

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Carla Garcia Pina e aprovada pela banca examinadora em 10 de agosto de 1995.

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

Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo Experimental e Cálculo pelo Modelo ERAS do Volume em Excesso  
de Soluções de 1-Heptanol/Acetonitrila e 1-Octanol/Acetonitrila  
a 293,15 K, 298,15 K e 313,15 K.**

Carla Garcia Pina  
Dissertação de Mestrado

Campinas  
1995

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo Experimental e Cálculo pelo Modelo ERAS do Volume em Excesso  
de Soluções de 1-Heptanol/Acetonitrila e 1-Octanol/Acetonitrila  
a 293,15 K, 298,15 K e 313,15 K.**

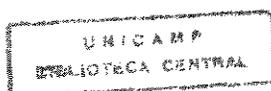
Carla Garcia Pina

Orientador: Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Sistemas de Processos Químicos e Informática.

Campinas  
1995



MM.00077411-1

UNIDADE	76C		
CATEGORIA	T/UNICAMP		
	P65e		
	25820		
	433195		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	88,11,00		
DATA	05/10/95		
N° CPD			

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

P65e Pina, Carla Garcia  
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 / Carla Garcia Pina.--Campinas, SP: [s.n.], 1995.

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

1. Termodinâmica. 2. Solução (Química). 3. Acetonitrila. I. Francesconi, Artur Zaghini. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação defendida e aprovada, em 10 de agosto de 1995, pela banca examinadora constituída pelos professores:



---

Prof<sup>o</sup> Dr. Artur Zaghini Francesconi



---

Prof<sup>o</sup> Dr. Cláudio Airoidi



---

Prof<sup>o</sup> Dr. Roger Josef Zemp

Ao Fernando, com amor.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, pelo carinho, incentivo e exemplos de dedicação e honestidade, essenciais para os sucessos pessoal e profissional.

Ao professor doutor Artur Zaghini Francesconi, pela orientação e atenção dispensadas.

Aos meus colegas da FEQ, pela amizade e apoio.

A CAPES pelo auxílio financeiro para a elaboração deste trabalho.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
2.1	Introdução .....	16
2.2	Sistemas binários .....	16
3	GRANDEZAS EM EXCESSO .....	21
3.1	Definição de volume em excesso .....	21
3.2	Relações termodinâmicas .....	21
4	REVISÃO SOBRE MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....	24
4.1	Introdução .....	24
4.2	Métodos indiretos .....	24
4.2.1	Picnômetros .....	24
4.2.2	Densímetros de oscilação mecânica .....	26
4.2.3	Densímetros de flutuação magnética .....	27
4.3	Métodos diretos .....	29
4.3.1	Dilatômetros de batelada .....	29
4.3.2	Dilatômetros de diluição .....	30
4.4	Comparação entre os métodos experimentais .....	33
5	APROXIMAÇÕES TEÓRICAS .....	34
5.1	Introdução .....	34
5.2	Modelo ERAS .....	35
6	PARTE EXPERIMENTAL .....	40
6.1	Metodologia utilizada .....	40
6.2	Procedimento experimental .....	42
6.3	Reagentes .....	43
7	RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	44
7.1	Teste do procedimento utilizado .....	44
7.1.1	Tabela de resultados .....	44

7.1.2	Comparação com dados da literatura .....	46
7.2	Tabelas e gráficos dos resultados .....	48
7.3	Análise das incertezas e propagação de erros .....	57
7.4	Comparação com dados da literatura .....	65
7.5	Discussão dos resultados .....	68
8	CÁLCULO DE $V^E$ PELO MODELO ERAS .....	70
8.1	Determinação dos parâmetros .....	70
8.1.1	Metodologia de Nath e Bender .....	72
8.2	Resultados obtidos para os sistemas estudados .....	73
8.3	Cálculo das forças intermoleculares .....	86
8.4	Discussão dos resultados .....	89
9	CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	90
	APÊNDICE .....	91
	ABSTRACT .....	97
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

## LISTA DE TABELAS

1 - Densidades e índices de refração a 293,15 K .....	43
2 - Valores experimentais de $V^E$ em função da fração molar para o sistema água -etanol a 298,15 K .....	45
3 - Comparação dos dados (água-etanol a 298,15 K).....	46
4 - Valores experimentais de $V^E$ em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-heptanol a 293,15 K .....	49
5 - Valores experimentais de $V^E$ em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-heptanol a 298,15 K .....	50
6 - Valores experimentais de $V^E$ em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-heptanol a 313,15 K .....	51
7 - Valores experimentais de $V^E$ em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-octanol a 293,15 K .....	52
8 - Valores experimentais de $V^E$ em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-octanol a 298,15 K .....	53
9 - Valores experimentais de $V^E$ em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-octanol a 313,15 K .....	54
10 - Massas molares , densidades dos componentes puros e densidades médias das soluções nas diferentes frações molares e temperaturas .....	59
11 - Valores calculados das derivadas parciais de $V^c$ em relação às frações molares e às densidades, para a fração molar de 0,2 .....	60
12 - Valores calculados das derivadas parciais de $V^c$ em relação às frações molares e às densidades, para a fração molar de 0,5 .....	60
13 - Valores calculados das derivadas parciais de $V^c$ em relação às frações molares e às densidades, para a fração molar de 0,8 .....	61
14 - Valores das massas dos componentes, das derivadas parciais das frações molares em relação às massas e das incertezas nas frações molares, para fração molar de 0,2..	61

15 - Valores das massas dos componentes, das derivadas parciais das frações molares em relação às massas e das incertezas nas frações molares, para fração molar de 0,5.	62
16 - Valores das massas dos componentes, das derivadas parciais das frações molares em relação às massas e das incertezas nas frações molares, para fração molar de 0,8.	62
17 - Valores calculados das incertezas máximas .....	63
18 - Valores calculados as incertezas mais prováveis .....	64
19 - Constante de associação, volume molar coeficiente de expansão térmica, compressibilidade isotérmica, entalpia de associação e volume de reação para heptanol, octanol e acetonitrila a várias temperaturas .....	71
20 - Parâmetro de interação e razão da superfície volumétrica para os sistemas a várias temperaturas .....	71
21 - Temperatura normal de ebulição, entalpia de vaporização e massa molar das substâncias puras .....	72
22 - Parâmetros característicos calculados pelo modelo ERAS.....	73
23 - Valores experimentais e calculados de $V^E$ para o sistema acetonitrila + 1-heptanol a 293,15 K .....	74
24 - Valores experimentais e calculados de $V^E$ para o sistema acetonitrila + 1-heptanol a 298,15 K .....	75
25 - Valores experimentais e calculados de $V^E$ para o sistema acetonitrila + 1-heptanol a 313,15 K .....	76
26 - Valores experimentais e calculados de $V^E$ para o sistema acetonitrila + 1-octanol a 293,15 K .....	77
27 - Valores experimentais e calculados de $V^E$ para o sistema acetonitrila + 1-octanol a 298,15 K .....	78
28 - Valores experimentais e calculados de $V^E$ para o sistema acetonitrila + 1-octanol a 313,15 K .....	79
29 - Momento dipolar, polarizabilidade e primeiro potencial de ionização da acetonitrila, heptanol e octanol .....	87
30 - Magnitudes relativas das forças intermoleculares entre duas moléculas idênticas e entre moléculas distintas a 293,15 K.....	88

## LISTA DE FIGURAS

1 - Picnômetro de Wood e Brusier .....	25
2 - Densímetro de flutuação magnética de Weeks e Benson .....	28
3 - Esquema de um dilatômetro de batelada .....	29
4 - Dilatômetro de batelada de Stookey et al .....	30
5 - Dilatômetro de diluição de Janssens e Ruel .....	32
6 - Esquema da aparelhagem utilizada .....	41
7 - Esquema do tubo de amostra .....	41
8 - Comparação entre os valores experimentais de $V^E$ em função da fração molar para o sistema água-etanol a 298,15 K, calculados neste trabalho e obtidos na literatura...47	
9 - Valores experimentais de $V^E$ em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-heptanol, nas temperaturas de 293,15, 298,15 e 313,15 K.....55	
10 - Valores experimentais de $V^E$ em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-octanol, nas temperaturas de 293,15, 298,15 e 313,15 K.....56	
11 - Comparação entre os valores experimentais e obtidos na literatura [2] de $V^E$ em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-heptanol.....65	
12 - Comparação entre os valores experimentais e obtidos na literatura [2] de $V^E$ em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-octanol .....	66
13 - Comparação entre os valores experimentais e obtidos na literatura [3] de $V^E$ em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-octanol .....	67
14 - Valores experimentais e calculados de $V^E$ em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-heptanol a 293,15 K.....80	
15 - Valores experimentais e calculados de $V^E$ em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-heptanol a 298,15 K.....81	
16 - Valores experimentais e calculados de $V^E$ em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-heptanol a 313,15 K .....	82
17 - Valores experimentais e calculados de $V^E$ em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-octanol a 293,15 K .....	83

18 - Valores experimentais e calculados de $V^E$ em função da fração molar para o sistema acetoneitrila + 1-octanol a 298,15 K .....	84
19 - Valores experimentais e calculados de $V^E$ em função da fração molar para o sistema acetoneitrila + 1-octanol a 313,15 K .....	85
20 - Valores experimentais e calculados de $V^E$ desprezando-se as contribuições químicas do modelo para o sistema acetoneitrila + 1-heptanol a 293,15 K.....	91
21 - Valores experimentais e calculados de $V^E$ desprezando-se as contribuições químicas do modelo para o sistema acetoneitrila + 1-heptanol a 298,15 K.....	92
22 - Valores experimentais e calculados de $V^E$ desprezando-se as contribuições químicas do modelo para o sistema acetoneitrila + 1-heptanol a 313,15 K.....	93
23 - Valores experimentais e calculados de $V^E$ desprezando-se as contribuições químicas do modelo para o sistema acetoneitrila + 1-octanol a 293,15 K.....	94
24 - Valores experimentais e calculados de $V^E$ desprezando-se as contribuições químicas do modelo para o sistema acetoneitrila + 1-octanol a 298,15 K.....	95
25 - Valores experimentais e calculados de $V^E$ desprezando-se as contribuições químicas do modelo para o sistema acetoneitrila + 1-octanol a 313,15 K.....	96

## NOMENCLATURA

A - constante do aparelho

B - constante do aparelho

f - frequência de ressonância

G - energia livre de Gibbs

H - entalpia

I - potencial de ionização

k - constante de Boltzmann

K - constante de equilíbrio químico

m - massa

M - massa molar

n - número de moles

P - pressão

r - distância

R - constante dos gases

s - razão da superfície volumétrica

S - entropia

t - período de oscilação

T - temperatura

U - energia interna

V - volume

x - fração molar

X - parâmetro de interação

$\Delta h^*$  - entalpia de associação

$\Delta v^*$  - volume de reação

## LETRAS GREGAS

$\alpha$  - coeficiente de expansão térmica

$\beta$  - compressibilidade isotérmica

$\phi$  - fração volumétrica

$\gamma$  - coeficiente de atividade

$\eta$  - índice de refração

$\mu$  - momento dipolar

$\theta$  - fração superficial

$\rho$  - densidade

$\sigma$  - desvio padrão

$\Gamma$  - energia potencial

## ÍNDICE SUPERIOR

E - excesso

id - ideal

mol - molar

v - vaporização

~ - parâmetro reduzido

\* - parâmetro característico

## ÍNDICE INFERIOR

chem - químico

phys - físico

m - solução

exp - experimental

b - ebulição

calc - calculado

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a determinação experimental de dados de volume em excesso de soluções de 1-alcanol/nitrila, e teste do modelo ERAS para este sistema.

O volume em excesso foi determinado a partir de dados experimentais de densidade para soluções de 1-heptanol e 1-octanol com acetonitrila nas temperaturas de 293,15, 298,15 e 313,15 K, à pressão ambiente.

Todos os valores do volume em excesso foram positivos, com a magnitude crescente com o aumento da cadeia do alcano e com o aumento da temperatura. As curvas do volume em excesso em função da fração molar da acetonitrila possuem formas parabólicas, sendo inclinadas em direção a frações molares maiores de acetonitrila, com valores máximos entre 0,24 e 0,30 cm<sup>3</sup>/mol. O volume em excesso nestes sistemas pode ser atribuído principalmente aos efeitos físicos.

O modelo ERAS, desenvolvido para sistemas do tipo alcano/alcano e, posteriormente estendido numa forma generalizada para ser aplicado a outros sistemas, tem como principal característica a descrição simultânea das grandezas em excesso. O tratamento teórico usando este modelo descreve satisfatoriamente os resultados experimentais deste trabalho.

## INTRODUÇÃO

A aplicação da termodinâmica de soluções ao cálculo das relações de equilíbrio de fases permite o conhecimento dos valores numéricos das variáveis envolvidas, que são estabelecidos por teorias de soluções. Estas procuram expressar as grandezas das soluções em função das grandezas dos componentes puros.

As grandezas termodinâmicas em excesso descrevem os desvios da idealidade no âmbito do estudo de soluções, e essas grandezas são também relacionadas com medidas experimentais. A determinação experimental dessas grandezas em excesso são úteis para fornecer dados para testar teorias de soluções, além de fornecer um modelo para formulação de novas teorias. Das várias grandezas termodinâmicas em excesso, o volume em excesso a pressão constante é uma das mais importantes, e ao mesmo tempo, das menos conhecidas. Os experimentos são relativamente fáceis de se realizar com grande precisão, e por isso o volume em excesso é um indicador sensível da exatidão das teorias de soluções; além disso é de interesse para o cálculo de outras grandezas físicas.

Neste trabalho foram determinados dados experimentais de volume em excesso por densitometria, de sistemas binários constituídos de moléculas polares (álcool e nitrila), visando assim dar continuidade a outro trabalho [1] realizado sobre volume em excesso para sistemas com um componente polar (álcool) e outro apolar (alcano).

Foi testado também o modelo ERAS, com os dados experimentais. Este modelo é capaz de prever a energia livre de Gibbs, a entalpia e o volume em excesso simultaneamente, ao contrário da maioria dos outros modelos que se referem somente à energia livre de Gibbs em excesso.

O volume em excesso pode ocorrer por causa de vários fatores relacionados com a estrutura dos líquidos, o que o torna importante no entendimento da mesma. Os fatores que podem causar uma variação de volume numa solução são:

- diferença no tamanho das moléculas componentes;
- diferença na forma das moléculas componentes;

- mudanças estruturais, como mudanças na correlação da orientação molecular;
- diferença na energia de interação intermolecular entre as moléculas;
- formação de novas espécies químicas.

Normalmente, o volume em excesso ocorre por causa da combinação desses vários fatores. Conseqüentemente, a complexidade de sua origem associada com a facilidade com que este pode ser obtido experimentalmente com boa precisão, o torna um teste adequado para teorias ou modelos de solução. Além disso, o volume em excesso tem sido de interesse por várias razões:

- para converter grandezas termodinâmicas determinadas à pressão constante para a condição de soluções à volume constante [5];
- para determinar o 2<sup>o</sup> coeficiente de virial [5];
- para o propósito prático de determinar a composição a partir de medidas de densidade [8];
- para estabelecer os equilíbrios de fases a altas pressões, sem que seja necessário o uso de uma equação de estado [26].

A fim de analisar o comportamento de uma molécula extremamente polar e de cadeia pequena (nitrila) com outra de cadeia maior (álcool), e também da influência do comprimento da cadeia desta última, foram escolhidos os seguintes sistemas:

Acetonitrila + 1-Heptanol

Acetonitrila + 1-Octanol

Os dados experimentais foram obtidos à pressão ambiente e às temperaturas de 293,15 , 298,15 e 313,15 K. Vale a pena ressaltar que na literatura foram encontrados dados destes sistemas somente à temperatura de 303,15 K [2-4], e que o modelo ERAS ainda não foi aplicado a sistemas com nitrilas.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - INTRODUÇÃO

Em 1971, *Battino* [5] reuniu dados de volume em excesso de soluções binárias publicadas de 1955 até 1968, já que *Timmermans* [6] cobriu toda literatura anterior de sistemas binários.

Em 1978, *Cibulka e Holub* [7] tabularam dados de volume em excesso de um grande número de soluções binárias relatadas desde 1969, dando somente volume em excesso a composição equimolar e a temperatura da medida.

Em 1979, *Handa e Benson* [8] relataram dados de volume em excesso de soluções binárias entre 1969 e 1978, pretendendo dar informações experimentais completas para cada sistema.

Em 1993, *Treszczanowicz et al* [9] apresentou uma revisão dos dados de volume em excesso para sistemas do tipo 1-alcanol + n-alcano até 1991, com o objetivo de estender a parte da coleção dada por *Handa e Benson* (1979).

Devido à existência de muitos dados de volume em excesso, neste trabalho restringiu-se aos sistemas binários que, de alguma forma, tivessem relação com o sistema estudado: álcool e nitrila.

### 2.2 - SISTEMAS BINÁRIOS

*Letcher* [10] mediu o volume em excesso de dez soluções binárias formadas por benzeno, ciclohexano, hexano, ciclohexeno e 1-hexeno a 298,15 K. Foi feita uma comparação entre as soluções contendo hexano e ciclohexano com as soluções contendo hexeno e ciclohexeno, para observar os efeitos devido à interações  $\pi$ - $\pi$ .

Tal comparação mostra um decréscimo significativo no volume em excesso quando da introdução da dupla ligação no componente não-aromático, o qual pode ser

atribuído a interações  $\pi$ - $\pi$  entre a molécula de benzeno e a dupla ligação do ciclohexeno ou hexeno.

*Kiyohara e Benson* [11] redeterminaram o volume em excesso do tetraclorometano + tolueno, + o-xileno, + m-xileno, + p-xileno, + etilbenzeno, + mesitileno e + clorobenzeno a 298,15 K. O valor do volume em excesso é positivo para soluções de tetraclorometano com mesitileno e m-xileno, tem uma forma sigmoideal com o-xileno e é negativo com p-xileno, etilbenzeno, tolueno e clorobenzeno.

*Casanova, Wilhelm, Grolier e Kehiaian* [12] determinaram o volume em excesso das soluções: água + ácido fórmico, + ácido acético, + ácido propiônico e ácido butírico a 298,15 K. Os valores são negativos para todos os sistemas.

*Dharmaraju, Narayanaswamy e Raman* [13] mediram o volume em excesso para ciclohexilamina + 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-metil-1-propanol, 2-butanol, 2-metil-2-propanol, 1-pentanol, 1-hexanol e 1-heptanol a 303,15 K. Os valores do volume em excesso foram negativos, o que mostra que soluções amina + alcanol têm interações específicas pela ligação N-H...O e sugere que tal ligação é relativamente mais forte do que as ligações O...H-O e N...H-N. Os valores do volume em excesso para alcóois primários decrescem do 1-propanol para 1-heptanol e são maiores do que para alcóois terciários e secundários.

*Treszczanowicz, Kiyohara e Benson* [14] mediram o volume em excesso para 1-decanol com n-pentano, n-hexano, n-octano, n-decano e n-hexadecano a 298,15K. O valor do volume em excesso é negativo para n-pentano, é sigmoideal para soluções com n-hexano, n-heptano, n-octano e n-decano, e a extensão da região positiva aumenta conforme a razão dos tamanhos moleculares alcanol/alcano diminuem. Para soluções com n-hexadecano o volume em excesso é inteiramente positivo. O comportamento foi o mesmo observado para soluções com 1-hexanol, medidas previamente.

*Grolier e Wilhelm* [15] determinaram o volume molar em excesso e o calor específico molar em excesso de soluções de água-etanol a 298,15 K através de um densímetro de oscilação mecânica e de um calorímetro de fluxo, respectivamente. Os dados foram comparados com dados recentes da literatura, e a concordância obtida foi boa.

*McLure e Rodriguez* [16] mediram o volume em excesso para 11 soluções de n-alcanonitrila + n-alcano:  $C_2H_5CN + n-C_5H_{12}$ , +  $n-C_6H_{14}$ , +  $n-C_7H_{16}$  e  $n-C_8H_{18}$ ;  $n-C_3H_7CN + n-C_5H_{12}$ , +  $n-C_6H_{14}$ , +  $n-C_8H_{18}$ , +  $n-C_{10}H_{22}$ , +  $n-C_{12}H_{26}$  e  $n-C_{14}H_{30}$ ; e  $n-C_5H_{11}CN + n-C_6H_{14}$  a 303,15 K. Três delas ( $C_2H_5CN + n-C_5H_{12}$ ), ( $n-C_3H_7CN + n-C_5H_{12}$ ) e ( $n-C_5H_{11}CN + n-C_6H_{14}$ ) exibiram inversão de sinal com a parte negativa ocorrendo nas soluções ricas em nitrila. Para o restante, o valor é positivo com a magnitude crescente à medida que cresce o tamanho do alcano e decresce o tamanho da nitrila.

Este comportamento é consistente com o de outras grandezas termodinâmicas de soluções n-alcanonitrila + n-alcano: as funções em excesso positivas de soluções contendo uma molécula polar pequena e uma molécula apolar grande, dão lugar a funções em excesso negativas em soluções contendo uma molécula polar grande e uma molécula apolar pequena.

*Narayananaswamy, Dharmaraju e Raman* [17] mediram o volume em excesso para acetonitrila + n-propanol, + i-propanol, + n-butanol, + i-butanol e + ciclohexanol a 303,15 K. Os valores são positivos para todas as soluções, o que leva a crer que a interação específica entre a acetonitrila e o álcool é bastante pequena, ou até mesmo inexistente. E este efeito torna-se mais estericamente impedido à medida que o álcool se torna mais ramificado. A estrutura anelar leva a valores ainda mais positivos.

*Grigg, Goates, Ott e Thomas* [18] determinaram o volume em excesso para ciclohexano + 2-metilpentano, + 3-metilpentano a 298,15 K, e + metilciclopentano a 283,15-313,15 K. A análise dos resultados foi feita em termos da geometria das moléculas.

Moléculas pequenas e simétricas mostram empacotamento eficiente e são obtidos valores negativos de volume em excesso. Já este empacotamento não é tão eficiente na cadeia do n-hexano e valores positivos são obtidos.

*Heintz* [19] apresentou uma nova aproximação teórica que combina o modelo da solução associada com a equação de estado de Flory, chamada de modelo ERAS. Este modelo representa um progresso na descrição da entalpia, da energia livre de Gibbs e do volume em excesso de soluções álcool-alcano simultaneamente.

*Heintz, Schmittecker, Wagner e Lichtenthaler* [20] mediram o volume em excesso de soluções binárias de 1-propanol, 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol e 1-decanol + hexano entre 283,15 e 323,15 K, usando um densímetro de oscilação mecânica. Atenção especial foi dada ao estudo da dependência da temperatura. Foi investigado também o efeito das correções devido às perdas por evaporação durante a preparação das amostras.

Concluiu-se que só se pode desprezar as correções para o efeito de evaporação, se o volume vazio no frasco é pequeno e se os componentes não têm uma considerável pressão de vapor. Caso contrário, o efeito é significativo. Quanto à dependência da temperatura, os valores aumentam com a temperatura para sistemas positivos e decrescem em sistemas onde o volume em excesso é negativo.

*Wang, Benson e Lu* [21] mediram o volume em excesso para di-n-propiléter +(n-hexano, n-octano, n-decano, n-dodecano e n-hexadecano ) a 298,15 K. Os valores são positivos em todas as soluções e crescem na ordem: hexadecano, dodecano, hexano , decano, heptano, octano. Os resultados foram analisados em termos da teoria de Flory, que prediz a ordem das curvas corretamente.

*Funke, Wetzel e Heintz* [22] aplicaram o modelo ERAS, originalmente desenvolvido para descrever grandezas de soluções de sistemas álcool-alcano, a soluções amina-alcano. Apresentaram também uma extensão deste modelo para descrever grandezas de soluções consistindo de dois componentes auto-associantes, onde um deles mostra uma fraca auto-associação, como nos sistemas amina-álcool. A comparação entre grandezas em excesso calculadas e experimentais mostra que o modelo ERAS é capaz de descrever todas as funções em excesso, desde valores positivos aos valores mais negativos.

*Reimann e Heintz* [23] determinaram dados de volume em excesso das soluções n-propanol/dibutilamina, heptanol/n-butilamina e etanol/n-butilamina a 293,15, 298,15 e 313,15 K. A extensão do modelo ERAS foi aplicada com sucesso.

*Kaur, Samra, Mahl, Khurma, Bender e Heintz* [24] mediram o volume molar em excesso a 298,15 K, usando um dilatômetro de batelada, para soluções binárias de n-propanol, n-butanol, n-pentanol e n-hexanol com n-octano, n-decano e n-dodecano. O tratamento teórico foi feito com o modelo ERAS.

Verificou-se que para um n-alcano fixo o valor decresce com o aumento do número de grupos  $-CH_2-$  no álcool. Por outro lado, para um álcool fixo o valor torna-se mais positivo com o aumento do comprimento da cadeia do n-alcano. Os dados experimentais do volume em excesso foram previstos com sucesso pelo modelo ERAS.

No caso de soluções com n-alcano, a quebra das ligações de hidrogênio entre as moléculas de álcool pela diluição com n-alcano leva a expansões. Já o ajuste das moléculas de n-alcano na estrutura do álcool, mudanças do volume livre e diferenças nas temperaturas características dos compostos leva a contrações. Mas, as acomodações intersticiais das moléculas de n-alcano na estrutura multimérica do álcool se torna menos efetiva quando o tamanho do n-alcano é grande ou o número de grupos  $-CH_2-$  no álcool é pequeno.

*Bender e Heintz* [25] compararam o cálculo do modelo ERAS para entalpia, volume e energia livre de Gibbs em excesso (VLE) a 298,15 K e 323,15 K para cinco sistemas (selecionados pela IUPAC como sistemas testes) : metanol + hexano, etanol + hexano, etanol + hexadecano, butanol + decano e hexanol + hexano. Os cálculos LLE para metanol-hexano e etanol-hexadecano também foram comparados com os dados experimentais.

Com exceção dos coeficientes de atividade à diluição infinita, o modelo prevê uma descrição quase quantitativa dos dados experimentais usando um número pequeno de parâmetros ajustáveis. Entretanto, valores diferentes do parâmetro de entropia  $Q_{AB}$  (parâmetro ajustável a valores de energia livre de Gibbs em excesso) tem que ser escolhidos para descrever dados LLE e VLE apropriadamente.

## GRANDEZAS EM EXCESSO

### 3.1 - DEFINIÇÃO DE VOLUME EM EXCESSO

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

$$M^E(T,P,n) = M(T,P,n) - M^{id}(T,P,n), \quad (3.1-1)$$

onde  $M^E$  é a grandeza em excesso da solução,  $M$  é o valor da grandeza numa solução real e  $M^{id}$  é o valor da grandeza numa solução ideal.

Pode-se escrever então para o volume em excesso:

$$V^E(T,P,n) = V(T,P,n) - V^{id}(T,P,n). \quad (3.1-2)$$

### 3.2 - RELAÇÕES TERMODINÂMICAS

A seguir são apresentadas algumas relações termodinâmicas envolvendo o volume em excesso. Das definições de entalpia e energia livre de Gibbs em excesso [26], tem-se:

$$H^E = U^E + PV^E \quad (3.2-1)$$

$$G^E = U^E + PV^E - TS^E = H^E - TS^E. \quad (3.2-2)$$

Usando a relação de Maxwell:

$$\left. \frac{\partial S^E}{\partial P} \right]_{T,n_j} = - \left[ \frac{\partial V^E}{\partial T} \right]_{P,n_j}, \quad (3.2-3)$$

obtem-se:

$$\left. \frac{\partial H^E}{\partial P} \right]_{T,n_j} = V^E - T \left[ \left. \frac{\partial V^E}{\partial T} \right]_{P,n_j} \right. \quad (3.2-4)$$

Logo:

$$\left. \frac{\partial G^E}{\partial P} \right]_{T,n_j} = \left[ \left. \frac{\partial H^E}{\partial P} \right]_{T,n_j} - T \left[ \left. \frac{\partial S^E}{\partial P} \right]_{T,n_j} \right] \therefore \left. \frac{\partial G^E}{\partial P} \right]_{T,n_j} = V^E \quad (3.2-5)$$

E a partir da definição de coeficiente de atividade:

$$\gamma_i = \frac{f_i(T, P, x)}{f_i^{id}(T, P, x)} = \frac{f_i(T, P, x)}{f_i(T, P)x} \quad , \quad (3.2-6)$$

pode-se demonstrar que:

$$\left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right]_{T,x} = \frac{\bar{V}_i^E}{RT} \quad (3.2-7)$$

$$\left. \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right]_{P,x} = -\frac{\bar{H}_i^E}{RT^2} \quad , \quad (3.2-8)$$

onde  $\bar{V}_i^E$  é o volume parcial molar em excesso e  $\bar{H}_i^E$  é a entalpia parcial molar em excesso.

Analisando-se a equação 3.2-4, conclui-se que conhecendo-se a função  $V^E = V^E(T, P, n)$  é possível obter a expressão da entalpia em excesso em função da pressão, através da integração da equação.

A expressão da energia livre de Gibbs em excesso em função da pressão pode ser determinada pela integração da equação 3.2-5, sem que para isto seja necessário o uso de uma equação de estado.

Conhecendo-se a função  $\bar{V}_i^E = \bar{V}_i^E(T, P, x)$ , encontra-se a expressão para o coeficiente de atividade em função da pressão, através da equação 3.2-7.

Da mesma forma, o conhecimento da função  $\bar{H}_i^E = \bar{H}_i^E(T, P, x)$  permite o cálculo da expressão do coeficiente de atividade em função da temperatura, pela equação 3.2-8.

## REVISÃO SOBRE MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 - INTRODUÇÃO

As variações volumétricas resultantes da formação de soluções a partir de seus componentes podem ser determinadas experimentalmente de duas maneiras:

- Indiretamente, pela medida da densidade de líquidos puros e suas soluções a composições conhecidas, técnica denominada densitometria, que inclui os seguintes métodos principais:
  - Picnometria
  - Densitometria de Oscilação Mecânica
  - Densitometria de Flutuação Magnética
  
- Diretamente, pela observação da mudança no volume quando dois líquidos são misturados, técnica chamada de dilatometria. Existem dois métodos básicos disponíveis para medidas diretas:
  - Dilatometria de Batelada ou de Simples Composição
  - Dilatometria de Diluição

### 4.2 - MÉTODOS INDIRETOS

#### 4.2.1 - Picnômetros

A medida da densidade usando picnômetros ainda é a mais simples e barata, em termos de equipamentos, mas deve ser a mais dispendiosa em termos de tempo. As densidades são medidas através da diferença entre a massa de um recipiente com dimensões bem determinadas (picnômetro) preenchido com a solução e a massa deste

vazio. A formação de bolhas é uma freqüente fonte de erro, o que torna difícil a reprodução dos dados.

O tamanho recomendado para picnômetros é de 10-30 cm<sup>3</sup>, segundo *Handa e Benson* [8]. O uso de picnômetros com tamanho menor do que 10 cm<sup>3</sup> traz dificuldade em medidas precisas e calibração de volume, enquanto que picnômetros maiores do que 30 cm<sup>3</sup> freqüentemente resultam numa perda de sensibilidade, da incerteza associada com a superfície grande do vidro, e a grande probabilidade de mudanças no volume.

As medidas feitas por picnometria estão sujeitas a um número de correções, a mais importante é a correção para o empuxo e quantidade de líquido ou mistura de líquido na fase vapor. Também é importante a determinação da composição das soluções com precisão. Simplesmente pesar os dois componentes no picnômetro é um procedimento que pode estar sujeito a várias incertezas devido à mistura inadequada, perdas por evaporação e composição do vapor. Uma técnica melhor é usar uma garrafa de mistura do tipo descrito por *Wood e Brusie* [27], ou uma versão descrita por *Battino* [5]. Entretanto, medidas cuidadosas usando este método clássico podem fornecer valores muito precisos de densidade.

O picnômetro descrito por *Wood e Brusier* está representado na figura 1. O bulbo tem 11 cm<sup>3</sup> de capacidade e 1 mm de precisão. Ele é preenchido usando uma seringa hipodérmica.

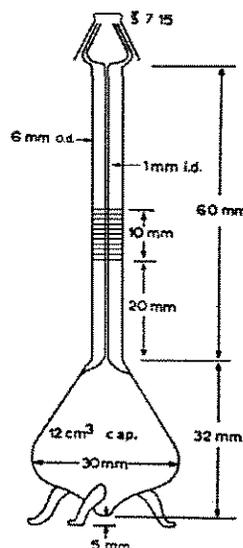


Figura 1 - Picnômetro de *Wood e Brusier*.

## 4.2.2 - Densímetros de Oscilação Mecânica

Densímetros digitais que operam com o princípio de medida da frequência de ressonância de um oscilador mecânico excitado eletronicamente estão se tornando cada vez mais populares. A massa efetiva  $M$  do oscilador é composta de sua própria massa desconhecida  $M_0$  e da bem definida, mas também desconhecida massa da amostra de densidade  $\rho$  contida num volume  $V$ , e é dada por:  $M = M_0 + V\rho$ . Como o volume vibrante é sempre o mesmo, não é necessário fazer uma determinação em separado do volume.

Para o cálculo da densidade, deve-se considerar um sistema equivalente representado por um corpo oco de massa  $M_0$  que é suspenso numa mola de constante de elasticidade  $c$ , seu volume  $V$  é preenchido por uma amostra de densidade  $\rho$ .

A frequência de ressonância  $f$  é dada por:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{\rho V + M_0}} \quad , \quad (4.2.2-1)$$

e o período de oscilação  $t$ :

$$t = 2\pi \sqrt{\frac{\rho V + M_0}{c}} \quad . \quad (4.2.2-2)$$

Tirando-se a raiz da expressão e introduzindo-se as constantes:

$$A = \frac{4\pi^2 V}{c} \quad ; \quad B = \frac{4\pi^2 M_0}{c} \quad ,$$

$$\text{obtém-se:} \quad \rho = \frac{1}{A} (t^2 - B) \quad . \quad (4.2.2-3)$$

As constantes  $A$  e  $B$  contêm o volume da amostra que participa na vibração e a elasticidade do vibrador, então podem ser consideradas constantes do aparelho e são

determinadas através da calibração com duas amostras de densidades conhecidas, para cada temperatura.

O primeiro densímetro baseado neste princípio foi desenvolvido por *Kratky et al* [28]. Com o objetivo de definir um plano de vibração e eliminar o risco de uma vibração elíptica com uma frequência de ressonância ambígua, *Kratky et al* usou um tubo oco em forma de V como vibrador. Tal forma facilita o enchimento e lavagem e pode também ser adaptada para fazer medidas em líquidos circulando. Um densímetro baseado no modelo de *Kratky et al* é comercializado por Anton Paar, Graz, Austria. Ele emprega um oscilador (tubo de amostra) feito de vidro (Duran 50) montado no centro de uma parede dupla cilíndrica, que é fundido nos extremos e preenchido com um gás de alta condutividade térmica. Um líquido controlado termostaticamente flui entre as paredes internas e externas deste cilindro. Este arranjo permite que se alcance o equilíbrio térmico no menor tempo possível. A célula da qual o oscilador faz parte é preenchida com o fluido. O volume de líquido requerido para preencher a célula é cerca de  $1,5 \text{ cm}^3$ . Obedecendo a um equilíbrio térmico inicial num período de cerca de quinze minutos, valores de períodos podem ser obtidos em menos de dois minutos. A precisão dada pelo fabricante é de 1,5 ppm para medidas de densidade da ordem de  $0,05 \text{ g/cm}^3$  ou menos e de  $0,001 \text{ g/cm}^3$  para medidas de densidade da ordem de  $3 \text{ g/cm}^3$ .

Este tipo de densímetro é rápido, fácil de operar, e com cuidadosa calibração do oscilador em certa temperatura, dados precisos de volume em excesso podem ser obtidos.

#### 4.2.3 - Densímetros de Flutuação Magnética

Estes densímetros operam segundo o princípio do equilíbrio de efeitos opostos de gravidade, empuxo e campo magnético que atuam sobre um flutuador de ferro. Isto é feito passando-se corrente através de uma solenóide A localizada abaixo da célula contendo o líquido, como pode ser visto na figura 2 no diagrama esquemático do

densímetro proposto por *Weeks e Benson* [29]. A densidade é relacionada com a corrente à medida que o flutuador E começa a levantar do fundo da célula.

O compartimento principal da célula contém, além do flutuador E (com um ímã permanente F), cestas para pesar I e pinças J. No braço lateral U está a hélice de Arquimedes D, a qual levanta o líquido do fundo da célula para o compartimento V, de onde ele retorna para a célula principal através dos tubos P e Q. O líquido é introduzido através da abertura N, a qual é vedada com teflon. O volume total da célula é de  $322 \text{ cm}^3$ .

Normalmente estes densímetros cobrem uma faixa relativamente pequena de densidade e requerem grandes volumes de amostra para boa precisão. *Hales* [30] relatou as várias precauções necessárias para o projeto de tais densímetros.

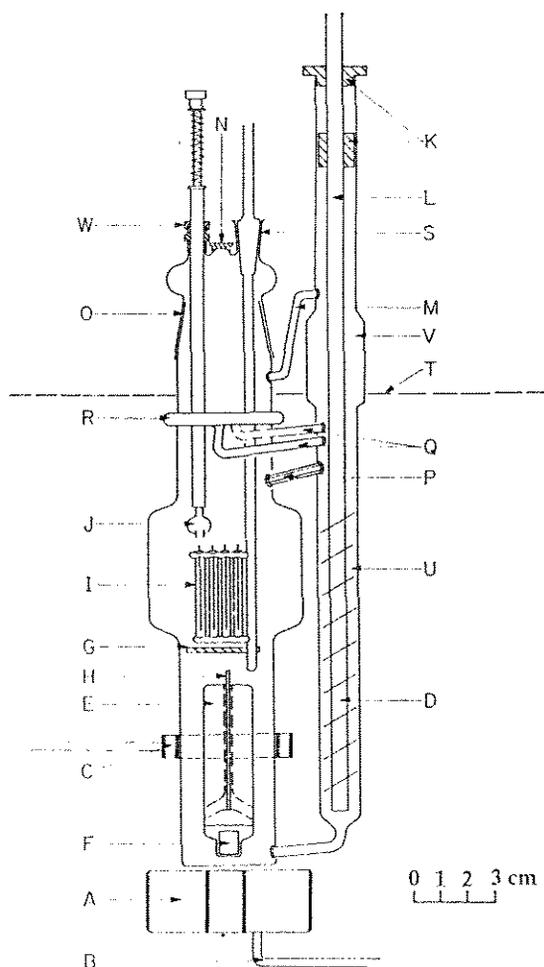


Figura 2 - Densímetro de flutuação magnética de *Weeks e Benson*.

### 4.3 - MÉTODOS DIRETOS

#### 4.3.1 - Dilatômetros de Batelada

O princípio de operação dos dilatômetros de batelada pode ser explicado através da figura 3. Com o capilar A separado, quantidades conhecidas de dois líquidos são injetadas dentro dos dois compartimentos do vaso C. Os líquidos são mantidos sobre mercúrio e estão separados pela divisão B. Com o capilar de volta na posição, e depois de atingir o equilíbrio térmico, a mistura é feita virando-se o vaso de cabeça para baixo. O acompanhamento na mudança do volume é feito notando-se a mudança no nível do menisco no capilar. Uma das desvantagens associadas a este dilatômetro é a perda devido à evaporação de componentes voláteis durante a injeção.

Várias mudanças no modelo básico foram propostas e aperfeiçoadas, sempre com o objetivo de eliminar as fontes de erro. *Stokey et al* [31] fizeram uma análise detalhada dos erros associados à determinação de volumes em excesso por dilatômetros de batelada. Eles assinalaram a importância da correção da compressibilidade. Sem esta correção, os erros podem ser de 0,5 a 1,0 %.

O dilatômetro de *Stokey et al* está ilustrado na figura 4, tal modelo foi proposto com o objetivo de detectar e minimizar as fontes de erro, tais como compressibilidade dos líquidos, flutuações térmicas e leituras catetométricas.

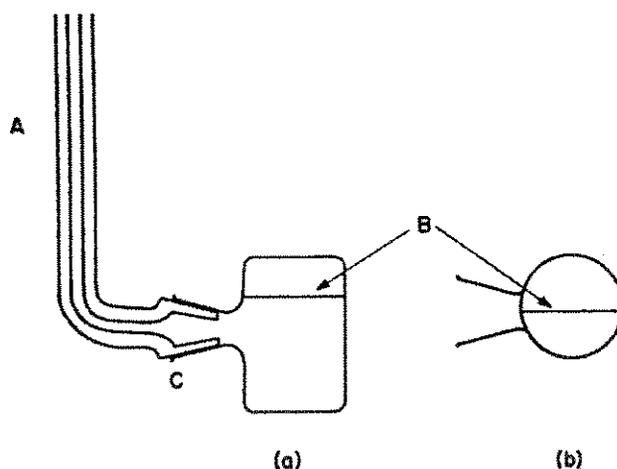


Figura 3 - Esquema de um dilatômetro de batelada: (a)vista lateral , (b)vista superior.

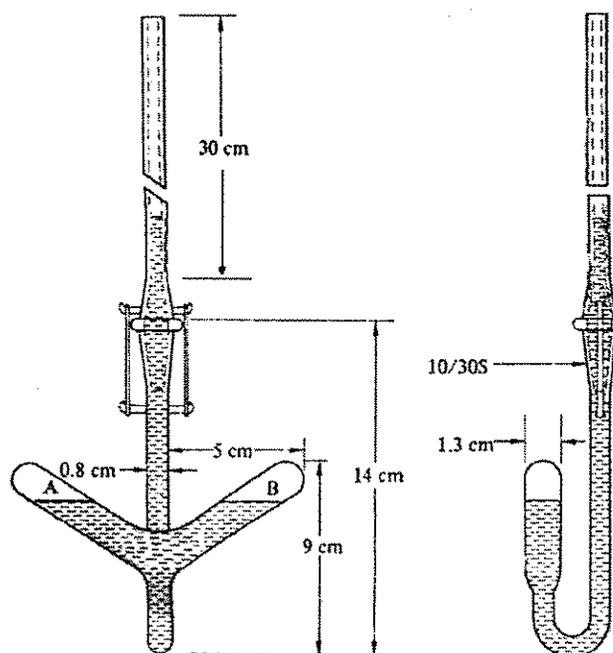


Figura 4 - Dilatômetro de batelada de *Stookey et al.*

#### 4.3.2 - Dilatômetros de Diluição

Desde a publicação do aparelho proposto por *Geffcken et al* [32] em 1937, os dilatômetros de diluição têm sofrido um número de modificações, sempre na tentativa de minimizar os erros experimentais.

O modelo básico comum à maioria dos dilatômetros de diluição consiste de uma célula de mistura contendo uma quantidade conhecida de um componente sobre mercúrio e uma bureta calibrada contendo o segundo componente também sobre mercúrio, conectada no final da coluna de mercúrio. A mudança do volume é obtida pela medida na mudança do nível de mercúrio em um capilar calibrado conectado à célula de mistura. As medidas são realizadas para toda faixa de composição, fazendo-se uma corrida similar com a posição dos componentes trocadas.

As desvantagens em quase todos os dilatômetros de diluição residem na manutenção, na limpeza e no uso de líquidos dilatométricos, que na maioria das vezes é o mercúrio. Além de que eles não medem a mudança de volume a pressão constante,

porque a diferença na altura do menisco de mercúrio no capilar provoca uma mudança de pressão na célula de mistura igual a  $\rho g \Delta h$ , onde  $\rho$  é a densidade do mercúrio. Embora uma correção para este efeito seja facilmente aplicada, é desejável eliminar esta fonte de erro. Conseqüentemente modelos de dilatômetros que podem ser operados a pressão constante foram relatados.

Um modelo não convencional para um dilatômetro de diluição foi descrito por *Janssens e Ruel* [33], que pode ser visto na figura 5. O volume total da célula de mistura F é cerca de  $120 \text{ cm}^3$ . O sistema de alimentação consiste de um reservatório E de  $50 \text{ cm}^3$  e de uma bureta D de  $5 \text{ cm}^3$ . O líquido de alimentação entra na célula através de um tubo capilar H imerso numa taça G contendo mercúrio para evitar a difusão. A porta de entrada do sistema de alimentação é fechada por uma rolha de teflon J. O volume de mistura é obtido através da leitura do micrômetro Q e da observação do nível do mercúrio no tubo capilar N. O micrômetro é preso à seringa pelo colar de latão R e cercado por um tubo plástico O para protegê-lo da água do banho. Uma vantagem é que o dilatômetro opera a pressão constante.

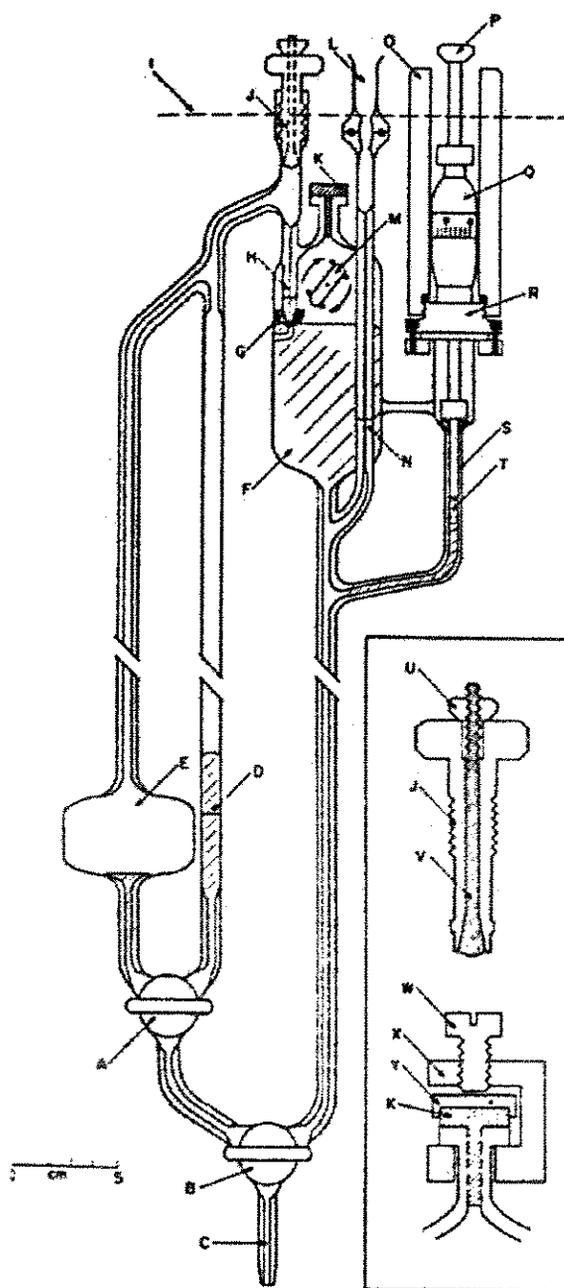


Figura 5 - Dilatômetro de diluição de *Janssens e Ruel*.

#### 4.4 - COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Segundo *Handa e Benson* [8], nas medidas diretas de volume em excesso, a pureza dos componentes não é muito crítica. Já nas medidas de densidade a pureza das amostras passa a ser crítica, visto que os valores do volume em excesso são bastante sensíveis aos erros na densidade e composição.

Dos vários métodos diretos e indiretos, o mais simples e com precisão aceitável emprega um densímetro de oscilação mecânica. Flutuações da temperatura do bloco de metal que envolve o oscilador e variações na fração molar da solução durante a preparação e injeção podem ser as maiores fontes de erro quando se utiliza este tipo de densímetro, mas podem ser facilmente controladas.

A exigência básica para se conseguir medidas precisas é a obtenção de um bom equilíbrio térmico da amostra. É recomendado também que as constantes A e B sejam redeterminadas de tempo em tempo, especialmente se a temperatura é mudada. Isto garante que o efeito de qualquer substância insolúvel deixada no tubo de amostra por medidas prévias seja levado em consideração no valor das constantes. Além disso, deve-se evitar a formação de bolhas, o que é feito introduzindo-se a amostra no tubo lentamente.

Um ponto a favor dos dilatômetros de diluição é que eles são bem adaptados para o estudo de regiões diluídas. Por outro lado, embora os resultados obtidos com estes dilatômetros dêem baixos desvios padrões, eles sofrem do fato de que uma corrida de diluição é acompanhada por um acúmulo de erros. Os dilatômetros de batelada são preferíveis no trabalho com materiais caros, pois eles requerem de 10 a 15 cm<sup>3</sup> de cada componente para o estudo de toda faixa de fração molar, enquanto que nos outros métodos se requer cerca de 100 cm<sup>3</sup> de cada componente.

## APROXIMAÇÕES TEÓRICAS

### 5.1 - INTRODUÇÃO

A maioria das aproximações teóricas aplicadas às grandezas em excesso foram desenvolvidas para prever a energia livre de Gibbs e a entalpia em excesso usando métodos quasi químicos tais como UNIQUAC e UNIFAC ou outros modelos de reticulado rígido que levam em conta associação química consecutiva de moléculas de álcool. Um modelo de associação termodinamicamente consistente foi introduzido por *Kretschmer e Wiebe* [34], desenvolvido posteriormente por *Renon e Prausnitz* [35] e por *Kehiaian* [36]. Esses autores adicionaram um chamado termo de interação física ao termo de associação. Posteriormente, a contribuição física às grandezas em excesso foram interpretadas em termos da equação de UNIQUAC por *Nath e Bender* [37]. Resultados espectroscópicos de *Kleeberg et al* [38] confirmaram não somente a associação de moléculas de álcool em soluções com alcanos sobre toda faixa de concentração, mas também mostraram que a energia de interação não-polar de van der Waals é considerável em líquidos alcoólicos.

Muito embora estes modelos sejam úteis para descrever energia livre de Gibbs e entalpia em excesso, eles são incapazes de prever o volume em excesso por causa da restrição do modelo do reticulado rígido, que não permite uma mudança do volume de mistura. Experimentalmente, verifica-se que o volume em excesso para sistemas álcool-alcano varia com a concentração de valores positivos, preferencialmente observados em soluções contendo alcoóis menores tais como metanol, etanol e propanol, a valores negativos em soluções contendo alcoóis grandes, como decanol e dodecanol.

Equações de estado, principalmente, prevêm uma mudança do volume de mistura, mas não são aplicáveis a líquidos fortemente polares. Conseqüentemente, o uso destas equações combinadas com modelos de associação oferecem uma solução deste problema.

Duas aproximações teóricas foram desenvolvidas nas quais um modelo de solução associada é combinado com uma contribuição de volume livre e, também, um volume de reação para formação de pontes de hidrogênio foi levado em consideração. O primeiro modelo que contém estas extensões para o modelo da solução associada é o ERAS (Extended Real Associated Solution) [19]. Este modelo combina o modelo associado de *Kretschmer-Wiebe* com uma contribuição de volume livre, usando a equação de estado de Flory. Independentemente, e quase simultaneamente, um modelo similar foi apresentado por *Treszczanowicz e Benson* [39]. O modelo ERAS é capaz de prever a energia livre de Gibbs, a entalpia e o volume em excesso simultaneamente.

Além do ERAS, outros modelos também foram desenvolvidos, como o modelo de Nitta [40]. Este modelo fornece bons resultados para energia de vaporização, densidade, coeficiente de atividade e entalpia em excesso. Ele é baseado na Teoria Celular e na equação de estado de Carnahan-Starling [41]. Entretanto, as equações são mais complexas e utilizam-se muitos parâmetros.

## 5.2 - MODELO ERAS

O modelo ERAS (Extended Real Associated Solution Model) combina o modelo da Solução Associada Real com a equação de estado de Flory. Ele foi desenvolvido originalmente para a descrição das grandezas termodinâmicas em excesso de soluções binárias de álcool-alcano, nas quais somente um dos componentes é auto-associante. Recentemente, uma forma generalizada do modelo foi elaborada, a qual permite o seu uso a soluções consistindo de dois componentes associantes, desde que um deles apresente uma fraca auto-associação, tal como nos sistemas álcool-amina e soluções ternárias contendo álcool-amina-alcano [22]. Neste trabalho a forma generalizada do modelo será testada para descrever o comportamento do volume em excesso de soluções álcool-nitrila, considerando que as duas espécies são auto-associantes, mas não se associam entre si.

As equações obtidas para as grandezas termodinâmicas em excesso contêm dois termos aditivos provenientes dos efeitos das ligações de hidrogênio (contribuição

química) e interações não-polares de van der Waals incluindo os efeitos de volume livre na mistura (contribuições físicas). Assume-se que somente ocorre uma associação linear consecutiva da espécie associada, que pode ser descrita por uma constante de equilíbrio químico  $K$  independente do comprimento da cadeia  $i$  das espécies associadas, de acordo com a equação:



A dependência de  $K$  com a temperatura é dada pela relação de van't Hoff:

$$K = K_0 \cdot \exp. \left\{ \frac{-\Delta h^*}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\}, \quad (5.2-2)$$

onde  $\Delta h^*$  é a variação da entalpia molar relacionada com a formação de ligações de hidrogênio e  $K_0$  é a constante de associação à temperatura  $T_0$ .

As equações do modelo ERAS requeridas para o cálculo do volume em excesso para um sistema binário constituído de moléculas auto-associantes, mas que não formam complexo de solvatação, são as seguintes:

$$V^E = V_{chem}^E + V_{phys}^E \quad (5.2-3)$$

$$V_{chem}^E = x_1 \tilde{V}_m \Delta v_1^* K_1 (\phi_{11} - \phi_{11}^0) + x_2 \tilde{V}_m \Delta v_2^* K_2 (\phi_{12} - \phi_{12}^0) \quad (5.2-4)$$

$$V_{phys}^E = (x_1 V_1^* + x_2 V_2^*) (\tilde{V}_m - \phi_1 \tilde{V}_1 - \phi_2 \tilde{V}_2), \quad (5.2-5)$$

onde o índice inferior chem representa o termo de contribuição química e phys o de contribuição física. O índice 1 se refere ao álcool e o 2 à nitrila. As equações são válidas somente à baixas pressões.

Para o cálculo de  $V^E$  é necessário então conhecer-se:  $x_1, x_2, \Delta v_1^*, \Delta v_2^*, K_1, K_2, \phi_{11}, \phi_{11}^0, \phi_{12}, \phi_{12}^0, V_1^*, V_2^*, \phi_1, \phi_2, \tilde{V}_1, \tilde{V}_2$  e  $\tilde{V}_m$ . As frações molares  $x_1$  e  $x_2$  são determinadas experimentalmente. O volume de reação  $\Delta v^*$  tem seu valor definido para algumas substâncias, como é o caso dos alcoóis, para a acetoneitrila esse valor será

determinado através do ajuste a dados experimentais de  $V^E$ . As constantes  $K$  vão ser calculadas segundo a Metodologia de Nath e Bender [42].

As equações necessárias para o cálculo dos outros parâmetros são as seguintes:

$$\phi_{li} = \frac{2K_i\phi_i + 1 - \sqrt{4K_i\phi_i + 1}}{2K_i^2\phi_i} \quad (5.2-6)$$

$$\phi_{li}^o = \frac{2K_i + 1 - \sqrt{4K_i + 1}}{2K_i^2} \quad , \quad (5.2-7)$$

onde  $\phi_{li}$  e  $\phi_{li}^o$  são as frações volumétricas das espécies monoméricas na solução e na substância pura, respectivamente.

$$\phi_1 = \frac{x_1 V_1^*}{x_1 V_1^* + x_2 V_2^*} = 1 - \phi_2 \quad , \quad (5.2-8)$$

onde  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são as frações volumétricas de esfera rígida e  $V_1^*$  e  $V_2^*$  são os volumes de esfera rígida do alkanol puro e da nitrila, respectivamente.

Os volumes de esfera rígida podem ser calculados a partir de dados dos coeficientes de expansão térmica  $\alpha$  das substâncias puras, de acordo com as equações seguintes:

$$V_i^* = V_i^{\text{mol}} \left( \frac{1 + (\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot T}{1 + 4/3 \cdot (\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot T} \right)^3 \quad , \quad (5.2-9)$$

onde  $V_i^{\text{mol}}$  é o volume molar e  $\alpha^*$  é a contribuição à  $\alpha$  devido aos efeitos de associação, sendo que:

$$\alpha_i^* = \Delta v^* \Delta h^* \frac{(4K_i + 1)^{1/2} - 2K_i(4K_i + 1)^{-1/2} - 1}{2K_i V_i^* RT^2} \quad . \quad (5.2-10)$$

A partir da definição das quantidades reduzidas :

$$\tilde{P} = P / P^*, \tilde{V} = V / V^*, \tilde{T} = T / T^* \quad (5.2-11)$$

tem-se os volumes reduzidos  $\tilde{V}_1$  e  $\tilde{V}_2$ , sendo necessário então conhecer os parâmetros característicos  $P^*$  e  $T^*$  para o cálculo de  $\tilde{V}_m$ .

$P_1^*$  e  $P_2^*$  estão relacionados com a compressibilidade isotérmica  $\beta$  :

$$P_i^* = (\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot T \cdot \tilde{V}_i^2 \left( \beta - \alpha_i^* \cdot T \cdot \frac{\Delta v^*}{\Delta h^*} \right)^{-1} \quad (5.2-12)$$

Da Equação de Flory na sua forma reduzida:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}\tilde{T}} \quad (5.2-13)$$

e da definição das quantidades reduzidas  $\tilde{P}_i, \tilde{V}_i$  e  $\tilde{T}_i$ , tem-se:

$$T_i^* = T \cdot \frac{\tilde{V}_i^{4/3}}{\tilde{V}_i^{1/3} - 1} \quad (5.2-14)$$

O valor do volume reduzido da mistura  $\tilde{V}_m$  pode ser obtido pela solução iterativa da equação 5.2-14 com  $T_i^* = T_m^*$  e  $\tilde{V}_i = \tilde{V}_m$ .  $T_m^*$  é calculado usando a equação:

$$T_m^* = \frac{P_m^*}{\phi_1 P_1^* / T_1^* + \phi_2 P_2^* / T_2^*} \quad (5.2-15)$$

sendo  $P_m^*$  obtido pelo uso da regra de mistura:

$$P_m^* = P_1^* \phi_1 + P_2^* \phi_2 - \phi_1 \theta_2 X_{12}, \quad (5.2-16)$$

onde  $\theta_2$  é a fração de superfície do componente 2 na solução, e é definida por:

$$\theta_2 = 1 - \theta_1 = \frac{s_{12} \cdot \phi_2}{\phi_1 + s_{12} \cdot \phi_2}, \quad (5.2-17)$$

onde  $s_{12}$  é a razão da superfície volumétrica do álcool e da nitrila, que pode ser estimada pelo Método de Bondi [43].  $X_{12}$  é um parâmetro de interação, ajustável preferencialmente a dados de entalpia em excesso das soluções.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 6.1 - METODOLOGIA UTILIZADA

Os valores do volume em excesso foram determinados por método indireto através da medida da densidade das soluções e de seus componentes puros. A densidade foi medida usando-se um densímetro do tipo oscilador mecânico da Anton Paar (modelo DMA 55). Este foi conectado a um banho POLYSCIENCE (modelo 9500, faixa de temperatura de  $-60^{\circ}$  a  $250^{\circ}$  C), com indicador de temperatura de resolução de  $\pm 0,1$  K. O densímetro é capaz de fornecer uma precisão de  $\pm 1 \times 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup> para controle de temperatura de  $\pm 0,01$  K. A faixa de temperatura deste modelo é de  $-10$  a  $60^{\circ}$ C e o volume mínimo de amostra é 0,7 ml.

A calibração do aparelho foi feita com água destilada e ar ambiente, repetida diariamente. A metodologia usada neste trabalho foi testada medindo-se o volume excesso do sistema etanol/água, cujos resultados foram comparados com os de *Grolier e Wilhelm* [15]. A figura 6 é uma representação esquemática da aparelhagem, onde também está representado o frasco de amostra.

Na figura 7 está representado o tubo de amostra em forma de U, o qual por razões de contraste foi preenchido com um líquido escuro.

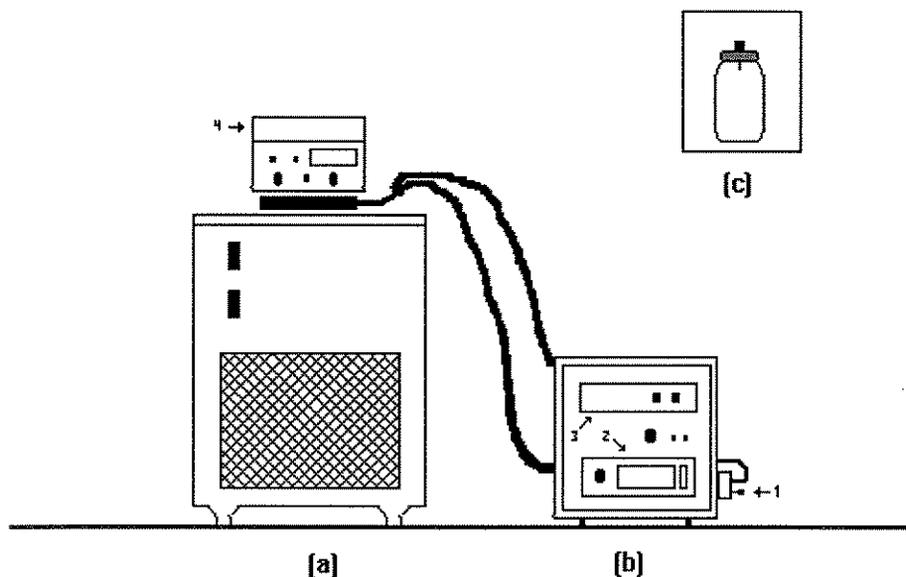


Figura 6 - Esquema da aparelhagem utilizada: (a)banho termostático, (b)densímetro e (c)frasco de amostra (com tampa e pino de teflon); onde 1 é a entrada da amostra, 2 é o tubo de amostra, 3 e 4 onde se faz a leitura do período de oscilação e da temperatura, respectivamente.

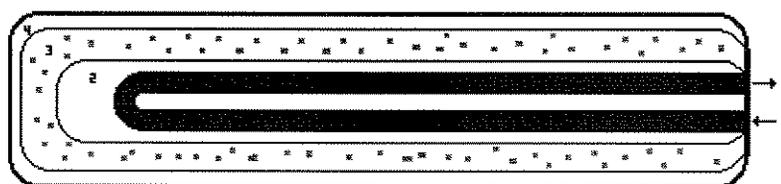


Figura 7 - Esquema do tubo de amostras; onde 1 representa o fluxo da amostra no tubo em forma de U que está situado no centro de uma parede dupla cilíndrica 3, a qual está preenchida por um gás de alta condutividade térmica, e nas suas paredes interna 2 e externa 4 está contido um líquido controlado termostaticamente.

## 6.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os reagentes foram pesados numa balança SARTORIUS (precisão  $\pm 0,1$  mg) em frascos de vidro de 5 ml com tampa, estes frascos foram armazenados num isopor com gelo até completar um lote de 6 amostras, sendo levados em seguida para o densímetro. Com o propósito de diminuir as perdas por evaporação, os reagentes foram injetados por orifícios nas tampas de borracha dos frascos vedados com pinos de teflon e as quantidades pesadas foram calculadas de forma a ocupar o máximo dos volumes dos frascos. O manuseio dos frascos foi feito com lenços de papel. Foram feitas de 24 a 30 amostras por sistema.

As frações molares das soluções foram calculadas de acordo com a fórmula:

$$x_1 = \frac{m_1 / M_1}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} \quad , \quad (6.2-1)$$

onde  $x_1$  é a fração molar do álcool e  $x_2$  é a fração molar da acetonitrila dada por  $x_2 = 1 - x_1$ ;

$m_1$  e  $m_2$  são as massas do álcool e da acetonitrila, respectivamente e

$M_1$  e  $M_2$  são suas massas molares.

As soluções foram injetadas por meio de seringas de plástico de 5 ml, com êmbolo de plástico, no densímetro calibrado. Após o estabelecimento do equilíbrio térmico, em torno de dois minutos, o período de oscilação  $t$  foi anotado e a densidade  $\rho$  calculada pela equação abaixo:

$$\rho = \frac{1}{A}(t^2 - B) \quad , \quad (6.2-2)$$

onde A e B são as constantes do aparelho determinadas na calibração.

Cada amostra foi analisada duas vezes, e o período usado na equação foi a média aritmética dos períodos das amostras analisadas. O volume em excesso foi calculado a partir dos dados de densidade obtidos, através da fórmula:

$$V^E = x_1 M_1 \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 M_2 \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) , \quad (6.2-3)$$

onde o índice 1 se refere ao álcool e o 2 à nitrila.

### 6.3 - REAGENTES

Os reagentes acetonitrila (para cromatografia, MERCK, 99,8 %), 1-heptanol (para síntese, MERCK, 99 %) e 1-octanol (para análise, REAGEN, 99,5 %) foram utilizados sem purificações. A qualidade dos reagentes foi verificada pela comparação dos valores de suas densidades e índices de refração a 293,15 K com valores encontrados na literatura. As densidades foram determinadas por um densímetro da ANTON PAAR (Modelo DMA 55) e os índices de refração por um refratômetro de Abbé da CARL ZEISS-JENA (Modelo 32G110d), com incertezas de  $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$  e  $\pm 1 \times 10^{-4}$ , respectivamente. Os resultados obtidos e os valores da literatura estão na tabela abaixo.

TABELA 1

Densidades e índice de refração a 293,15 K

	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$		$\eta$	
	Medidos	Literatura	Medidos	Literatura
Acetonitrila	0,78335	0,7857	1,3443	1,3442
1-Heptanol	0,82329	0,8219	1,4242	1,4249
1-Octanol	0,82597	0,8270	1,4298	1,4295

FONTE: Referência [44].

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 7.1 - TESTE DO PROCEDIMENTO UTILIZADO

#### 7.1.1 - Tabela dos resultados

Na tabela a seguir (tabela 2), encontram-se os valores experimentais das densidades da água  $\rho_1$ , do álcool  $\rho_2$ , de suas soluções  $\rho_m$  e dos volumes em excesso  $V^E$  em função da fração molar da água  $x_1$ , para o sistema teste água-etanol na temperatura de 298,15 K.

TABELA 2

Valores experimentais de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema água (1) - etanol (2) a 298,15 K.

$x_1$	$\rho_1$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_2$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_m$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol)
0,0355	0,99706	0,78799	0,79199	-0,118
0,0591	0,99706	0,78799	0,79490	-0,206
0,0957	0,99706	0,78799	0,79943	-0,329
0,1477	0,99706	0,78799	0,80616	-0,491
0,1849	0,99702	0,78780	0,81133	-0,618
0,2065	0,99706	0,78799	0,81380	-0,631
0,2421	0,99704	0,78794	0,81904	-0,732
0,2765	0,99706	0,78799	0,82346	-0,769
0,2962	0,99706	0,78799	0,82646	-0,810
0,3476	0,99704	0,78794	0,83467	-0,914
0,4056	0,99702	0,78780	0,84364	-0,968
0,4641	0,99706	0,78799	0,85417	-1,024
0,5069	0,99702	0,78780	0,86229	-1,060
0,5150	0,99706	0,78799	0,86399	-1,061
0,5439	0,99706	0,78799	0,86981	-1,070
0,6073	0,99702	0,78780	0,88323	-1,067
0,6443	0,99702	0,78780	0,89204	-1,061
0,6813	0,99702	0,78780	0,90139	-1,043
0,7421	0,99704	0,78794	0,91761	-0,970
0,7727	0,99702	0,78780	0,92659	-0,930
0,7856	0,99702	0,78780	0,93048	-0,907
0,8257	0,99702	0,78780	0,94199	-0,797
0,8516	0,99702	0,78780	0,95014	-0,724
0,8762	0,99704	0,78794	0,95743	-0,626
0,9029	0,99702	0,78780	0,96463	-0,493
0,9211	0,99704	0,78794	0,96977	-0,397
0,9407	0,99702	0,78780	0,97522	-0,286
0,9706	0,99704	0,78794	0,98479	-0,126

## 7.1.2 - Comparação com Dados da Literatura

Os dados experimentais obtidos neste trabalho para o sistema água-etanol foram comparados com os dados experimentais obtidos por Grolier e Wilhelm [15]. Os resultados encontram-se na tabela abaixo e no gráfico em seguida. A concordância obtida pode ser considerada muito boa.

TABELA 3

Comparação dos dados ( água-etanol a 298,15 K ).

Este Trabalho		Grolier e Wilhelm	
$x_1$	$V^E$	$x_1$	$V^E$
0,6073	-1,067	0,6046	-1,068
0,6443	-1,061	0,6495	-1,060
0,7421	-0,970	0,7369	-0,986
0,7727	-0,930	0,7733	-0,927
0,8516	-0,724	0,8440	-0,750
0,8762	-0,626	0,8722	-0,642
0,9029	-0,493	0,9046	-0,487
0,9211	-0,396	0,9193	-0,409
0,9407	-0,286	0,9349	-0,320
0,9706	-0,126	0,9659	-0,151

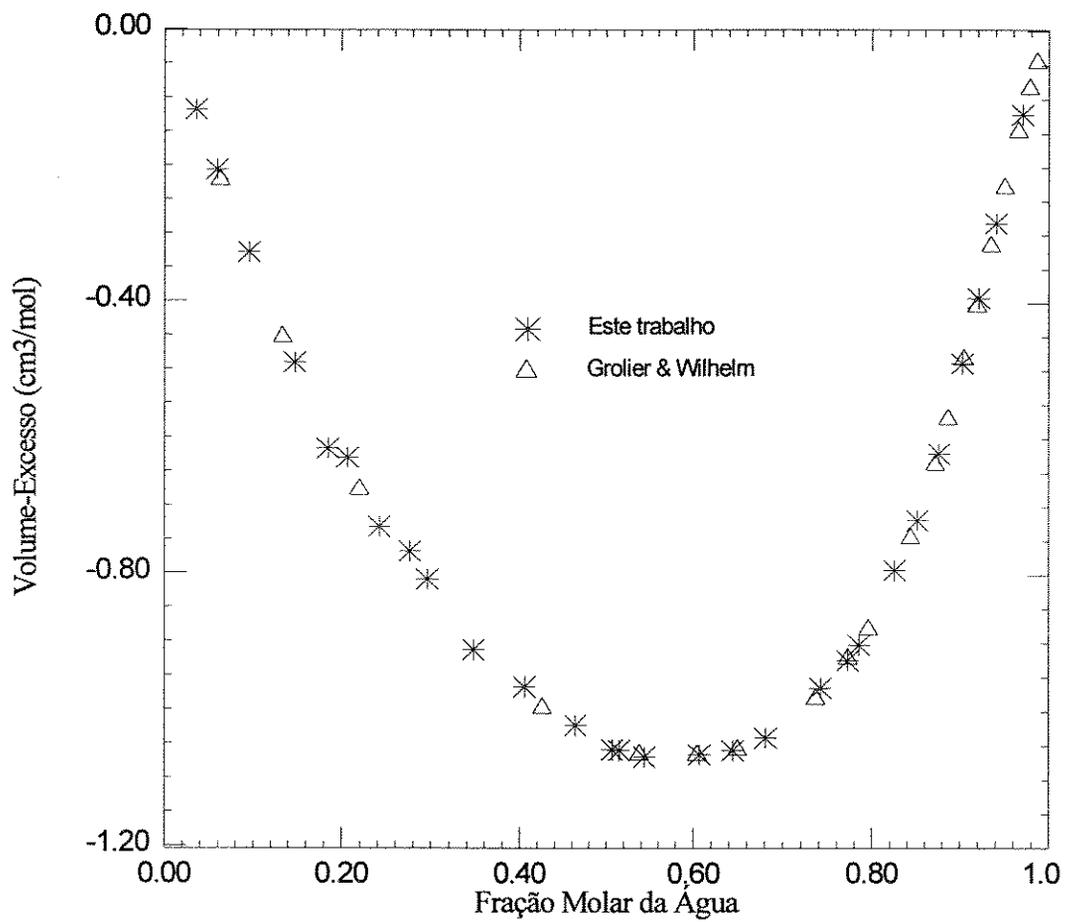


Figura 8 - Comparação entre os valores experimentais de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema água-etanol a 298,15 K, calculados neste trabalho e obtidos na literatura [15].

## 7.2 - TABELAS E GRÁFICOS DOS RESULTADOS

Nas tabelas a serem apresentadas, a seguinte nomenclatura será utilizada:

$x_2$  é a fração molar da acetonitrila ;

$\rho_1$  é a densidade do álcool ;

$\rho_2$  é a densidade da acetonitrila ;

$\rho_m$  é a densidade das soluções e

$V_{\text{exp}}^E$  é o volume em excesso medido experimentalmente.

Os gráficos dos sistemas também serão apresentados, nas diferentes temperaturas.

TABELA 4

Valores experimentais de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema acetonitrila (2)  
+ 1-heptanol (1) a 293,15 K.

$x_2$	$\rho_1$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_2$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_m$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V_{exp}^E$ (cm <sup>3</sup> /mol)
0,0507	0,82321	0,78326	0,82235	0,014
0,1024	0,82332	0,78337	0,82144	0,041
0,1532	0,82332	0,78337	0,82034	0,072
0,2128	0,82317	0,78309	0,81880	0,107
0,2161	0,82332	0,78337	0,81887	0,110
0,2523	0,82341	0,78349	0,81807	0,130
0,2988	0,82341	0,78349	0,81684	0,157
0,3435	0,82341	0,78349	0,81561	0,177
0,3979	0,82341	0,78349	0,81401	0,200
0,4468	0,82328	0,78328	0,81236	0,211
0,4966	0,82328	0,78328	0,81069	0,224
0,5530	0,82328	0,78328	0,80871	0,225
0,5908	0,82328	0,78328	0,80726	0,226
0,6510	0,82334	0,78333	0,80480	0,225
0,7009	0,82334	0,78333	0,80256	0,212
0,7497	0,82334	0,78333	0,80008	0,204
0,7976	0,82334	0,78333	0,79735	0,196
0,8480	0,82317	0,78309	0,79420	0,161
0,8989	0,82317	0,78309	0,79090	0,117
0,9301	0,82321	0,78326	0,78877	0,090
0,9496	0,82321	0,78326	0,78737	0,064
0,9695	0,82321	0,78326	0,78577	0,043

TABELA 5

Valores experimentais de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema acetonitrila (2)  
+ 1-heptanol (1) a 298,15 K.

$x_2$	$\rho_1$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_2$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_m$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V^E_{exp}$ (cm <sup>3</sup> /mol)
0,0609	0,81946	0,77769	0,81833	0,024
0,1007	0,81944	0,77763	0,81750	0,043
0,1445	0,81944	0,77763	0,81658	0,061
0,2034	0,81944	0,77763	0,81510	0,108
0,2531	0,81944	0,77763	0,81385	0,133
0,3188	0,81946	0,77769	0,81208	0,165
0,3523	0,81941	0,77753	0,81100	0,185
0,3963	0,81941	0,77753	0,80968	0,198
0,4459	0,81941	0,77753	0,80808	0,212
0,4898	0,81941	0,77753	0,80656	0,222
0,5496	0,81946	0,77769	0,80434	0,239
0,5877	0,81946	0,77769	0,80284	0,238
0,6489	0,81941	0,77767	0,80006	0,246
0,6980	0,81941	0,77767	0,79774	0,236
0,7508	0,81941	0,77767	0,79502	0,219
0,7963	0,81941	0,77767	0,79241	0,202
0,8231	0,81941	0,77767	0,79086	0,181
0,8838	0,81941	0,77767	0,78687	0,136
0,9023	0,81946	0,77769	0,78554	0,122
0,9706	0,81946	0,77769	0,78036	0,034

TABELA 6

Valores experimentais de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema acetonitrila (2)  
+ 1-heptanol (1) a 313,15 K.

$x_2$	$\rho_1$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_2$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_m$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V_{exp}^E$ (cm <sup>3</sup> /mol)
0,0995	0,80873	0,76135	0,80650	0,057
0,1482	0,80869	0,76133	0,80519	0,097
0,1961	0,80864	0,76127	0,80380	0,136
0,2470	0,80868	0,76120	0,80236	0,169
0,2961	0,80864	0,76127	0,80089	0,189
0,3369	0,80864	0,76127	0,79955	0,213
0,3576	0,80864	0,76127	0,79886	0,223
0,4002	0,80864	0,76127	0,79741	0,236
0,4495	0,80864	0,76127	0,79554	0,259
0,4975	0,80865	0,76129	0,79355	0,283
0,5485	0,80869	0,76133	0,79146	0,289
0,5496	0,80865	0,76129	0,79132	0,293
0,5956	0,80868	0,76120	0,78931	0,282
0,5985	0,80869	0,76133	0,78920	0,285
0,6476	0,80865	0,76129	0,78660	0,296
0,7008	0,80865	0,76129	0,78378	0,280
0,7011	0,80869	0,76133	0,78383	0,277
0,7514	0,80865	0,76129	0,78080	0,262
0,7698	0,80869	0,76133	0,77973	0,249
0,8011	0,80869	0,76133	0,77770	0,230
0,8523	0,80868	0,76120	0,77407	0,185
0,9018	0,80873	0,76135	0,77021	0,146
0,9421	0,80873	0,76135	0,76693	0,084
0,9706	0,80873	0,76135	0,76438	0,038

TABELA 7

Valores experimentais de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema acetonitrila (2)  
+ 1-octanol (1) a 293,15 K.

$x_2$	$\rho_1$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_2$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_m$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V^E_{exp}$ (cm <sup>3</sup> /mol)
0,0576	0,82577	0,78318	0,82480	0,022
0,0947	0,82595	0,78335	0,82424	0,050
0,1471	0,82577	0,78318	0,82298	0,083
0,2060	0,82662	0,78412	0,82252	0,120
0,2452	0,82662	0,78412	0,82154	0,151
0,2944	0,82577	0,78318	0,81953	0,163
0,3114	0,82662	0,78412	0,81975	0,200
0,3491	0,82587	0,78330	0,81799	0,213
0,3999	0,82595	0,78335	0,81666	0,222
0,4342	0,82593	0,78326	0,81551	0,240
0,4437	0,82593	0,78326	0,81519	0,245
0,4996	0,82593	0,78326	0,81333	0,254
0,5046	0,82593	0,78350	0,81322	0,256
0,5484	0,82595	0,78350	0,81167	0,255
0,5927	0,82583	0,78322	0,80981	0,250
0,6446	0,82595	0,78335	0,80770	0,248
0,6982	0,82583	0,78322	0,80508	0,233
0,7477	0,82583	0,78322	0,80244	0,221
0,8004	0,82583	0,78322	0,79926	0,204
0,8522	0,82583	0,78322	0,79579	0,174
0,9002	0,82587	0,78330	0,79206	0,150
0,9478	0,82587	0,78330	0,78810	0,092
0,9788	0,82595	0,78350	0,78556	0,037

TABELA 8

Valores experimentais de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema acetonitrila (2)  
+ 1-octanol (1) a 298,15 K.

$x_2$	$\rho_1$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_2$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_m$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V^E_{exp}$ (cm <sup>3</sup> /mol)
0,0588	0,82228	0,77779	0,82120	0,032
0,0604	0,82229	0,77770	0,82115	0,038
0,0993	0,82227	0,77759	0,82039	0,053
0,1113	0,82229	0,77770	0,82013	0,067
0,1461	0,82229	0,77770	0,81931	0,100
0,2022	0,82229	0,77770	0,81808	0,123
0,2072	0,82227	0,77759	0,81790	0,132
0,2481	0,82229	0,77770	0,81681	0,172
0,2965	0,82227	0,77759	0,81559	0,183
0,3445	0,82233	0,77771	0,81424	0,215
0,3765	0,82230	0,77766	0,81317	0,241
0,4471	0,82230	0,77766	0,81098	0,252
0,4981	0,82230	0,77766	0,80926	0,254
0,4984	0,82233	0,77771	0,80921	0,264
0,5500	0,82230	0,77766	0,80721	0,269
0,5967	0,82231	0,77768	0,80528	0,271
0,6490	0,82231	0,77768	0,80282	0,277
0,7034	0,82231	0,77768	0,80006	0,268
0,7500	0,82231	0,77768	0,79736	0,262
0,8003	0,82231	0,77768	0,79429	0,232
0,8502	0,82231	0,77768	0,79079	0,201
0,9002	0,82227	0,77759	0,78689	0,149
0,9391	0,82227	0,77759	0,78361	0,095
0,9497	0,82233	0,77771	0,78266	0,087
0,9783	0,82227	0,77759	0,78007	0,022

TABELA 9

Valores experimentais de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema acetonitrila (2)  
+ 1-octanol (1) a 313,15 K.

$x_2$	$\rho_1$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_2$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_m$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V^E_{exp}$ (cm <sup>3</sup> /mol)
0,0947	0,81179	0,76136	0,80978	0,055
0,1386	0,81179	0,76136	0,80874	0,083
0,2079	0,81179	0,76136	0,80690	0,137
0,2447	0,81179	0,76136	0,80588	0,160
0,2672	0,81166	0,76105	0,80492	0,199
0,3038	0,81150	0,76102	0,80362	0,227
0,3486	0,81149	0,76087	0,80210	0,257
0,3983	0,81150	0,76102	0,80041	0,280
0,4384	0,81149	0,76087	0,79887	0,299
0,4985	0,81166	0,76105	0,79670	0,308
0,5524	0,81149	0,76087	0,79412	0,323
0,6013	0,81178	0,76128	0,79202	0,337
0,6477	0,81178	0,76128	0,78964	0,330
0,6965	0,81166	0,76105	0,78677	0,312
0,7447	0,81178	0,76128	0,78385	0,303
0,7857	0,81178	0,76128	0,78113	0,272
0,8414	0,81178	0,76128	0,77684	0,235
0,8941	0,81168	0,76116	0,77215	0,183
0,9500	0,81168	0,76116	0,76675	0,096
0,9818	0,81168	0,76116	0,76324	0,044

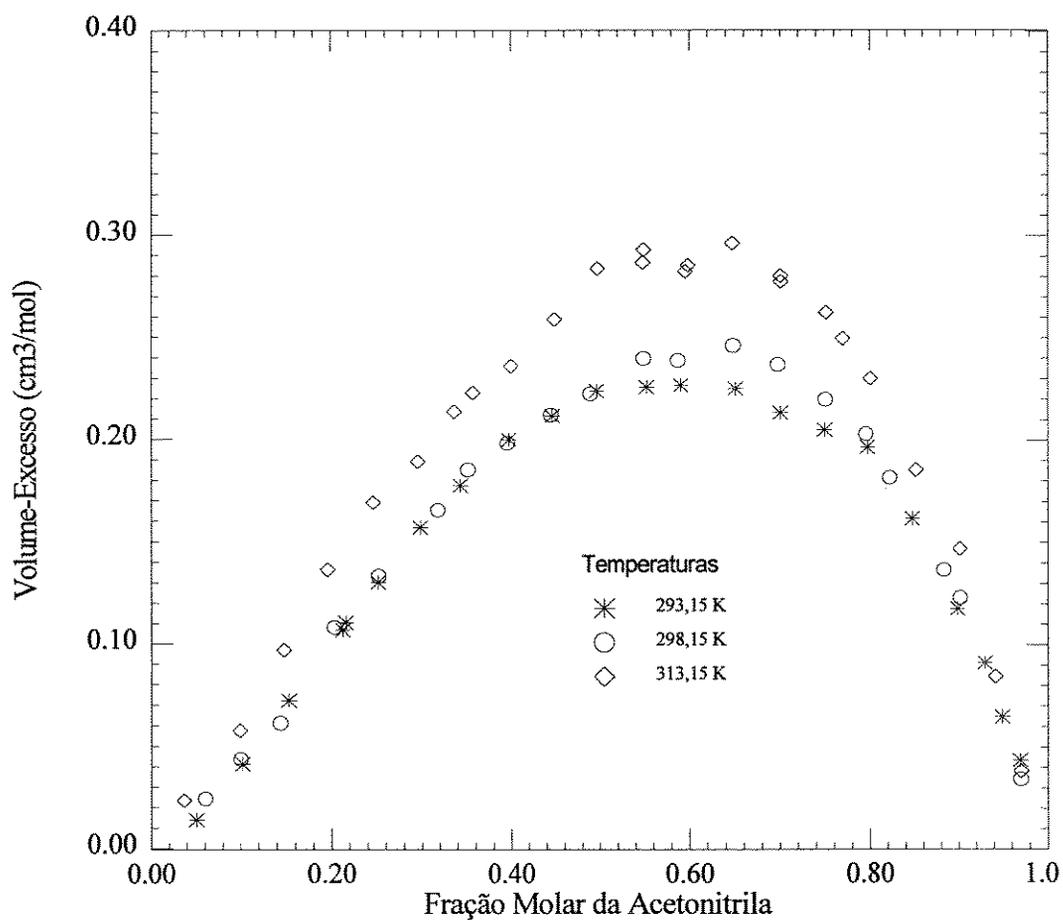


Figura 9 - Valores experimentais de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-heptanol, nas temperaturas de 293,15, 298,15 e 313,15 K.

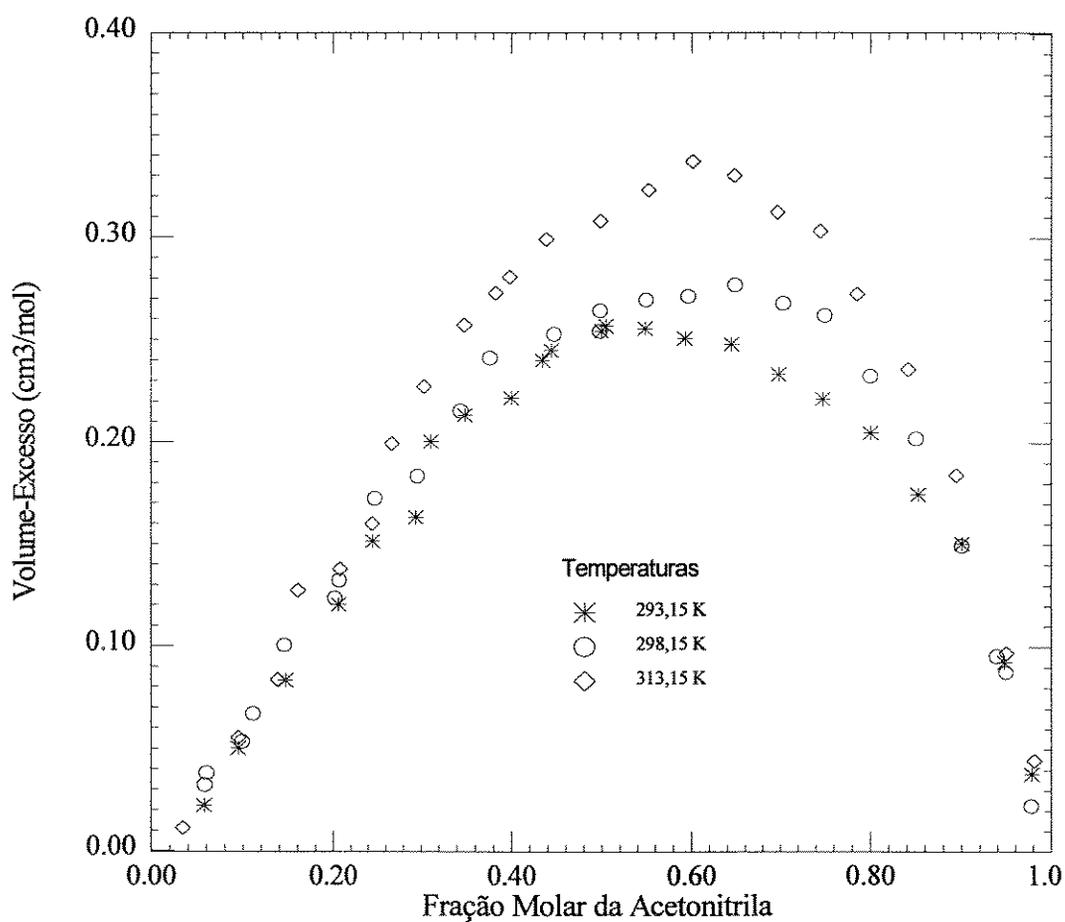


Figura 10 - Valores experimentais de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-octanol, nas temperaturas de 293,15, 298,15 e 313,15 K.

## 7.3 - ANÁLISE DAS INCERTEZAS E PROPAGAÇÃO DE ERROS

Da referência [45] e pela equação:

$$V^E = x_1 M_1 \left( \frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 M_2 \left( \frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_2} \right), \quad (7.3-1)$$

tem-se que:

$$V^E = V^E(x_1, x_2, \rho_m, \rho_1, \rho_2). \quad (7.3-2)$$

Segundo a norma DIN [46], no caso mais desfavorável a incerteza no volume em excesso é dada por:

$$\Delta V^E = \left| \frac{\partial V^E}{\partial x_1} \right| \Delta x_1 + \left| \frac{\partial V^E}{\partial x_2} \right| \Delta x_2 + \left| \frac{\partial V^E}{\partial \rho_m} \right| \Delta \rho_m + \left| \frac{\partial V^E}{\partial \rho_1} \right| \Delta \rho_1 + \left| \frac{\partial V^E}{\partial \rho_2} \right| \Delta \rho_2, \quad (7.3-3)$$

onde:  $\Delta V^E$  é a incerteza no volume em excesso ;

$\Delta \rho_i$  são as incertezas nas densidades ;

$\Delta x_i$  são as incertezas nas frações molares .

Mas, como é pouco provável que aconteça esse caso, um cálculo mais realista seria:

$$\Delta V^E = \pm \sqrt{\left( \frac{\partial V^E}{\partial x_1} \cdot \Delta x_1 \right)^2 + \left( \frac{\partial V^E}{\partial x_2} \cdot \Delta x_2 \right)^2 + \left( \frac{\partial V^E}{\partial \rho_m} \cdot \Delta \rho_m \right)^2 + \left( \frac{\partial V^E}{\partial \rho_1} \cdot \Delta \rho_1 \right)^2 + \left( \frac{\partial V^E}{\partial \rho_2} \cdot \Delta \rho_2 \right)^2}. \quad (7.3-4)$$

As incertezas nas densidades, considerando a precisão do densímetro como  $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ , são:

$$\Delta \rho_m = \Delta \rho_1 = \Delta \rho_2 = \pm 5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3.$$

As incertezas nas frações molares podem ser dadas por:

$$\Delta x_i = \left( \frac{\partial x_i}{\partial m_i} \right) \Delta m_i, \quad (7.3-5)$$

onde  $\Delta m_i$  são as incertezas nas massas.

As incertezas nas massas, considerando a precisão da balança como  $\pm 1 \times 10^{-4}$  g, são:

$$\Delta m_1 = \Delta m_2 = \pm 5 \times 10^{-5} \text{ g}.$$

Assim, as derivadas parciais, calculadas a partir das equações 7.3.1 e 6.2.1, são:

$$\frac{\partial V^E}{\partial x_1} = M_1 \left( \frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (7.3-6)$$

$$\frac{\partial V^E}{\partial x_2} = M_2 \left( \frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (7.3-7)$$

$$\frac{\partial V^E}{\partial \rho_m} = - \frac{x_1 M_1}{\rho_m^2} - \frac{x_2 M_2}{\rho_m^2} \quad (7.3-8)$$

$$\frac{\partial V^E}{\partial \rho_1} = \frac{x_1 M_1}{\rho_1^2} \quad (7.3-9)$$

$$\frac{\partial V^E}{\partial \rho_2} = \frac{x_2 M_2}{\rho_2^2} \quad (7.3-10)$$

$$\frac{\partial x_1}{\partial m_1} = \frac{m_2 / M_1 M_2}{\left( m_1 / M_1 + m_2 / M_2 \right)^2} \quad (7.3-11)$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial m_2} = \frac{m_1 / M_1 M_2}{\left( m_1 / M_1 + m_2 / M_2 \right)^2} \quad (7.3-12)$$

As incertezas experimentais foram calculadas para as frações molares de 0,2, 0,5 e 0,8 de acetonitrila. A tabela 10 contém as massas molares, as densidades dos componentes puros e as densidades médias das soluções nas diferentes frações molares a 293,15, 298,15 e 313,15 K.

TABELA 10

Massas molares, densidades dos componentes puros e densidades médias das soluções nas diferentes frações molares e temperaturas.

Sistema	M (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
		293,15 K	298,15 K	313,15 K
Heptanol	116,20	0,82329	0,81944	0,80868
Octanol	130,22	0,82597	0,82230	0,81165
Acetonitrila	41,05	0,78335	0,77766	0,76120
Heptanol + acetonitrila	$x_2 = 0,2$	0,81880	0,81510	0,80380
	$x_2 = 0,5$	0,81069	0,80656	0,79355
	$x_2 = 0,8$	0,79735	0,79241	0,77770
Octanol + acetonitrila	$x_2 = 0,2$	0,82177	0,81808	0,80690
	$x_2 = 0,5$	0,81333	0,80921	0,79655
	$x_2 = 0,8$	0,79926	0,79429	0,78113

As tabelas 11, 12 e 13 contêm as derivadas parciais do volume em relação às frações molares e às densidades, para as frações molares de 0,2, 0,5 e 0,8, respectivamente. E as tabelas 14, 15 e 16 contêm as massas dos componentes, as derivadas parciais das frações molares em relação às massas e as incertezas nas frações molares, para as frações molares de 0,2, 0,5 e 0,8, respectivamente.

TABELA 11

Valores calculados das derivadas parciais de  $V^E$  em relação às frações molares e às densidades, para a fração molar de 0,2.

$x_2 = 0,2$						
Sistema	T (K)	$\frac{\partial V^E}{\partial x_1}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\frac{\partial V^E}{\partial x_2}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\frac{\partial V^E}{\partial \rho_m}$ (cm <sup>6</sup> /mol/g)	$\frac{\partial V^E}{\partial \rho_1}$ (cm <sup>6</sup> /mol/g)	$\frac{\partial V^E}{\partial \rho_2}$ (cm <sup>6</sup> /mol/g)
Heptanol + acetonitrila	293,15	0,75339	-2,28620	-150,90238	137,18829	13,38813
	298,15	0,75504	-2,42668	-152,27548	138,44006	13,57679
	313,15	0,86526	-2,85313	-156,58702	142,16270	14,16660
Octanol + acetonitrila	293,15	0,76759	-2,46136	-166,42235	152,77401	13,38505
	298,15	0,81497	-2,60538	-167,92705	154,06985	13,57435
	313,15	0,97213	-3,04296	-172,61271	158,08122	14,16325

TABELA 12

Valores calculados das derivadas parciais de  $V^E$  em relação às frações molares e às densidades, para a fração molar de 0,5.

$x_2 = 0,5$						
Sistema	T (K)	$\frac{\partial V^E}{\partial x_1}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\frac{\partial V^E}{\partial x_2}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\frac{\partial V^E}{\partial \rho_m}$ (cm <sup>6</sup> /mol/g)	$\frac{\partial V^E}{\partial \rho_1}$ (cm <sup>6</sup> /mol/g)	$\frac{\partial V^E}{\partial \rho_2}$ (cm <sup>6</sup> /mol/g)
Heptanol + acetonitrila	293,15	2,19194	-1,77194	-119,63301	85,71977	33,45408
	298,15	2,25929	-1,90023	-120,86131	86,53138	33,95071
	313,15	2,73431	-2,19206	-124,85676	88,84949	35,41465
Octanol + acetonitrila	293,15	2,44252	-1,93630	-129,45467	95,44676	33,45579
	298,15	2,56746	-2,05468	-130,77623	96,28429	33,93500
	313,15	3,00976	-2,41665	-134,96626	98,87383	35,45375

TABELA 13

Valores calculados das derivadas parciais de  $V^E$  em relação às frações molares e às densidades, para a fração molar de 0,8.

$x_2 = 0,8$						
Sistema	T (K)	$\frac{\partial V^E}{\partial x_1}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\frac{\partial V^E}{\partial x_2}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\frac{\partial V^E}{\partial \rho_m}$ (cm <sup>6</sup> /mol/g)	$\frac{\partial V^E}{\partial \rho_1}$ (cm <sup>6</sup> /mol/g)	$\frac{\partial V^E}{\partial \rho_2}$ (cm <sup>6</sup> /mol/g)
Heptanol + acetonitrila	293,15	4,60028	-0,92144	-88,20841	34,28291	53,51969
	298,15	4,83191	-0,98190	-89,31165	34,61255	54,30158
	313,15	5,72577	-1,13495	-92,72222	35,53628	56,65748
Octanol + acetonitrila	293,15	5,24192	-1,05183	-92,17670	38,18795	53,53473
	298,15	5,58639	-1,10383	-93,33384	38,51559	54,30018
	313,15	6,29429	-1,37027	-96,50519	39,52128	56,66492

TABELA 14

Valores das massas dos componentes, das derivadas parciais das frações molares em relação às massas e das incertezas nas frações molares, para a fração molar de 0,2.

$x_2 = 0,2$							
Sistema	T (K)	$m_1$ (g)	$m_2$ (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1}$ (g <sup>-1</sup> )	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2}$ (g <sup>-1</sup> )	$\Delta x_1$ (x10 <sup>6</sup> )	$\Delta x_2$ (x10 <sup>5</sup> )
Heptanol + acetonitrila	293,15	2,7841	0,2658	0,06016	0,63013	3,0	3,1
	298,15	2,7915	0,2518	0,05804	0,64348	2,9	3,2
	313,15	2,7520	0,2372	0,05729	0,66468	2,9	3,3
Octanol + acetonitrila	293,15	2,8482	0,2238	0,05608	0,71365	2,8	3,6
	298,15	2,7964	0,2234	0,05768	0,72205	2,9	3,6
	313,15	2,8106	0,2326	0,05860	0,70808	2,9	3,5

TABELA 15

Valores das massas dos componentes, das derivadas parciais das frações molares em relação às massas e das incertezas nas frações molares, para a fração molar de 0,5.

$x_2 = 0,5$							
Sistema	T (K)	$m_1$ (g)	$m_2$ (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1}$ (g <sup>-1</sup> )	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2}$ (g <sup>-1</sup> )	$\Delta x_1$ (x10 <sup>6</sup> )	$\Delta x_2$ (x10 <sup>5</sup> )
Heptanol + acetonitrila	293,15	2,2076	0,7694	0,1132	0,3249	5,7	1,6
	298,15	2,2710	0,7703	0,1100	0,3244	5,5	1,6
	313,15	2,2062	0,7715	0,1133	0,3240	5,7	1,6
Octanol + acetonitrila	293,15	2,2586	0,7108	0,1107	0,3517	5,5	1,8
	298,15	2,2904	0,7173	0,1091	0,3485	5,5	1,7
	313,15	2,2867	0,7184	0,1093	0,3480	5,5	1,7

TABELA 16

Valores das massas dos componentes, das derivadas parciais das frações molares em relação às massas e das incertezas nas frações molares, para a fração molar de 0,8.

$x_2 = 0,8$							
Sistema	T (K)	$m_1$ (g)	$m_2$ (g)	$\frac{\partial x_1}{\partial m_1}$ (g <sup>-1</sup> )	$\frac{\partial x_2}{\partial m_2}$ (g <sup>-1</sup> )	$\Delta x_1$ (x10 <sup>6</sup> )	$\Delta x_2$ (x10 <sup>6</sup> )
Heptanol + acetonitrila	293,15	1,2914	1,7979	0,1250	0,0898	6,2	4,5
	298,15	1,3038	1,8008	0,1244	0,0901	6,2	4,5
	313,15	1,2148	1,7286	0,1312	0,0922	6,5	4,6
Octanol + acetonitrila	293,15	1,3113	1,6575	0,1218	0,0964	6,1	4,8
	298,15	1,3293	1,6794	0,1202	0,0952	6,0	4,8
	313,15	1,4339	1,6575	0,1174	0,1016	5,9	5,1

Resolvendo a equação de  $\Delta V^E$  para os diversos sistemas, encontram-se os valores das incertezas máximas (equação 6.5-3) e das incertezas mais prováveis (equação 6.5-4) no volume em excesso nas tabelas 17 e 18, respectivamente.

TABELA 17

Valores calculados das incertezas máximas.

$x_2 = 0,2$			
Sistema	293,15 K	298,15 K	313,15 K
	$\Delta V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol)		
Heptanol + acetonitrila	$\pm 0,00158$	$\pm 0,00160$	$\pm 0,00166$
Octanol + acetonitrila	$\pm 0,00175$	$\pm 0,00177$	$\pm 0,00183$
$x_2 = 0,5$			
Sistema	293,15 K	298,15 K	313,15 K
	$\Delta V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol)		
Heptanol + acetonitrila	$\pm 0,00123$	$\pm 0,00125$	$\pm 0,00130$
Octanol + acetonitrila	$\pm 0,00134$	$\pm 0,00135$	$\pm 0,00140$
$x_2 = 0,8$			
Sistema	293,15 K	298,15 K	313,15 K
	$\Delta V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol)		
Heptanol + acetonitrila	$\pm 0,00091$	$\pm 0,00092$	$\pm 0,00097$
Octanol + acetonitrila	$\pm 0,00096$	$\pm 0,00097$	$\pm 0,00101$

TABELA 18

Valores calculados das incertezas mais prováveis.

$x_2 = 0,2$			
Sistema	293,15 K	298,15 K	313,15 K
	$\Delta V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol)		
Heptanol + acetonitrila	$\pm 0,00102$	$\pm 0,00103$	$\pm 0,00106$
Octanol + acetonitrila	$\pm 0,00113$	$\pm 0,00114$	$\pm 0,00118$
$x_2 = 0,5$			
Sistema	293,15 K	298,15 K	313,15 K
	$\Delta V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol)		
Heptanol + acetonitrila	$\pm 0,00075$	$\pm 0,00076$	$\pm 0,00079$
Octanol + acetonitrila	$\pm 0,00082$	$\pm 0,00083$	$\pm 0,00086$
$x_2 = 0,8$			
Sistema	293,15 K	298,15 K	313,15 K
	$\Delta V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol)		
Heptanol + acetonitrila	$\pm 0,00054$	$\pm 0,00055$	$\pm 0,00057$
Octanol + acetonitrila	$\pm 0,00057$	$\pm 0,00057$	$\pm 0,00059$

## 7.4 - COMPARAÇÃO COM DADOS DA LITERATURA

Os gráficos a seguir mostram a comparação feita entre os dados experimentais obtidos e os dados encontrados na literatura para os mesmos sistemas, mas em diferentes temperaturas.

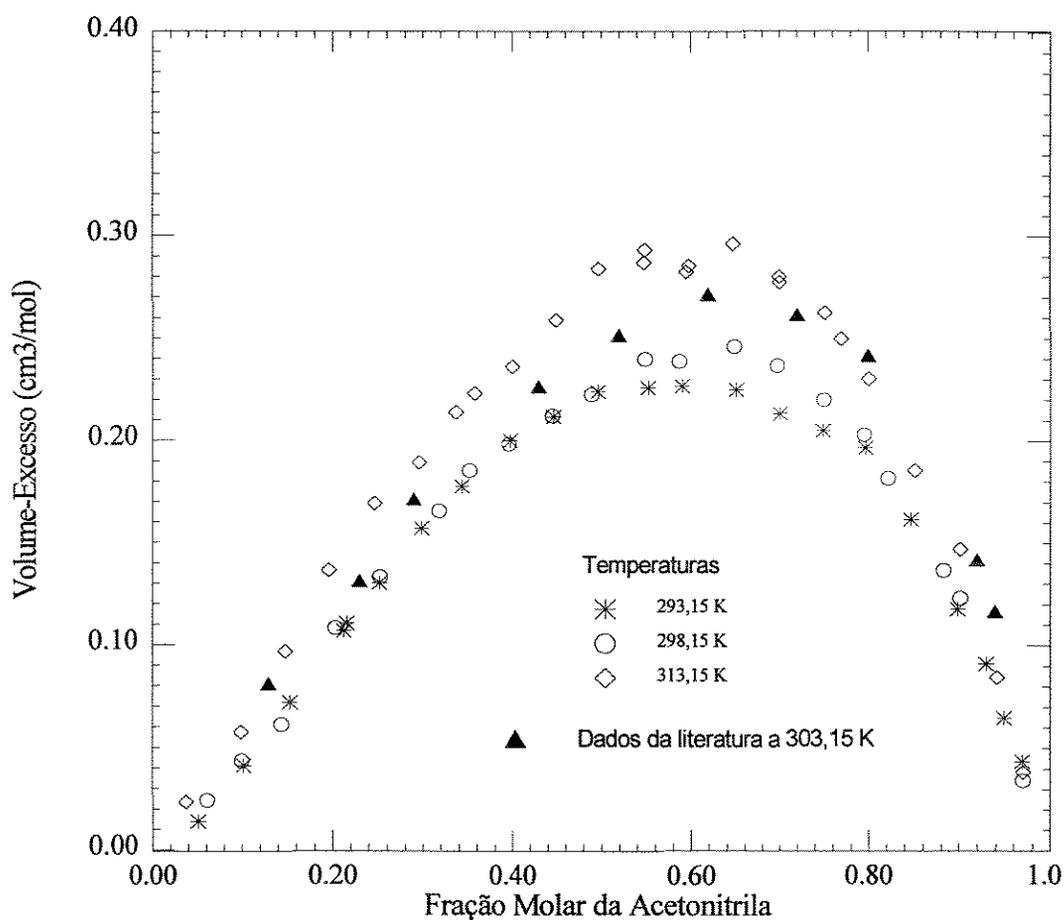


Figura 11 - Comparação entre os valores experimentais e obtidos na literatura [2] de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema acetone + 1-heptanol.

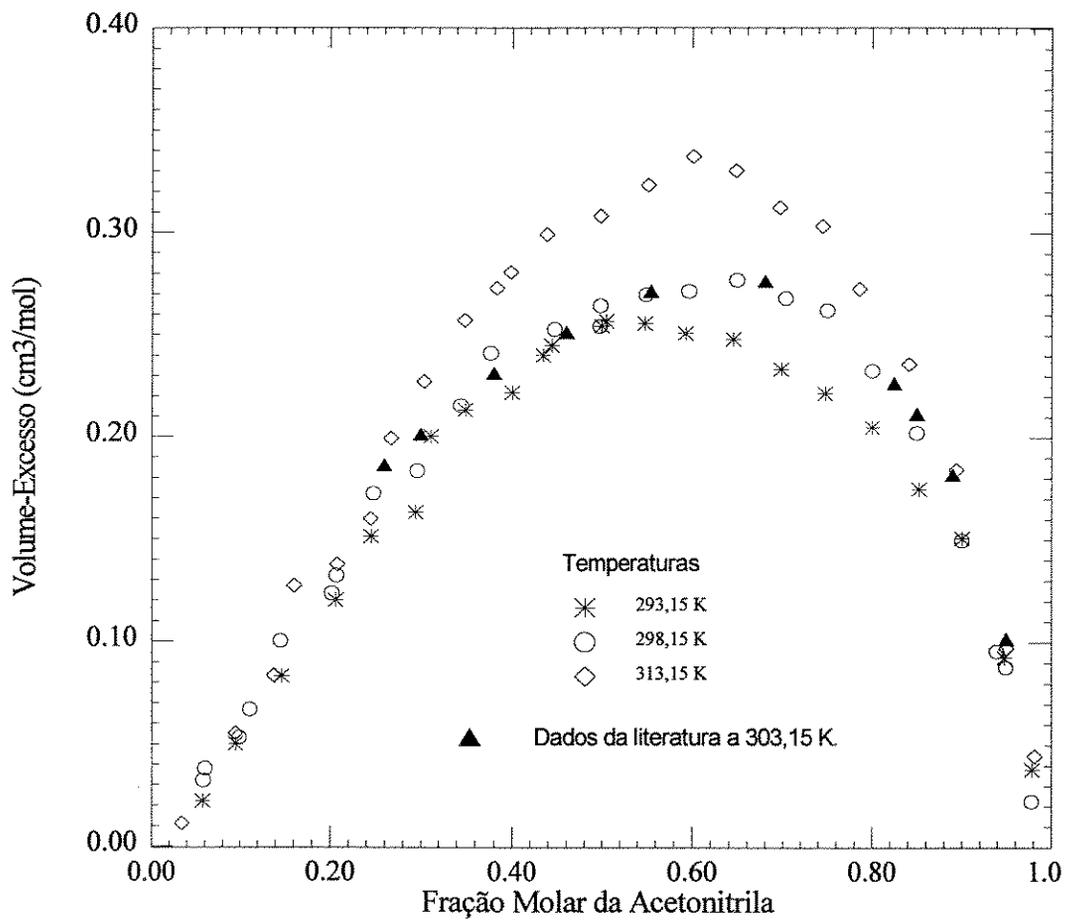


Figura 12 - Comparação entre os valores experimentais e obtidos na literatura [2] de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-octanol.

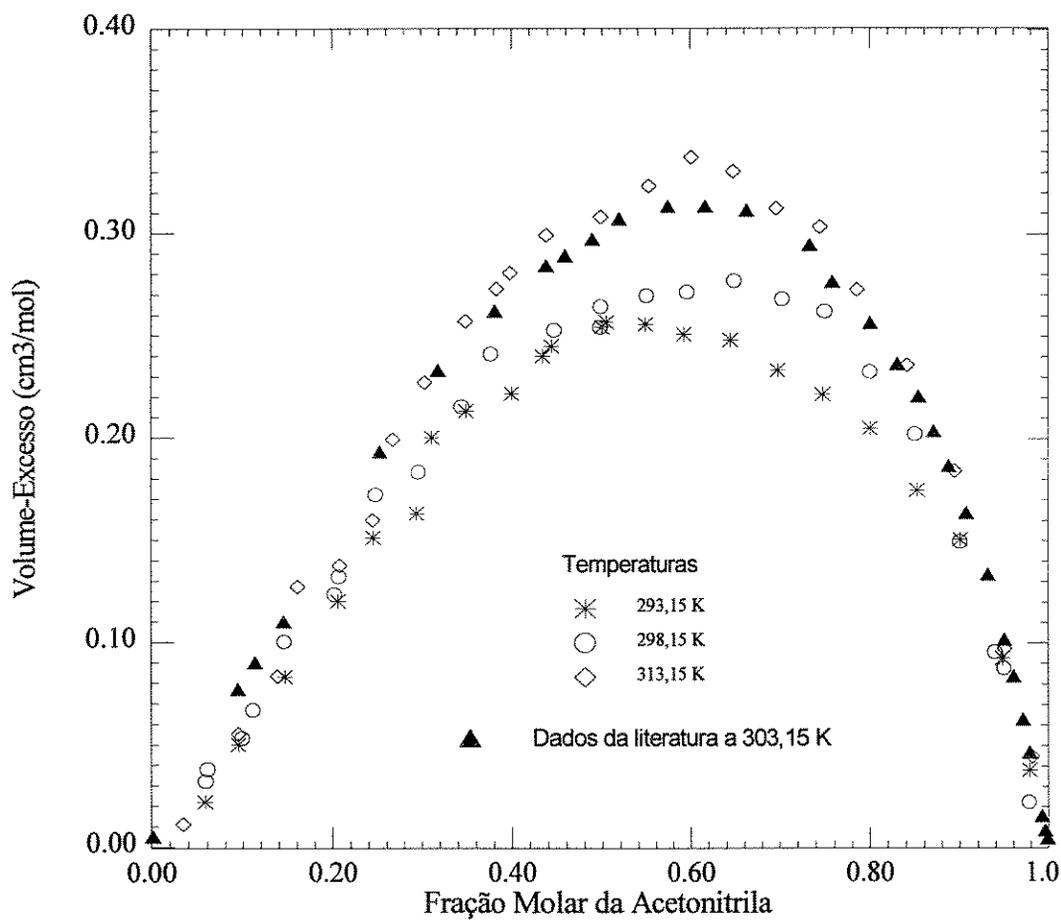


Figura 13 - Comparação entre os valores experimentais e obtidos na literatura [3] de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-octanol.

Pode-se perceber que as curvas obtidas neste trabalho têm o mesmo aspecto e a mesma inclinação que as encontradas na literatura, e que, com exceção da figura 2, onde os dados da literatura [2] para o sistema acetonitrila+1-octanol a 303,15 K praticamente coincidem com os valores experimentais obtidos neste trabalho a 298,15 K, nas outras figuras os valores da literatura se encaixam perfeitamente dentro de sua faixa de temperatura. Confirmando-se assim o que foi observado neste trabalho, que há um aumento no volume em excesso com o aumento da temperatura e com o aumento da cadeia do álcool.

## 7.5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os valores experimentais do volume em excesso para os sistemas acetonitrila-heptanol e acetonitrila-octanol são positivos para toda faixa de composição, aumentando sua magnitude à medida que aumenta a cadeia do álcool e também com o aumento da temperatura. As curvas apresentam uma inclinação em direção à frações molares maiores de acetonitrila, apresentando o máximo na região da fração molar da acetonitrila perto de 0,55, com valores de  $V^E$  variando de 0,23 a 0,34 cm<sup>3</sup>/mol.

Comportamento semelhante também foi observado por outros autores [2, 17, 51], onde os valores de  $V^E$  seguem a mesma tendência observada neste trabalho. Para o sistema metanol /acetonitrila os valores são negativos, e para os outros sistemas (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> alcanol / acetonitrila) os valores são positivos e aumentam com o aumento da cadeia do alcanol, com o aumento da temperatura e com o aumento do número de ramificações do alcanol.

Segundo [14], a magnitude do volume em excesso é o resultado da contribuição de vários efeitos. Eles podem ser classificados como contribuições físicas, químicas e estruturais. Neste trabalho analisaremos a contribuição de cada efeito separadamente.

- Contribuição química: a quebra dos multímeros de álcool através da quebra das ligações de H contribuem positivamente para o volume em excesso, devido a que os multímeros tendem a ter volumes menores do que a soma das partes de seus componentes. Nos sistemas estudados, a análise dos resultados experimentais indica

que a contribuição química da quebra das ligações de H é desprezível; exceto na região do álcool diluído, onde o grau de associação é baixo e a quebra dessas ligações são mais significantes.

- Contribuição física: interações físicas não-específicas entre as espécies presentes na solução e interações desfavoráveis entre moléculas distintas também contribuem em termos positivos ao volume em excesso. Nos sistemas estudados, estes efeitos parecem ser responsáveis pela maior parte da contribuição positiva ao volume em excesso sobre toda faixa de concentração.
- Contribuição estrutural: contribuições estruturais provenientes de acomodações intersticiais devido à diferenças no volume molar e volume livre entre componentes líquidos são preferencialmente negativas. Estes efeitos geométricos não devem desempenhar um papel significativo nestas soluções, já que as moléculas são de tamanhos bem diferentes, o que leva a um empacotamento deficiente.

## CÁLCULO DE $V^E$ PELO MODELO ERAS

### 8.1 - DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS

A tabela 19 contém os dados das substâncias puras utilizados nos cálculos. O coeficiente de expansão térmica  $\alpha$  e a compressibilidade isotérmica  $\beta$  das substâncias puras foram tirados da literatura [23,19] e em alguns casos os valores foram interpolados ou estimados. O volume molar  $V^{\text{mol}}$  foi calculado a partir dos dados experimentais obtidos ( $V^{\text{mol}} = M / \rho_{\text{exp}}$ , onde  $M$  é a massa molar). Os valores da entalpia de associação  $\Delta h^*$  (para a acetonitrila) e da constante de equilíbrio  $K$  foram obtidos através da Metodologia de Nath e Bender [42], a ser vista em seguida. A entalpia de associação  $\Delta h^*$  para os álcools é considerada  $-25100$  J/mol e o volume de reação  $\Delta v^*$  vale  $-5,6$  cm<sup>3</sup>/mol, segundo Heintz [19]. Para a nitrila, através do ajuste aos dados experimentais, o valor de  $-3,0$  cm<sup>3</sup>/mol para o volume de reação parece ser o mais coerente.

O parâmetro ajustável  $X_{12}$  é obtido preferivelmente pelo ajuste a dados experimentais de entalpia em excesso, mas neste trabalho, devido à ausência de dados de entalpia em excesso na literatura para os sistemas estudados, foi ajustado a dados experimentais de volume em excesso para valores de  $x_2$  próximos a 0,55. A razão da superfície volumétrica  $S_{12}$  foi aproximada para estes sistemas, sendo seu valor estimado através de sistemas semelhantes [43]. Os valores encontram-se na tabela 20.

TABELA 19

Constante de associação, volume molar, coeficiente de expansão térmica, compressibilidade isotérmica, entalpia de associação e volume de reação para heptanol, octanol e acetonitrila às temperaturas dos experimentos.

	T (K)	K	$V^{\text{mol}}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$\alpha$ ( $\times 10^4 \text{K}^{-1}$ )	$\beta$ ( $\times 10^4 \text{MPa}^{-1}$ )	$-\Delta h^*$ (J/mol)	$-\Delta v^*$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )
Heptanol	293,15	77	141,14	7,8 <sup>(a)</sup>	7,4 <sup>(a)</sup>	25100	5,6
	298,15	69	141,81	8,2 <sup>(a)</sup>	7,6 <sup>(a)</sup>	25100	5,6
	313,15	50	143,69	9,2 <sup>(a)</sup>	8,3 <sup>(a)</sup>	25100	5,6
Octanol	293,15	56	157,65	8,1 <sup>(b)</sup>	7,5 <sup>(b)</sup>	25100	5,6
	298,15	51	158,36	8,5 <sup>(c)</sup>	7,8 <sup>(c)</sup>	25100	5,6
	313,15	39	160,45	9,5 <sup>(b)</sup>	8,5 <sup>(b)</sup>	25100	5,6
Acetonitrila	293,15	321	52,40	10,1 <sup>(d)</sup>	11,1 <sup>(d)</sup>	14872	3,0
	298,15	290	52,78	10,5 <sup>(d)</sup>	11,7 <sup>(d)</sup>	14872	3,0
	313,15	218	53,93	11,5 <sup>(d)</sup>	13,6 <sup>(d)</sup>	14872	3,0

FONTE: <sup>(a)</sup> referência [23]; <sup>(b)</sup> interpolados; <sup>(c)</sup> referência [19]; <sup>(d)</sup> estimados.

TABELA 20

Parâmetro de interação e razão da superfície volumétrica para os sistemas às temperaturas dos experimentos.

Sistemas	T(K)	$X_{12}$	$S_{12}$
1-Heptanol + acetonitrila	293,15	10,5	1,16
	298,15	13,0	1,16
	313,15	18,4	1,16
1-Octanol + acetonitrila	293,15	12,5	1,16
	298,15	13,7	1,16
	313,15	18,5	1,16

## 8.1.1 - Metodologia de Nath e Bender

Estes autores propuseram um método para determinação da entalpia de associação  $\Delta h^*$ , da entropia de associação  $\Delta s^*$  e da constante de associação  $K$  baseado em dados experimentais das substâncias puras somente ( temperatura normal de ebulição  $T_b$  e entalpia de vaporização  $\Delta h_v$  ), usando a entalpia de vaporização  $\Delta h_v$  como medida direta do grau de associação das substâncias. Os valores da constante de associação são determinados usando a teoria da associação linear de Kretschmer-Wiebe. A dependência com a temperatura é dada pela equação de van't Hoff.

A entalpia de associação é dada pela equação:

$$\Delta h^* = \Delta s_{id}^V \cdot T_{bid} - \Delta h^V \quad (8.1.1-1)$$

As equações necessárias para o cálculo são as seguintes:

$$\Delta s_{id}^V = R[4.41 + \ln T_{bid}] \quad (8.1.1-2)$$

$$T_{bid} = [263M]^{0.58} \quad , \quad (8.1.1-3)$$

onde  $M$  é a massa molar.

A constante de associação é dada por:

$$K = \exp[(\Delta s^* / R) + 1 - (\Delta h^* / RT_b)] \quad , \quad (8.1.1-4)$$

onde:  $\Delta s^* = \Delta s_{id}^V - \Delta s^V$  (8.1.1-5)

$$\Delta s^V = \Delta h^V / T_b \quad (8.1.1-6)$$

As considerações e suposições utilizadas são dadas por [42]. A tabela 21 apresenta os dados empregados nos cálculos [47,48].

TABELA 21

Temperatura normal de ebulição, entalpia de vaporização e massa molar das substâncias puras.

	$T_b$ ( K )	$\Delta h^V$ ( J/mol )	$M$ ( g/mol )
Heptanol	448,95	51000	116,20
Octanol	467,65	52000	130,22
Acetonitrila	354,75	32840	41,05

## 8.2 -RESULTADOS OBTIDOS PARA OS SISTEMAS ESTUDADOS

Na tabela 22 encontram-se os valores dos parâmetros característicos calculados pelo modelo ERAS, a várias temperaturas.

TABELA 22

Parâmetros característicos calculados pelo modelo ERAS

Substância	T (K)	$T^*$ (K)	$V^*$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$P^*$ (J/cm <sup>3</sup> )	$\alpha^*$ (10 <sup>4</sup> /K)
Acetonitrila	293,15	5163,2	42,3	399,1	0,3915
	298,15	5094,0	42,2	408,0	0,3979
	313,15	4976,5	42,1	424,8	0,4142
1-Heptanol	293,15	6011,9	119,7	398,2	0,8470
	298,15	5867,9	119,1	424,3	0,8636
	313,15	5600,1	117,7	485,2	0,9110
1-Octanol	293,15	5873,1	133,0	412,8	0,8761
	298,15	5742,5	132,3	433,7	0,8863
	313,15	5501,0	130,7	496,0	0,9108

As tabelas a seguir apresentam os valores calculados pelo modelo ERAS para o volume em excesso, bem como o desvio relativo médio  $\bar{\sigma}$  calculado, pela fórmula abaixo, em relação aos dados experimentais.

$$\bar{\sigma} = \sigma / n \quad , \quad (8.2-1)$$

onde  $\sigma$  é o desvio dado por :

$$\sigma = \left| \frac{V_{\text{exp}}^E - V_{\text{calc}}^E}{V_{\text{exp}}^E} \right| \quad . \quad (8.2-2)$$

Os gráficos comparam os valores de  $V^E$  experimentais com os calculados pelo modelo, e mostram também as contribuições químicas e físicas de acordo com o modelo.

TABELA 23

Valores experimentais e calculados de  $V^E$  para o sistema acetonitrila + 1-heptanol a 293,15 K.

$x_2$	$V^E_{\text{exp}}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$V^E_{\text{calc}}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$\sigma$
0,0507	0,014	0,057	3,0714
0,1024	0,041	0,094	1,2927
0,1532	0,072	0,122	0,6944
0,2128	0,107	0,148	0,3832
0,2161	0,110	0,150	0,3636
0,2523	0,130	0,163	0,2538
0,2988	0,157	0,179	0,1401
0,3435	0,177	0,192	0,0847
0,3979	0,200	0,204	0,0200
0,4468	0,211	0,214	0,0142
0,4966	0,224	0,221	0,0134
0,5530	0,225	0,226	0,0044
0,5908	0,226	0,227	0,0044
0,6510	0,225	0,226	0,0044
0,7009	0,212	0,220	0,0377
0,7497	0,204	0,211	0,0343
0,7976	0,196	0,197	0,0051
0,8480	0,161	0,175	0,0870
0,8989	0,117	0,143	0,2222
0,9301	0,090	0,117	0,3000
0,9496	0,064	0,096	0,5000
0,9695	0,043	0,069	0,6046
Desvio Relativo, $\bar{\sigma}$			0,3698

TABELA 24

Valores experimentais e calculados de  $V^E$  para o sistema acetonitrila + 1-heptanol a 298,15 K.

$x_2$	$V^E_{\text{exp}}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$V^E_{\text{calc}}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$\sigma$
0,0609	0,024	0,069	1,8750
0,1007	0,043	0,098	1,2791
0,1445	0,061	0,124	1,0328
0,2034	0,108	0,153	0,4167
0,2531	0,133	0,173	0,3008
0,3188	0,165	0,196	0,1879
0,3523	0,185	0,205	0,1081
0,3963	0,198	0,216	0,0909
0,4459	0,212	0,227	0,0707
0,4898	0,222	0,233	0,0495
0,5496	0,239	0,240	0,0042
0,5877	0,238	0,241	0,0126
0,6489	0,246	0,240	0,0244
0,6980	0,236	0,235	0,0042
0,7508	0,219	0,225	0,0274
0,7963	0,202	0,211	0,0445
0,8231	0,181	0,200	0,1050
0,8838	0,136	0,165	0,2132
0,9023	0,122	0,150	0,2295
0,9706	0,034	0,072	1,1176
Desvio Relativo, $\bar{\sigma}$			0,3597

TABELA 25

Valores experimentais e calculados de  $V^E$  para o sistema acetonitrila + 1-heptanol a 313,15 K.

$x_2$	$V^E_{\text{exp}}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$V^E_{\text{calc}}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$\sigma$
0,0995	0,057	0,115	1,0175
0,1482	0,097	0,150	0,5464
0,1961	0,136	0,179	0,3162
0,2470	0,169	0,205	0,2130
0,2961	0,189	0,227	0,2011
0,3369	0,213	0,243	0,1408
0,3576	0,223	0,250	0,1211
0,4002	0,236	0,263	0,1144
0,4495	0,259	0,276	0,0656
0,4975	0,283	0,286	0,0106
0,5485	0,286	0,293	0,0142
0,5496	0,293	0,293	0
0,5956	0,282	0,296	0,0496
0,5985	0,285	0,296	0,0386
0,6476	0,296	0,295	0,0034
0,7008	0,280	0,289	0,0321
0,7011	0,277	0,288	0,0397
0,7514	0,262	0,276	0,0534
0,7698	0,249	0,270	0,0843
0,8011	0,230	0,257	0,1174
0,8523	0,185	0,228	0,2324
0,9018	0,146	0,185	0,2671
0,9421	0,084	0,136	0,6190
0,9706	0,038	0,087	1,2895
Desvio Relativo, $\bar{\sigma}$			0,2328

TABELA 26

Valores experimentais e calculados de  $V^E$  para o sistema acetonitrila + 1-octanol a 293,15 K.

$x_2$	$V^E_{\text{exp}}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$V^E_{\text{calc}}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$\sigma$
0,0576	0,022	0,068	2,0909
0,0947	0,050	0,097	0,9400
0,1471	0,083	0,130	0,5663
0,2060	0,120	0,161	0,3417
0,2452	0,151	0,178	0,1788
0,2944	0,163	0,198	0,2147
0,3114	0,200	0,204	0,0200
0,3491	0,213	0,216	0,0141
0,3999	0,222	0,230	0,0360
0,4342	0,240	0,233	0,0292
0,4437	0,245	0,240	0,0204
0,4996	0,254	0,250	0,0157
0,5046	0,256	0,251	0,0195
0,5484	0,255	0,256	0,0039
0,5927	0,250	0,259	0,0360
0,6446	0,248	0,258	0,0403
0,6982	0,233	0,253	0,0858
0,7477	0,221	0,243	0,0995
0,8004	0,204	0,226	0,1078
0,8522	0,174	0,200	0,1494
0,9002	0,150	0,164	0,0933
0,9478	0,092	0,112	0,2174
0,9788	0,037	0,061	0,6486
Desvio Relativo, $\bar{\sigma}$			0,2595

TABELA 27

Valores experimentais e calculados de  $V^E$  para o sistema acetonitrila + 1-octanol a 298,15 K.

$x_2$	$V^E_{\text{exp}}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$V^E_{\text{calc}}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$\sigma$
0,0588	0,032	0,072	1,2500
0,0604	0,038	0,073	0,9210
0,0993	0,053	0,105	0,9811
0,1113	0,067	0,114	0,7025
0,1461	0,100	0,136	0,3600
0,2022	0,123	0,167	0,3577
0,2072	0,132	0,170	0,2879
0,2481	0,172	0,189	0,0988
0,2965	0,183	0,208	0,1366
0,3445	0,215	0,225	0,0465
0,3765	0,241	0,235	0,0249
0,4471	0,252	0,253	0,0040
0,4981	0,254	0,263	0,0354
0,4984	0,264	0,263	0,0038
0,5500	0,269	0,269	0
0,5967	0,271	0,272	0,0037
0,6490	0,277	0,271	0,0217
0,7034	0,268	0,265	0,0112
0,7500	0,262	0,255	0,0267
0,8003	0,232	0,237	0,0215
0,8502	0,201	0,211	0,0497
0,9002	0,149	0,173	0,1611
0,9391	0,095	0,130	0,3684
0,9497	0,087	0,115	0,3218
0,9783	0,022	0,065	1,9545
Desvio Relativo, $\bar{\sigma}$			0,3260

TABELA 28

Valores experimentais e calculados de  $V^E$  para o sistema acetonitrila + 1-octanol a 313,15 K.

$x_2$	$V^E_{\text{exp}}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$V^E_{\text{calc}}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$\sigma$
0,0947	0,055	0,119	1,1636
0,1386	0,083	0,155	0,8675
0,1609	0,127	0,171	0,3464
0,2079	0,137	0,201	0,4671
0,2447	0,160	0,222	0,3875
0,2672	0,199	0,234	0,1759
0,3038	0,227	0,251	0,1057
0,3486	0,257	0,270	0,0506
0,3830	0,273	0,283	0,0366
0,3983	0,280	0,288	0,0286
0,4384	0,299	0,300	0,0033
0,4985	0,308	0,314	0,0195
0,5524	0,323	0,323	0
0,6013	0,337	0,326	0,0326
0,6477	0,330	0,326	0,0121
0,6965	0,312	0,320	0,0256
0,7447	0,303	0,309	0,0198
0,7857	0,272	0,293	0,0772
0,8414	0,235	0,261	0,1106
0,8941	0,183	0,214	0,1694
0,9500	0,096	0,137	0,4271
0,9818	0,044	0,067	0,5227
Desvio Relativo, $\bar{\sigma}$			0,2295

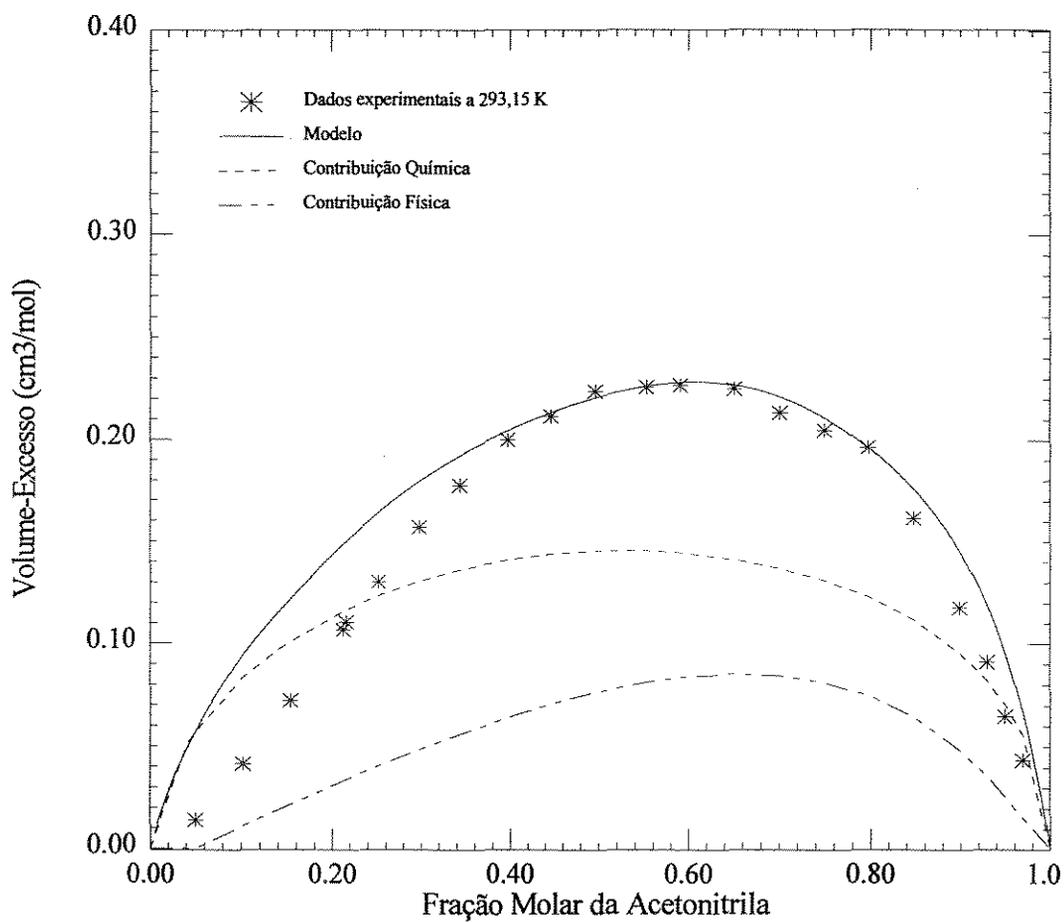


Figura 14 - Valores experimentais e calculados de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-heptanol a 293,15 K.

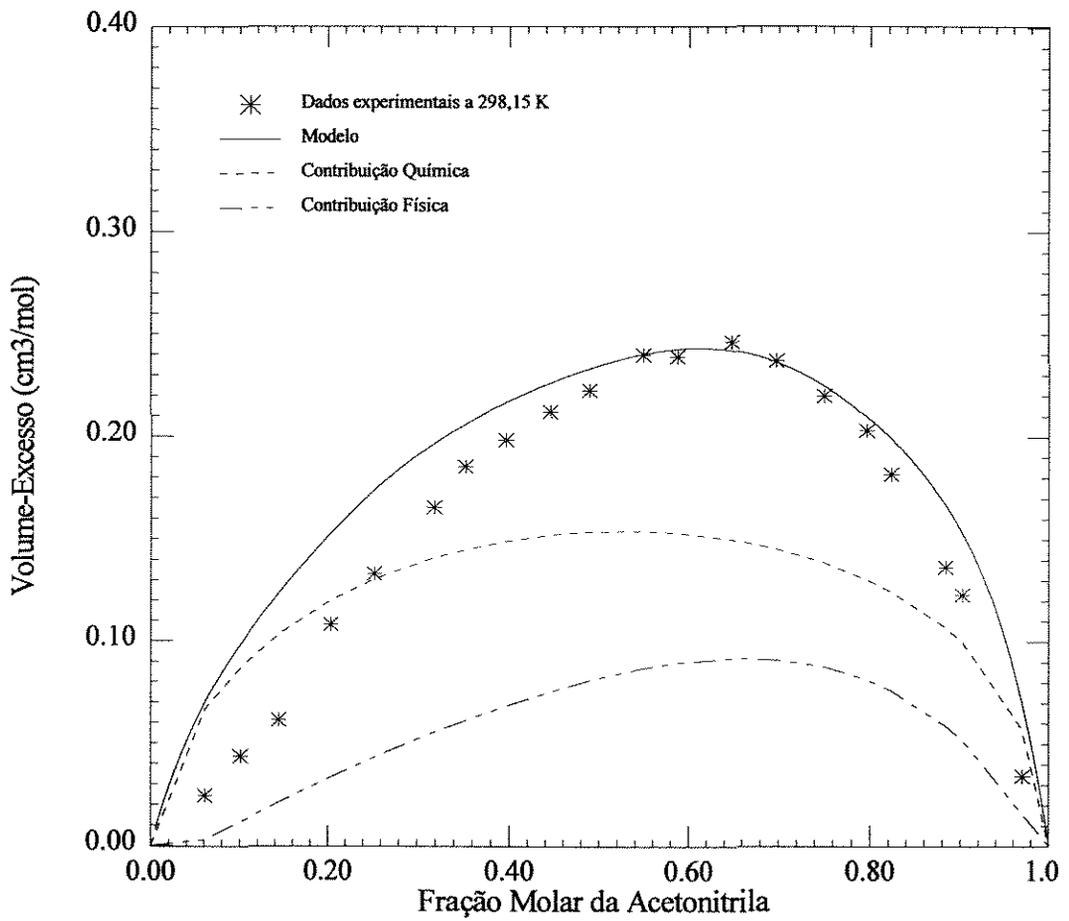


Figura 15 - Valores experimentais e calculados de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-heptanol a 298,15 K.

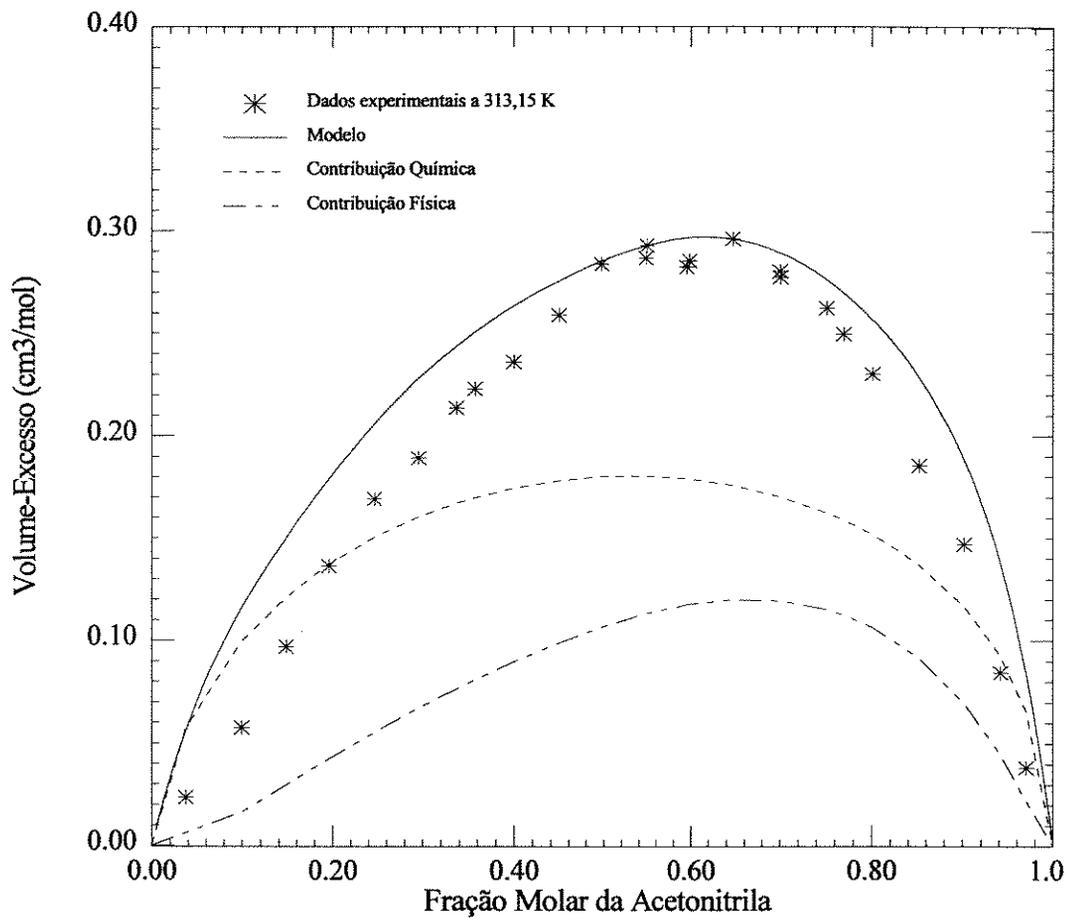


Figura 16 - Valores experimentais e calculados de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-heptanol a 313,15 K.

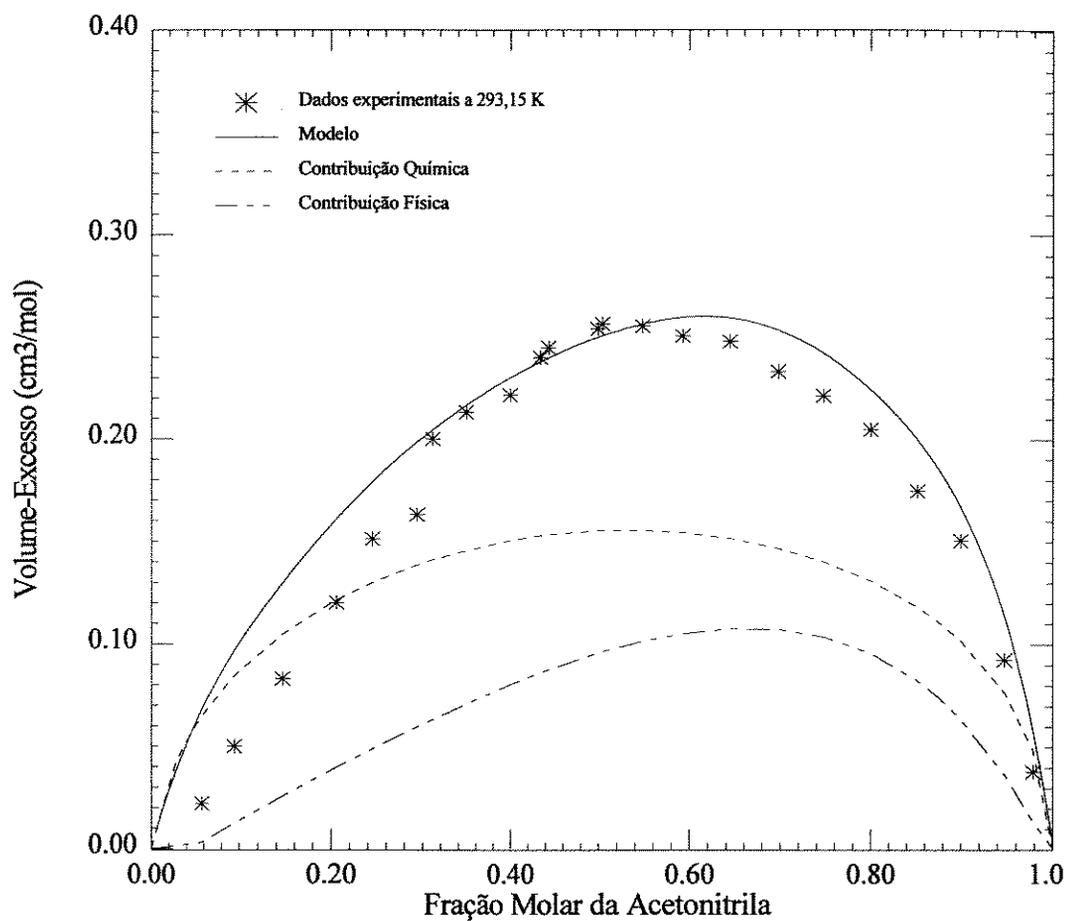


Figura 17 - Valores experimentais e calculados de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-octanol a 293,15 K

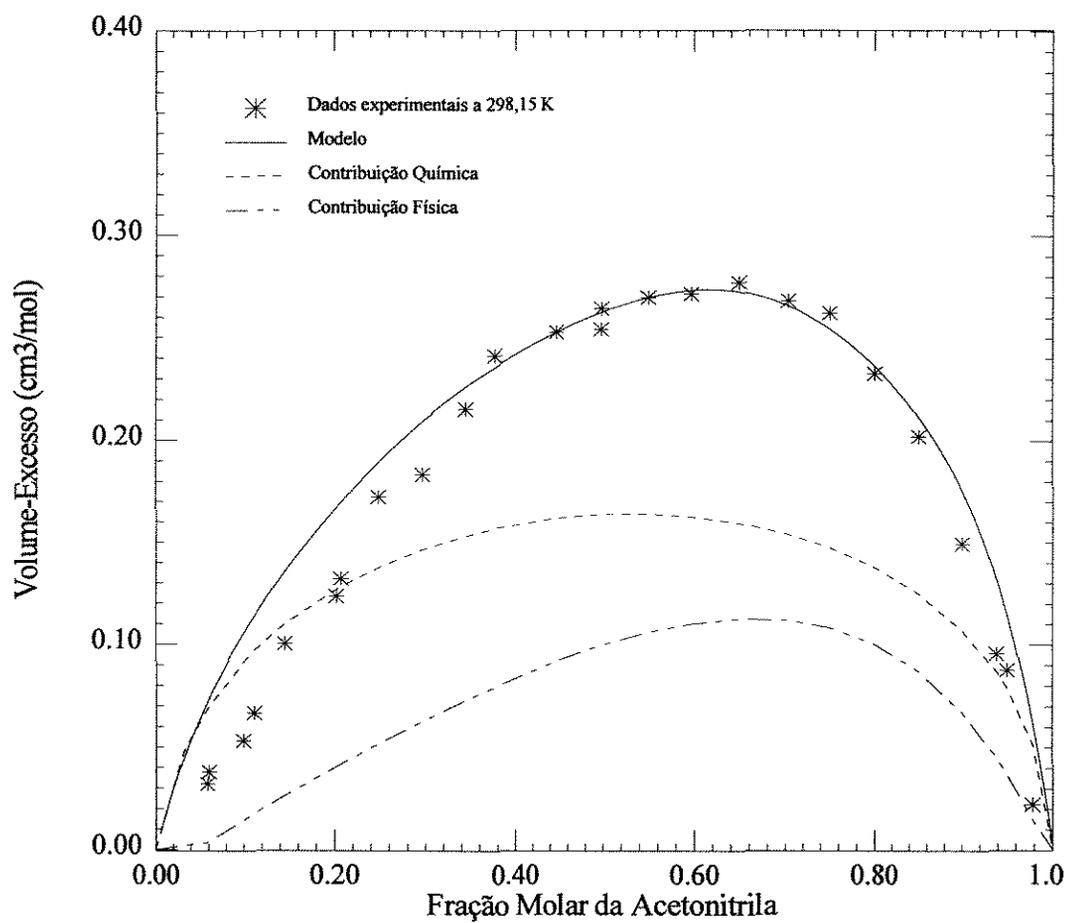


Figura 18 - Valores experimentais e calculados de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-octanol a 298,15 K.

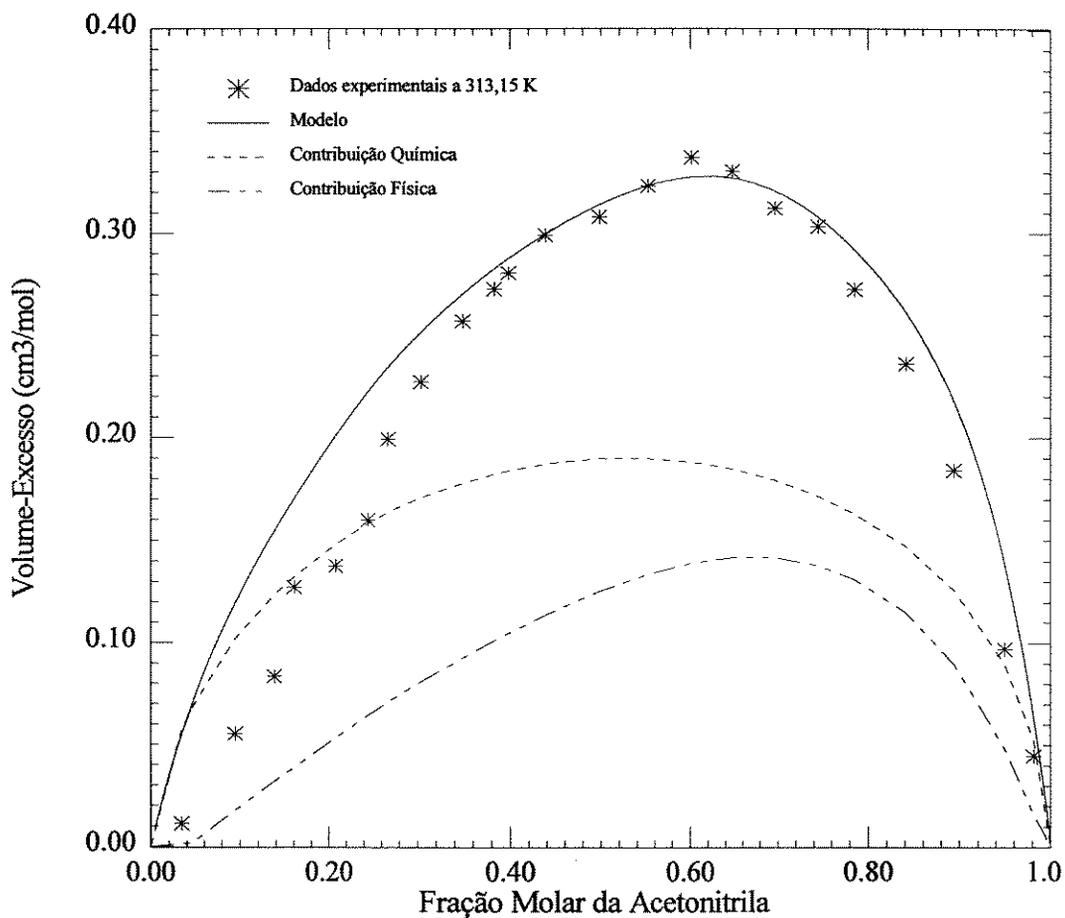


Figura 19 - Valores experimentais e calculados de  $V^E$  em função da fração molar para o sistema acetonitrila + 1-octanol a 313,15 K.

### 8.3 - CÁLCULO DAS FORÇAS INTERMOLECULARES

As grandezas termodinâmicas das soluções dependem das forças intermoleculares que atuam entre as moléculas do mesmo componente e entre as moléculas distintas, presentes na solução. O objetivo deste ítem é relacionar os cálculos de interações moleculares com os dados experimentais e com os calculados pelo modelo.

As forças intermoleculares são quase sempre expressas em função de energia potencial, e as equações necessárias para o cálculo das principais forças atuantes nos sistemas estudados são as seguintes [49]:

- Forças de Dipolo

$$\Gamma_{ij} = -\frac{2\mu_i^2\mu_j^2}{3r^6kT} \quad , \quad (8.3-1)$$

onde  $\Gamma_{ij}$  é a energia potencial média entre dois dipolos separados por uma distância  $r$ ;

$\mu$  é o momento de dipolo permanente;

$k$  é a constante de Boltzmann, que vale  $1.38048 \times 10^{-6}$  erg/K;

$T$  é a temperatura.

- Forças de Indução

$$\Gamma_{ij} = -\frac{(\alpha_i\mu_j^2 + \alpha_j\mu_i^2)}{r^6} \quad , \quad (8.3-2)$$

onde  $\Gamma_{ij}$  é a energia potencial média devido à indução por dipolos permanentes;

$\alpha$  é a polarizabilidade.

- Forças de Dispersão

$$\Gamma_{ij} = -\frac{3\alpha_i\alpha_j}{2r^6} \left( \frac{I_i I_j}{I_i + I_j} \right), \quad (8.3-3)$$

onde  $\Gamma_{ij}$  é a energia potencial média entre as moléculas  $i$  e  $j$ ;

$I$  é o primeiro potencial de ionização.

Os dados necessários para os cálculos foram obtidos da literatura e estão na tabela abaixo:

TABELA 29

Momento dipolar, polarizabilidade e primeiro potencial de ionização da acetonitrila, heptanol e octanol.

	Moléculas	Momento Dipolar (D)	Polarizabilidade ( $\text{cm}^3 \times 10^{25}$ )	Primeiro Potencial de Ionização(erg x $10^{11}$ )
1	Acetonitrila	3,92 <sup>(a)</sup>	42,4 <sup>(d)</sup>	1,6181 <sup>(c)</sup>
2	1-Heptanol	1,71 <sup>(b)</sup>	140 <sup>(c)</sup>	1,6021 <sup>(c)</sup>
3	1-Octanol	1,75 <sup>(c)</sup>	150 <sup>(c)</sup>	1,6021 <sup>(c)</sup>

FONTE: <sup>(a)</sup>referência [50]; <sup>(b)</sup>referência [48]; <sup>(c)</sup>estimados; <sup>(d)</sup>referência [45].

Os resultados, obtidos a 293,15 K, encontram-se na tabela 30 e serão dados na forma:

$$\Gamma_{ij} = -\frac{B}{r^6}, \quad (8.3-4)$$

onde  $B$  é calculado separadamente para cada contribuição devido aos efeitos de dipolo, indução e dispersão.

TABELA 30

Magnitudes relativas das forças intermoleculares entre duas moléculas idênticas e entre moléculas distintas a 293,15 K.

Moléculas	Momento Dipolar ( D )		B ( erg.cm <sup>6</sup> x 10 <sup>60</sup> )		
			Dipolo	Indução	Dispersão
1 - 1	3,92	3,92	3889	130	218
2 - 2	1,71	1,71	141	82	2355
3 - 3	1,75	1,75	154	92	2703
1 - 2	3,92	1,71	740	228	717
1 - 3	3,92	1,75	775	243	768

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

- a soma dos valores das energias de interação cruzadas são menores do que os valores das energias de interação entre as moléculas iguais; sistemas deste tipo apresentam desvios positivos em relação à Lei de Raoult;
- os valores numéricos das energias de interação do tipo dispersão são comparáveis aos valores numéricos da contribuição do tipo dipolo-dipolo, devido à alta polarizabilidade das moléculas;
- a magnitude da energia de interação total é elevada ( na interação acetona-água, comparável com os sistemas estudados, os valores a 273,15 K para as forças dipolo-dipolo, indução e dispersão são 493, 34,5 e 135, respectivamente [49] ).

Essas observações permitem concluir que os sistemas estudados apresentam fortes interações físicas, as quais devem contribuir para valores positivos de volume em excesso. Por outro lado, essas observações podem justificar o fato de que o modelo ERAS, desprezando-se a contribuição química, descreve bem os dados experimentais (apêndice).

#### 8.4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Através da análise das figuras 14-19, pode-se dizer que o modelo dá resultados satisfatórios para os sistemas acetonitrila-heptanol e acetonitrila-octanol, nas temperaturas estudadas.

Entretanto, desprezando-se as contribuições químicas do modelo, ou seja, supondo valores muito pequenos para a constante de associação, para a entalpia de associação e para o volume de reação ( $K = \Delta h^* = \Delta v^* = 1 \times 10^{-6}$ ), tanto para o álcool quanto para a nitrila, obtém-se resultados muito melhores, principalmente para as frações molares menores da acetonitrila (apêndice). O que está de acordo com o que foi observado no cálculo das forças intermoleculares, onde se verificou o prevaecimento das forças físicas nestes sistemas.

Portanto, para os sistemas estudados, um modelo que levasse em conta somente as contribuições físicas, como a equação de Flory, daria bons resultados. Mas, justifica-se o uso do modelo ERAS por fornecer resultados satisfatórios para todos os sistemas até agora testados na literatura, o que o torna um modelo bastante flexível.

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os valores experimentais do volume em excesso para os sistemas acetonitrila-heptanol e acetonitrila-octanol são positivos para toda faixa de composição, aumentando sua magnitude à medida que aumenta a cadeia do álcool e também com o aumento da temperatura. As curvas apresentam uma inclinação em direção às frações molares maiores de acetonitrila, apresentando o máximo na região da fração molar da acetonitrila perto de 0,55, com valores de  $V^E$  variando de 0,23 a 0,34 cm<sup>3</sup>/mol. Analisando o comportamento de  $V^E$  segundo às várias contribuições, percebe-se que há um prevalescimento dos efeitos físicos.

Os resultados experimentais foram correlacionados através do modelo ERAS, o qual forneceu bons resultados. Entretanto, desprezando-se a contribuição química do modelo obtém-se resultados ainda melhores. O que está de acordo com o que foi observado através do cálculo das forças intermoleculares, onde também se verificou o prevalescimento das forças físicas nestes sistemas.

Para trabalhos futuros, sugere-se que se verifique o comportamento da acetonitrila com substâncias apolares de cadeia grande (como o n-octano), e com substâncias que apresentem dupla ligação (n-hexeno e n-octeno), lacunas até então existentes na literatura, para estudar a influência do efeito da polarizabilidade nestes sistemas.

Sugere-se também a determinação de dados experimentais de  $H^E$  para os sistemas estudados neste trabalho, para que seja possível ajustar o parâmetro  $X_{12}$  através destes dados e comparar com o valor obtido através do ajuste a dados experimentais de  $V^E$ .

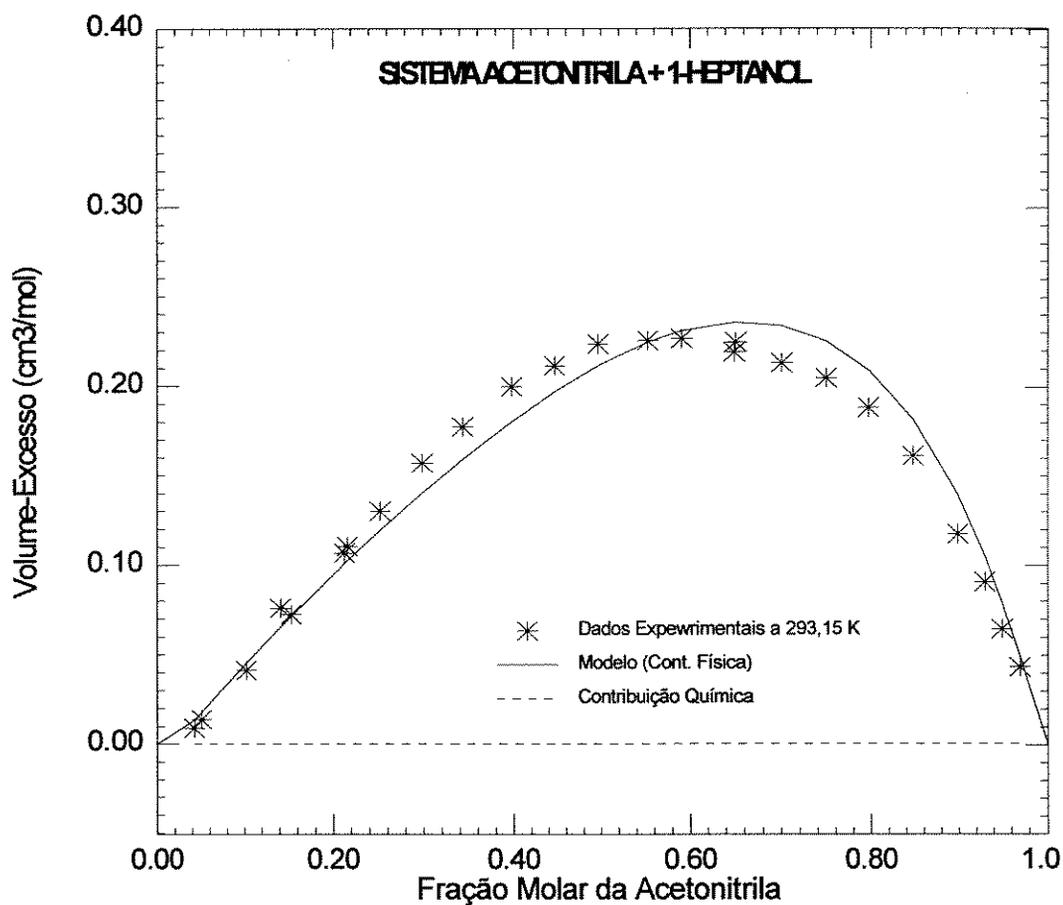


Figura 20 - Valores experimentais e calculados de  $V^E$  desprezando-se as contribuições químicas do modelo para o sistema acetoneitrila + 1-heptanol a 293,15 K.

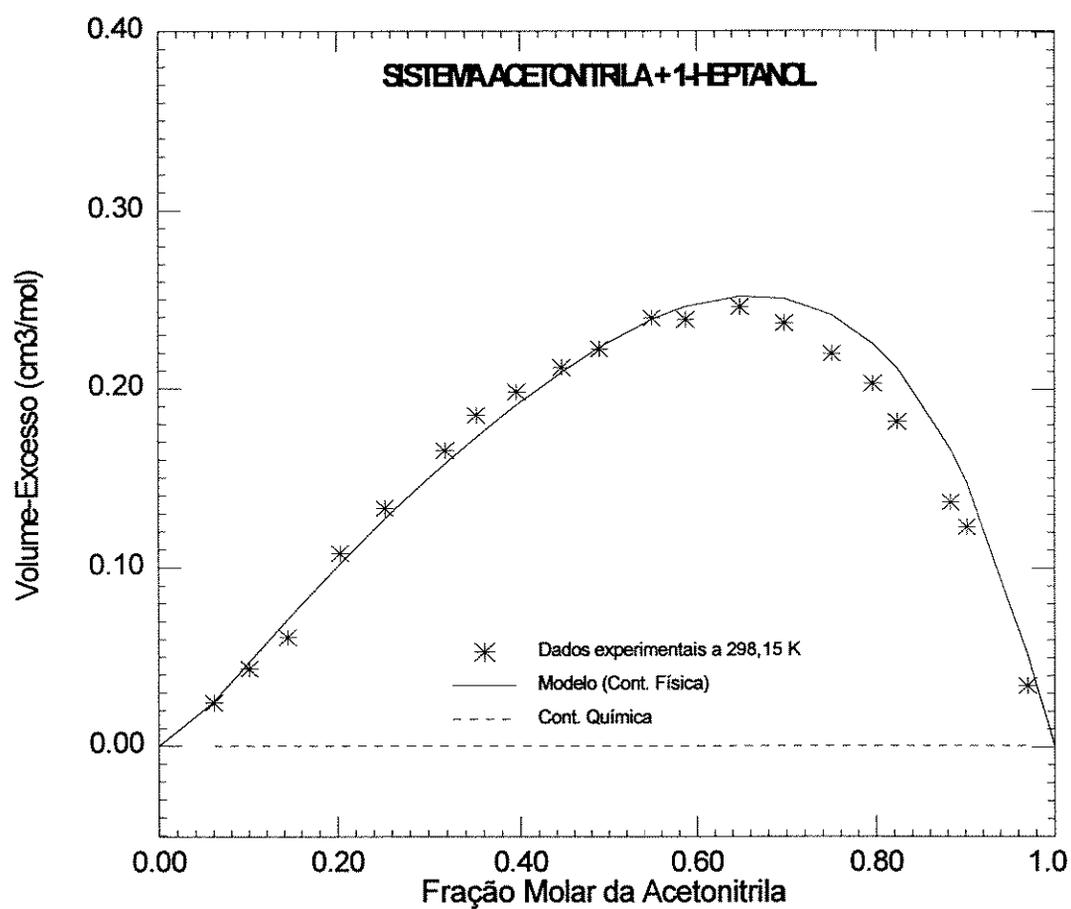


Figura 21 - Valores experimentais e calculados de  $V^E$  desprezando-se as contribuições químicas do modelo para o sistema acetoneitrila + 1-heptanol a 298,15 K.

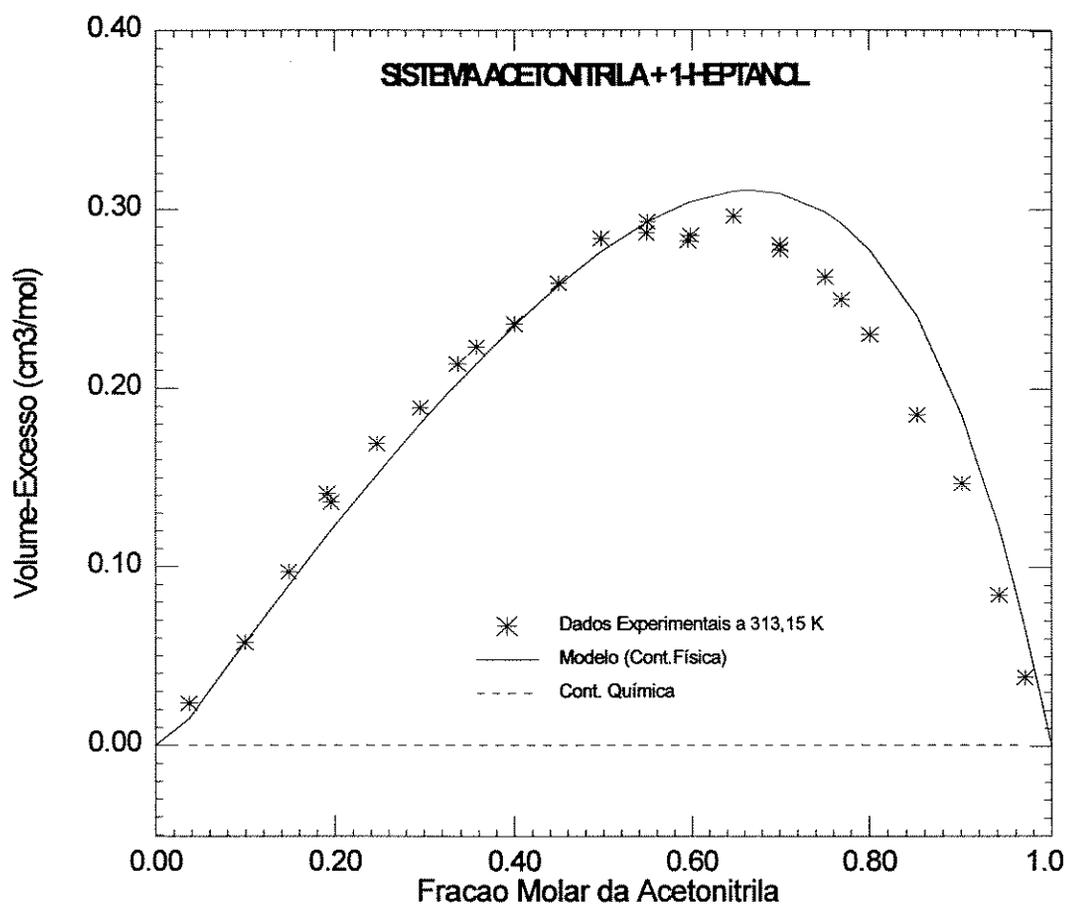


Figura 22 - Valores experimentais e calculados de  $V^E$  desprezando-se as contribuições químicas do modelo para o sistema acetona + 1-heptanol a 313,15 K.

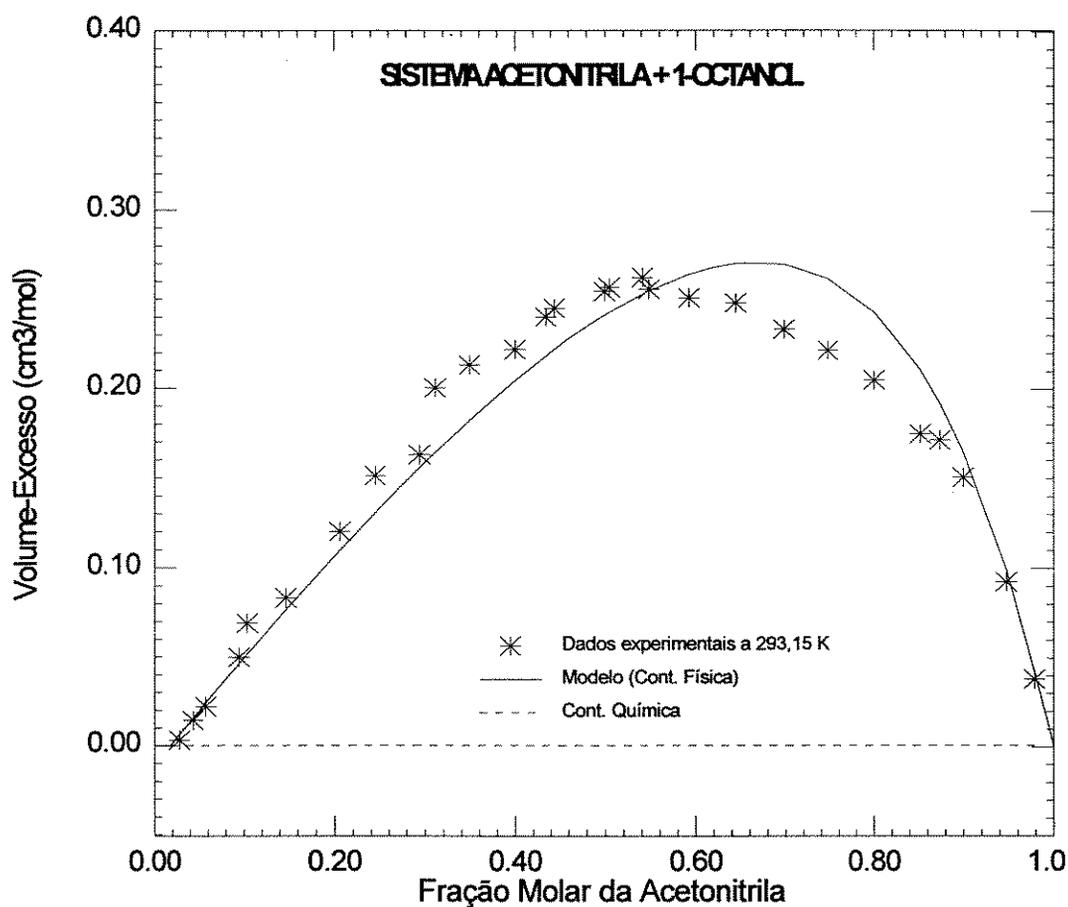


Figura 23 - Valores experimentais e calculados de  $V^E$  desprezando-se as contribuições químicas do modelo para o sistema acetoneitrila + 1-octanol a 293,15 K.

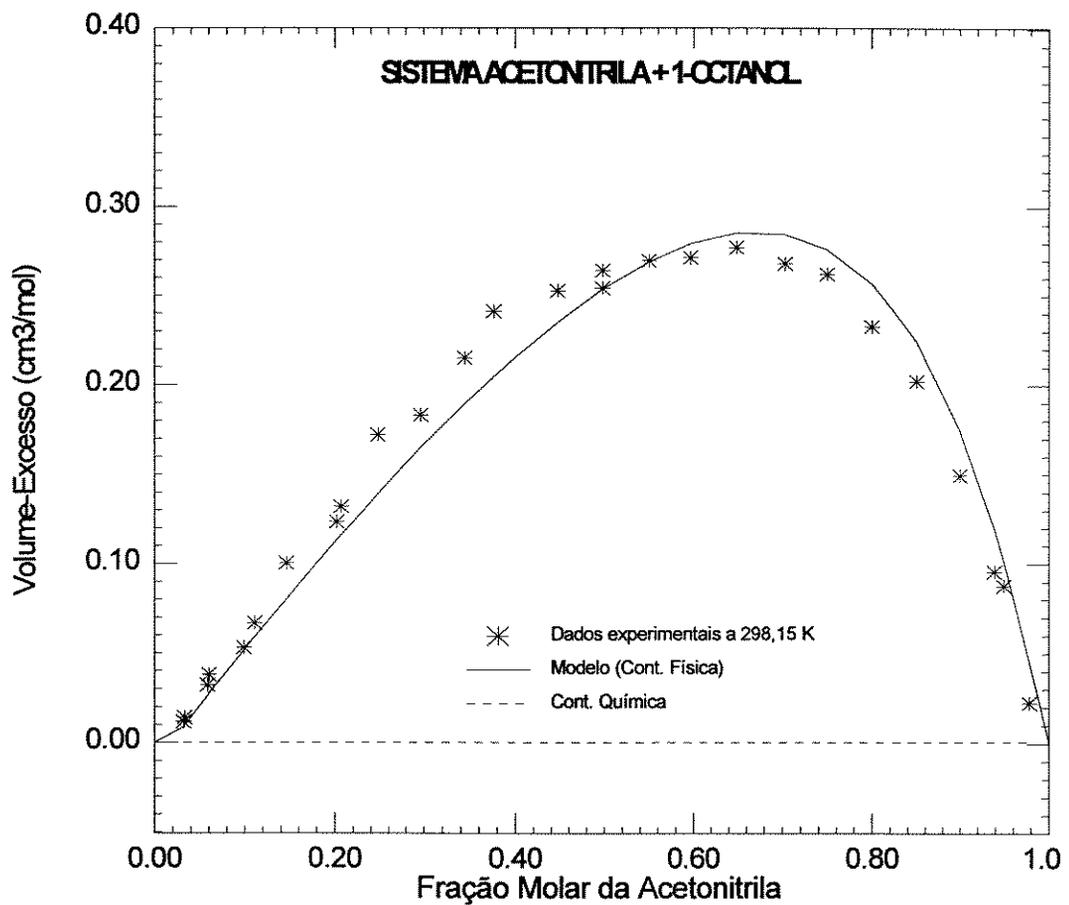


Figura 24 - Valores experimentais e calculados de  $V^E$  desprezando-se as contribuições químicas do modelo para o sistema acetoneitrila + 1-octanol a 298,15 K.

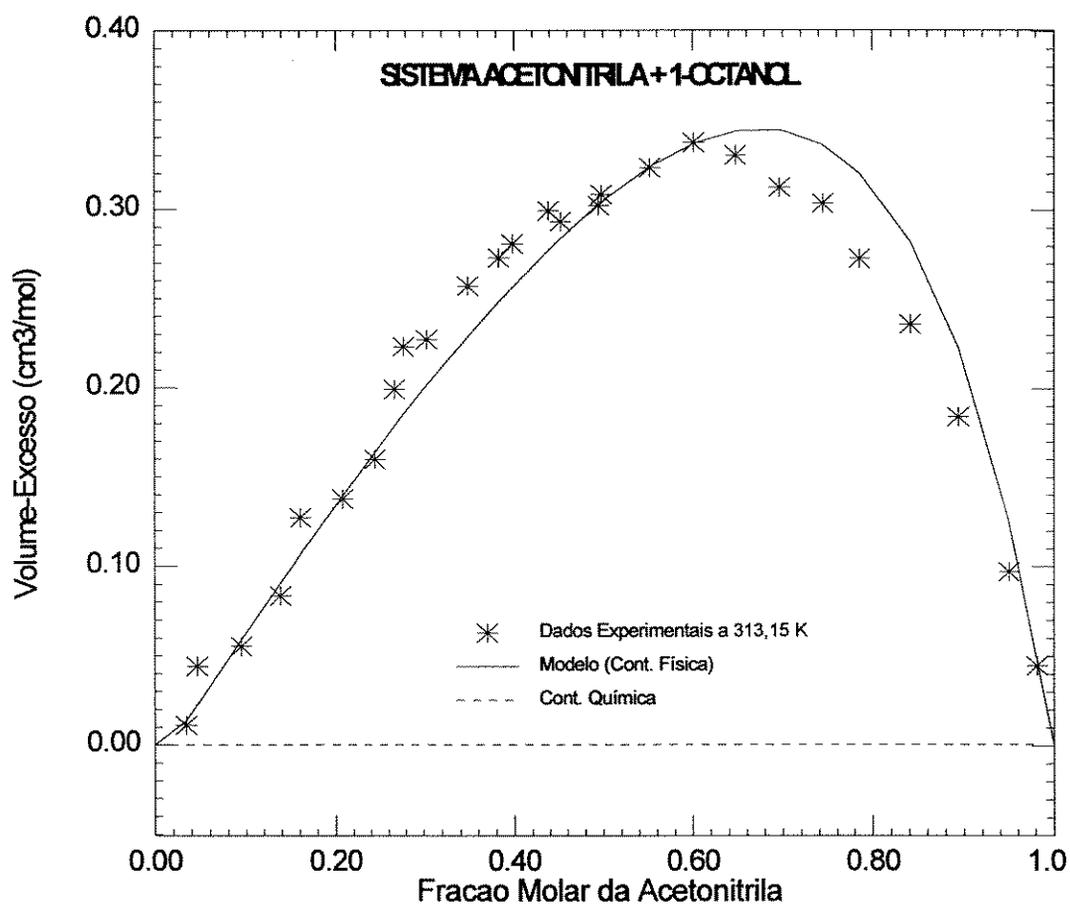


Figura 25 - Valores experimentais e calculados de  $V^E$  desprezando-se as contribuições químicas do modelo para o sistema acetoneitrila + 1-octanol a 313,15 K.

## ABSTRACT

The aim of this work were to collect new experimental data of the excess volume of alkanol/nitrile solutions, and to test the ERAS model for this system.

Excess volumes were determined by experimental data of density for binary mixtures of 1-heptanol and 1-octanol with acetonitrile at 293.15, 298.15 and 313.15 K and room pressure.

All values of the excess volume were positive with a magnitude which increases with increasing alkanol size and increasing temperature. The excess volume versus mole fractions of acetonitrile curves have parabolic form and are skewed to high mole fractions of acetonitrile, with maximum values around 0.24-0.30 cm<sup>3</sup>/mol. The excess volume of these mixtures are attributed principally to physical effects.

A extended version of the ERAS model, originally developed for alkanol/alkane systems, in a generalized form which allows to apply it also to another systems, was used. The main feature of this model is the simultaneous calculation of excess properties. The theoretical treatment using the ERAS model describes successfully the experimental results of this work.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MORRONE, S. M. **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 e a 288,15 K e aplicação do Modelo ERAS.** Dissertação de Mestrado, FEQ, UNICAMP, 1994.
- [2] DHARMARAJU, G., VENKATESWARLU, P. e RAMAN, G. K. **Excess Volumes and Deviations in Isentropic Compressibilities for the Binary Mixtures of Acetonitrile with Alcohols.** Indian J. Pure Appl. Phys., 1983, **21**, 352-353.
- [3] DEWAN, R. K. e MEHTA, S. K. **Excess Volumes of n-octanol + acetonitrile, + butyronitrile, + nitromethane, and + nitroethane.** J. Chem. Thermodynamics, 1986, **18**, 101-106.
- [4] DEWAN, R. K. e MEHTA, S. K. **Excess Volume: Ethanenitrile + 1-Octanol System.** Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, 1990, Ser.A (2), 148-150.
- [5] BATTINO, R. **Volume Changes on Mixing for Binary Mixtures of Liquids.** Chem. Rev., 1971, **71**(1), 5-28.
- [6] TIMMERMANS, J. **The Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions.** Interscience, 1959/60, 1-4, New York, N.Y.
- [7] CIBULKA, I. e HOLUB, R. - Chem. Listy, 1978, **72**, 457-508, apud [8].
- [8] HANDA, Y.P. e BENSON, G.C. **Volume Changes on Mixing Two Liquids: a Review of the Experimental Techniques and the Literature Data.** Fluid Phase Equilibria, 1979, **3**, 185-249.
- [9] TRESZCZANOWICZ, A. J., TRESZCZANOWICZ, T. e BENSON, G. C. **Review of Experimental and Recommended Data for the Excess Molar Volumes of 1-alkanol +n-alkane Binary Mixtures.** Fluid Phase Equilibria, 1993, **89**, 31-56.
- [10] LETCHER, T. M. **The Excess Volumes of Some Mixtures of Saturated and Unsaturated C<sub>6</sub> Hydrocarbon.** J. Chem. Thermodynamics, 1975, **7**, 205-209.
- [11] KIYOHARA, O. e BENSON, G. C. **Excess Volumes of Binary Mixtures of Tetrachloromethane with some Aromatic Liquids at 298.15 K.** J. Chem. Thermodynamics, 1977, **9**, 691-695.
- [12] CASANOVA, C., WILHELM, E., GROLIER, J. P. E. e KEHIAIAN, H. V. **Excess Volumes and Excess Heat Capacities of (water + alcanoic acid).** J. Chem. Thermodynamics, 1981, **13**, 241-248.

- [13] DHARMARAJU, G., NARAYANASWAMY, G. e RAMAN, G. K. **Excess Volumes of (cyclohexylamine + an alkanol) at 303.15 K.** J. Chem. Thermodynamics, 1981, **13**, 249-251.
- [14] TRESZCZANOWICZ, A. J., KIYOHARA, O. e BENSON, G. C. **Excess Volumes of n-alkanols + n-alkanes; IV-Binary Mixtures of 1-decanol + n-pentane, + n-hexane, + n-octane, + n-decane and n-hexadecane.** J. Chem. Thermodynamics, 1981, **13**, 253-260.
- [15] GROLIER, J. P. E. e WILHELM, E. **Excess Volumes and Excess Heat Capacities of Water-Ethanol at 298.15 K.** Fluid Phase Equilibria, 1981, **6**, 283-287.
- [16] McLURE, I. A. e RODRIGUEZ, A. T. **Excess Functions for (n-alkanenitrile + n-alkane) Liquid Mixtures; I.Excess Volumes at 303.15 K for propanenitrile, n- butanenitrile, and n-hexanenitrile with some C<sub>5</sub> to C<sub>14</sub> n-alkanes.** J. Chem. Thermodynamics, 1980, **12**, 745-751.
- [17] NARAYANASWAMY, G., DHARMARAJU, G. e RAMAN, G. K. **Excess Volumes and Isentropic Compressibilities of Acetonitrile + n-propanol, + i-propanol, + n-butanol, + i-butanol, and + cyclohexanol at 303.15 K.** J. Chem. Thermodynamics, 1981, **13**, 327-331.
- [18] GRIGG, R. B., GOATES, J. R., OTT, J. B. e THOMAS, D. L. **Excess Volumes of Cyclohexane + 2- methylpentane + 3-methylpentane, and + methylcyclopentane.** J. Chem. Thermodynamics, 1982, **14**(1), 27-31.
- [19] HEINTZ, A. **A New Theoretical Approach for Predicting Excess Properties of Alcanol-Alcane Mixtures.** Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1985, **89**, 172-181.
- [20] HEINTZ, A., SCHMITTECKER, B., WAGNER, D. e LICHTENLHALER, R. N. **Excess Volumes of Binary 1- Alkanol - Hexane Mixtures at Temperatures between 293.15 K and 323.15 K.** J. Chem. Eng. Data, 1986, **31**, 487-492.
- [21] WANG, L., BENSON, G. C. e LU, B.C.-Y. **Excess Volumes for (di-n-propyl ether + n-alkane) at 298.15 K.** J. Chem. Thermodynamics, 1989, **21**, 147-151.
- [22] FUNKE, H., WETZEL, M. e HEINTZ, A. **New Applications of the ERAS Model; Thermodynamics of Amine + Alkane and Alcohol + Amine Mixtures.** Pure Appl. Chem., 1989, **61**(8), 1429-1439.
- [23] REIMMAN, R. e HEINTZ, A. **Thermodynamic Excess Properties of Alkanol + Amine Mixtures and Application of the ERAS Model.** J. Sol. Chem., 1991, **20**(1), 29-37.

- [24] KAUR, H., SAMRA, N. S., MAHL, B. S., KHURMA, J. R., BENDER, M. e HEINTZ, A. **Excess Volumes of Binary Liquid Mixtures of n-Alkanols and Cycloalkanols with n-Alkanes and the Theoretical Treatment Using the ERAS- Model.** Fluid Phase Equilibria, 1991, **67**, 241-257.
- [25] BENDER, M. e HEINTZ, A. **Thermodynamics of 1-Alkanol + n-Alkane Mixtures based on Predictions of the ERAS model.** Fluid Phase Equilibria, 1993, **89**, 197-215.
- [26] VAN NESS, H. C. e ABBOTT, M. M. Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions, 1982, McGraw-Hill, N.Y.
- [27] WOOD, S. E. e BRUSIE, J. P. **The Volume of Mixing and the Thermodynamic Functions of Benzene-Carbon Tetrachloride Mixture.** J. Amer. Chem. Soc., 1943, **65**, 1891-1895.
- [28] KRATKY, O., LEOPOLD, H. e STABINGER, H. Methods in Enzymology, **27(D)**, 98-110, Academic Press, New York (1973).
- [29] WEEKS, I. A. e BENSON, G. C. **Determination of the Excess Volume of Cyclohexane + Benzene by Means of a Magnetic Float Densimeter.** J.Chem.Thermodynamics, 1973, **5**, 107-115.
- [30] HALES, J. L. - J.Phys E. Sci Instrum., 1970, **3**, 855-861, apud [8].
- [31] STOOKEY, D. J., SALLAK, H. M. e SMITH, B. D. **Excess Volumes of some Aromatic + Cycloparaffin Mixtures; Analysis of Experimental Errors in Dilatometers using V-shaped Cells.** J. Chem. Thermodynamics, 1973, **5**, 741-751.
- [32] GEFFCKEN, W., KRUIS, A. e SOLANA, L. **Über die scheinbaren Molvolumina gelöster Elektrolyte; III-Ein Dilatometer zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren und partiellen molaren Volumina** Z.Phys.Chem., 1937, **35(B)**, 317-330.
- [33] JANSSENS, J. M. e RUEL, M. Can. J. Chem. Eng., 1972, **50**, 591-594, apud [8].
- [34] KRETSCHMER, C. B. e WIEBE, R. **Thermodynamics of Alcohol-Hydrocarbon Mixtures.** J. Chem. Phys., 1954, **22**, 1697-1701.
- [35] RENON, H. e PRAUSNITZ, J. M. **On the Thermodynamics of Alcohol-Hydrocarbon Solutions.** Chem. Eng. Sci., 1967, **22**, 299-307.
- [36] KEHIAIAN, H. **Thermodynamic Excess Functions of Associated Mixtures; a general approach.** Bull. Acad. Pol. Sci., 1968, **16**, 165-170.

- [37] NATH, A. e BENDER, E. **On the Thermodynamics of Associated Solutions; II. Vapor-Liquid Equilibria of Binary Systems with one Associating Component.** Fluid Phase Equilibria, 1981, 7, 289-307.
- [38] KLEEBERG, H., KOCAK, O. e LUCK, W. A. P. **Comparison of Calorimetric and IR-Spectroscopic Data for Alcohols and Alcoholic Solutions.** J. Sol. Chem., 1982, 11, 611-624.
- [39] TRESZCZANOWICZ, A. J. e BENSON, G. C. **Excess Volumes of Alkanol-Alkane Binary Systems in Terms of an Association Model with a Flory Contribution Term.** Fluid Phase Equilibria, 1985, 23, 117-135.
- [40] NITTA, T. et al **A Group Contribution Molecular Model of Liquids and Solutions.** AIChE J., 1977, 23, 144-160.
- [41] CARNAHAN, N. F. e STARLING, K. E. **Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres.** J. Chem. Phys., 1969, 51, 635-636.
- [42] NATH, A. e BENDER, E. **On the Thermodynamics of Associated Solutions; I. An Analytical Method for Determining the Enthalpy and Entropy of Association and Equilibrium Constant for Pure Liquid Substances”** - Fluid Phase Equilibria, 1981, 7, 275-287.
- [43] BONDI, A. Physical Properties of Molecules, Crystals, Liquids and Gases, 1968, J. Wiley, New York .
- [44] LIDE, D. R. Handbook of Chemistry and Physics, 1990-1991, 71<sup>st</sup> Edition.
- [45] PUGH, E. W. e WINSLOW, G. H. The Analysis of Physical Measurements, 1966, Addison - Wesley, Reading, Mass.
- [46] Norma DIN 1319 jan./ 72 Bl.3 - Deutsche Normen.
- [47] WILHOIT, R.C. e ZWOLINSKI, B.J. **Physical and Thermodynamic Properties of Aliphatic Alcohols.** J. Phys. Chem. Ref. Data, 1973, 2, 180 e 212.
- [48] LANDOLT-BÖRNSTEIN Zahlenwerte und Funktionen., 1951, I (3), 510.
- [49] PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N. e AZEVEDO, E. G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria , 1986, 2<sup>nd</sup> Edition - Prentice-Hall Inc., New Jersey .
- [50] LANDOLT-BÖRNSTEIN New Series, 1967 e 1973, II e VI, Group II.

- [51] SANDHU, J.S. ; SHARMA, A. K. e WADI, R.K. **Excess molar volumes of 1-alkanol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) binary mixtures with acetonitrile.** J. Chem. Eng. Data, 1986, **31**, 152-154.