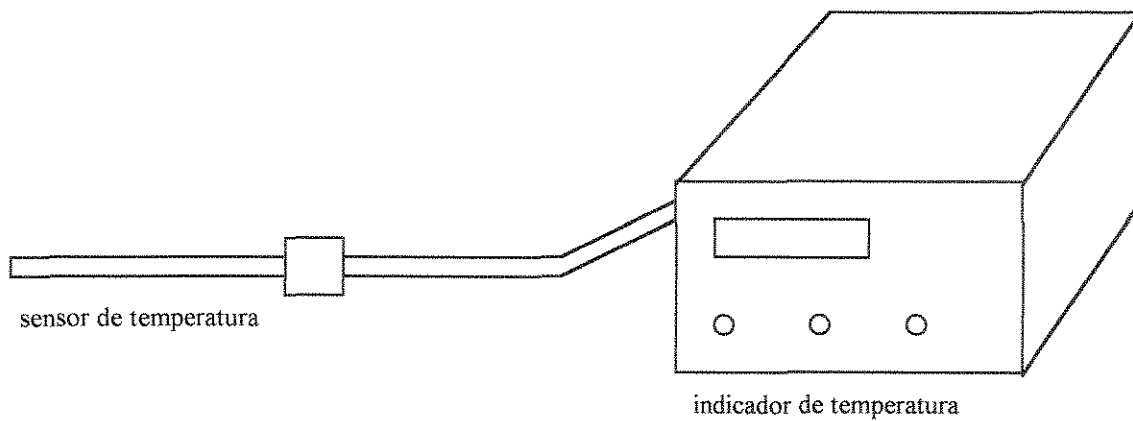


Figura 6.4-Esquema do sensor de temperatura.

6.5.MEDIDAS

As soluções foram injetadas no densímetro Anton Paar DMA 55 com seringas de plástico de 2 ml. Após o estabelecimento do equilíbrio térmico (em torno de 2 minutos), o período de oscilação foi anotado e a massa específica calculada por:

$$\rho = \frac{t^2 - b}{a} \quad (6.3.4)$$

onde: ρ é a massa específica em g/cm^3 ;
 t é o período de oscilação;
 a e b são constantes de calibração do aparelho.

Cada solução foi analisada três vezes e o período de oscilação usado na equação acima corresponde à média aritmética dos períodos.

Os volumes excesso foram calculados pela equação:

$$V^E = V - V^{id} \quad (6.3.5)$$

onde: V^E é o volume excesso em cm^3/mol ;
 V é o volume da solução em cm^3/mol ;
 V^{id} é o volume da solução ideal em cm^3/mol ;

O volume da solução em estudo é calculado por:

$$V = \sum_i x_i PM_i \frac{1}{\rho} \quad (6.3.6)$$

onde: x_i são as frações molares dos componentes;
 PM_i são as massas molares dos componentes em g/gmol ;
 ρ é a massa específica da solução em g/cm^3 .

O volume da solução ideal foi calculado da seguinte forma:

$$V^{id} = x_A V_A^0 + x_B V_B^0 + x_S \bar{V}_S^\infty \quad (6.3.7)$$

onde: x_i são as frações molares dos componentes (A para a água, B para a acetonitrila e S para o sal);

V_i^0 são os volumes molares (A para a água e B para a acetonitrila);
 \bar{V}_S^∞ é o volume parcial molar do sal à diluição infinita.

O volume parcial molar do sal à diluição infinita foi obtido através da relação entre o volume parcial e o volume aparente, da seguinte forma:

1)os volumes aparentes molares dos sais foram calculados para as soluções concentradas em água e em acetonitrila (até frações molares de 0,2 para os solventes com sais) por [HEFTER et al (1991)]:

$$V_{\phi} = \frac{M_s}{\rho_s} - \frac{1}{m_i} \left(\frac{\rho_s - \rho_o}{\rho_s \rho_o} \right) \quad (6.3.8)$$

onde: V_{ϕ} é o volume molar aparente;

M_s é a massa molar do sal;

$m_i = 1000x_s / (x_A M_A + x_B M_B)$ é a molalidade do sal;

ρ_s é a massa específica da solução salina em g/cm^3 ;

ρ_o é a massa específica da solução sem o sal em g/cm^3 .

2)foram usadas as médias dos valores de (6.3.8) para achar um volume aparente médio para cada concentração de sal.

3)construíram-se gráficos dos volumes molares aparentes como funções da raiz quadrada da molalidade. As retas obtidas foram extrapoladas até molalidade zero, encontrando-se os volumes molares aparentes à diluição infinita, que são os próprios volumes parciais molares à diluição infinita.

6.6. ANÁLISE DAS INCERTEZAS

As incertezas nas medidas dos volumes excesso para os diversos sais serão apresentadas a seguir.

Pela equação 6.3.5 tem-se, para a solução ternária água, acetonitrila e sal, que:

$$V^E = V^E(x_i, \rho, \rho_A, \rho_B, \bar{V}_S^\infty, T) \quad (6.6.1)$$

A incerteza máxima no volume excesso é dada por [SCHOEMAKER et al, 1989]:

$$\begin{aligned} \Delta V^E = & \left| \frac{\partial V^E}{\partial x_A} \right| \Delta x_A + \left| \frac{\partial V^E}{\partial x_B} \right| \Delta x_B + \left| \frac{\partial V^E}{\partial x_S} \right| \Delta x_S + \left| \frac{\partial V^E}{\partial \rho} \right| \Delta \rho + \left| \frac{\partial V^E}{\partial \rho_A} \right| \Delta \rho_A + \left| \frac{\partial V^E}{\partial \rho_B} \right| \Delta \rho_B + \\ & + \left| \frac{\partial V^E}{\partial \bar{V}_S^\infty} \right| \Delta \bar{V}_S^\infty + \left| \frac{\partial V^E}{\partial T} \right| \Delta T \end{aligned} \quad (6.6.2)$$

onde: Δx_i são as incertezas nas frações molares dos componentes;
 $\Delta \rho$ é a incerteza na massa específica da solução;
 $\Delta \rho_i$ são as incertezas nas massas específicas da água e da acetonitrila;
 $\Delta \bar{V}_S^\infty$ é a incerteza no volume parcial molar à diluição infinita do sal;
 ΔT é a incerteza na temperatura.

As incertezas nas massas específicas, na temperatura e nas massas dos componentes, considerando-se as resoluções do densímetro como $\pm 1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$, do termistor como $\pm 1 \times 10^{-1} \text{ K}$ e da balança como $\pm 0,0001 \text{ g}$, são:

$$\begin{aligned} \Delta \rho = \Delta \rho_0 = \Delta \rho_A = \Delta \rho_B &= \pm 5 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3 \\ \Delta m_i &= \pm 5 \times 10^{-5} \text{ g} \\ \Delta T &= \pm 5 \times 10^{-2} \text{ K} \end{aligned}$$

As incertezas nas frações molares são calculadas por:

$$\Delta x_i = \left| \frac{\partial x_i}{\partial m_i} \right| \Delta m_i \quad (6.6.3)$$

com base nas suas definições:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_S} = \frac{m_A}{PM_A \left[\frac{m_A}{PM_A} + \frac{m_B}{PM_B} + \frac{m_S}{PM_S} \right]} \quad (6.6.4)$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_S} = \frac{m_B}{PM_B \left[\frac{m_A}{PM_A} + \frac{m_B}{PM_B} + \frac{m_S}{PM_S} \right]} \quad (6.6.5)$$

$$x_S = \frac{n_S}{n_A + n_B + n_S} = \frac{m_S}{PM_S \left[\frac{m_A}{PM_A} + \frac{m_B}{PM_B} + \frac{m_S}{PM_S} \right]} \quad (6.6.6)$$

Assim:

$$\frac{\partial x_A}{\partial m_A} = \frac{m_B \frac{PM_A}{PM_B} + m_S \frac{PM_A}{PM_S}}{\left[m_A + m_B \frac{PM_A}{PM_B} + m_S \frac{PM_A}{PM_S} \right]^2} \quad (6.6.7)$$

$$\frac{\partial x_B}{\partial m_B} = \frac{m_A \frac{PM_B}{PM_A} + m_S \frac{PM_B}{PM_S}}{\left[m_A \frac{PM_B}{PM_A} + m_B + m_S \frac{PM_B}{PM_S} \right]^2} \quad (6.6.8)$$

$$\frac{\partial x_S}{\partial m_S} = \frac{m_A \frac{PM_S}{PM_A} + m_B \frac{PM_S}{PM_B}}{\left[m_A \frac{PM_S}{PM_A} + m_B \frac{PM_S}{PM_B} + m_S \right]^2} \quad (6.6.9)$$

onde: n_i são os números de moles dos componentes;
 PM_i são as massas molares dos componentes;
 m_i são as massas dos componentes.

A incerteza máxima no volume parcial molar à diluição infinita foi calculada seguindo-se o mesmo princípio aplicado para a incerteza no volume excesso.

Considerando o volume parcial molar à diluição infinita da equação (6.3.8) como função das massas específicas da solução água-acetonitrila e da solução salina, da temperatura e das frações molares:

$$\bar{V}_s^\infty = \bar{V}_s^\infty(\rho, \rho_o, x_i, T) \quad (6.6.10)$$

A incerteza máxima no volume parcial molar à diluição infinita é:

$$\Delta \bar{V}_s^\infty = \left| \frac{\partial \bar{V}_s^\infty}{\partial \rho} \right| \Delta \rho + \left| \frac{\partial \bar{V}_s^\infty}{\partial \rho_o} \right| \Delta \rho_o + \left| \frac{\partial \bar{V}_s^\infty}{\partial x_A} \right| \Delta x_A + \left| \frac{\partial \bar{V}_s^\infty}{\partial x_B} \right| \Delta x_B + \left| \frac{\partial \bar{V}_s^\infty}{\partial x_S} \right| \Delta x_S + \left| \frac{\partial \bar{V}_s^\infty}{\partial T} \right| \Delta T \quad (6.6.11)$$

As derivadas parciais da equação acima são:

$$\frac{\partial \bar{V}_S^\infty}{\partial \rho} = \frac{-PM_S}{\rho^2} - \frac{(x_A PM_A + x_B PM_B)}{1000 x_S \rho^2} \quad (6.6.12)$$

$$\frac{\partial \bar{V}_S^\infty}{\partial \rho_o} = \frac{(x_A PM_A + x_B PM_B)}{1000 x_S \rho_o^2} \quad (6.6.13)$$

$$\frac{\partial \bar{V}_S^\infty}{\partial x_A} = \frac{PM_A}{1000 x_S} \left[\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_o} \right] \quad (6.6.14)$$

$$\frac{\partial \bar{V}_S^\infty}{\partial x_B} = \frac{PM_B}{1000 x_S} \left[\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_o} \right] \quad (6.6.15)$$

$$\frac{\partial \bar{V}_S^\infty}{\partial x_S} = \frac{(x_A PM_A + x_B PM_B)}{1000 x_S^2} \left[\frac{1}{\rho_o} - \frac{1}{\rho} \right] \quad (6.6.16)$$

Então, para a incerteza máxima no volume excesso, as derivadas parciais da equação 6.6.2 são:

$$\frac{\partial V^E}{\partial x_A} = PM_A \left[\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_A} \right] \quad (6.6.17)$$

$$\frac{\partial V^E}{\partial x_B} = PM_B \left[\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_B} \right] \quad (6.6.18)$$

$$\frac{\partial V^E}{\partial x_S} = \frac{PM_S}{\rho} - \bar{V}_S^\infty \quad (6.6.19)$$

$$\frac{\partial V^E}{\partial \rho} = -\frac{x_A PM_A}{\rho^2} - \frac{x_B PM_B}{\rho^2} - \frac{x_S PM_S}{\rho^2} \quad (6.6.20)$$

$$\frac{\partial V^E}{\partial \rho_A} = \frac{x_A PM_A}{\rho_A^2} \quad (6.6.21)$$

$$\frac{\partial V^E}{\partial \rho_B} = \frac{x_B PM_B}{\rho_B^2} \quad (6.6.22)$$

$$\frac{\partial V^E}{\partial \bar{V}_S^\infty} = -x_S \quad (6.6.23)$$

As derivadas parciais em relação à temperatura tanto para o volume excesso quanto para o volume parcial molar à diluição infinita foram admitidas iguais a $-0,005 \text{ cm}^3/(\text{mol.K})$ [TORRES, 1998].

Os erros experimentais para todos os sistemas foram calculados para as frações molares de água 0,5.

A tabela 6.6.1 abaixo contém as massas específicas dos componentes puros, massas específicas médias das soluções e massas específicas média do sistema água-acetonitrila. Os volumes parciais molares à diluição infinita e as massas molares dos sais estão na tabela 6.6.2.

Tabela 6.6.1-Massas específicas a 298,15K.

Sistemas	massas específicas em g/cm³
água	0,9970
acetonitrila	0,7778
água-acetonitrila	0,8488
acetato de cálcio a 0,001	0,9193
acetato de cálcio a 0,002	0,9291
acetato de cálcio a 0,003	0,9486
acetato de potássio a 0,001	0,8514
acetato de potássio a 0,002	0,8616
acetato de potássio a 0,003	0,8642
acetato de potássio a 0,004	0,9380
brometo de TEA a 0,001	0,8599
brometo de TEA a 0,002	0,8682
brometo de TEA a 0,003	0,8718
brometo de TEA a 0,004	0,8759
cloreto de lítio a 0,001	0,8655
cloreto de lítio a 0,002	0,8548
cloreto de lítio a 0,003	0,8554
cloreto de lítio a 0,004	0,9090
tetrafenilboreto de sódio a 0,001	0,8668
tetrafenilboreto de sódio a 0,002	0,8772
tetrafenilboreto de sódio a 0,003	0,8753

Tabela 6.6.2-Volumes parciais molares à diluição infinita e massas molares dos sais.

sais	massas molares (g/mol)	volumes parciais molares à diluição infinita (cm³/mol)	parâmetros α da equação 3.2.14 (cm³.kg/mol²)
acetato de cálcio	158,170	162,04	-7,42
acetato de potássio	98,014	125,22	-14,75
brometo de tetraetilamônio	210,160	243,50	-8,57
cloreto de lítio	42,394	49,55	-8,15
tetrafenilboreto de sódio	342,240	386,64	-11,28

As tabelas a seguir contem as derivadas parciais para todos os sistemas estudados.

Tabela 6.6.3-Derivadas parciais e incertezas no volume excesso para o acetato de cálcio.

Derivadas	frações molares do sal		
	0,001	0,002	0,003
$\partial V^E/\partial x_A$ (em cm ³ /mol)	1,5279	1,3205	0,9227
$\partial V^E/\partial x_B$ (em cm ³ /mol)	-8,1241	-8,5951	-9,5035
$\partial V^E/\partial x_S$ (em cm ³ /mol)	10,0148	8,2000	4,7005
$\partial V^E/\partial \rho$ (em (cm ³) ² /(mol.g))	-34,4830	-31,0821	-28,1374
$\partial V^E/\partial \rho_A$ (em (cm ³) ² /(mol.g))	9,4616	11,3716	12,6529
$\partial V^E/\partial \rho_B$ (em (cm ³) ² /(mol.g))	32,3621	25,1419	20,2763
$\partial V^E / \partial \bar{V}_S^\infty$	-0,0010	-0,0020	-0,0030
$\Delta \bar{V}_S^\infty$ (em cm ³ /mol)	0,0040	0,0019	0,0017
$\partial V^E/\partial T$ (em cm ³ /(mol.K))	-0,005	-0,005	-0,005
ΔT (em K)	0,05	0,05	0,05
$\partial x_A/\partial m_A$ (em g ⁻¹)	0,1002	0,0742	0,0579
$\partial x_B/\partial m_B$ (em g ⁻¹)	0,0481	0,0549	0,0575
$\partial x_S/\partial m_S$ (em g ⁻¹)	0,0238	0,0226	0,0212
Δx_A	5,0079x10 ⁻⁶	3,7100x10 ⁻⁶	2,893x10 ⁻⁶
Δx_B	2,4052x10 ⁻⁶	2,7450x10 ⁻⁶	2,875x10 ⁻⁶
Δx_S	1,1923x10 ⁻⁶	1,1300x10 ⁻⁶	1,062x10 ⁻⁶
ΔV^E (em cm ³ /mol)	±0,0004	±0,0004	±0,0003

Tabela 6.6.4-Derivadas parciais e incertezas no volume excesso para o acetato de potássio.

Derivadas	frações molares do sal			
	0,001	0,002	0,003	0,004
$\partial V^E/\partial x_A$ (em cm^3/mol)	3,0908	2,8403	2,7774	1,1373
$\partial V^E/\partial x_B$ (em cm^3/mol)	-4,5627	-5,1335	-5,2769	-9,0144
$\partial V^E/\partial x_S$ (em cm^3/mol)	-10,0990	-11,4619	-11,8041	-20,7275
$\partial V^E/\partial \rho$ (em $(\text{cm}^3)^2/(\text{mol.g})$)	-40,6184	-40,1642	-39,3761	-29,6551
$\partial V^E/\partial \rho_A$ (em $(\text{cm}^3)^2/(\text{mol.g})$)	9,1770	8,9288	9,2948	11,9479
$\partial V^E/\partial \rho_B$ (em $(\text{cm}^3)^2/(\text{mol.g})$)	33,4275	34,2893	32,8507	22,8482
$\partial V^E/\partial \bar{V}_S^\infty$	-0,0010	-0,0020	-0,0030	-0,0040
$\Delta \bar{V}_S^\infty$ (em cm^3/mol)	-0,0012	-0,0010	-0,0009	-0,0011
$\partial V^E/\partial T$ (em $\text{cm}^3/(\text{mol.K})$)	-0,005	-0,005	-0,005	-0,005
ΔT (em K)	0,05	0,05	0,05	0,05
$\partial x_A/\partial m_A$ (em g^{-1})	0,1186	0,1006	0,1300	0,0628
$\partial x_B/\partial m_B$ (em g^{-1})	0,0535	0,0431	0,0604	0,0537
$\partial x_S/\partial m_S$ (em g^{-1})	0,0439	0,0364	0,0489	0,0338
Δx_A	$5,93 \times 10^{-6}$	$5,03 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^{-6}$	$3,14 \times 10^{-6}$
Δx_B	$2,675 \times 10^{-6}$	$2,155 \times 10^{-6}$	$3,02 \times 10^{-6}$	$2,685 \times 10^{-6}$
Δx_S	$2,195 \times 10^{-6}$	$1,82 \times 10^{-6}$	$2,43 \times 10^{-6}$	$1,687 \times 10^{-6}$
ΔV^E (em cm^3/mol)	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0004$

Tabela 6.6.5-Derivadas parciais e incertezas no volume excesso para o brometo de tetraetilamônio.

Derivadas	frações molares do sal			
	0,001	0,002	0,003	0,004
$\partial V^E/\partial x_A$ (em cm^3/mol)	2,8817	2,6814	2,5957	2,4990
$\partial V^E/\partial x_B$ (em cm^3/mol)	-5,0393	-5,4957	-5,6910	-5,9114
$\partial V^E/\partial x_S$ (em cm^3/mol)	0,9005	-1,4360	-2,4355	-3,5639
$\partial V^E/\partial \rho$ (em $\text{cm}^3)^2/(\text{mol.g})$)	-40,2171	-39,5600	-39,6020	-39,1643
$\partial V^E/\partial \rho_A$ (em $\text{cm}^3)^2/(\text{mol.g})$)	9,0339	9,1027	9,0158	9,1897
$\partial V^E/\partial \rho_B$ (em $\text{cm}^3)^2/(\text{mol.g})$)	33,9636	33,6378	33,8957	33,1764
$\partial V^E / \partial \bar{V}_S^\infty$	-0,0010	-0,0020	-0,0030	-0,0040
$\Delta \bar{V}_S^\infty$ (em cm^3/mol)	0,0023	0,0018	0,0016	0,0015
$\partial V^E/\partial T$ (em $\text{cm}^3/(\text{mol.K})$)	-0,005	-0,005	-0,005	-0,005
ΔT (em K)	0,05	0,05	0,05	0,05
$\partial x_A/\partial m_A$ (em g^{-1})	0,1290	0,1087	0,1145	0,1217
$\partial x_B/\partial m_B$ (em g^{-1})	0,0564	0,0483	0,0500	0,0554
$\partial x_S/\partial m_S$ (em g^{-1})	0,0220	0,0187	0,0195	0,0211
Δx_A	$6,45 \times 10^{-6}$	$5,435 \times 10^{-6}$	$5,725 \times 10^{-6}$	$6,085 \times 10^{-6}$
Δx_B	$2,82 \times 10^{-6}$	$2,415 \times 10^{-6}$	$2,5 \times 10^{-6}$	$2,77 \times 10^{-6}$
Δx_S	$1,1 \times 10^{-6}$	$0,935 \times 10^{-6}$	$0,975 \times 10^{-6}$	$1,055 \times 10^{-6}$
ΔV^E (em cm^3/mol)	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0004$	$\pm 0,0005$	$\pm 0,0005$

Para a função $F(x_1, x_2, \dots, x_N)$, sujeita às restrições $G_K \leq x_K \leq H_K$, sendo $K=1,2,\dots,M$, as variáveis implícitas x_K são funções dependentes das variáveis x_1, x_2, \dots, x_N e as restrições H_K e G_K podem ser constantes ou funções das variáveis independentes.

O algoritmo procede da seguinte forma:

1)um complexo original de $K \geq N+1$ pontos é gerado, consistindo de um ponto inicial factível e $K-1$ pontos adicionais originados de números aleatórios, obedecendo às restrições das variáveis independentes:

$$x_{i,j} = G_i + r_{i,j} (H_i - G_i) \quad , \quad r = 1,2,\dots,N \text{ e } j = 1,2,\dots,K-1$$

2)os pontos seleccionados devem satisfazer todas as restrições. Se a restrição não for cumprida, o ponto é deslocado em metade da distância em relação ao centróide dos pontos remanescentes:

$$x_{i,j}(\text{novo}) = (x_{i,j}(\text{velho}) + x_{i,c})/2 \quad , \quad i = 1,2,\dots,N$$

sendo que as coordenadas do centróide são definidas por:

$$x_{i,c} = \frac{1}{K-1} \left[\sum_{j=1}^K x_{i,j} - x_{i,j}(\text{velho}) \right] \quad , \quad i = 1,2,\dots,N$$

Repete-se esta etapa até que todos os pontos satisfaçam as restrições.

3)a função objetivo é avaliada em cada um dos pontos. O ponto com o menor valor é substituído por:

$$x_{i,j}(\text{novo}) = \alpha (x_{i,c} - x_{i,j}(\text{velho})) + x_{i,c}$$

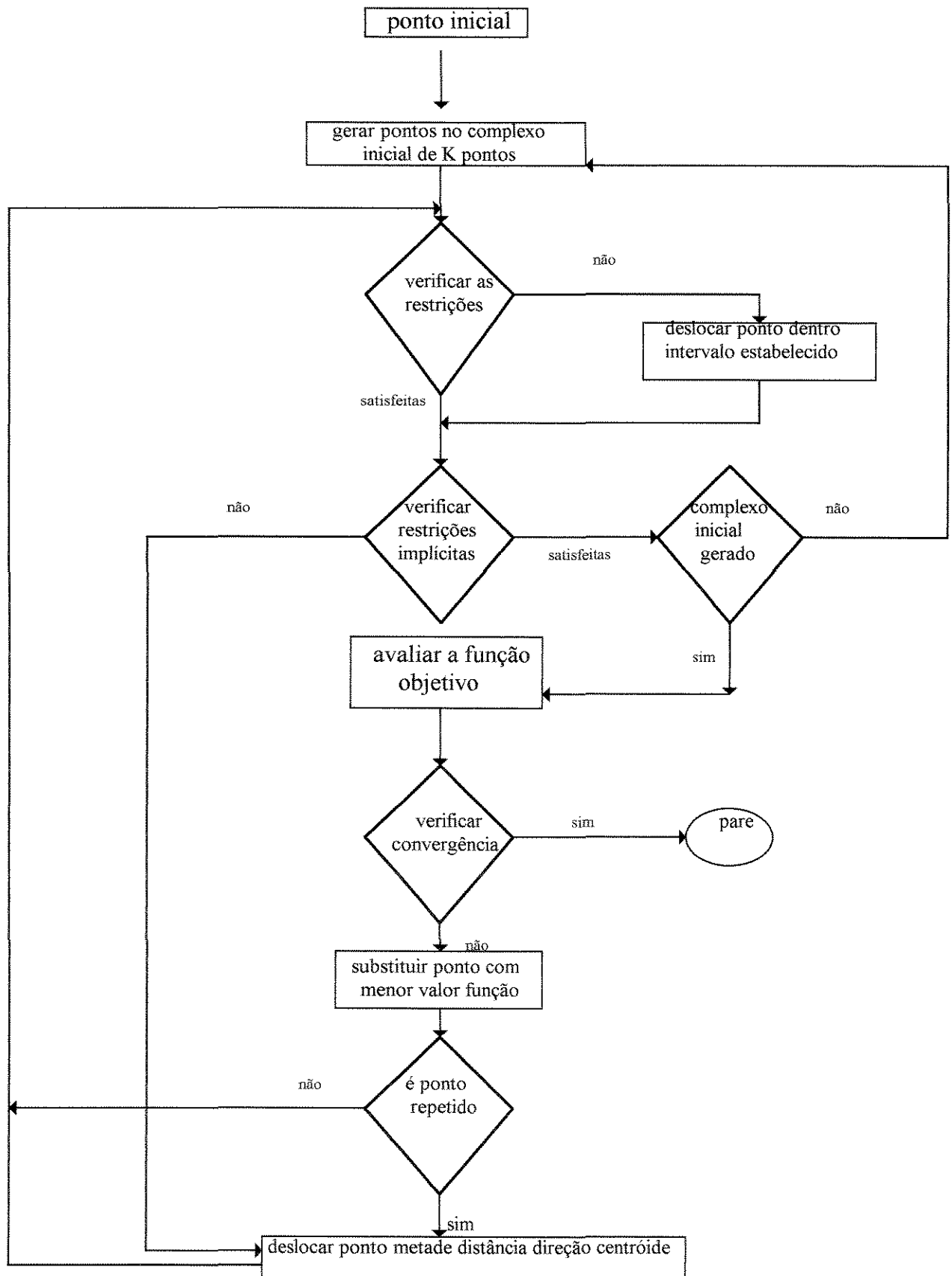
sendo o valor de $\alpha = 1,3$.

4)se o mesmo ponto, em vezes consecutivas, fornecer o menor valor da função objetivo, este é deslocado em metade da distância em relação ao centróide.

5)um novo ponto é verificado em relação às restrições.

6)a convergência ocorre quando os valores da função objetivo a cada ponto estiverem dentro de um intervalo pré-estabelecido para um certo número de interações consecutivas.

O diagrama de blocos do algoritmo é:



As tabelas 7.1.2, 7.1.3, 7.1.4 e 7.1.5 contém os parâmetros usados para os saís nas três modelagens feitas.

Tabela 7.1.2-Parâmetros de Debye-Hückel.

Sal	$B_{DH} \times 10^4$ (kg/(mol.bar))	$C_{DH} \times 10^4$ (kg ² /(mol ² .bar))
acetato de cálcio		
0,001	37,76	9,16
0,002	13,33	4,80
0,003	11,38	0,71
acetato de potássio		
0,001	71,42	72,70
0,002	18,51	65,70
0,003	12,10	10,00
0,004	6,92	1,00
brometo de tetraetilamônio		
0,001	93,01	9,10
0,002	29,59	4,80
0,003	15,70	3,20
0,004	10,26	2,02
0,020	0,93	0,21
cloreto de lítio		
0,001	69,80	8,67
0,002	26,76	3,81
0,003	12,12	3,00
0,004	6,23	2,00
tetrafenilboreto de sódio		
0,001	79,00	10,10
0,002	31,67	6,09
0,003	15,69	1,30

Tabela 7.1.3-Parâmetros de Hepler.

Parâmetros	cátions	ânions
A_H	5,3	4,6
B_H (cm ³ .Å/mol)	4,7	19

Tabela 7.1.4-Raios iônicos.

Íon	raio iônico em Å
Li ⁺¹	0,76
Na ⁺¹	1,02
K ⁺¹	1,38
Ca ⁺²	0,99
[(CH ₃ CH ₂) ₄ N] ⁺¹	4,00
Br ⁻¹	1,96
Cl ⁻¹	1,81
[CH ₃ COO] ⁻¹	2,50
[(C ₆ H ₅) ₄ B] ⁻¹	4,00

observações: os valores foram tirados de Hepler et al (1956);
o valor para o tetrafenilboreto foi estimado como sendo igual ao do tetraetilamônio.

Tabela 7.1.5-Parâmetros ERAS modificado.

Sal	V _s [*] (cm ³ /mol)	α _{mod} (cm ³ /mol)
acetato de cálcio		
0,001	180,0	603,6
0,002	178,4	523,1
0,003	172,9	486,6
acetato de potássio		
0,001	106,5	369,1
0,002	120,9	325,5
0,003	135,0	323,8
0,004	115,4	335,4
brometo de tetraetilamônio		
0,001	200,0	630,3
0,002	151,6	445,9
0,003	150,0	416,8
0,004	153,2	403,9
0,020	118,4	290,2
cloreto de lítio		
0,001	63,8	275,3
0,002	50,0	194,5
0,003	50,2	160,5
0,004	50,3	164,5
tetrafenilboreto de sódio		
0,001	252,8	717,9
0,002	250,0	650,4
0,003	250,5	622,7

7.2.TABELAS E GRÁFICOS DOS RESULTADOS

Para as tabelas a seguir foi usada a seguinte nomenclatura:

- x_A é a fração molar da água;

- V_{exp}^E é o volume excesso experimental;

- V_{ERAS}^E é o volume excesso calculado por ERAS;

- V_{DH}^E é o volume excesso calculado por Debye-Hückel;

- V_H^E é o volume excesso calculado por Hepler;

- V_{mod}^E é o volume excesso calculado pela ERAS modificado;

-desvio = $1/n \sum |(V_{iexp}^E - V_{icalc}^E)/V_{iexp}^E|$, n é o número de pontos experimentais;

As frações molares de acetonitrila (x_B) são obtidas da diferença entre a unidade e a soma das frações molares da água (x_A) e dos sais (x_S), sendo estas últimas especificadas nos títulos das tabelas.

Os ajustes polinomiais foram feitos segundo um polinômio do tipo de Redlich-Kister para o sistema água-acetonitrila:

$$V^E = x_A x_B \sum A_i (x_A - x_B)^i \quad (7.2.1)$$

onde: x_A é a fração molar da água;
 x_B é a fração molar da acetonitrila;
 A_i são os coeficientes de ajuste.

Para os sistemas salinos foi usado um polinômio do tipo de Redlich-Kister, conforme a equação anterior, apenas substituindo-se a fração molar da acetonitrila por $x_B = 1 - x_A - x_S$. Os sistemas com acetato de cálcio não foram ajustados por possuírem poucos dados experimentais.

Tabela 7.2.1-Sistema água/acetonitrila a 298,15 K.

x_A	ρ (g/cm ³)	V_{exp}^E (cm ³ /mol)	V_{ERAS}^E (cm ³ /mol)
0,0210	0,77969	-0,018	-0,023
0,0440	0,78190	-0,033	-0,049
0,0640	0,78366	-0,052	-0,071
0,1190	0,78939	-0,121	-0,136
0,1510	0,79300	-0,157	-0,175
0,1700	0,79517	-0,169	-0,198
0,1890	0,79720	-0,197	-0,219
0,2060	0,79953	-0,220	-0,243
0,2140	0,80069	-0,231	-0,253
0,2220	0,80158	-0,237	-0,262
0,2480	0,80485	-0,262	-0,294
0,2650	0,80736	-0,291	-0,315
0,2690	0,80777	-0,292	-0,319
0,2790	0,80916	-0,303	-0,331
0,3040	0,81311	-0,340	-0,359
0,3160	0,81457	-0,350	-0,373
0,3230	0,81579	-0,368	-0,380
0,3620	0,82182	-0,406	-0,422
0,3660	0,82242	-0,411	-0,426
0,3750	0,82383	-0,418	-0,435
0,3980	0,82734	-0,427	-0,457
0,4130	0,83003	-0,444	-0,469
0,4250	0,83252	-0,460	-0,480
0,4590	0,83823	-0,484	-0,506
0,4730	0,84071	-0,494	-0,515
0,4890	0,84397	-0,508	-0,525
0,5070	0,84738	-0,518	-0,535
0,5630	0,85876	-0,544	-0,556
0,5730	0,86114	-0,551	-0,559
0,5970	0,86676	-0,561	-0,562
0,6510	0,88006	-0,581	-0,556
0,7080	0,89534	-0,566	-0,531
0,7570	0,91024	-0,558	-0,490
0,8230	0,93249	-0,520	-0,407
0,8540	0,94380	-0,489	-0,355
0,8990	0,96107	-0,413	-0,264
0,9210	0,96915	-0,348	-0,213
0,9470	0,97927	-0,262	-0,144
0,9630	0,98445	-0,190	-0,101
0,9720	0,98760	-0,151	-0,075

Tabela 7.2.2-Dados de Handa e Benson (1981) para sistema água-acetonitrila a 298,15K.

x_A	V_{exp}^E (cm ³ /mol)	x_A	V_{exp}^E (cm ³ /mol)	x_A	V_{exp}^E (cm ³ /mol)	x_A	V_{exp}^E (cm ³ /mol)
0,01740	-0,0118	0,20484	-0,2225	0,60481	-0,5527	0,96395	-0,1834
0,02072	-0,0144	0,21402	-0,2339	0,64090	-0,5634	0,96674	-0,1708
0,02125	-0,0135	0,23661	-0,2623	0,64501	-0,5605	0,97051	-0,1532
0,02348	-0,0149	0,24786	-0,2744	0,67843	-0,5635	0,97428	-0,1348
0,02556	-0,0174	0,27094	-0,3037	0,70069	-0,5645	0,97938	-0,1093
0,03083	-0,0196	0,27613	-0,3078	0,70693	-0,5621	0,98263	-0,0928
0,03201	-0,0211	0,29750	-0,3343	0,72934	-0,5591	0,98461	-0,0823
0,03274	-0,0209	0,30464	-0,3408	0,76192	-0,5512	0,98866	-0,0612
0,03653	-0,0260	0,33080	-0,3698	0,76769	-0,5466	0,98869	-0,0610
0,04405	-0,0328	0,36066	-0,4016	0,79547	-0,5318	0,99040	-0,0518
0,04897	-0,0366	0,37692	-0,4158	0,82706	-0,5078	0,99155	-0,0458
0,05588	-0,0430	0,39035	-0,4277	0,82774	-0,5055	0,99194	-0,0437
0,06657	-0,0537	0,41293	-0,4488	0,85114	-0,4787	0,99220	-0,0423
0,06979	-0,0572	0,42135	-0,4543	0,86914	-0,4541	0,99341	-0,0358
0,07626	-0,0644	0,44937	-0,4768	0,88610	-0,4242	0,99444	-0,0303
0,08421	-0,0723	0,45443	-0,4758	0,88647	-0,4244	0,99507	-0,0267
0,08718	-0,0757	0,47907	-0,4980	0,90130	-0,3923	0,99512	-0,0265
0,09389	-0,0803	0,49042	-0,5002	0,90614	-0,3809	0,99535	-0,0253
0,11376	-0,1068	0,52004	-0,5177	0,91296	-0,3646	0,99628	-0,0202
0,12142	-0,1160	0,53674	-0,5309	0,91641	-0,3553	0,99721	-0,0152
0,15320	-0,1550	0,54434	-0,5298	0,92012	-0,3439	0,99744	-0,0139
0,17032	-0,1776	0,57301	-0,5456	0,93936	-0,3161	0,99751	-0,0136
0,18081	-0,1908	0,58748	-0,5473	0,95315	-0,2299		

Tabela 7.2.3-Dados de Moreau e Douh ret (1975) para sistema água-acetonitrila a 298,15K.

x_A	V_{exp}^E (cm ³ /mol)
0,05	-0,039
0,10	-0,089
0,15	-0,143
0,20	-0,201
0,25	-0,261
0,30	-0,320
0,35	-0,377
0,40	-0,427
0,45	-0,470
0,50	-0,504
0,55	-0,527
0,60	-0,541
0,65	-0,545
0,70	-0,538
0,75	-0,519
0,80	-0,485
0,85	-0,430
0,90	-0,342
0,95	-0,206

Tabela 7.2.4-Dados de van Meurs e Somsen (1993) para sistema  gua-acetonitrila a 298,15K.

x_A	V_{exp}^E (cm ³ /mol)
0,1007	-0,083
0,1954	-0,204
0,2964	-0,329
0,3997	-0,432
0,4476	-0,478
0,4992	-0,515
0,5485	-0,539
0,5982	-0,554
0,6512	-0,570
0,7000	-0,568
0,7493	-0,559
0,8000	-0,537
0,8485	-0,491
0,8988	-0,405
0,9490	-0,251

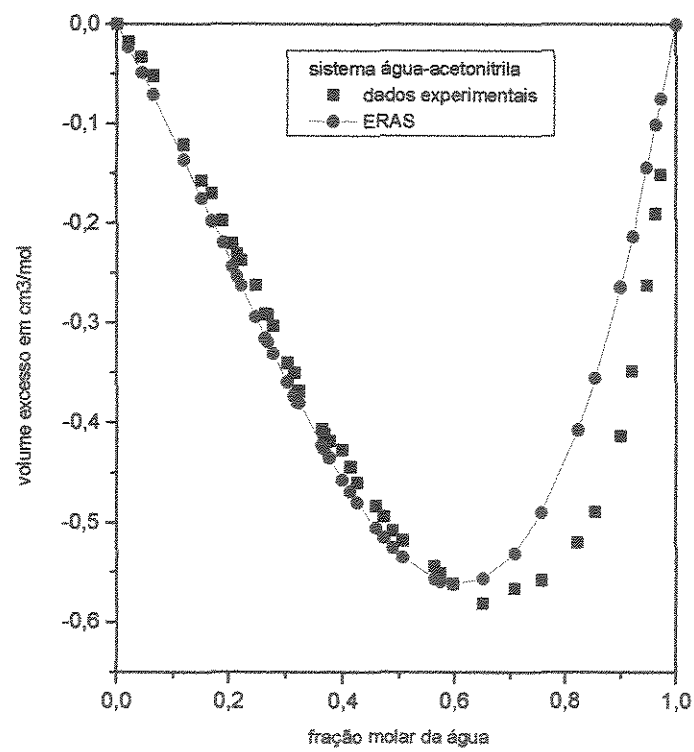
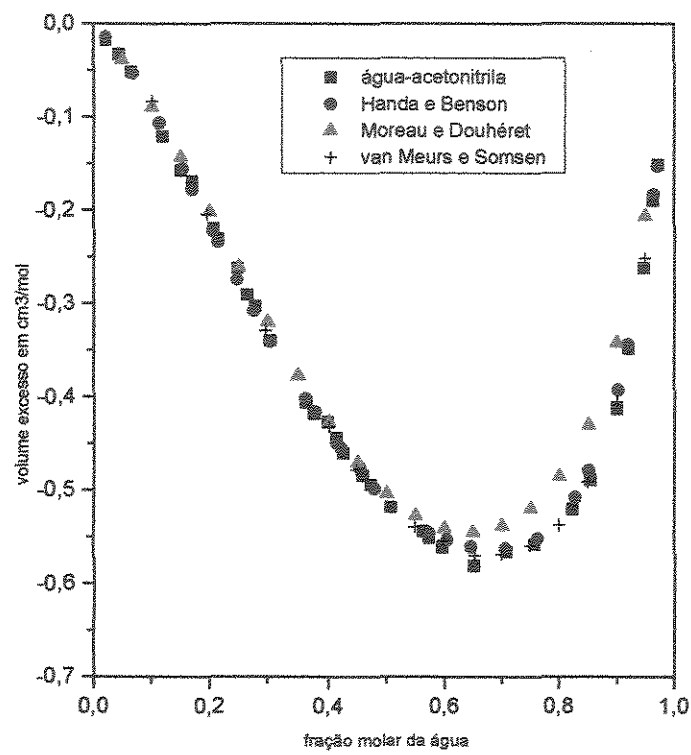
Tabela 7.2.5-Comparação com dados da literatura para o sistema água/acetonitrila a 298,15 K.

x_A	V_{exp}^E (cm ³ /mol)	V_{Handa}^E (cm ³ /mol)	V_{Moreau}^E (cm ³ /mol)	$V_{van\ Meurs}^c$ (cm ³ /mol)
0,0210	-0,018	-0,0144 (0,02072)	---	---
0,0440	-0,033	-0,0328 (0,04405)	-0,039 (0,05)	---
0,0640	-0,052	-0,0537 (0,06657)	---	---
0,1190	-0,121	-0,1068 (0,11376)	-0,089 (0,10)	-0,083 (0,1007)
0,1510	-0,157	-0,1550 (0,15320)	-0,143 (0,15)	---
0,1700	-0,169	-0,1776 (0,17032)	---	---
0,2060	-0,220	-0,2225 (0,20484)	-0,201 (0,20)	-0,204 (0,1954)
0,2140	-0,231	-0,2339 (0,21402)	---	---
0,2480	-0,262	-0,2744 (0,24786)	---	---
0,2650	-0,291	---	-0,261 (0,25)	---
0,2790	-0,303	-0,3078 (0,27613)	---	---
0,3040	-0,340	-0,3408 (0,30464)	-0,320 (0,30)	-0,329 (0,2964)
0,3620	-0,406	-0,4016 (0,36066)	-0,377 (0,35)	---
0,3750	-0,418	-0,4158 (0,37692)	---	---
0,3980	-0,427	---	-0,427 (0,40)	-0,432 (0,3997)
0,4130	-0,444	-0,4488 (0,41293)	---	---
0,4250	-0,460	-0,4543 (0,42135)	---	---
0,4590	-0,484	-0,4758 (0,45443)	-0,470 (0,45)	-0,478 (0,4476)
0,4730	-0,494	-0,4980 (0,47907)	---	---
0,5070	-0,518	---	-0,504 (0,50)	---
0,5630	-0,544	---	-0,527 (0,55)	-0,539 (0,5485)
0,5730	-0,551	-0,5456 (0,57301)	---	---

continuação da Tabela 7.2.5

x_A	V_{exp}^E (cm^3/mol)	V_{Handa}^E (cm^3/mol)	V_{Moreau}^E (cm^3/mol)	$V_{\text{van Meurs}}^c$ (cm^3/mol)
0,5970	-0,561	-0,5527 (0,60481)	-0,541 (0,60)	-0,554 (0,5982)
0,6510	-0,581	-0,5605 (0,64501)	-0,545 (0,65)	-0,570 (0,6512)
0,7080	-0,566	-0,5621 (0,70693)	-0,538 (0,70)	-0,568 (0,7000)
0,7570	-0,558	-0,5512 (0,76192)	-0,519 (0,75)	-0,559 (0,7493)
0,8230	-0,520	-0,5078 (0,82706)	-0,485 (0,80)	-0,537 (0,8000)
0,8540	-0,489	-0,4787 (0,85114)	-0,430 (0,85)	-0,491 (0,8485)
0,8990	-0,413	-0,3923 (0,90130)	-0,342 (0,90)	-0,405 (0,8988)
0,9210	-0,348	-0,3439 (0,92012)	---	---
0,9470	-0,262	---	-0,206 (0,95)	-0,251 (0,9490)
0,9630	-0,190	-0,1834 (0,96395)	---	---
0,9720	-0,151	-0,1532 (0,97051)	---	---

Obs.: os números entre parênteses se referem às frações molares da água.



-SISTEMA ÁGUA-ACETONITRILA

Analisando o sistema água-acetonitrila, pode-se constatar que os dados experimentais deste trabalho são de boa qualidade, coincidindo em vários pontos com os dados de HANDA e BENSON (1981), MEURS e SOMSEN (1993) e com algum desvio, na faixa central de concentração, com os dados de MOREAU e DOUHÈRET (1975). Os dados destes últimos foram obtidos por picnômetros, enquanto que os demais pesquisadores utilizaram densímetros digitais. Os pontos de volume excesso mínimo são:

- neste estudo: $-0,581 \text{ cm}^3/\text{mol}$, para fração molar de água 0,6510;
- Handa e Benson: $-0,5645 \text{ cm}^3/\text{mol}$, para fração molar de água 0,70069;
- Meurs e Somsen: $-0,545 \text{ cm}^3/\text{mol}$, para fração molar de água 0,65;
- Moreau e Douhèret: $-0,570 \text{ cm}^3/\text{mol}$, para fração molar de água 0,6512.

Nos extremos da curva do volume excesso em função da concentração, regiões nas quais os “clusters” de água, em um extremo, e os de acetonitrila, em outro extremo, são progressivamente quebrados, à medida que o outro componente é adicionado, a variação do volume excesso com a concentração é bastante acentuada. Na faixa intermediária de concentração, apesar de ocorrerem quebras sucessivas nas estruturas dos componentes, a variação do volume excesso não é tão acentuada com a concentração, indicando uma possível interação do tipo dipolo-dipolo entre as substâncias. Este comportamento do volume excesso do sistema água-acetonitrila leva a crer que os fatores estruturais e as interações específicas entre a água e a acetonitrila são as causas principais das variações volumétricas.

-MODELAGEM

A aplicação do modelo ERAS original de Heintz, conforme as equações apresentadas no capítulo 5, ao sistema água-acetonitrila, considerando-se a auto-associação da água e a existência da associação cruzada água-acetonitrila, apresenta ótimos resultados. Este fato é de certa forma surpreendente, uma vez que o modelo nunca foi aplicado a sistemas aquosos e não leva em conta a complexidade da estrutura da água. Por exemplo, a constante de associação da água é considerada constante, para uma temperatura, ao longo da faixa de concentrações.

Os dados experimentais e os calculados pelo modelo são praticamente coincidentes até a fração molar de água 0,60, havendo a partir desta concentração um pequeno distanciamento, justamente na região rica em água.

Tabela 7.2.6-Sistema água/acetonitrila/acetato de cálcio a 0,001.

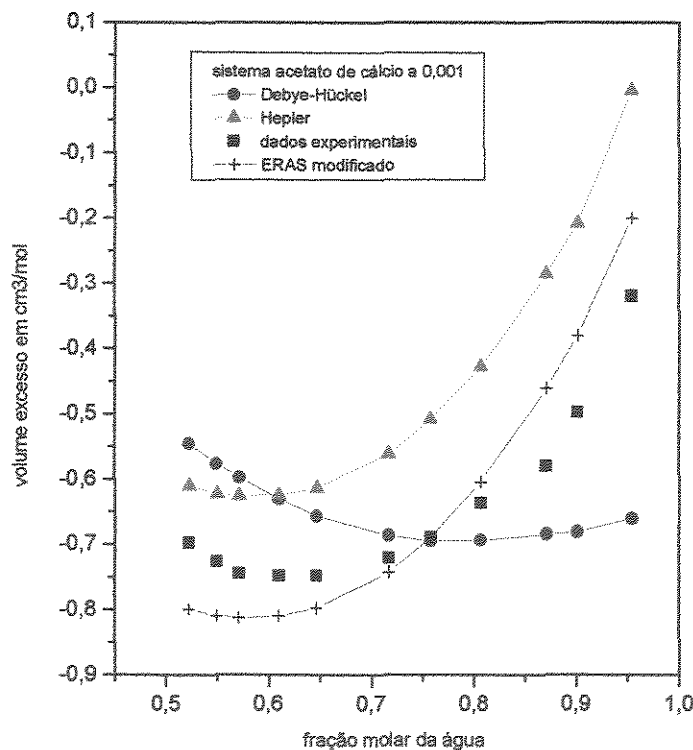
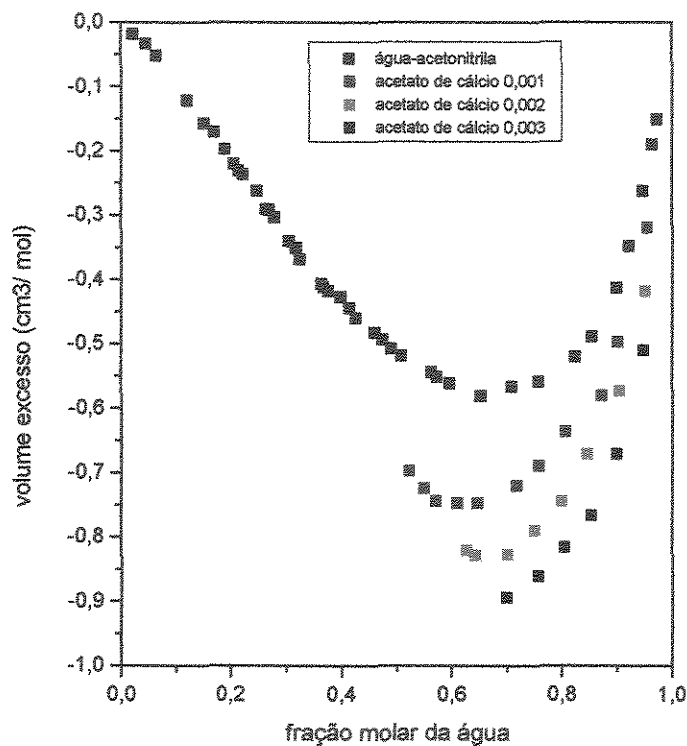
x_A	ρ (g/cm ³)	V_{exp}^E (cm ³ /mol)	V_{DH}^E (cm ³ /mol)	V_H^E (cm ³ /mol)	V_{mod}^E (cm ³ /mol)
0,4418	separação de fases				
0,5221	0,85542	-0,697	-0,545	-0,610	-0,799
0,5495	0,86163	-0,724	-0,575	-0,621	-0,808
0,5713	0,86652	-0,744	-0,597	-0,625	-0,812
0,6098	0,87562	-0,747	-0,630	-0,624	-0,809
0,6465	0,88471	-0,747	-0,656	-0,613	-0,797
0,7163	0,90346	-0,720	-0,686	-0,561	-0,742
0,7576	0,91564	-0,689	-0,694	-0,508	-0,689
0,8065	0,93126	-0,636	-0,693	-0,427	-0,604
0,8708	0,95535	-0,580	-0,684	-0,286	-0,460
0,9008	0,96657	-0,497	-0,680	-0,208	-0,380
0,9536	0,98624	-0,319	-0,660	-0,004	-0,200

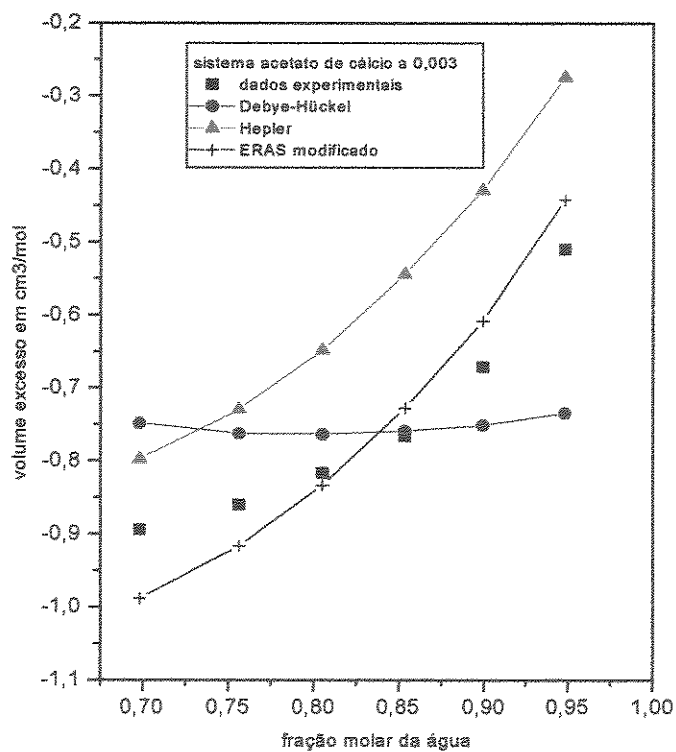
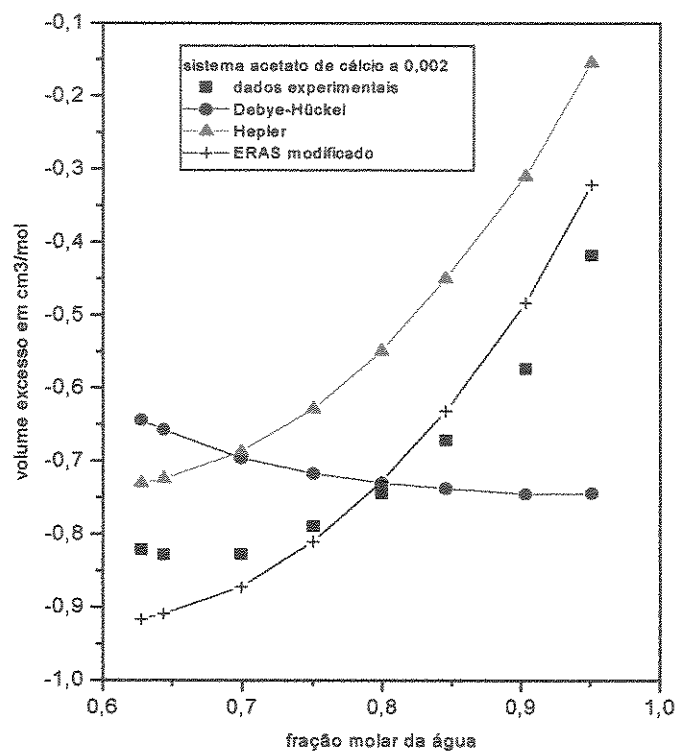
Tabela 7.2.7-Sistema água/acetonitrila/acetato de cálcio a 0,002.

x_A	ρ (g/cm ³)	V_{exp}^E (cm ³ /mol)	V_{DH}^E (cm ³ /mol)	V_H^E (cm ³ /mol)	V_{mod}^E (cm ³ /mol)
0,5229	separação de fases				
0,6275	0,88267	-0,821	-0,644	-0,730	-0,916
0,6437	0,88705	-0,828	-0,657	-0,724	-0,909
0,6990	0,90217	-0,827	-0,696	-0,687	-0,872
0,7501	0,91708	-0,789	-0,717	-0,628	-0,810
0,7993	0,93309	-0,744	-0,730	-0,549	-0,728
0,8455	0,94893	-0,671	-0,737	-0,450	-0,631
0,9032	0,97168	-0,573	-0,745	-0,310	-0,483
0,9508	0,99003	-0,418	-0,744	-0,154	-0,321

Tabela 7.2.8-Sistema água/acetonitrila/acetato de cálcio a 0,003.

x_A	ρ (g/cm ³)	V_{exp}^E (cm ³ /mol)	V_{DH}^E (cm ³ /mol)	V_H^E (cm ³ /mol)	V_{mod}^E (cm ³ /mol)
0,6546	separação de fases				
0,6982	0,90496	-0,894	-0,748	-0,797	-0,988
0,7561	0,92242	-0,860	-0,762	-0,729	-0,916
0,8047	0,93867	-0,816	-0,763	-0,648	-0,833
0,8535	0,95710	-0,766	-0,759	-0,544	-0,727
0,8992	0,97474	-0,671	-0,751	-0,429	-0,608
0,9481	0,99363	-0,510	-0,734	-0,274	-0,444





-SISTEMAS COM ACETATO DE CÁLCIO

As curvas para o acetato de cálcio apresentam aspectos parabólicos para todas as concentrações de sal, sendo que os ramos tendem a afastar-se à medida que a concentração de sal aumenta.

Ocorre um deslocamento progressivo das curvas para a direita e os pontos de mínimo, com as respectivas concentrações de água, são:

- para fração molar de sal 0,001: $-0,747 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,6465$);
- para fração molar de sal 0,002: $-0,828 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,6437$);
- para fração molar de sal 0,003: $-0,894 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,6982$);
- para sistema água/acetonitrila: $-0,581 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,6510$).

Pelos dados acima, podem-se observar os deslocamentos dos pontos de mínimo em direção às frações molares de água maiores e a valores mais negativos do volume excesso com o aumento da concentração de sal.

Os íons, principalmente o Ca^{+2} , têm afinidade pela água, formando compostos, os quais geram contrações volumétricas, uma vez que os “clusters” de água devem ser quebrados. A intensidade destas quebras é constante ao longo da faixa de concentração, já que a curva do sal acompanha a curva do sistema água-acetonitrila.

-MODELAGEM

Principalmente nas regiões em torno das frações molares de água 0,8 há concordâncias quantitativas entre os resultados preditos pelo ERAS modificado e os dados experimentais.

A abordagem de Hepler descreve qualitativamente os dados experimentais, inclusive com os aspectos das curvas do volume excesso em função da concentração. Talvez a melhoria da correspondência dos dados possa estar relacionada ao uso de novos parâmetros não fixos para cátions e ânions.

A modelagem de Debye-Hückel apresenta desvios intermediários dentre as três modelagens e não é capaz de reproduzir os aspectos das curvas do volume excesso. Um fato interessante é que o aumento da concentração de sal faz com que os desvios sejam menores.

Para as três concentrações de sal, o ERAS modificado prediz melhor os dados experimentais, seguido por Debye-Hückel e Hepler.

Tabela 7.2.9-Sistema água/acetonitrila/acetato de potássio a 0,001.

x_A	ρ (cm ³ /mol)	V_{exp}^E (cm ³ /mol)	V_{DH}^E (cm ³ /mol)	V_H^E (cm ³ /mol)	V_{mod}^E (cm ³ /mol)
0,0641	0,78384	-0,054	0,380	0,318	0,038
0,1560	0,79418	-0,185	0,046	0,009	-0,177
0,2650	0,80867	-0,360	-0,204	-0,089	-0,395
0,3222	0,81701	-0,429	-0,319	-0,162	-0,491
0,3835	0,82679	-0,497	-0,430	-0,244	-0,577
0,4174	0,83238	-0,515	-0,484	-0,262	-0,616
0,5260	0,85288	-0,592	-0,626	-0,382	-0,700
0,5623	0,86053	-0,613	-0,660	-0,427	-0,710
0,5964	0,86881	-0,638	-0,685	-0,462	-0,711
0,6015	0,87002	-0,640	-0,688	-0,467	-0,710
0,6424	0,87977	-0,637	-0,709	-0,493	-0,699
0,7565	0,91251	-0,630	-0,717	-0,542	-0,592
0,8032	0,92866	-0,619	-0,699	-0,551	-0,513
0,8527	0,94657	-0,567	-0,668	-0,564	-0,408
0,8976	0,96342	-0,478	-0,634	-0,565	-0,293
0,9464	0,98170	-0,325	-0,586	-0,554	-0,140

Tabela 7.2.10-Sistema água/acetonitrila/acetato de potássio a 0,002.

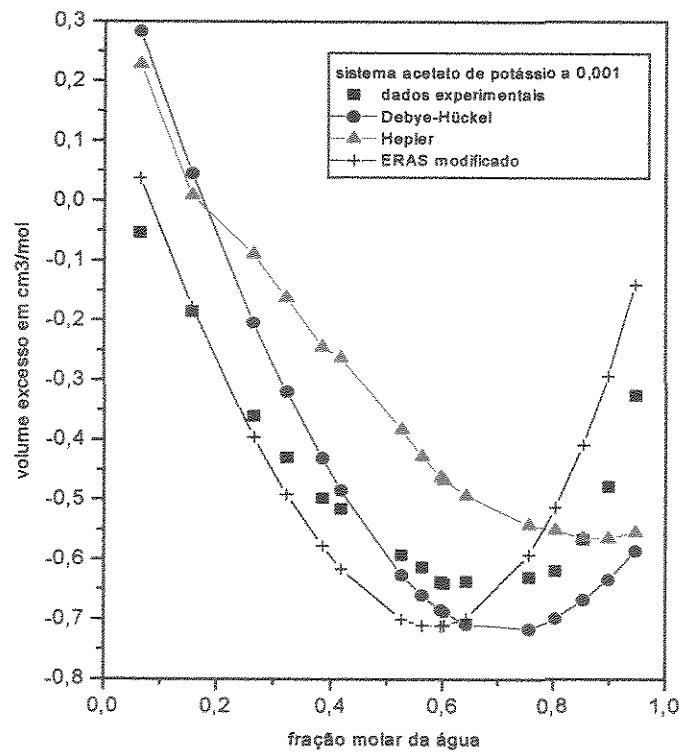
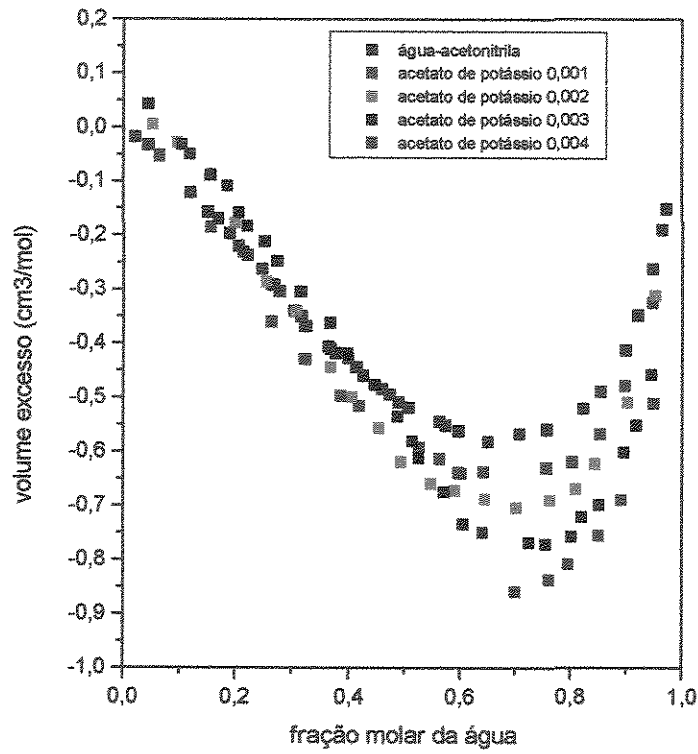
x_A	ρ (cm ³ /mol)	V_{exp}^E (cm ³ /mol)	V_{DH}^E (cm ³ /mol)	V_H^E (cm ³ /mol)	V_{mod}^E (cm ³ /mol)
0,0518	0,78207	0,006	0,372	0,172	0,059
0,0958	0,78624	-0,028	0,294	0,074	-0,027
0,1989	0,79837	-0,177	-0,009	-0,166	-0,277
0,2559	0,80646	-0,286	-0,141	-0,277	-0,388
0,3066	0,81351	-0,341	-0,251	-0,365	-0,475
0,3662	0,82341	-0,444	-0,369	-0,454	-0,563
0,4051	0,83021	-0,499	-0,439	-0,503	-0,611
0,4532	0,83910	-0,556	-0,518	-0,552	-0,659
0,4927	0,84745	-0,619	-0,578	-0,582	-0,690
0,5468	0,85883	-0,659	-0,645	-0,608	-0,714
0,5897	0,86832	-0,672	-0,690	-0,614	-0,719
0,6449	0,88180	-0,687	-0,736	-0,601	-0,705
0,7023	0,89795	-0,703	-0,769	-0,561	-0,664
0,7631	0,91670	-0,689	-0,790	-0,487	-0,590
0,8089	0,93260	-0,669	-0,796	-0,409	-0,510
0,8435	0,94473	-0,622	-0,798	-0,337	-0,437
0,9022	0,96680	-0,508	-0,803	-0,190	-0,290
0,9511	0,98342	-0,311	-0,799	-0,031	-0,126

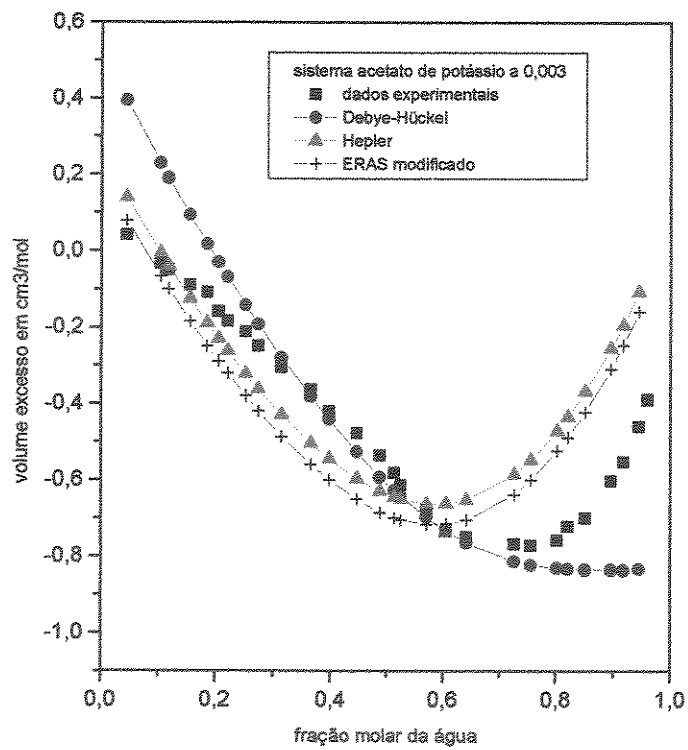
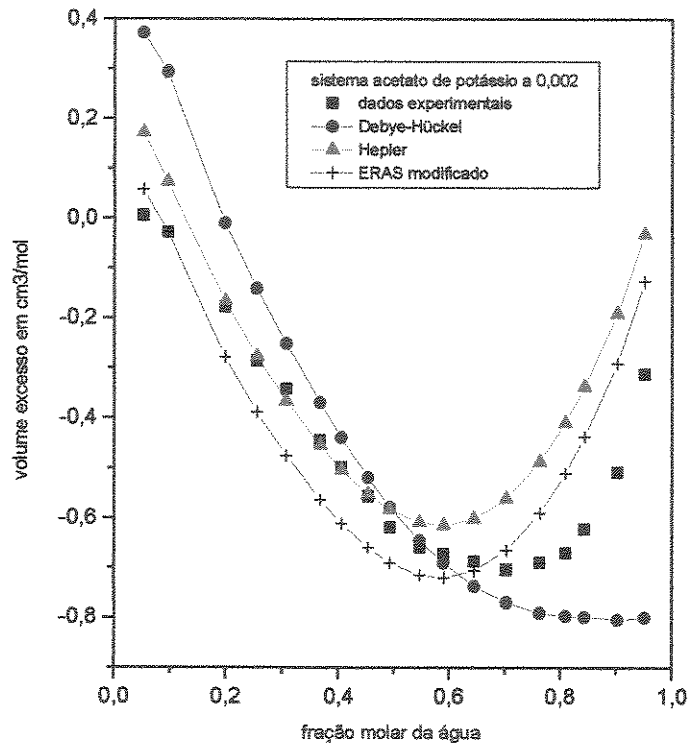
Tabela 7.2.11-Sistema água/acetonitrila/acetato de potássio a 0,003.

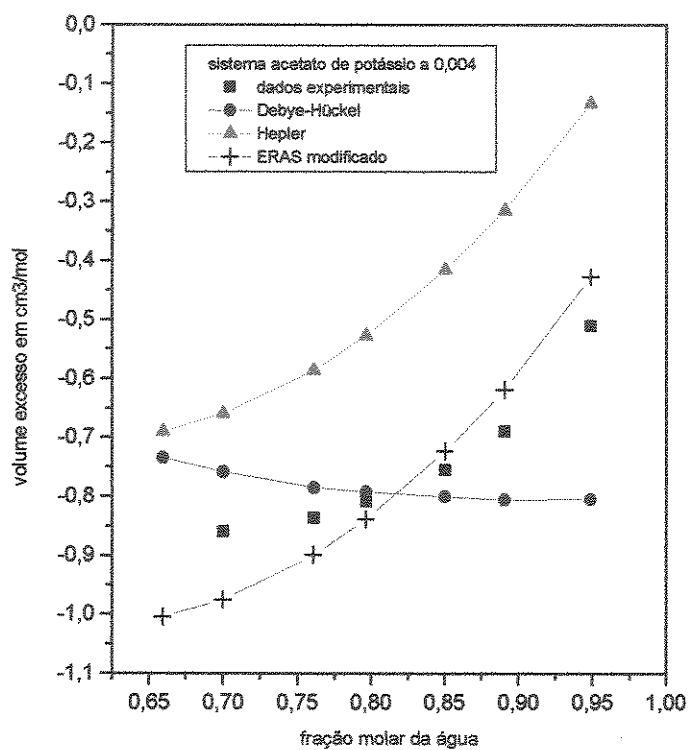
x_A	ρ (cm ³ /mol)	V_{exp}^E (cm ³ /mol)	V_{DH}^E (cm ³ /mol)	V_H^E (cm ³ /mol)	V_{mod}^E (cm ³ /mol)
0,0443	0,78121	0,043	0,395	0,141	0,080
0,1039	0,78718	-0,032	0,231	-0,005	-0,066
0,1184	0,78866	-0,049	0,192	-0,039	-0,099
0,1557	0,79283	-0,088	0,095	-0,124	-0,183
0,1857	0,79608	-0,108	0,019	-0,188	-0,248
0,2053	0,79884	-0,158	-0,029	-0,229	-0,288
0,2211	0,80100	-0,183	-0,067	-0,261	-0,319
0,2524	0,80489	-0,211	-0,141	-0,321	-0,378
0,2747	0,80800	-0,248	-0,191	-0,361	-0,418
0,3149	0,81397	-0,304	-0,279	-0,428	-0,485
0,3652	0,82167	-0,362	-0,380	-0,503	-0,558
0,3971	0,82738	-0,419	-0,440	-0,543	-0,598
0,4460	0,83622	-0,476	-0,525	-0,595	-0,649
0,4873	0,84470	-0,535	-0,591	-0,628	-0,684
0,5129	0,85032	-0,580	-0,626	-0,643	-0,698
0,5249	0,85338	-0,612	-0,642	-0,649	-0,704
0,5709	0,86436	-0,675	-0,697	-0,662	-0,715
0,6053	0,87377	-0,733	-0,732	-0,661	-0,714
0,6411	0,88285	-0,749	-0,763	-0,651	-0,704
0,7255	0,90721	-0,767	-0,812	-0,585	-0,637
0,7550	0,91688	-0,770	-0,822	-0,547	-0,599
0,8016	0,93320	-0,757	-0,830	-0,470	-0,522
0,8203	0,93922	-0,721	-0,832	-0,433	-0,487
0,8510	0,95110	-0,698	-0,833	-0,367	-0,420
0,8959	0,96781	-0,601	-0,834	-0,254	-0,308
0,9178	0,97674	-0,551	-0,835	-0,193	-0,246
0,9445	0,98683	-0,458	-0,832	-0,106	-0,158

Tabela 7.2.12-Sistema água/acetonitrila/acetato de potássio a 0,004.

x_A	ρ (cm ³ /mol)	V_{exp}^E (cm ³ /mol)	V_{DH}^E (cm ³ /mol)	V_H^E (cm ³ /mol)	V_{mod}^E (cm ³ /mol)
0,6042	separação de fases				
0,6593	0,89584	-1,020	-0,734	-0,690	-1,004
0,7001	0,90246	-0,859	-0,758	-0,659	-0,975
0,7608	0,92118	-0,836	-0,784	-0,586	-0,899
0,7963	0,93304	-0,808	-0,792	-0,527	-0,838
0,8503	0,95305	-0,755	-0,800	-0,415	-0,723
0,8906	0,96898	-0,689	-0,805	-0,315	-0,619
0,9487	0,99159	-0,510	-0,804	-0,133	-0,427







-SISTEMAS COM ACETATO DE POTÁSSIO

As curvas têm aspectos de sigmóides, sendo que, até a fração molar de água de 0,4, as curvas são aproximadamente retas, cujas inclinações tornam-se menos acentuadas conforme a concentração do sal aumenta.

Os mínimos são ligeiramente deslocados para a direita com o aumento da concentração do sal. Os valores são:

- para fração molar de sal 0,001: $-0,640 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ág}} = 0,6015$);
- para fração molar de sal 0,002: $-0,703 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ág}} = 0,7023$);
- para fração molar de sal 0,003: $-0,770 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ág}} = 0,7550$);
- para fração molar de sal 0,004: $-0,859 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ág}} = 0,7001$);
- para sistema água/acetona: $-0,581 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ág}} = 0,6510$).

Exceto para a fração molar de sal de 0,004, há deslocamentos dos pontos de mínimo para direita em relação à fração molar de água. Os valores tornam-se mais negativos com o aumento da concentração de sal.

Até os pontos mínimos, as curvas apresentam aspectos semelhantes à curva água-acetonitrila; após estes, as curvas tendem a apresentarem ramos mais próximos. Este comportamento pode ser devido a maior interação do íon potássio com a água, que é mais intensa com o aumento da quantidade de água no sistema. Percebe-se que na faixa rica em acetonitrila, os efeitos volumétricos devidos ao sal são muito pequenos, tendendo a expansões com o aumento da concentração do sal.

-MODELAGEM

Para a fração molar de sal de 0,001, a modelagem ERAS modificado é superior em comparação às outras duas. Debye-Hückel é capaz de representar o aspecto da curva adequadamente, sendo que para frações molares de água maiores que 0,4, existem pontos de boa concordância quantitativa. A modelagem por Hepler produz resultados ruins, principalmente na região rica em acetonitrila.

Hepler prediz bons dados para a fração molar de sal 0,002, sendo que para frações de água entre 0,2 e 0,45, a concordância com os dados experimentais é excelente. Pode-se dizer que o desempenho de Hepler é equivalente aos dados fornecidos por ERAS modificado. Quanto à modelagem por Debye-Hückel, o comportamento é apenas qualitativo, ocorrendo grandes desvios acima da fração molar de água 0,75.

Para a fração molar de sal 0,003, Hepler e ERAS modificado têm respostas bastantes parecidas, inclusive nos desvios presentes a partir da fração molar de água 0,6. Nas frações molares de água compreendidas entre 0,3 e 0,6, Debye-Hückel descreve muito bem os dados experimentais mas, nos extremos, os desvios são acentuados.

Nenhuma das modelagens retrata bem os dados experimentais para a concentração de sal 0,004; mesmo assim, pode-se estabelecer que a abordagem com os

melhores resultados tenha sido a ERAS modificado, seguida por Debye-Hückel e Hepler.

Tabela 7.2.13-Sistema água/acetoneitrila/brometo de tetraetilamônio a 0,001.

x_A	ρ (cm^3/mol)	V^E_{exp} (cm^3/mol)	V^E_{DH} (cm^3/mol)	V^E_{H} (cm^3/mol)	V^E_{mod} (cm^3/mol)
0,0210	0,78160	-0,120	0,341	0,472	0,056
0,0504	0,78394	-0,144	0,258	0,397	-0,019
0,0688	0,78584	-0,168	0,207	0,350	-0,065
0,1694	0,79729	-0,280	-0,058	0,116	-0,297
0,1840	0,79882	-0,299	-0,094	0,085	-0,328
0,1954	0,80037	-0,321	-0,122	0,061	-0,351
0,2136	0,80524	-0,335	-0,166	0,024	-0,388
0,2512	0,80774	-0,375	-0,253	-0,049	-0,460
0,2628	0,80947	-0,397	-0,279	-0,070	-0,482
0,2997	0,81493	-0,451	-0,359	-0,134	-0,545
0,3021	0,81501	-0,445	-0,364	-0,138	-0,549
0,3264	0,81870	-0,471	-0,414	-0,177	-0,587
0,3857	0,82803	-0,525	-0,528	-0,260	-0,669
0,4158	0,83354	-0,571	-0,580	-0,296	-0,704
0,4206	0,83471	-0,590	-0,588	-0,301	-0,709
0,4483	0,83981	-0,618	-0,633	-0,328	-0,736
0,4588	0,84184	-0,634	-0,649	-0,338	-0,745
0,4851	0,84680	-0,650	-0,689	-0,358	-0,767
0,4947	0,84852	-0,647	-0,702	-0,365	-0,773
0,4985	0,84965	-0,664	-0,707	-0,367	-0,775
0,5387	0,85831	-0,701	-0,756	-0,387	-0,793
0,5674	0,86485	-0,723	-0,786	-0,394	-0,799
0,5774	0,86740	-0,735	-0,795	-0,395	-0,800
0,6181	0,87692	-0,745	-0,831	-0,392	-0,795
0,6537	0,88583	-0,744	-0,854	-0,379	-0,781
0,7109	0,90174	-0,741	-0,878	-0,335	-0,736
0,8202	0,93542	-0,631	-0,879	-0,220	-0,617
0,8654	0,95136	-0,557	-0,867	-0,169	-0,566
0,9006	0,96538	-0,500	-0,854	-0,068	-0,464
0,9274	0,97530	-0,419	-0,843	0,022	-0,370
0,9485	0,98339	-0,349	-0,828	0,099	-0,290
0,9707	0,99004	-0,227	-0,798	0,172	-0,215

Tabela 7.2.14-Sistema água/acetonitrila/brometo de tetraetilamônio a 0,002.

x_A	ρ (cm^3/mol)	V_{exp}^E (cm^3/mol)	V_{DH}^E (cm^3/mol)	V_{H}^E (cm^3/mol)	V_{mod}^E (cm^3/mol)
0,0197	0,78322	-0,169	0,365	0,595	-0,011
0,0470	0,78582	-0,239	0,286	0,525	-0,081
0,0956	0,79083	-0,293	0,149	0,405	-0,199
0,1184	0,79344	-0,322	0,086	0,351	-0,253
0,1416	0,79629	-0,362	0,024	0,297	-0,306
0,1728	0,79986	-0,391	-0,058	0,229	-0,374
0,2087	0,80432	-0,433	-0,149	0,153	-0,448
0,2208	0,80587	-0,446	-0,179	0,130	-0,472
0,2476	0,80972	-0,493	-0,244	0,077	-0,523
0,2907	0,81557	-0,530	-0,344	0,001	-0,599
0,3151	0,81963	-0,580	-0,399	-0,039	-0,639
0,3602	0,82685	-0,609	-0,494	-0,106	-0,704
0,3824	0,83059	-0,636	-0,538	-0,136	-0,733
0,4069	0,83491	-0,689	-0,585	-0,165	-0,762
0,4159	0,83704	-0,698	-0,602	-0,175	-0,772
0,4496	0,84280	-0,731	-0,662	-0,209	-0,805
0,4696	0,84682	-0,756	-0,699	-0,226	-0,824
0,5023	0,85301	-0,766	-0,750	-0,249	-0,845
0,5268	0,85868	-0,804	-0,785	-0,261	-0,856
0,5508	0,86387	-0,816	-0,817	-0,269	-0,863
0,5959	0,87428	-0,830	-0,872	-0,274	-0,866
0,6290	0,88216	-0,829	-0,907	-0,268	-0,859
0,6451	0,88607	-0,827	-0,922	-0,261	-0,852
0,6676	0,89164	-0,814	-0,942	-0,249	-0,839
0,6985	0,89979	-0,797	-0,967	-0,225	-0,816
0,7167	0,90515	-0,795	-0,977	-0,207	-0,795
0,7436	0,91271	-0,766	-0,992	-0,175	-0,763
0,7684	0,91978	-0,733	-1,005	-0,139	-0,727
0,7989	0,92961	-0,703	-1,016	-0,088	-0,673
0,8177	0,93585	-0,677	-1,022	-0,052	-0,636
0,8479	0,94716	-0,651	-1,031	0,013	-0,571
0,8670	0,95410	-0,617	-1,038	0,058	-0,526
0,8959	0,96538	-0,570	-1,045	0,131	-0,449
0,9185	0,97310	-0,488	-1,053	0,196	-0,383
0,9502	0,98523	-0,385	-1,055	0,304	-0,269

Tabela 7.2.15-Sistema água/acetonitrila/brometo de tetraetilamônio a 0,003.

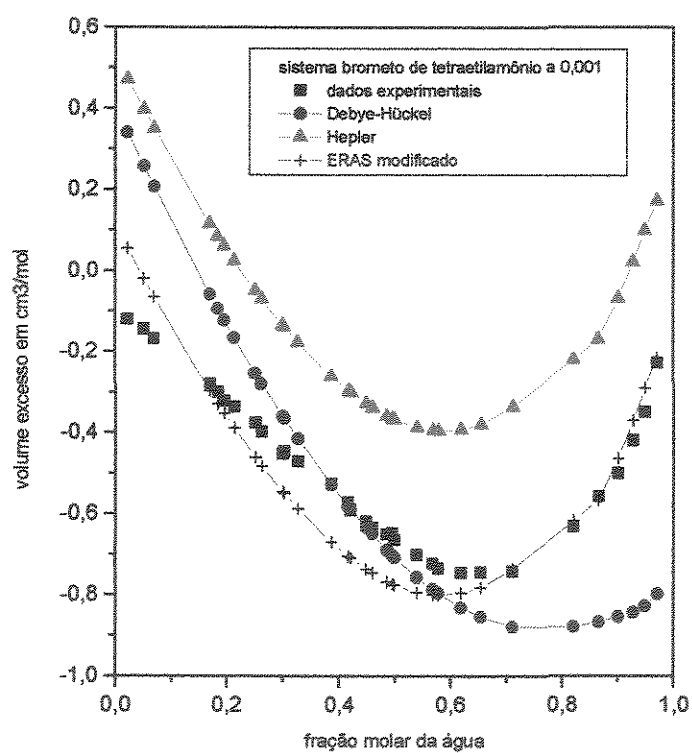
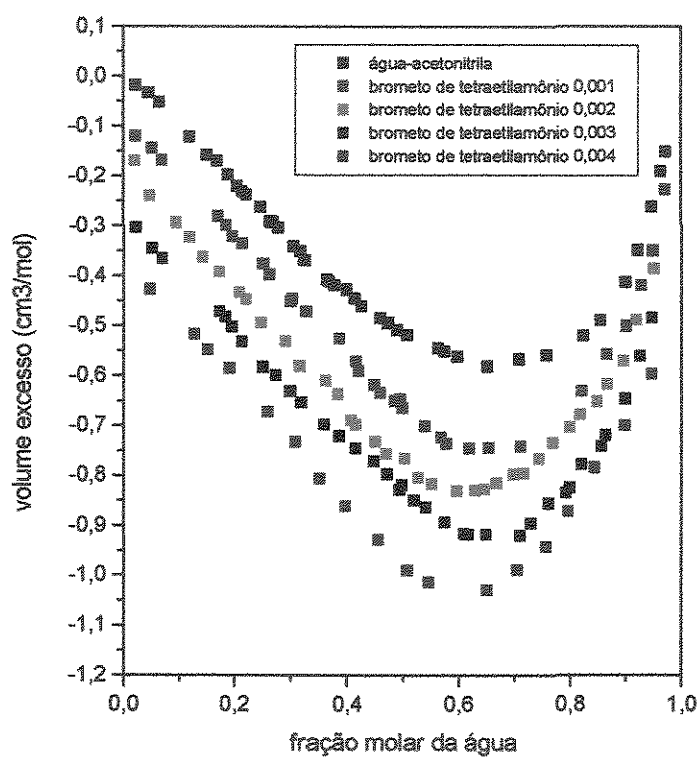
x_A	ρ (cm^3/mol)	V_{exp}^E (cm^3/mol)	V_{DH}^E (cm^3/mol)	V_{H}^E (cm^3/mol)	V_{mod}^E (cm^3/mol)
0,0209	0,78509	-0,303	0,362	0,711	-0,104
0,0503	0,78777	-0,345	0,275	0,636	-0,179
0,0687	0,78966	-0,365	0,221	0,590	-0,224
0,1726	0,80163	-0,471	-0,069	0,349	-0,463
0,1836	0,80264	-0,482	-0,098	0,326	-0,486
0,1950	0,80419	-0,502	-0,128	0,302	-0,509
0,2132	0,80666	-0,531	-0,176	0,264	-0,546
0,2507	0,81215	-0,582	-0,271	0,192	-0,617
0,2733	0,81511	-0,598	-0,326	0,151	-0,658
0,2991	0,81897	-0,631	-0,388	0,107	-0,701
0,3178	0,82183	-0,653	-0,431	0,076	-0,731
0,3570	0,82808	-0,698	-0,519	0,018	-0,788
0,3848	0,83258	-0,720	-0,578	-0,018	-0,824
0,4150	0,83775	-0,745	-0,641	-0,054	-0,859
0,4474	0,84362	-0,771	-0,704	-0,087	-0,890
0,4710	0,84826	-0,797	-0,751	-0,106	-0,912
0,4937	0,85308	-0,828	-0,791	-0,123	-0,927
0,4975	0,85361	-0,819	-0,797	-0,125	-0,929
0,5195	0,85854	-0,850	-0,834	-0,137	-0,940
0,5405	0,86294	-0,863	-0,867	-0,145	-0,947
0,5744	0,87108	-0,893	-0,918	-0,152	-0,953
0,6089	0,87982	-0,916	-0,966	-0,151	-0,951
0,6168	0,88162	-0,918	-0,977	-0,149	-0,949
0,6487	0,88960	-0,918	-1,016	-0,138	-0,937
0,7095	0,90692	-0,920	-1,083	-0,093	-0,890
0,7291	0,91215	-0,895	-1,102	-0,071	-0,868
0,7613	0,92140	-0,855	-1,131	-0,028	-0,824
0,7919	0,93163	-0,835	-1,156	0,022	-0,773
0,7987	0,93374	-0,824	-1,162	0,034	-0,760
0,8202	0,94036	-0,777	-1,180	0,076	-0,718
0,8555	0,95358	-0,741	-1,186	0,153	-0,640
0,8637	0,95634	-0,719	-1,178	0,173	-0,620
0,8988	0,96965	-0,646	-1,158	0,263	-0,527
0,9255	0,97932	-0,560	-1,113	0,339	-0,449
0,9466	0,98715	-0,484	-1,056	0,412	-0,372

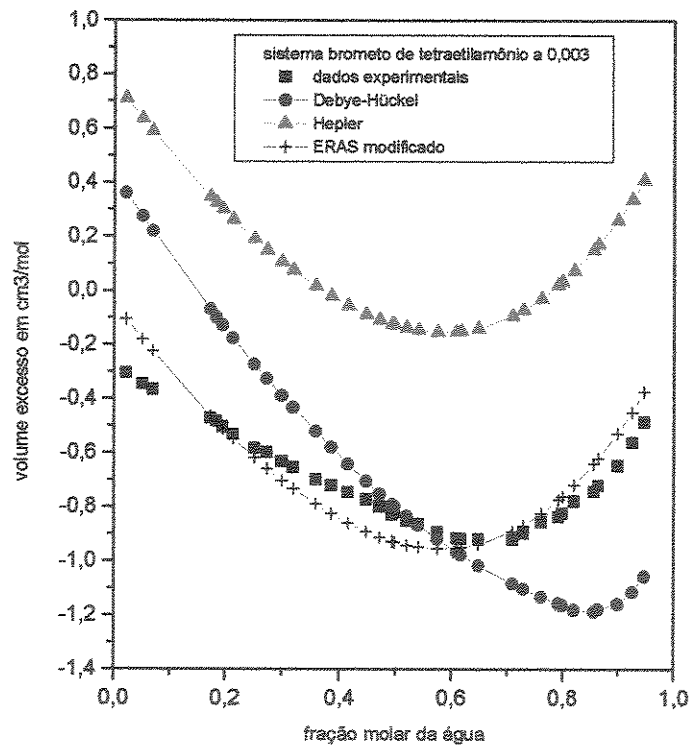
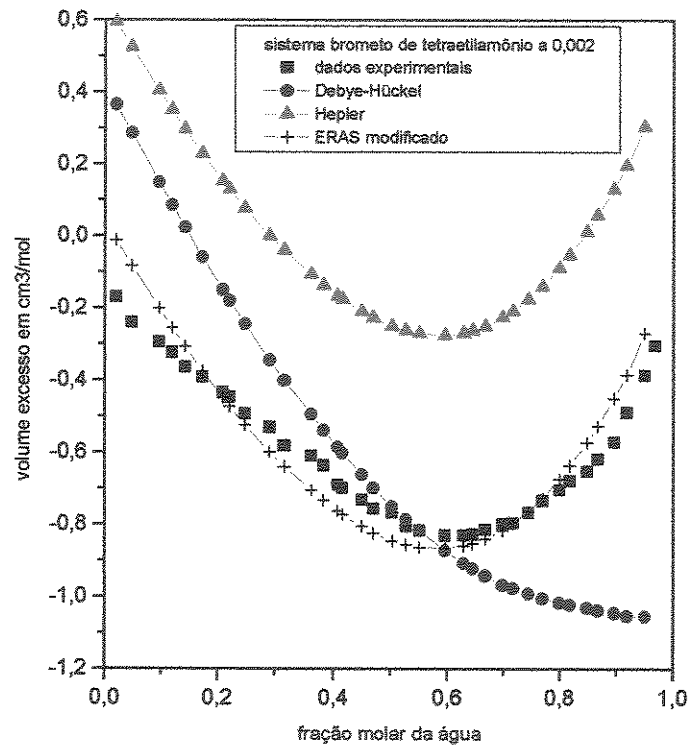
Tabela 7.2.16-Sistema água/acetonitrila/brometo de tetraetilamônio a 0,004.

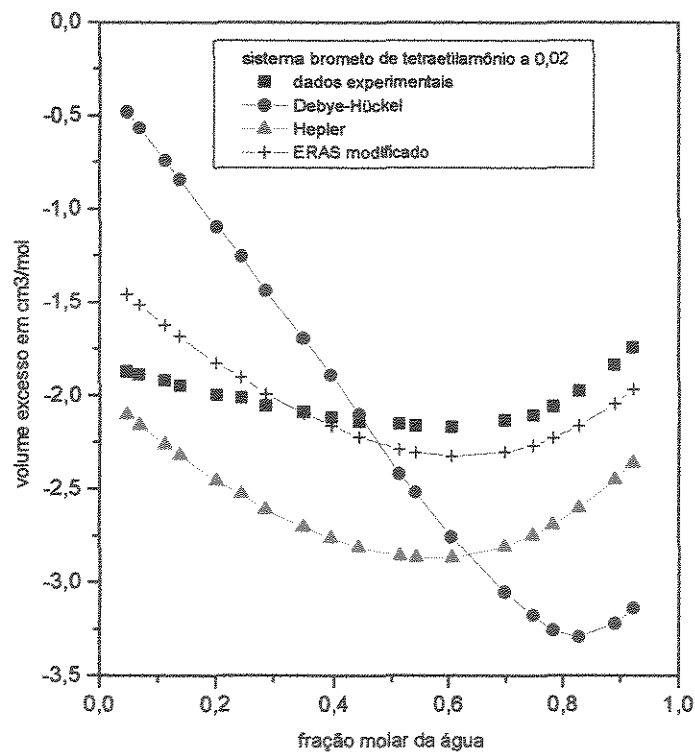
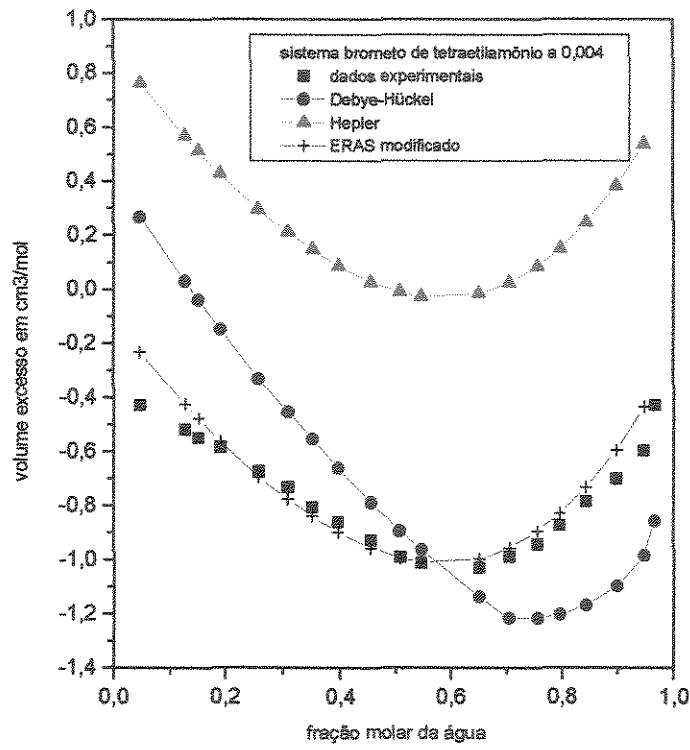
x_A	ρ (cm^3/mol)	V^E_{exp} (cm^3/mol)	V^E_{DH} (cm^3/mol)	V^E_{H} (cm^3/mol)	V^E_{mod} (cm^3/mol)
0,0466	0,78880	-0,427	0,268	0,764	-0,231
0,1272	0,79751	-0,517	0,031	0,570	-0,423
0,1514	0,80039	-0,548	-0,038	0,515	-0,477
0,1912	0,80514	-0,585	-0,149	0,429	-0,562
0,2593	0,81441	-0,672	-0,330	0,296	-0,693
0,3076	0,82221	-0,732	-0,452	0,212	-0,775
0,3494	0,82937	-0,806	-0,553	0,149	-0,838
0,3962	0,83747	-0,861	-0,661	0,088	-0,898
0,4547	0,84856	-0,928	-0,787	0,027	-0,957
0,5071	0,85970	-0,990	-0,893	-0,009	-0,994
0,5450	0,86795	-1,013	-0,963	-0,026	-1,009
0,6502	0,89331	-1,029	-1,137	-0,015	-0,997
0,7043	0,90739	-0,989	-1,216	-0,024	-0,956
0,7559	0,92233	-0,942	-1,201	0,086	-0,894
0,7963	0,93425	-0,872	-1,169	0,152	-0,827
0,8432	0,94950	-0,784	-1,099	0,248	-0,732
0,8980	0,97087	-0,700	-0,985	0,384	-0,594
0,9470	0,99187	-0,596	-0,857	0,538	-0,433

Tabela 7.2.17-Sistema água/acetonitrila/brometo de tetraetilamônio a 0,02.

x_A	ρ (cm^3/mol)	V^E_{exp} (cm^3/mol)	V^E_{DH} (cm^3/mol)	V^E_{H} (cm^3/mol)	V^E_{mod} (cm^3/mol)
0,0189			sal precipitou		
0,0467	0,81642	-1,869	-0,480	-2,102	-1,457
0,0685	0,81889	-1,886	-0,566	-2,156	-1,513
0,1124	0,82404	-1,916	-0,740	-2,261	-1,621
0,1378	0,82735	-1,945	-0,841	-2,318	-1,681
0,2014	0,83580	-1,994	-1,094	-2,454	-1,823
0,2447	0,84171	-2,011	-1,252	-2,525	-1,900
0,2861	0,84825	-2,053	-1,436	-2,610	-1,990
0,3478	0,85825	-2,087	-1,692	-2,704	-2,094
0,3943	0,86636	-2,114	-1,888	-2,763	-2,161
0,4428	0,87563	-2,137	-2,099	-2,812	-2,220
0,5127	0,88999	-2,150	-2,418	-2,858	-2,285
0,5415	0,89657	-2,159	-2,515	-2,868	-2,302
0,6053	0,91223	-2,166	-2,756	-2,868	-2,322
0,6977	0,93776	-2,131	-3,051	-2,810	-2,301
0,7473	0,95332	-2,103	-3,175	-2,749	-2,264
0,7815	0,96430	-2,057	-3,256	-2,693	-2,225
0,8274	0,97969	-1,974	-3,291	-2,602	-2,160
0,8902	1,00283	-1,835	-3,219	-2,449	-2,042
0,9215	1,01477	-1,740	-3,138	-2,359	-1,963







-SISTEMAS COM BROMETO DE TETRAETILAMÔNIO

As curvas são parabólicas para todas as concentrações de sal. As inclinações das curvas até os pontos de mínimo são progressivamente diminuídas com o aumento da concentração de sal.

Não é possível estabelecer uma relação entre os deslocamentos dos pontos de mínimo e as concentrações do sal e da água. Os volumes excesso mínimos são:

- para fração molar de sal 0,001: $-0,745 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,6181$);
- para fração molar de sal 0,002: $-0,830 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,5959$);
- para fração molar de sal 0,003: $-0,920 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,7095$);
- para fração molar de sal 0,004: $-1,029 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,6502$);
- para fração molar de sal 0,020: $-2,166 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,6053$);
- para sistema água/acetoneitrila: $-0,581 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,6510$).

Também para este sal, os volumes excesso são mais negativos com o aumento da concentração do sal.

O efeito de maior contração na parte rica em acetoneitrila pode ser explicado pela afinidade do cátion tetraetilamônio pela acetoneitrila. De maneira análoga ao comportamento dos acetatos em relação à água, o tetraetilamônio tem a capacidade de provocar quebras na estrutura dos “clusters” de acetoneitrila, ligando-se às moléculas de acetoneitrila que ficaram livres desta estrutura, o que leva a contrações volumétricas.

-MODELAGEM

Para este sal, a modelagem por Hepler é bem ruim e exceto para a fração molar de sal 0,02, os dados preditos são mais positivos que os experimentais. É provável que o uso dos parâmetros fixos seja particularmente inadequado para um cátion de grande tamanho como o tetraetilamônio.

Para todas as concentrações de sal, Debye-Hückel descreve qualitativamente os dados experimentais, embora para concentrações menores ocorram faixas de excelente concordância nas frações molares intermediárias de água. Os desvios são bastantes significativos até a fração molar 0,4, principalmente para a fração molar de sal 0,02.

O ERAS modificado apresenta ótimos resultados para este sal, com grandes faixas de concordância total, principalmente acima da fração molar 0,6.

Tabela 7.2.18-Sistema água/acetonitrila/cloreto de lítio a 0,001.

x_A	ρ (cm ³ /mol)	V_{exp}^E (cm ³ /mol)	V_{DH}^E (cm ³ /mol)	V_H^E (cm ³ /mol)	V_{mod}^E (cm ³ /mol)
0,0576	0,78347	-0,064	0,304	0,222	0,072
0,0786	0,78598	-0,113	0,248	0,170	0,020
0,1052	0,78871	-0,141	0,179	0,106	-0,044
0,1743	0,79641	-0,228	0,006	-0,050	-0,200
0,2212	0,80261	-0,295	-0,102	-0,147	-0,296
0,2553	0,80707	-0,332	-0,178	-0,212	-0,361
0,2679	0,80850	-0,337	-0,205	-0,235	-0,384
0,3024	0,81360	-0,387	-0,275	-0,295	-0,443
0,3286	0,81737	-0,409	-0,326	-0,336	-0,484
0,3464	0,82010	-0,427	-0,359	-0,363	-0,511
0,3958	0,82868	-0,481	-0,444	-0,429	-0,576
0,4314	0,83421	-0,510	-0,500	-0,468	-0,615
0,4486	0,83710	-0,514	-0,524	-0,485	-0,631
0,5087	0,84879	-0,560	-0,601	-0,529	-0,676
0,5370	0,85473	-0,580	-0,630	-0,542	-0,688
0,5744	0,86361	-0,591	-0,662	-0,550	-0,695
0,6312	0,87723	-0,616	-0,697	-0,544	-0,687
0,6510	0,88230	-0,621	-0,705	-0,536	-0,678
0,6889	0,89139	-0,609	-0,714	-0,511	-0,653
0,7023	0,89512	-0,607	-0,714	-0,500	-0,641
0,7619	0,91303	-0,587	-0,707	-0,428	-0,568
0,7998	0,92552	-0,563	-0,691	-0,365	-0,503
0,8117	0,93010	-0,565	-0,684	-0,342	-0,479
0,8497	0,94368	-0,520	-0,660	-0,262	-0,398
0,8739	0,95309	-0,490	-0,642	-0,204	-0,338
0,9179	0,97011	-0,394	-0,605	-0,085	-0,217
0,9480	0,97936	-0,251	-0,571	0,014	-0,116

Tabela 7.2.19-Sistema água/acetonitrila/cloreto de lítio a 0,002.

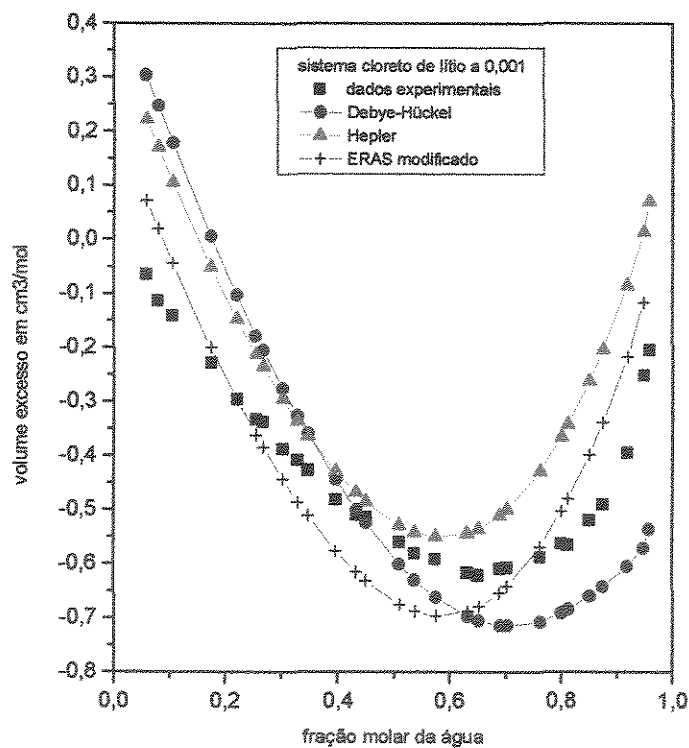
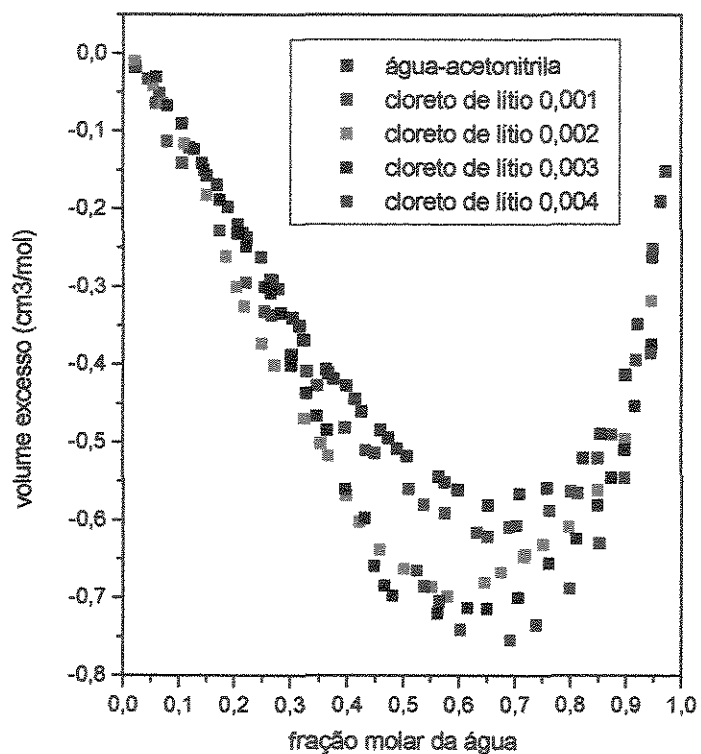
x_A	ρ (cm ³ /mol)	V_{exp}^E (cm ³ /mol)	V_{DH}^E (cm ³ /mol)	V_H^E (cm ³ /mol)	V_{mod}^E (cm ³ /mol)
0,0523	0,78270	-0,041	0,307	0,199	0,034
0,0695	0,78447	-0,064	0,258	0,156	-0,009
0,1101	0,78879	-0,116	0,147	0,058	-0,107
0,1501	0,79358	-0,182	0,042	-0,034	-0,198
0,1843	0,79826	-0,261	-0,045	-0,108	-0,272
0,2036	0,80095	-0,300	-0,093	-0,148	-0,311
0,2178	0,80290	-0,325	-0,128	-0,177	-0,340
0,2501	0,80735	-0,373	-0,204	-0,239	-0,401
0,2728	0,81051	-0,401	-0,256	-0,280	-0,442
0,3243	0,81820	-0,470	-0,368	-0,366	-0,527
0,3518	0,82251	-0,501	-0,424	-0,407	-0,567
0,3663	0,82487	-0,517	-0,452	-0,427	-0,587
0,3968	0,83039	-0,568	-0,510	-0,466	-0,626
0,4204	0,83477	-0,602	-0,552	-0,492	-0,652
0,4573	0,84166	-0,638	-0,614	-0,528	-0,687
0,5006	0,84994	-0,662	-0,681	-0,560	-0,720
0,5511	0,86047	-0,686	-0,746	-0,582	-0,740
0,5789	0,86672	-0,698	-0,777	-0,586	-0,743
0,6457	0,88215	-0,680	-0,839	-0,573	-0,728
0,6748	0,88943	-0,667	-0,859	-0,556	-0,710
0,7160	0,90060	-0,647	-0,881	-0,520	-0,672
0,7186	0,90131	-0,644	-0,882	-0,517	-0,670
0,7511	0,91114	-0,631	-0,894	-0,477	-0,629
0,7970	0,92639	-0,609	-0,902	-0,403	-0,553
0,8481	0,94489	-0,561	-0,906	-0,298	-0,446
0,8989	0,96541	-0,495	-0,905	-0,172	-0,315
0,9458	0,98171	-0,318	-0,902	-0,027	-0,167

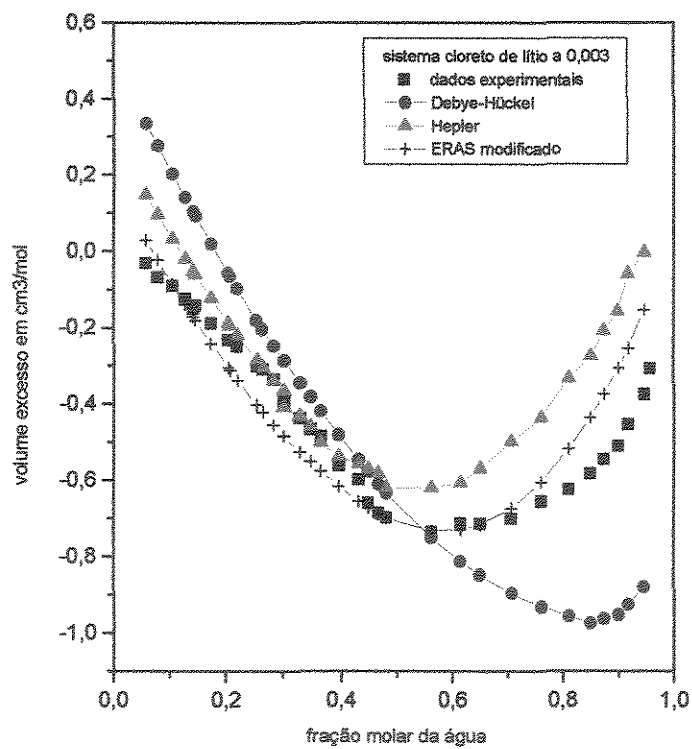
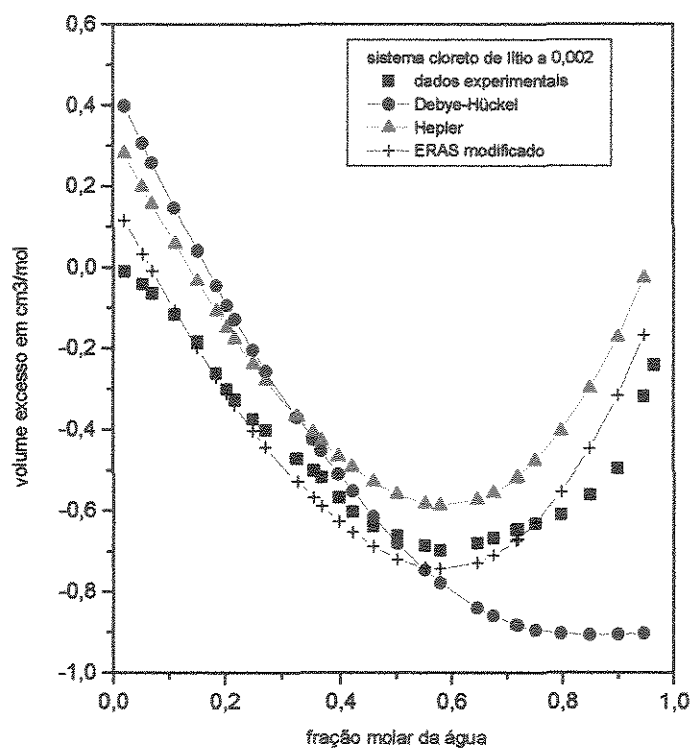
Tabela 7.2.20-Sistema água/acetonitrila/cloreto de lítio a 0,003.

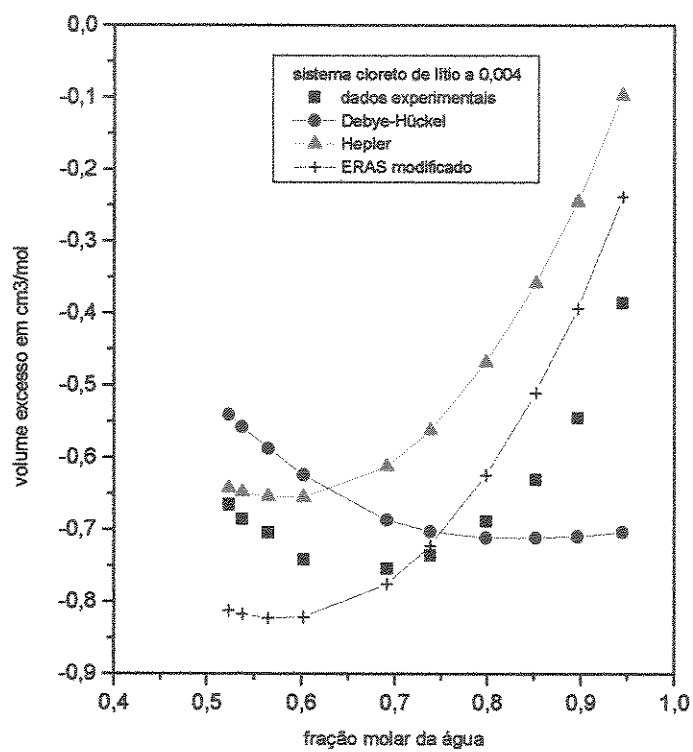
x_A	ρ (cm ³ /mol)	V^E_{exp} (cm ³ /mol)	V^E_{DH} (cm ³ /mol)	V^E_H (cm ³ /mol)	V^E_{mod} (cm ³ /mol)
0,0575	0,78309	-0,030	0,336	0,149	0,030
0,0785	0,78540	-0,067	0,277	0,097	-0,021
0,1050	0,78802	-0,090	0,204	0,033	-0,085
0,1278	0,79048	-0,123	0,142	-0,019	-0,137
0,1418	0,79223	-0,141	0,105	-0,052	-0,169
0,1459	0,79257	-0,150	0,094	-0,061	-0,178
0,1740	0,79586	-0,188	0,020	-0,122	-0,239
0,2042	0,79989	-0,231	-0,056	-0,186	-0,302
0,2078	0,80033	-0,232	-0,065	-0,193	-0,309
0,2208	0,80190	-0,248	-0,097	-0,219	-0,335
0,2548	0,80660	-0,300	-0,179	-0,284	-0,400
0,2652	0,80792	-0,308	-0,203	-0,303	-0,419
0,2842	0,81038	-0,334	-0,247	-0,336	-0,452
0,3015	0,81382	-0,389	-0,285	-0,365	-0,480
0,3018	0,81400	-0,401	-0,286	-0,407	-0,481
0,3279	0,81804	-0,437	-0,343	-0,433	-0,522
0,3457	0,82100	-0,466	-0,381	-0,459	-0,548
0,3634	0,82383	-0,484	-0,417	-0,499	-0,573
0,3951	0,83049	-0,560	-0,480	-0,538	-0,613
0,4303	0,83622	-0,597	-0,545	-0,555	-0,651
0,4476	0,84046	-0,659	-0,576	-0,570	-0,668
0,4656	0,84430	-0,684	-0,609	-0,582	-0,686
0,4802	0,84702	-0,697	-0,633	-0,619	-0,696
0,5618	0,86401	-0,735	-0,750	-0,618	-0,730
0,6151	0,87561	-0,713	-0,813	-0,606	-0,727
0,6497	0,88505	-0,714	-0,848	-0,569	-0,714
0,7064	0,89964	-0,700	-0,896	-0,497	-0,671
0,7605	0,91531	-0,655	-0,931	-0,435	-0,603
0,8102	0,93218	-0,624	-0,956	-0,332	-0,516
0,8480	0,94585	-0,581	-0,974	-0,274	-0,434
0,8723	0,95515	-0,545	-0,963	-0,207	-0,375
0,8982	0,96591	-0,509	-0,952	-0,157	-0,306
0,9160	0,97234	-0,453	-0,926	-0,059	-0,255
0,9460	0,98488	-0,374	-0,879	-0,002	-0,154

Tabela 7.2.21-Sistema água/acetonitrila/cloreto de lítio a 0,004.

x_A	ρ (cm ³ /mol)	V^E_{exp} (cm ³ /mol)	V^E_{DH} (cm ³ /mol)	V^E_H (cm ³ /mol)	V^E_{mod} (cm ³ /mol)
0,4906	separação de fases				
0,5237	0,85469	-0,665	-0,540	-0,642	-0,810
0,5379	0,85802	-0,685	-0,557	-0,648	-0,815
0,5648	0,86410	-0,704	-0,587	-0,654	-0,820
0,6022	0,87350	-0,741	-0,624	-0,655	-0,819
0,6913	0,89706	-0,754	-0,686	-0,612	-0,775
0,7383	0,91085	-0,735	-0,702	-0,562	-0,721
0,7984	0,93027	-0,688	-0,711	-0,468	-0,624
0,8514	0,94955	-0,630	-0,711	-0,358	-0,511
0,8962	0,96681	-0,545	-0,709	-0,245	-0,395
0,9445	0,98479	-0,385	-0,703	-0,097	-0,242







-SISTEMAS COM CLORETO DE LÍTIO

Novamente, os aspectos das curvas são de sigmóides semelhantes à curva do sistema água-acetonitrila. Até as frações molares de água próximas a 0,4, as curvas para todas as concentrações de sal são praticamente coincidentes. A partir destes pontos, um aumento na concentração de sal faz com que as curvas apresentem valores mais negativos.

Com exceção da fração molar de sal de 0,004, há um deslocamento dos pontos de mínimo para a esquerda, sendo que para a fração molar de sal de 0,001, a concentração de água é a mesma que a do sistema água-acetonitrila. Os pontos são:

- para fração molar de sal 0,001: $-0,621 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,6510$);
- para fração molar de sal 0,002: $-0,698 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,5789$);
- para fração molar de sal 0,003: $-0,735 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,5618$);
- para fração molar de sal 0,004: $-0,754 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,6913$);
- para sistema água/acetonitrila: $-0,581 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,6510$).

Assim como para os outros sais, um aumento de concentração de sal provoca volumes excesso mais negativos.

A interação do íon lítio com a água é mais evidente para concentrações altas de água. Mais uma vez acredita-se na quebra dos “clusters” de água pelo sal. Neste caso especificamente, o pequeno efeito de contração parece estar ligado diretamente ao tamanho do cátion, que é o menor dos estudados.

-MODELAGEM

Analogamente ao sal anterior, as curvas obtidas por Hepler situam-se acima dos dados experimentais, embora representem fielmente os aspectos das urvas experimentais. Os desvios tendem a diminuir com o aumento da concentração do sal. Novamente, para regiões de frações molares intermediárias, e em alguns casos até para regiões diluídas como na fração molar de 0,003, ocorrem trechos de excelentes concordâncias.

Para as duas concentrações mais baixas de sal, principalmente nos extremos da faixa de concentração, ERAS modificado apresenta desvios. Com o aumento da concentração do sal, estes desvios diminuem e a 0,003, até a fração molar de água 0,7, a curva predita se sobrepõe à experimental.

Debye-Hückel fornece curvas qualitativas, com pontos de boa concordância na faixa central de concentração, para todas as concentrações de sal. Vale notar que conforme a concentração do sal aumenta, os desvios se tornam menores e as curvas se aproximam nas regiões diluídas em água.

Tabela 7.2.22-Sistema água/acetonitrila/tetrafenilboreto de sódio a 0,001.

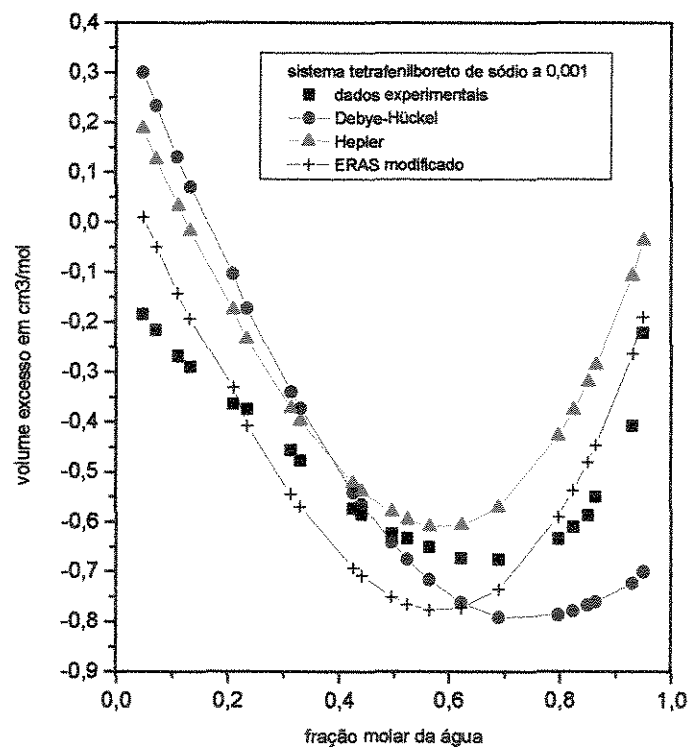
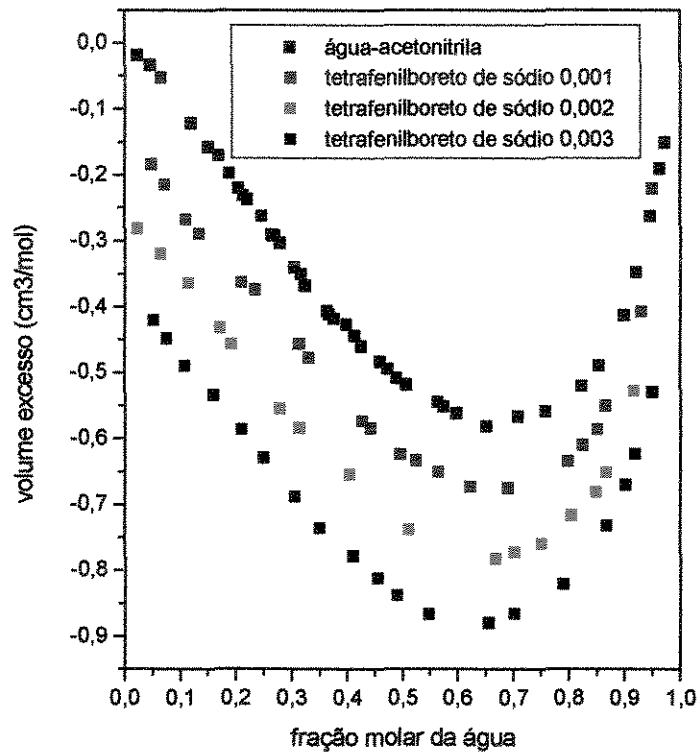
x_A	ρ (cm ³ /mol)	V_{exp}^E (cm ³ /mol)	V_{DH}^E (cm ³ /mol)	V_H^E (cm ³ /mol)	V_{mod}^E (cm ³ /mol)
0,0478	0,78487	-0,184	0,301	0,188	0,011
0,0722	0,78739	-0,215	0,234	0,126	-0,049
0,1109	0,79163	-0,267	0,132	0,033	-0,142
0,1327	0,79400	-0,289	0,075	-0,017	-0,192
0,2102	0,80327	-0,363	-0,068	-0,175	-0,331
0,2352	0,80619	-0,374	-0,172	-0,234	-0,407
0,3135	0,81703	-0,456	-0,339	-0,372	-0,544
0,3301	0,81960	-0,477	-0,372	-0,398	-0,569
0,4262	0,83546	-0,573	-0,541	-0,522	-0,692
0,4415	0,83815	-0,584	-0,565	-0,538	-0,707
0,4952	0,84832	-0,624	-0,641	-0,580	-0,750
0,5242	0,85397	-0,633	-0,675	-0,596	-0,765
0,5648	0,86255	-0,650	-0,716	-0,609	-0,776
0,6229	0,87624	-0,673	-0,761	-0,606	-0,772
0,6900	0,89369	-0,675	-0,791	-0,570	-0,734
0,7976	0,92684	-0,634	-0,786	-0,428	-0,590
0,8241	0,93603	-0,610	-0,778	-0,376	-0,537
0,8502	0,94578	-0,586	-0,766	-0,320	-0,480
0,8646	0,95049	-0,550	-0,760	-0,286	-0,446
0,9306	0,97602	-0,407	-0,722	-0,107	-0,263
0,9502	0,97761	-0,221	-0,700	-0,036	-0,189

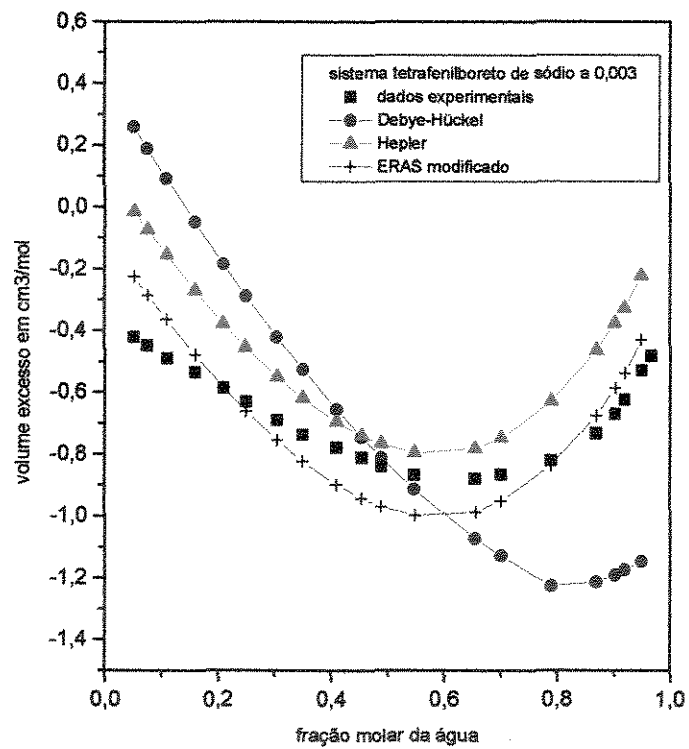
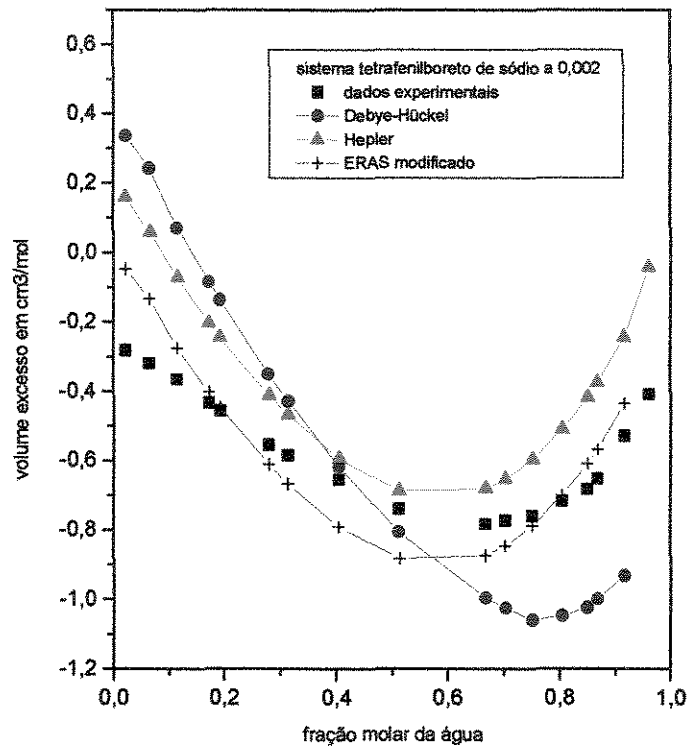
Tabela 7.2.23-Sistema água/acetonitrila/tetrafenilboreto de sódio a 0,002.

x_A	ρ (cm ³ /mol)	V_{exp}^E (cm ³ /mol)	V_{DH}^E (cm ³ /mol)	V_H^E (cm ³ /mol)	V_{mod}^E (cm ³ /mol)
0,0213	0,78497	-0,281	0,338	0,160	-0,046
0,0641	0,78910	-0,319	0,244	0,060	-0,133
0,1144	0,79429	-0,364	0,072	-0,071	-0,274
0,1717	0,80096	-0,432	-0,082	-0,200	-0,402
0,1925	0,80353	-0,456	-0,136	-0,244	-0,446
0,2793	0,81527	-0,554	-0,349	-0,410	-0,610
0,3132	0,82010	-0,584	-0,427	-0,467	-0,666
0,4041	0,83432	-0,654	-0,616	-0,593	-0,790
0,5118	0,85460	-0,738	-0,805	-0,685	-0,881
0,6672	0,89074	-0,782	-0,995	-0,680	-0,873
0,7023	0,90022	-0,772	-1,024	-0,652	-0,845
0,7516	0,91499	-0,759	-1,058	-0,595	-0,787
0,8047	0,93212	-0,716	-1,046	-0,508	-0,699
0,8484	0,94818	-0,681	-1,023	-0,417	-0,608
0,8667	0,95490	-0,651	-0,997	-0,373	-0,566
0,9157	0,97275	-0,527	-0,931	-0,243	-0,433

Tabela 7.2.24-Sistema água/acetonitrila/tetrafenilboreto de sódio a 0,003.

x_A	ρ (cm ³ /mol)	V_{exp}^E (cm ³ /mol)	V_{DH}^E (cm ³ /mol)	V_H^E (cm ³ /mol)	V_{mod}^E (cm ³ /mol)
0,0517	0,79059	-0,420	0,259	-0,014	-0,225
0,0755	0,79309	-0,448	0,189	-0,073	-0,284
0,1089	0,79677	-0,489	0,093	-0,153	-0,363
0,1594	0,80239	-0,533	-0,048	-0,269	-0,477
0,2106	0,80870	-0,586	-0,185	-0,377	-0,584
0,2506	0,81401	-0,629	-0,288	-0,454	-0,660
0,3049	0,82179	-0,688	-0,420	-0,549	-0,754
0,3497	0,82876	-0,736	-0,525	-0,618	-0,822
0,4091	0,83843	-0,778	-0,654	-0,694	-0,897
0,4540	0,84649	-0,811	-0,744	-0,739	-0,942
0,4887	0,85325	-0,838	-0,812	-0,765	-0,970
0,5472	0,86531	-0,866	-0,913	-0,794	-0,997
0,6551	0,89068	-0,879	-1,073	-0,781	-0,986
0,7013	0,90298	-0,865	-1,128	-0,747	-0,951
0,7897	0,93015	-0,821	-1,225	-0,628	-0,835
0,8678	0,95802	-0,732	-1,213	-0,463	-0,674
0,9019	0,97128	-0,670	-1,191	-0,375	-0,585
0,9189	0,97765	-0,623	-1,174	-0,326	-0,537
0,9492	0,98938	-0,529	-1,146	-0,222	-0,428





-SISTEMAS COM TETRAFENILBORETO DE SÓDIO

As curvas são semelhantes às do brometo de tetraetilamônio. O efeito da concentração do sal é bastante acentuado até frações molares de água em torno de 0,6. Em altas concentrações de água, as curvas se sobrepõem.

Nota-se o deslocamento das curvas para a esquerda conforme as concentrações de sal aumentam. Os pontos de mínimo para estes sistemas são:

- para fração molar de sal 0,001: $-0,675 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,6900$);
- para fração molar de sal 0,002: $-0,782 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,6672$);
- para fração molar de sal 0,003: $-0,879 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,6551$);
- para sistema água/acetoneitrila: $-0,581 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($x_{\text{ag}} = 0,6510$).

Bem como para os outros sais, há uma maior contração com o aumento da concentração de sal.

A quebra da estrutura da acetoneitrila pelo sal é evidenciada nas concentrações de água até 0,4. Aqui é provável que esta quebra seja devida ao ânion tetrafenilboreto, que tem afinidade pela acetoneitrila e não devida ao cátion sódio. A intensidade destas quebras é comparável à provocada pelo brometo de tetraetilamônio.

-MODELAGEM

As modelagens não são boas para as baixas concentrações de água, sendo a ERAS modificado a que prediz melhor os dados nesta faixa.

À fração molar de sal 0,001, Hepler e Debye-Hückel quase se sobrepõem até a fração molar de água 0,4. A partir deste ponto, Debye-Hückel se desvia. Existe uma maior aproximação com os dados experimentais, notadamente para o ERAS modificado a partir de 0,6.

Hepler e ERAS modificado são paralelas na fração molar de sal 0,002 mas, ERAS modificado está mais próxima dos dados experimentais. Debye-Hückel fornece dados qualitativos, e, novamente, em torno de 0,4 apresenta boa concordância.

Na maior concentração de sal, os resultados são análogos aos comentados anteriormente, apenas com uma ligeira melhoria em Hepler e ERAS modificado.

7.3. ANÁLISE QUANTO AOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Apesar de não ser possível obter dados para a faixa total de concentração, devido à separação de fases que ocorre com o aumento da concentração da acetonitrila, o acetato de cálcio provoca as maiores contrações volumétricas, em relação ao sistema água-acetonitrila. Para a concentração de sal de 0,001, há aumentos da ordem de 35% na contração; para 0,002, 40% e para 0,003, 55%.

Para o acetato de potássio, os aumentos nas contrações, em ordem crescente da concentração de sal, são de 16%, 21%, 25% e 46%, respectivamente. Para o brometo de tetraetilamônio, os valores são 29%, 43%, 55%, 72%, 280%, este último valor é para a fração molar de sal de 0,02. Os aumentos para o cloreto de lítio, que são os menores observados, são da ordem de 7%, 25%, 29% e 34%. Finalmente, para o tetrafenilboreto de sódio, encontram-se os valores 25%, 43% e 52%. Todos estes valores são calculados em relação ao sistema água-acetonitrila na faixa central de concentração.

Os aspectos das curvas do volume excesso em função da fração molar da água são semelhantes, apresentando pontos de mínimo em torno da fração molar 0,6 da água.

Em termos de íons de mesmo grupo periódico, quanto ao maior efeito de contração, há uma pequena discrepância na seqüência $\text{Li}^{+1} < \text{K}^{+1} < \text{Na}^{+1}$, já que o esperado, segundo a ordem periódica destes elementos, seria $\text{Li}^{+1} < \text{Na}^{+1} < \text{K}^{+1}$. Isto provavelmente devido ao tamanho dos ânions, uma vez que o íon tetrafenilboreto é maior que o íon acetato. Para os outros casos, do íon cloreto em comparação ao íon brometo e do íon cálcio em relação ao íon sódio, os íons maiores geram os maiores efeitos ($\text{Cl}^{-1} < \text{Br}^{-1}$ e $\text{Na}^{+1} < \text{Ca}^{+2}$).

De um modo geral, os efeitos de contração foram aumentando diretamente com as massas molares e concentrações dos sais. Quanto as massas molares, a exceção é feita para o tetrafenilboreto de sódio, que apesar de possuir a maior massa molar, não apresentou a maior contração.

Comparando-se os dois acetatos, o de cálcio e o de potássio, verifica-se que os efeitos foram mais pronunciados no acetato de cálcio, embora em termos de tamanhos de cátions, o potássio seja maior que o cálcio. Isto talvez estabeleça uma dependência do efeito salino no volume excesso quanto à carga iônica; uma maior carga significa um maior efeito volumétrico.

O sal mineral cloreto de lítio apresentou pequenas variações volumétricas na solução original de água-acetonitrila, indicando que o tamanho do sal pode ser um parâmetro importante na análise do volume excesso.

Os dois maiores sais, brometo de tetraetilamônio e tetrafenilboreto de sódio, provocaram as maiores contrações, sendo que o tetrafenilboreto de sódio, por ser mais simétrico, mostrou efeitos menores em comparação ao brometo. Estas observações permitem a consideração de que os efeitos estruturais têm grande influência nos volumes excesso.

Apesar de não serem conhecidas outras grandezas excesso para estes sistemas estudados e análises estruturais mais profundas, o que permitiria uma conclusão mais decisiva, pode-se afirmar que efeitos estruturais na solução, provocados pela adição de um sal, são importantes no volume excesso.

7.4. ANÁLISE QUANTO ÀS MODELAGENS

De um modo geral, o modelo ERAS modificado prova ser uma boa alternativa para predição de volumes excesso de soluções salinas de água e acetonitrila, sendo que, em muitos casos, há concordância quantitativa entre os dados experimentais e os resultados da modelagem.

Embora o efeito salino no volume excesso pareça estar bastante ligado aos tamanhos dos sais, a abordagem de Hepler, que relaciona o volume excesso aos raios iônicos, não mostra bons resultados. Talvez seja necessária uma modificação nos parâmetros usados. É possível que o raio iônico não seja o melhor parâmetro para ser utilizado nos cálculos da eletrostricção. Mesmo assim, como primeira aproximação é uma tentativa válida, já que é de simples aplicação.

A abordagem de Debye-Hückel é capaz de descrever, na maioria dos sistemas, o comportamento das curvas do volume excesso em função da concentração apenas qualitativamente, sendo que para o cloreto de lítio e acetato de potássio há descrições quantitativas nas faixas até frações molares de água próximas a 0,5. Apesar do resultado não ser o esperado, esta é uma alternativa com fundamentos teóricos bem estabelecidos para eletrólitos.

Tabela 7.2.25-Desvios para sistema água/acetonitrila.

Dados experimentais	Handa e Benson	Moreau e Douh�ret	van Meurs e Somsen
0,147	0,031	0,078	0,042

Tabela 7.2.26-Desvios para sistema água/acetonitrila/acetato de cálcio.

x_s	desvio DH	desvio Hepler	desvio ERAS mod.
0,001	0,242	0,333	0,127
0,002	0,234	0,287	0,096
0,003	0,152	0,264	0,078

Tabela 7.2.27-Desvios para sistema água/acetonitrila/acetato de potássio.

x_s	desvio DH	desvio Hepler	desvio ERAS mod.
0,001	0,490	0,570	0,192
0,002	0,860	0,294	0,240
0,003	0,856	0,446	0,525
0,004	0,183	0,419	0,081

Tabela 7.2.28-Desvios para sistema água/acetonitrila/brometo de tetraetilamônio.

x_s	desvio DH	desvio Hepler	desvio ERAS mod.
0,001	0,441	0,684	0,190
0,002	0,432	0,757	0,141
0,003	0,369	0,881	0,130
0,004	0,385	0,670	0,093
0,020	0,441	0,276	0,090

Tabela 7.2.29-Desvios para sistema água/acetonitrila/cloreto de lítio.

x_s	desvio DH	desvio Hepler	desvio ERAS mod.
0,001	0,459	0,392	0,217
0,002	0,710	0,490	0,133
0,003	0,803	0,411	0,207
0,004	0,212	0,275	0,165

Tabela 7.2.30-Desvios para sistema água/acetonitrila/tetrafenilboreto de sódio.

x_s	desvio DH	desvio Hepler	desvio ERAS mod.
0,001	0,406	0,349	0,258
0,002	0,425	0,364	0,193
0,003	0,495	0,352	0,150

Tabela 7.2.31-Ajustes polinomiais para água-acetonitrila.

A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
-2,3662	-1,4070	-0,5556	-1,5386	-1,0815

Tabela 7.2.32-Ajustes polinomiais para acetato de potássio.

x_S	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
0,001	-2,2343	-1,0116	-0,8607	-1,7231	-0,3294
0,002	-2,5939	-1,6974	0,0562	-1,9368	-2,0376
0,003	-1,9372	-2,1959	-1,0841	0,5617	0,4198
0,004	---	---	---	---	---

*valores a 0,004 poucos dados experimentais para fazer ajuste.

Tabela 7.2.33-Ajustes polinomiais para brometo de tetraetilamônio.

x_S	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
0,001	-2,3116	-1,7252	-0,2674	-0,1433	-0,9345
0,002	-2,5409	-1,4097	0,5331	0,2152	-2,2466
0,003	-2,1191	-1,6787	-0,7145	0,3645	0,6353
0,004	-2,1174	-1,4608	0,9556	1,5711	---
0,020	-2,1377	-1,4003	-0,8327	-0,3974	---

Tabela 7.2.34-Ajustes polinomiais para cloreto de lítio.

x_S	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
0,001	-2,5085	-1,1079	-0,5891	-1,0280	-2,4668
0,002	-2,6095	-0,8111	0,3927	-1,8974	-2,0257
0,003	-2,9904	-1,2550	2,1616	-0,5660	-5,4226
0,004	---	---	---	---	---

*valores a 0,004 poucos dados experimentais para fazer ajuste.

Tabela 7.2.35-Ajustes polinomiais para tetrafenilboreto de sódio.

x_S	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
0,001	-2,8000	-1,4634	-0,2713	-1,8865	-4,7284
0,002	-2,0295	-1,2320	-0,7224	-1,2288	-0,5400
0,003	-2,0867	-1,0907	-0,1846	-0,7745	-1,4335

8 - CONCLUSÕES

A adição dos sais ao sistema água-acetonitrila provoca uma contração volumétrica, cuja intensidade está diretamente relacionada ao tipo de sal adicionado. Os sais de maiores tamanhos, assimétricos ou com maiores cargas geram contrações maiores, o que indica que este fenômeno é afetado por fatores estruturais e também pelas cargas iônicas, embora estas últimas não tenham sido tanto comprovadas quanto os fatores estruturais.

Os aspectos principais encontrados neste estudo, quanto aos dados experimentais, são:

-os efeitos de contração volumétrica aumentam diretamente com as massas molares dos sais, exceto para o tetrafenilboreto de sódio, e com as concentrações de sais;

-as contrações tendem a obedecer à ordem periódica dos elementos dos sais, embora tanto o cátion quanto o ânion influenciem o efeito final;

-dentre os sais com ânions e cátions de cargas, em módulo, 1, o brometo de tetraetilamônio apresenta os maiores efeitos volumétricos; estes resultados são comparáveis aos do acetato de cálcio (de carga iônica maior);

-os pontos de mínimo estão situados em frações molares de água próximas a 0,6;

-sais mais simétricos tendem a gerar contrações menores, o que caracteriza o fator estrutural como um aspecto importante no volume excesso dos sistemas estudados;

-a carga iônica do sal influencia o comportamento do volume excesso, conforme observado nos acetatos de cálcio e de potássio (carga iônica maior significa efeito maior);

-as curvas têm aspecto parabólico para a grande maioria dos sistemas; o brometo de tetraetilamônio e o tetrafenilboreto de sódio têm curvas com aspectos sigmóides, nas regiões ricas em acetonitrila.

Uma das principais aplicações da grandeza volume excesso está no teste de modelos de solução e seguindo esta, neste trabalho, três modelagens são propostas: ERAS modificado, Debye-Hückel e Hepler. Destas modelagens, é necessário salientar que ERAS modificado é uma contribuição desta tese e Debye-Hückel é adaptado, sendo que Hepler é o único modelo usado da forma proposta original.

O modelo ERAS aplicado ao sistema água-acetonitrila é capaz de fornecer dados de ótima qualidade, com concordâncias quantitativas em grande parte da faixa de concentrações. Somente em grandes concentrações de água existem pequenas discordâncias em relação aos dados experimentais.

Para o acetato de cálcio, ERAS modificado e Hepler descrevem o aspecto das curvas experimentais, enquanto Debye- Hückel não os reproduz. Convém lembrar que para este caso, os dados experimentais disponíveis são poucos.

Tanto a abordagem de Hepler quanto a do ERAS modificado geram resultados equivalentes para o acetato de potássio; em algumas concentrações de sal, Hepler é um pouco superior. Debye-Hückel, nas regiões intermediárias de fração molar da água, apresenta dados muito bons, apesar dos desvios serem grandes nos extremos. Para a fração molar de sal 0,004, nenhuma abordagem é boa.

O modelo de Hepler descreve dados mais positivos que os obtidos experimentalmente para o brometo de tetraetilamônio, sendo que as curvas são representadas fielmente em seus aspectos. Em faixas intermediárias da fração molar da água, Debye-Hückel é capaz de fornecer dados quantitativos; fora desta faixa, os dados são qualitativos, com grandes desvios nos extremos. O melhor modelo foi o ERAS modificado, com excelentes concordâncias para as frações molares de água em torno de 0,6.

O cloreto de lítio apresenta situação semelhante à descrita para o sal anterior, sendo que o ERAS modificado mostra desvios nos extremos, principalmente para as frações molares de sal 0,001 e 0,002.

Na região rica em acetonitrila, todas as modelagens são ruins para o tetrafenilboreto de sódio. Para a fração molar de sal 0,001, Hepler e Debye-Hückel se sobrepõem até a fração molar de água 0,4; a partir deste ponto, Debye-Hückel se desvia. ERAS modificado tem bom desempenho na região mais rica em água. Conforme a fração molar do sal aumenta, ocorrem melhorias nos modelos ERAS e Hepler.

Resumidamente, quanto às modelagens propostas para os sistemas salinos, o modelo ERAS modificado e o modelo de Debye-Hückel, com restrição à faixa central de concentrações, podem ser indicados para estes tipos de sistemas. O modelo de Hepler é uma alternativa bastante tentadora devido a sua simplicidade nos cálculos e a relação estabelecida entre o raio iônico e o volume excesso, embora os resultados não tenham sido os melhores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACREE - Acree Jr., W.E. “**Thermodynamic properties of non-electrolyte solutions**”, Academic Press, London, 1984, p.19-21.
- BONDI (1964) - **J.Phys.Chem.68**, 441-451, 1964. Bondi, A. “van der Waals volumes and radii”.
- BOTTOMLEY e SCOTT (1974)- **J.Chem.Thermod.6**, 973-981, 1974 - Bottomley, G.A.; Scott, R.L. “A grease-free continuous dilution dilatometer; excess volumes for benzene + carbon tetrachloride”.
- BOX (1965) - **Computer J. 7**, 42-52, 1965. Box, M.J. “A new method of constrained optimization and a comparison with other methods”.
- BURGER (1983) - Burger, K. “**Studies in analytical chemistry 6 - solvation, ionic and complex formation reactions in non-aqueous solvents**”, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1983.
- DUNCAN et al (1966)- **Trans.Faraday Soc.62**, 1090-1096, 1966 - Duncan, W.A.; Scheridan, J.P.; Swinton, F.L. “Thermodynamic properties of binary systems containing hexafluorobenzene”.
- EASTEAL e WOOLF (1982) - **J.Chem.Thermod.14**, 755-762, 1982 - Eastal, A.J.; Woolf, L.A. “Measurements of (p, V, x) for (water + acetonitrile) at 298,15 K”.
- EASTEAL e WOOLF (1988) - **J.Chem.Thermod.20**, 701-706, 1988 - Eastal, A.J.; Woolf, L.A. “(p, V_m, T, x) measurements for {(1-x)H₂O + CH₃CN} in the range 278 to 323 K and 0,1 to 280 MPa II. thermodynamic excess properties”.
- FLORY (1944) - **J.Chem.Phys.12**, 425-438, 1944 - Flory, P.J. “Thermodynamics of heterogeneous polymers and their solutions”.
- FLORY (1964) - **J.Am.Chem.Soc.86**, 3507-3514, 1964 - Flory, P.J.; Orwoll, R.A.; Vrij, A. “Statistical thermodynamics of chain molecule liquids I. An equation of state for normal paraffin hydrocarbons”.
- FRANK e WEN (1957) - **Disc.Faraday Soc.24**, 133-140, 1957 - Frank, H.S.; Wen, W.Y. “Ion solvent interaction III - Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure.”
- GMEHLING et al (1994) - **Fluid Phase Equil. 94**, 89-114, 1994 - Li, J.; Polka, H.M.; Gmehling, J. “A G^E model for single and mixed solvent electrolyte systems”.
- GRAMSTAD e TJESSEM (1977) - **J.Mol.Struct. 41**, 231-242, 1977 - Gramstad, T.; Tjessem, K. “Studies of hydrogen bonding XXIX. An experimental approach to the structure of nitriles and of hydrogen-bonded complexes with phenol.”

- HANDA e BENSON (1979) - **Fluid Phase Equil.3**, 185-249, 1979 - Handa,Y.P.; Benson,G.C. "Volumes changes on mixing two liquids; a review of the experimental techniques and the literature data".
- HANDA e BENSON (1981) - **J.Sol.Chem.10(4)**, 291-300, 1981 - Handa,Y.P.; Benson,G.C. "Thermodynamics of aqueous mixtures of nonelectrolytes IV. Excess volumes of water-acetonitrile mixtures from 15 to 35⁰C".
- HEFTER et al (1990) - **J.Sol.Chem.19(3)**, 207-223, 1990 - Hefter,G.T.; Grolier,J.P.E.; Roux,A.H.;Desgranges,G.R. "Apparent molar heat capacities and volumes of electrolytes and ions in acetonitrile-water mixtures".
- HEINTZ (1985) - **Ber.Bunsenges.Phys.Chem.89**, 172-181, 1985 - Heintz, A. "A new theoretical approach for predicting excess properties of alkanol-alkane mixtures".
- HEINTZ (1991) - **Ber.Busenges.Phys.Chem.95**, 801-811, 1991 - Bender,M.; Hauser,J.; Heintz, A. "Thermodynamics of the ternary mixtures propan-1-ol + triethylamina + n-heptan. Experimental results and ERAS-model calculations of H^E and V^E".
- HEPLER (1957) - **J.Phys.Chem. 61**, 1426-1428, 1957 - Hepler, L.G. "Partial molal volumes of aqueous ions".
- KRATOCHVIL (1972) - **Topics in Curr.Chem. 27**, 1-58, 1972 - Kratochvil,B. "Conductance of electrolytes in organic chemistry".
- KRETSCHMER e WIEBE (1954)-**J.Chem.Phys.22**, 1697-1701, 1954- Kretschmer,C.R.; Wiebe,R. "Thermodynamics of alcohol-hydrocarbon mixtures".
- LOEWENCHUSS e YELLIN (1975) - **Spectroch.Acta 31A**, 207-212, 1975 - Loewenchuss,A.; Yellin,N. "On the secondary structure of some acetonitrile vibrational bands".
- MARCUS e MIGRON (1991) - **J.Phys.Chem.95**, 400-406, 1991 - Marcus,Y.; Migron,Y."Polarity, hydrogen bonding and structure of mixtures of water and cyano-methane".
- MEURS e SOMSEN (1993) - **J.Sol.Chem.22(5)**, 427-436, 1993 - Meurs, N.; Somsen,G. "Excess and apparent molar volumes of mixtures of water and acetonitrile between 0 and 25⁰C".
- MONNIN (1989) - **Geoch.Cosmoch.Acta 53**, 1177-1188, 1989 - Monnin,C. "An ion interaction model for the volumetric properties of natural waters: density of the solution and partial molal volumes of electrolytes to high concentrations at 25⁰C".
- MOREAU e DOUHÉRET (1975) - **Thermoch.Acta 13**, 385-392, 1975 - Moreau,C.; Douhéret,G. "Thermodynamic behavior of water-acetonitrile mixtures. Excess volumes and viscosities".

- MORRONE (1994) - Morrone, S.R. "Determinação experimental do volume excesso de soluções de ciclohexano/2-propanol, ciclohexano/2-butanol, n-hexano/2-propanol e n-hexano/2-butanol a 298,15 K e a 288,15 K e aplicação do modelo ERAS" - dissertação de mestrado, FEQ, UNICAMP, 1994.
- NAGAMACHI (1996) - Nagamachi, M.Y. "Modificações e testes de um calorímetro de mistura e a obtenção de dados da entalpia em excesso para o sistema água-sec-butilamina a 298,15 K, com aplicação do modelo ERAS" - dissertação de mestrado, FEQ, UNICAMP, 1996.
- NATH e BENDER (1981) - **Fluid Phase Equil.** **7**, 275-287, 1981. Nath, A., Bender, E. "On the thermodynamics of associated solutions I. An analytical method for determining the enthalpy and entropy of association and equilibrium constant for pure liquid substances".
- NATH e BENDER (1983) - **Fluid Phase Equil.** **10**, 43-56, 1983 - Nath, A.; Bender, E. "On the thermodynamics of associated solutions III."
- NÉMETHY e SCHERAGA (1962) - **J.Chem.Phys.** **36(12)**, 3382-3400, 1962 - Némethy, G.; Scheraga, H.A. "Structure of water and hydrophobic bonding in proteins I. A model for the thermodynamic properties of liquid water."
- NICOLAISEN et al (1993) - **Chem.Eng.Sc.** **48**, 3149-3158, 1993. Nicolaisen, H.; Rasmussen, P.; Sørensen, J.M. "Correlation and prediction of mineral solubilities in the reciprocal salt system (Na⁺, K⁺)(Cl⁻, SO₄⁻²)-H₂O at 0-100°C".
- PINA (1995) - Pina, C.G. "Estudo experimental e cálculo pelo modelo ERAS do volume em excesso de soluções de 1-heptanol/acetonitrila e 1-octanol/acetonitrila a 293,15K, 298,15K e 313,15K" - dissertação de mestrado, FEQ, UNICAMP, 1995.
- PITZER (1973) - **J.Phys.Chem.** **77(2)**, 268-277, 1973 - Pitzer, K.S. "Thermodynamics of electrolytes I. Theoretical basis and general equations".
- PLATFORD (1971) - **J.Chem.Therm.** **3**, 319-324, 1971-Platford, R.F. "Thermodynamics of mixed salt solutions: excess Gibbs energies of mixing for the six ternary systems formed from aqueous MgCl₂, Mg(NO₃)₂, CaCl₂ and Ca(NO₃)₂ at 25^oC".
- PRAUSNITZ et al (1986) - Prausnitz, J.M.; Lichtenthaler, R.N.; Azevedo, E.G. "Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria", 2nd ed, Prentice-Hall, NJ, 1986.
- PROCK e McCONKEY (1962) - Prock, A.; McConkey, G. "Topics in chemical physics", Elsevier Publishing Co., NY, 1962, cap. 5.
- RASTOGI e TASSIOS (1987) - **Ind.Eng.Chem.Res.** **26**, 1344-1351, 1987 - Rastogi, A.; Tassios, D. "Thermodynamics of single electrolyte in a mixture of two solvents".

- RIDDICK et al (1986) - Riddick, J.A.; Bunger, W.B. **“Organic solvents; physical properties and methods of purification”**, John Wiley & sons, NY, 1986.
- ROBINSON (1973) - **J.Chem.Thermod.5**, 819-827, 1973 - Robinson, R.A. “Excess Gibbs energies of mixing of solutions of lithium chloride and cesium chloride in water and in deuterium oxide”.
- SCATCHARD (1937) - **Trans.Faraday Soc.33**, 160-166, 1937 - Scatchard,G. “Change of volume on mixing and the equations for non-electrolyte mixtures”.
- SCHOEMAKER et al (1989) - Schoemaker,D.P.; Garland,C.W.; Nibler,J.W. **“Experiments in physical chemistry”**, 5th ed, McGraw-Hill Co, NY, 1989, cap. 2.
- TORRES (1998) - Torres, R.B. **“Estudo experimental do volume molar excesso de soluções de dietil-amina/acetonitrila e s-butil-amina/acetonitrila na faixa de 288,15 K a 303,15 K, à pressão atmosférica, com aplicação do modelo ERAS”** - dissertação de mestrado, FEQ, UNICAMP, 1998.
- VAN NESS e ABBOTT (1982) - van Ness, H.C.; Abbott, M.M. **“Classical thermodynamics of non-electrolyte solutions”**, McGraw-Hill, NY, 1982,cap.5.
- VILCU e IRINEI (1969) - **J.Chem.Thermod.1**, 409-412, 1969 - Vilcu,R.; Irinei,F. “Excess thermodynamic functions for the system NaBr + KBr + H₂O”.
- WEAST (1987) - Weast,R.C. **“Handbook of chemistry and physics”**, 67th ed., CRC Press, Florida, 1987.

APÊNDICE

I) EXEMPLO DE CÁLCULO PARA O MODELO ERAS MODIFICADO

Dados para sistema água(A)-acetonitrila(B)-acetato de potássio(S):

$x_A=0,0641$	$x_B=0,9349$	$x_S=0,0010$
$V_A=18,09 \text{ cm}^3/\text{mol}$	$V_B=52,70 \text{ cm}^3/\text{mol}$	$\bar{V}_S=125,22$
cm^3/mol		
$V_A^*=16,80 \text{ cm}^3/\text{mol}$	$V_B^*=42,20 \text{ cm}^3/\text{mol}$	$V_S^*=106,50 \text{ cm}^3/\text{mol}$
$K_A=2306$	$K_{AB}=1000$	$\alpha_{\text{mod}}=369,10$
cm^3/mol		
$T_A^*=13078 \text{ K}$	$T_B^*=5094 \text{ K}$	$T=298,15 \text{ K}$
$p_A^*=182 \text{ J/cm}^3$	$p_B^*=408 \text{ J/cm}^3$	$p=0,1 \text{ J/cm}^3$
$s_A=18,9 \text{ nm}$	$s_B=16,1 \text{ nm}$	$\chi_{AB}=9 \text{ J/cm}^3$

-Cálculo das frações volumétricas:

Pela equação 5.2.2.5 são calculadas as frações volumétricas da água e da acetonitrila; a fração molar do sal é a diferença para a unidade:

$$\Phi_A=0,0265 \qquad \Phi_B=0,9709 \qquad \Phi_S=0,0026$$

As frações dos monômeros ϕ_{A1} e ϕ_{B1} e do monômero puro ϕ_{A1}^0 são obtidas pelas equações 5.2.2.6 e 5.2.2.7. Os valores encontrados são:

$$\phi_{A1}=2,1864 \cdot 10^{-4} \qquad \phi_{B1}=0,2556 \qquad \phi_{A1}^0=0,0004$$

-Cálculo das grandezas características e reduzidas da solução:

Pela equação 5.2.2.2, obtém-se a pressão característica da solução:

$$p^*=400,71 \text{ J/cm}^3 \qquad \tilde{p}=p/p^*=2,4956 \cdot 10^{-4}$$

Pela equação 5.2.2.4, obtém-se a temperatura característica da solução:

$$T^*=5128,61 \text{ K} \qquad \tilde{T}=T/T^*=5,8135 \cdot 10^{-2}$$

Pela equação 5.2.2.1, encontra-se o volume reduzido da solução:

$$\tilde{V}=1,2551$$

-Cálculo das contribuições física, química e do sal para o volume excesso:

Pela equação 5.2.3.2, obtém-se o volume excesso físico:

$$V_f^E=0,5945 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Pela equação 5.2.3.3, obtém-se o volume excesso químico:

$$V_q^E=-0,2264 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Pela equação 5.3.3.3, obtém-se o volume excesso devido ao sal:

$$V_s^E=-0,3301 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Somando-se as contribuições acima:

$$V^E=0,038 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

II)EXEMPLO DE CÁLCULO PARA HEPLER

Dados adicionais aos usados no item I:

$$A_{\text{Hc}}=5,3$$

$$A_{\text{Ha}}=4,6$$

$$B_{\text{Hc}}=4,7$$

$$B_{\text{Ha}}=19$$

$$r_c=1,38 \text{ \AA}$$

$$r_a=2,50 \text{ \AA}$$

$$z_c=+1$$

$$z_a=-1$$

O volume parcial molar do sal é calculado por 5.3.2.2:

$$\bar{V}_s=74,80 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

A contribuição devida ao sal é calculado por 5.3.2.3:

$$V_H^E=-0,0504 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

O volume excesso é dado por 5.3.2.4:

$$V^E=0,318 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

III) EXEMPLO DE CÁLCULO PARA DEBYE-HÜCKEL

Dados adicionais aos itens anteriores:

$$A_V=2,9481$$

$$m=0,02529 \text{ molal}$$

$$B_{DH}=71,42 \times 10^{-4} \text{ kg}/(\text{mol} \cdot \text{bar})$$

$$C_{DH}=72,70 \times 10^{-4} \text{ kg}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{bar})$$

$$I=0,02529$$

$$v_a=1$$

$$v_c=1$$

A contribuição devida ao sal é obtida pela equação 5.3.1.20:

$$V_{DH}^E=0,0115 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

O volume excesso é obtido pela equação 5.3.1.22:

$$V^E=0,380 \text{ cm}^3/\text{mol}$$