

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

Estudo experimental e correlação da entalpia em excesso molar de soluções líquidas binárias contendo 1-nonanol ou 1-decanol e acetonitrila a diferentes temperaturas e pressão atmosférica utilizando os modelos ERAS e PFP

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Autor: Dimas Henrique Lanfredi Viola

Orientador: Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

Campinas – São Paulo

Agosto 2011

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

V811e	<p>Viola, Dimas Henrique Lanfredi</p> <p>Estudo experimental e correlação da entalpia em excesso molar de soluções líquidas binárias contendo 1-nonanol ou 1-decanol e acetonitrila a diferentes temperaturas e pressão atmosférica utilizando os modelos ERAS e PFP / Dimas Henrique Lanfredi Viola. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.</p> <p>Orientador: Artur Zaghini Francesconi. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.</p> <p>1. Entalpia. 2. Pesquisa experimental. 3. Modelagem de dados - Termodinâmica. I. Francesconi Artur Zaghini. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.</p>
-------	---

Título em Inglês: Experimental study and correlation on the excess molar enthalpy of binary liquid solutions containing 1-nonanol or 1-decanol and acetonitrile at different temperatures and atmospheric pressure using ERAS and PFP models

Palavras-chave em Inglês: Enthalpy, Experimental research, Data modeling - Thermodynamics

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Jones Erni Schmitz, Ricardo Belchior Tôres

Data da defesa: 19-08-2011

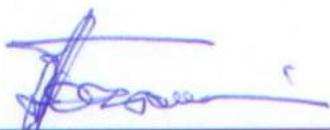
Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

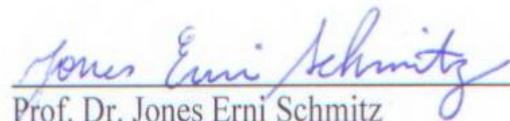
Estudo experimental e correlação da entalpia em excesso molar de soluções líquidas binárias contendo 1-nonanol ou 1-decanol e acetonitrila a diferentes temperaturas e pressão atmosférica utilizando os modelos ERAS e PFP

Autor: Dimas Henrique Lanfredi Viola

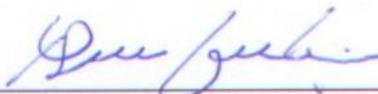
Dissertação defendida e aprovada em 19 de agosto de 2011 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



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

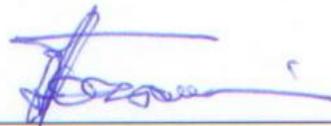


Prof. Dr. Jones Erni Schmitz
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)



Prof. Dr. Ricardo Belchior Tôrres
Centro Universitário FEI

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Dimas Henrique Lanfredi Viola e aprovada pela comissão julgadora em 19 de agosto de 2011.

A handwritten signature in blue ink, consisting of several fluid, connected strokes, positioned above a horizontal line.

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

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi pelas orientações, atenção e paciência.

A todas as pessoas que contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado. Quero agradecer especialmente os amigos Marcelo Rodrigues, Alessandro Cazonatto Galvão, Germano Possani, Rejane Barbosa Santos, Brunno, Valter Nunes Trindade Júnior e Leonardo Hadlich de Oliveira.

Ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

Este Trabalho é dedicado a minha
família pelo apoio e compreensão.

Resumo

Neste trabalho foram obtidos dados experimentais da entalpia molar em excesso em função da composição das soluções líquidas binárias contendo 1-nonanol ou 1-decanol e acetonitrila a (298,15, 303,15 e 308,15) K e pressão atmosférica utilizando um calorímetro de solução Parr 1455 modificado. O modelo ERAS e a teoria PFP foram aplicados na tentativa de correlacionar os dados experimentais.

Todas as soluções estudadas apresentaram valores positivos para a entalpia molar em excesso em todo o intervalo de composição. Os resultados de entalpia molar em excesso aumentam com o aumento da temperatura e do número de átomos de carbono do álcool.

O modelo ERAS e a teoria PFP descrevem satisfatoriamente o comportamento da entalpia molar em excesso dos sistemas estudados.

Abstract

In this work, experimental excess molar enthalpies (H_m^E) of binary liquid mixtures containing 1-nonanol, or 1-decanol + acetonitrile have been determined as a function of composition at (298.15, 303.15 and 308.15) K and atmospheric pressure using a modified 1455 Parr solution calorimeter. The solution model ERAS and the PFP theory were applied with the attempt of correlating the experimental data.

All the studied systems showed values of excess molar enthalpy positive over the whole composition range. The results of excess molar enthalpy increase with the temperature and with the number of carbons in the alkanol chain.

The solution model ERAS and the PFP theory were able to describe the main features the behavior of excess molar enthalpy for the studied systems.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Trabalhos realizados envolvendo as grandezas em excesso H_m^E , V_m^E e G_m^E	3
3. Formalismo Termodinâmico.....	9
3.1 Definições.....	9
3.2 Relação da grandeza em excesso com a grandeza de mistura.....	10
4. Modelagem.....	15
4.1 Modelo ERAS.....	15
4.2 Determinação do parâmetro ajustável.....	21
4.3 Teoria PFP.....	22
4.3.1 Equações.....	22
4.4 Determinação do parâmetro ajustável.....	24
5. Metodologia, Equipamentos e Procedimentos.....	25
5.1 Reagentes.....	25
5.2 Metodologia utilizada.....	25
5.3 Descrição do equipamento.....	26
5.4 Procedimentos experimentais.....	28
6. Roteiro de Cálculos.....	30

6.1 Cálculos das quantidades de substâncias puras e das soluções através do procedimento de diluições sucessivas.....	30
6.2 Determinação da entalpia molar em excesso (H_m^E).....	33
6.3 Determinação da Capacidade calorífica molar em excesso (C_{pm}^E).....	38
6.4 Cálculo dos parâmetros da equação de Redlich-Kister e do desvio padrão médio.....	40
6.5 Propagação de incertezas.....	42
6.6 Propagação de incertezas da calibração.....	42
6.7 Propagação de incertezas na capacidade calorífica molar (C_{pm}).....	44
6.8 Propagação de incertezas na entalpia molar em excesso (H_m^E).....	47
7. Resultados Experimentais.....	50
7.1 Calibração do calorímetro.....	50
7.2 Massa específica e índice de refração das substâncias puras.....	52
7.3 Parâmetros da equação de Redlich-Kister.....	53
7.4 Teste do calorímetro.....	54
7.4.1 Soluções Etanol + Água.....	54
7.4.2 Soluções n-Hexano + Ciclohexano	56
7.5 Dados Experimentais.....	57
7.5.1 Soluções Nonanol + Acetonitrila.....	57
7.5.2 Soluções Decanol + Acetonitrila.....	61
7.6 Gráficos.....	64
8. Resultados da Modelagem.....	70
8.1 Teoria PFP.....	71
8.2 Modelo ERAS.....	82
8.3 Modelo ERAS - Forma simplificada.....	94

9. Discussão dos Resultados.....	98
9.1 Sistemas Acetonitrila + Alcoóis.....	98
9.2 Interações físicas e químicas entre as moléculas.....	102
9.3 Teoria PFP.....	103
9.4 Modelo ERAS.....	103
9.5 Modelo ERAS forma simplificada.....	104
9.6 Comparação entre os modelos.....	104
10. Conclusões.....	105
Referências Bibliográficas.....	106
Apêndice A – Exemplo de cálculo da entalpia molar em excesso experimental.....	118
Apêndice B - Exemplo de cálculo da entalpia molar em excesso utilizando a teoria PFP.....	123
Apêndice C - Exemplo de cálculo da entalpia molar em excesso utilizando o modelo ERAS.....	130
Apêndice D - Determinação das quantidades das substâncias nas soluções.....	137
Apêndice E - Determinação das incertezas e do desvio padrão médio das soluções líquidas binárias.....	149

Lista de Tabelas

Tabela 7.1.1 – Temperatura (T) e Capacidade calorífica molar (C_{p_i}).....51

Tabela 7.1.2 – Resultados dos ensaios de calibração do calorímetro para a água e para o etanol. Temperatura de ensaio (T), variação da temperatura devido ao calor fornecido à água $\Delta T_{\text{água}}$ e ao etanol ΔT_{etanol} , Capacidade calorífica do vaso (C_v) e quantidade de energia fornecida pela resistência (Q).....51

Tabela 7.2.1 – Comparação entre os dados experimentais da massa específica (ρ) e do índice de refração (η_i) medidos e encontrados na literatura na temperatura de 20°C.....52

Tabela 7.2.2 – Valores da massa específica das substâncias puras encontrados na literatura.....53

Tabela 7.3.1 – Temperatura T (K), parâmetros da correlação de Redlich-Kister $B_0 - B_4$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), desvio padrão médio σ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).....54

Tabela 7.4.1.1 – Etanol (A) + Água (B) a 298,15 K: fração molar do componente (A), x_A , capacidade calorífica molar ideal C_{pm}^{ideal} , variação de temperatura na calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da mistura C_{pm} , capacidade calorífica molar em excesso C_{pm}^E , temperatura média do ensaio T_m , variação de temperatura na calorimetria ΔT_{calor} e entalpia molar em excesso H_m^E55

Tabela 7.4.2.1 – n-hexano (A) + ciclohexano (B) a 298,15 K: fração molar do componente (A), x_A , capacidade calorífica molar ideal C_{pm}^{ideal} , variação de temperatura na calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da mistura C_{pm} , capacidade calorífica molar em excesso C_{pm}^E ,

temperatura média do ensaio T_m , variação de temperatura na calorimetria ΔT_{calor} e entalpia molar em excesso H_m^E 56

Tabela 7.5.1.1 – Nonanol (A) + Acetonitrila (B) a 298,15 K: fração molar do componente (A), x_A , capacidade calorífica molar ideal C_{pm}^{ideal} , variação de temperatura na calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da mistura C_{pm} , capacidade calorífica molar em excesso C_{pm}^E , temperatura média do ensaio T_m , variação de temperatura na calorimetria ΔT_{calor} e entalpia molar em excesso H_m^E 58

Tabela 7.5.1.2 – Nonanol (A) + Acetonitrila (B) a 303,15 K: fração molar do componente (A), x_A , capacidade calorífica molar ideal C_{pm}^{ideal} , variação de temperatura na calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da mistura C_{pm} , capacidade calorífica molar em excesso C_{pm}^E , temperatura média do ensaio T_m , variação de temperatura na calorimetria ΔT_{calor} e entalpia molar em excesso H_m^E 59

Tabela 7.5.1.3 – Nonanol (A) + Acetonitrila (B) a 308,15 K: fração molar do componente (A), x_A , capacidade calorífica molar ideal C_{pm}^{ideal} , variação de temperatura na calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da mistura C_{pm} , capacidade calorífica molar em excesso C_{pm}^E , temperatura média do ensaio T_m , variação de temperatura na calorimetria ΔT_{calor} e entalpia molar em excesso H_m^E 60

Tabela 7.5.2.1 – Decanol (A) + Acetonitrila (B) a 298,15 K: fração molar do componente (A), x_A , capacidade calorífica molar ideal C_{pm}^{ideal} , variação de temperatura na calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da mistura C_{pm} , capacidade calorífica molar em excesso C_{pm}^E , temperatura média do ensaio T_m , variação de temperatura na calorimetria ΔT_{calor} e entalpia molar em excesso H_m^E 61

Tabela 7.5.2.2 – Decanol (A) + Acetonitrila (B) a 303,15 K: fração molar do componente (A), x_A , capacidade calorífica molar ideal C_{pm}^{ideal} , variação de temperatura na calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da mistura C_{pm} , capacidade calorífica molar em excesso C_{pm}^E , temperatura média do ensaio T_m , variação de temperatura na calorimetria ΔT_{calor} e entalpia molar em excesso H_m^E62

Tabela 7.5.2.3 – Decanol (A) + Acetonitrila (B) a 308,15 K: fração molar do componente (A), x_A , capacidade calorífica molar ideal C_{pm}^{ideal} , variação de temperatura na calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da mistura C_{pm} , capacidade calorífica molar em excesso C_{pm}^E , temperatura média do ensaio T_m , variação de temperatura na calorimetria ΔT_{calor} e entalpia molar em excesso H_m^E63

Tabela 8.1 – Temperatura T , volume molar V , coeficiente de expansão térmica α e coeficiente de compressibilidade isotérmica β70

Tabela 8.1.1 – Temperatura T , volume característico V^* , volume reduzido \tilde{V} , pressão característica P^* e temperatura reduzida \tilde{T} 71

Tabela 8.1.2 – Fração molar do álcool x_A , contribuição de interação H^E (Inter.), contribuição de volume livre H^E (V.L), H^E (PFP) resultado da teoria PFP e H_m^E (resultados emperimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) + 1-nonanol (A) a 298,15 K.....72

Tabela 8.1.3 – Fração molar do álcool x_A , contribuição de interação H^E (Inter.), contribuição de volume livre H^E (V.L), H^E (PFP) resultado da teoria PFP e H_m^E (resultados emperimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) + 1-nonanol (A) a 303,15 K.....73

Tabela 8.1.4 – Fração molar do álcool x_A , contribuição de interação H^E (Inter.), contribuição de volume livre H^E (V.L), H^E (PFP) resultado da teoria PFP e H_m^E (resultados emperimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) + 1-nonanol (A) a 308,15 K.....74

Tabela 8.1.5 – Fração molar do álcool x_A , contribuição de interação H^E (Inter.), contribuição de volume livre H^E (V.L), H^E (PFP) resultado da teoria PFP e H_m^E (resultados emperimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) + 1-decanol (A) a 298,15 K.....75

Tabela 8.1.6 – Fração molar do álcool x_A , contribuição de interação H^E (Inter.), contribuição de volume livre H^E (V.L) e H^E (PFP) resultado da teoria PFP e H_m^E (resultados emperimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) + 1-decanol (A) a 303,15 K.....76

Tabela 8.1.7 – Fração molar do álcool x_A , contribuição de interação H^E (Inter.), contribuição de volume livre H^E (V.L) e H^E (PFP) resultado da teoria PFP e H_m^E (resultados emperimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) + 1-decanol (A) a 308,15 K.....77

Tabela 8.1.8 – Temperatura T , parâmetro ajustável X_{AB} e desvio padrão médio σ78

Tabela 8.2.1 – Temperatura (T), entalpia molar de associação (Δh^*), volume molar de associação (Δv^*) e a constante de associação (K).....82

Tabela 8.2.2 – Temperatura (T), volume característico (V^*), volume reduzido (\tilde{V}), pressão característica (P^*), temperatura característica (T^*) e correção do coeficiente de expansão térmica (α^*).....83

Tabela 8.2.3 – Fração molar do álcool x_A , contribuição química H^E (Química), contribuição física H^E (Física) e H^E (ERAS) resultado do modelo ERAS e H_m^E (resultados emperimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) +1-nonanol (A) a 298,15 K.....84

Tabela 8.2.4 – Fração molar do álcool x_A , contribuição química H^E (Química), contribuição física H^E (Física) e H^E (ERAS) resultado do modelo ERAS e H_m^E (resultados emperimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) +1-nonanol (A) a 303,15 K.....85

Tabela 8.2.5 – Fração molar do álcool x_A , contribuição química H^E (Química), contribuição física H^E (Física) e H^E (ERAS) resultado do modelo ERAS e H_m^E (resultados emperimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) +1-nonanol (A) a 308,15 K.....86

Tabela 8.2.6 – Fração molar do álcool x_A , contribuição química H^E (Química), contribuição física H^E (Física) e H^E (ERAS) resultado do modelo ERAS e H_m^E (resultados emperimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) +1-decanol (A) a 298,15 K.....87

Tabela 8.2.7 – Fração molar do álcool x_A , contribuição química H^E (Química), contribuição física H^E (Física) e H^E (ERAS) resultado do modelo ERAS e H_m^E (resultados emperimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) +1-decanol (A) a 303,15 K.....88

Tabela 8.2.8 – Fração molar do álcool x_A , contribuição química H^E (Química), contribuição física H^E (Física) e H^E (ERAS) resultado do modelo ERAS e H_m^E (resultados emperimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) +1-decanol (A) a 308,15 K.....89

Tabela 8.2.9 – Temperatura T , constante de associação cruzada K_{AB} , parâmetro de Flory X_{AB} , entalpia molar de associação cruzada Δh_{AB}^* , volume molar de associação cruzada Δv_{AB}^* e desvio padrão médio σ 90

Tabela 8.3.1 – Temperatura T , parâmetro de Flory χ_{AB} e desvio padrão médio σ94

Tabela D.1.1 – Etanol (A) + Água (B) a 298,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{Célula}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_T , Quantidade de substância do reagente A na solução n_A , Quantidade de substância do reagente B na solução n_B , Quantidade de substância total da solução n_T , Massa de solução descartada M_D e Quantidade de substância da solução.....137

Tabela D.1.2 – Água (A) + Etanol (B) a 298,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{Célula}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_T , Quantidade de substância do reagente A na solução n_A , Quantidade de substância do reagente B na solução n_B , Quantidade de substância total da solução n_T , Massa de solução descartada M_D e Quantidade de substância da solução.....138

Tabela D.1.3 – Água (A) + Etanol (B) a 298,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{Célula}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_T , Quantidade de substância do reagente A na solução n_A , Quantidade de substância do reagente B na solução n_B , Quantidade de substância total da solução n_T , Massa de solução descartada M_D e Quantidade de substância da solução.....138

Tabela D.1.4 – Etanol (A) + Água (B) a 298,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{Célula}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_T , Quantidade de substância do reagente A na solução n_A , Quantidade de substância do reagente B na solução n_B , Quantidade de substância total da solução n_T , Massa de solução descartada M_D e Quantidade de substância da solução.....139

Tabela D.2.1 – n-Hexano (A) + Ciclohexano (B) a 298,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{Célula}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_T , Quantidade de substância do reagente A na solução n_A , Quantidade de substância do reagente B na solução n_B , Quantidade de substância total da solução n_T , Massa de solução descartada M_D e Quantidade de substância da solução.....140

Tabela D.2.2 – Ciclohexano (A) + n-Hexano (B) a 298,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{Célula}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_T , Quantidade de substância do reagente A na solução n_A , Quantidade de substância do reagente B na solução n_B , Quantidade de substância total da solução n_T , Massa de solução descartada M_D e Quantidade de substância da solução.....141

Tabela D.2.3 – n-Hexano (A) + Ciclohexano (B) a 298,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{Célula}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_T , Quantidade de substância do reagente A na solução n_A , Quantidade de substância do reagente B na solução n_B , Quantidade de substância total da solução n_T , Massa de solução descartada M_D e Quantidade de substância da solução.....142

Tabela D.3.1 – 1-Nonanol (A) + Acetonitrila (B) a 298,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{Célula}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_T , Quantidade de substância do reagente A na solução n_A , Quantidade de substância do reagente B na solução n_B , Quantidade de substância total da solução n_T , Massa de solução descartada M_D e Quantidade de substância da solução.....143

Tabela D.3.2 – 1-Nonanol (A) + Acetonitrila (B) a 303,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{Célula}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_T , Quantidade de substância do reagente A na solução n_A , Quantidade de substância do reagente B na solução n_B , Quantidade de substância total da solução n_T , Massa de solução descartada M_D e Quantidade de substância da solução.....144

Tabela D.3.3 – 1-Nonanol (A) + Acetonitrila (B) a 308,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{Célula}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_T , Quantidade de substância do reagente A na solução n_A , Quantidade de substância do reagente B na solução n_B , Quantidade de substância total da solução n_T , Massa de solução descartada M_D e Quantidade de substância da solução.....145

Tabela D.4.1 – 1-Decanol (A) + Acetonitrila (B) a 298,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{Célula}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_T , Quantidade de substância do reagente A na solução n_A , Quantidade de substância do reagente B na solução n_B , Quantidade de substância total da solução n_T , Massa de solução descartada M_D e Quantidade de substância da solução.....146

Tabela D.4.2 – 1-Decanol (A) + Acetonitrila (B) a 303,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{Célula}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_T , Quantidade de substância do reagente A na solução n_A , Quantidade de substância do reagente B na solução n_B , Quantidade de substância total da solução n_T , Massa de solução descartada M_D e Quantidade de substância da solução.....147

Tabela D.4.3 – 1-Decanol (A) + Acetonitrila (B) a 308,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{Célula}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_T , Quantidade de substância do reagente A na solução n_A , Quantidade de substância do reagente B na solução n_B , Quantidade de substância total da solução n_T , Massa de solução descartada M_D e Quantidade de substância da solução.....148

Tabela E.1.1 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo água (A) + etanol (B) a 298,15 K.....149

Tabela E.1.2 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo água (B) + etanol (A) a 298,15 K.....150

Tabela E.1.3 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo água (B) + etanol (A) a 298,15 K.....150

Tabela E.1.4 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo água (B) + etanol (A) a 298,15 K.....151

Tabela E.2.1 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo ciclohexano (B) + n-hexano (A) a 298,15 K.....152

Tabela E.2.2 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo ciclohexano (B) + n-hexano (A) a 298,15 K.....153

Tabela E.2.3 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo ciclohexano (B) + n-hexano (A) a 298,15 K.....154

Tabela E.3.1 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária acetoneitrila (B) + 1-nonanol (A) a 298,15 K.....155

Tabela E.3.2 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo acetoneitrila (B) + 1-nonanol (A) a 303,15 K.....156

Tabela E.3.3 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo acetoneitrila (B) + 1-nonanol (A) a 308,15 K.....157

Tabela E.4.1 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para as solução líquida binária contendo acetoneitrila (B) + 1-decanol (A) a 298,15 K.....158

Tabela E.4.2 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo acetonitrila (B) + 1-decanol (A) a 303,15 K.....159

Tabela E.4.3 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo acetonitrila (B) + 1-decanol (A) a 308,15 K.....160

Lista de Figuras

Figura 5.3.1 – Esquema do calorímetro: 1- célula de vidro, 2- Disco de Teflon, 3- Eixo, 4- Polia, 5- Correia, 6- Polia do motor, 7- Motor Elétrico, 8- Vaso Dewar, 9- Banho Termostático, 10- Resistência Elétrica, 11- Fonte de Tensão, 12- Haste de Vidro, 13- Unidade microprocessadora, 14- Termistor, 15- Computador, 16- Tampa do Vaso Dewar.....27

Figura 5.3.2 – Tampa de Teflon do Vaso Dewar – Nesta tampa se encontram inseridos a célula de vidro, o termistor e a resistência elétrica.....28

Figura 6.2.1– Variação da temperatura devido à adição de acetonitrila à solução contendo 1-nonanol + acetonitrila, para a formação da vigésima solução, cuja temperatura inicial é de 25°C (ou 298,15 K).....34

Figura 6.3.1 – Variação da temperatura devido ao acionamento da resistência elétrica (calorimetria reversa), para a formação da décima oitava solução contendo etanol + água a temperatura de 25 °C (ou 298,15 K).....39

Figura 7.6.1 – Resultados experimentais e da literatura para a solução binária x_A etanol + $(1-x_A)$ água: x dados experimentais, ♦ Costigan, (1980); — Redlich-Kister a 298,15 K.....64

Figura 7.6.2 – Resultados experimentais para a solução binária x_A 1-nonanol + $(1-x_A)$ acetonitrila a 298,15 K: x dados experimentais, — Redlich-Kister.....65

Figura 7.6.3 – Resultados experimentais para a solução binária x_A 1-nonanol + $(1-x_A)$ acetonitrila a 303,15 K: x dados experimentais, — Redlich-Kister.....65

Figura 7.6.4 – Resultados experimentais para a solução binária x_A 1-nonanol + $(1-x_A)$ acetonitrila a 308,15 K: x dados experimentais, — Redlich-Kister.....66

Figura 7.6.5 – Resultados experimentais para a solução binária x_A 1-decanol + $(1-x_A)$ acetonitrila a 298,15 K: x dados experimentais, — Redlich-Kister.....	66
Figura 7.6.6 – Resultados experimentais para a solução binária x_A 1-decanol + $(1-x_A)$ acetonitrila a 303,15 K: x dados experimentais, — Redlich-Kister.....	67
Figura 7.6.7 – Resultados experimentais para a solução binária x_A 1-decanol + $(1-x_A)$ acetonitrila a 308,15 K: x dados experimentais, — Redlich-Kister.....	67
Figura 7.6.8 – Resultados experimentais e da literatura para a solução binária x_A n-hexano + $(1-x_A)$ ciclohexano: x dados experimentais, ▲ Marsh e Stokes, (1969); — Redlich-Kister a 298,15 K.....	68
Figura 7.6.9 – Comportamento da solução binária x_A 1-nonanol + $(1-x_A)$ acetonitrila com o aumento da temperatura ♦ 298,15 K x 303,15 K ▲ 308,15 K.	69
Figura 7.6.10 – Comportamento da solução binária x_A 1-decanol + $(1-x_A)$ acetonitrila com o aumento da temperatura ♦ 298,15 K x 303,15 K ▲ 308,15 K.....	69
Figura 8.1.1 – x_A 1-Nonanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: — — contribuição de interação, ● dados experimentais, - - - contribuição de volume livre, — teoria PFP.....	79
Figura 8.1.2 – x_A 1-Nonanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: — — contribuição de interação, ● dados experimentais, - - - contribuição de volume livre, — teoria PFP.....	79
Figura 8.1.3 – x_A 1-Nonanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: — — contribuição de interação, ● dados experimentais, - - - contribuição de volume livre, — teoria PFP.....	80

Figura 8.1.4 – x_A 1-Decanol + (1- x_A) Acetonitrila: : — — contribuição de interação, • dados experimentais, - - - contribuição de volume livre, — teoria PFP.....	80
Figura 8.1.5 – x_A 1-Decanol + (1- x_A) Acetonitrila: : — — contribuição de interação, • dados experimentais, - - - contribuição de volume livre, — teoria PFP.....	81
Figura 8.1.6 – x_A 1-Decanol + (1- x_A) Acetonitrila: : — — contribuição de interação, • dados experimentais, - - - contribuição de volume livre, — teoria PFP.....	81
Figura 8.2.1 – x_A 1-Nonanol + (1- x_A) Acetonitrila: • contribuição física, x dados experimentais, — — — contribuição química, — modelo ERAS.....	91
Figura 8.2.2 – x_A 1-Nonanol + (1- x_A) Acetonitrila: • contribuição física, x dados experimentais, — — — contribuição química, — modelo ERAS.....	91
Figura 8.2.3 – x_A 1-Nonanol + (1- x_A) Acetonitrila: • contribuição física, x dados experimentais, — — — contribuição química, — modelo ERAS.....	92
Figura 8.2.4 – x_A 1-Decanol + (1- x_A) Acetonitrila: • contribuição física, x dados experimentais, — — — contribuição química, — modelo ERAS.....	92
Figura 8.2.5 – x_A 1-Decanol + (1- x_A) Acetonitrila: • contribuição física, x dados experimentais, — — — contribuição química, — modelo ERAS.....	93
Figura 8.2.6 – x_A 1-Decanol + (1- x_A) Acetonitrila: • contribuição física, x dados experimentais, — — — contribuição química, — modelo ERAS.....	93
Figura 8.3.1 – x_A 1-Nonanol + (1- x_A) Acetonitrila: x dados experimentais, — Modelo ERAS com apenas a contribuição física a 298,15 K.....	95

Figura 8.3.2 – x_A 1-Nonanol + (1- x_A) Acetonitrila: x dados experimentais, — Modelo ERAS com apenas a contribuição física a 303,15 K.....	95
Figura 8.3.3 – x_A 1-Nonanol + (1- x_A) Acetonitrila: x dados experimentais, — Modelo ERAS com apenas a contribuição física a 308,15 K.....	96
Figura 8.3.4 – x_A 1-Decanol + (1- x_A) Acetonitrila: x dados experimentais, — Modelo ERAS com apenas a contribuição física a 298,15 K.....	96
Figura 8.3.5 – x_A 1-Decanol + (1- x_A) Acetonitrila: x dados experimentais, — Modelo ERAS com apenas a contribuição física a 303,15 K.....	97
Figura 8.3.6 – x_A 1-Decanol + (1- x_A) Acetonitrila: x dados experimentais, — Modelo ERAS com apenas a contribuição física a 308,15 K.....	97
Figura 9.1.1 - Dependência da entalpia molar em excesso em relação ao número de átomos de carbono da cadeia do álcool a 298,15 K: ♦ Mato e Coca, 1969; ■ Nagata e Tamura, 1985; ▲ e X Nagata e Tamura, 1988; ж e ● Galvão, 2005; + e – D’Agostini, 2003; — e ♦ este trabalho.....	99
Figura 9.1.2 - Dependência da entalpia molar em excesso em relação ao número ímpar de átomos de carbono da cadeia do álcool a 298,15 K: ♦ Mato e Coca, 1969; ■ Nagata e Tamura, 1988; ▲ Galvão, 2005; X D’Agostini, 2003; ж este trabalho.....	100
Figura 9.1.3 - Dependência da entalpia molar em excesso em relação ao número par de átomos de carbono da cadeia do álcool a 298,15 K: ♦ Nagata e Tamura, 1985; ■ Nagata e Tamura, 1988; ▲ Galvão, 2005; X D’Agostini, 2003; ж este trabalho.....	101

Nomenclatura

<i>A</i>	Área superficial da molécula.
<i>B</i>	Parâmetro da equação de Redlich-Kister ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
<i>C_p</i>	Capacidade calorífica ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).
<i>C_v</i>	Capacidade calorífica do vaso ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$).
<i>F</i>	Grandeza.
<i>g</i>	Energia de Gibbs parcial molar ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
<i>G</i>	Energia de Gibbs ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
<i>h</i>	Entalpia parcial molar ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
<i>H</i>	Entalpia ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
<i>K</i>	Constante de associação.
<i>m</i>	Massa (g).
<i>m</i>	Número de parâmetro da equação de Redlich-Kister.
<i>M</i>	Massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).
<i>M</i>	Grandeza da solução em estudo.

n	Quantidade de matéria (mol).
P	Pressão ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$).
Q	Energia fornecida pela resistência ou quantidade de calor (J).
R	Constante universal dos gases ($8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).
S	Relação área superficial por volume da molécula (nm^{-1}).
t	Tempo (s).
T	Temperatura (K).
U	Energia interna ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
U	Energia de configuração referente ao modelo PFP.
v	Volume do componente (cm^3).
V	Volume (cm^3).
x	Fração molar.
x	Variável.
y	Variável.
ΔH	Varição da entalpia ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

ΔQ	Varição da quantidade de calor (J).
ΔT	Varição da temperatura (K).
Δh^*	Entalpia molar de associação ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
Δv^*	Volume molar de associação ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$).

Letras Gregas

Δ	Varição da função.
α	Fator de proporcionalidade.
α	Coefficiente de expansão térmica (K^{-1}).
α	Contribuição devido ao efeito de associação.
γ	Coefficiente de atividade.
δ	Incerteza.
ϕ	Fração volumétrica.
θ	Fração superficial.
k	Coefficiente de compressibilidade (Mpa^{-1}).

σ	Desvio padrão ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).
χ	Parâmetro de interação física de Flory ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$).
φ	Fração volumétrica do monômero.
η	Índice de refração.
ρ	Massa específica ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).
ψ	Fração de energia de contato.

Índice Inferior

0	Inicialmente no vaso Dewar antes da mistura.
A	Componente A.
A0	Grandeza de A referente à T_0 .
A1	Referente ao monômero A.
A2	Referente ao monômero B.
AB	Oligômero "AB".
B	Componente B.

<i>c</i>	Contribuição química.
<i>c</i>	Correlação de Redlich-Kister.
<i>calor</i>	Referente ao efeito térmico.
<i>calibração</i>	Referente ao processo de calibração.
<i>descartado</i>	Quantidade descartada da solução.
<i>ERAS</i>	Relacionada ao Modelo ERAS.
<i>I</i>	Contribuição de interação.
<i>i,0</i>	Componente <i>i</i> contido no vaso antes da mistura.
<i>i2</i>	Componente <i>i</i> na solução.
<i>i</i>	Componente <i>i</i> .
<i>ideal</i>	Solução ideal.
<i>j,0</i>	Componente <i>j</i> no vaso Dewar antes da mistura.
<i>j2</i>	Componente <i>j</i> na solução.
<i>j</i>	Componente <i>j</i> .
<i>m</i>	Molar.

<i>mo</i>	Molar inicial.
<i>mo</i>	Média inicial.
<i>mc</i>	Molar da correlação de Redlich-Kister.
<i>M</i>	Mistura ou solução.
<i>ph</i>	Contribuição física.
<i>P</i>	Pressão.
<i>p</i>	referente aos dados experimentais.
<i>Puro</i>	Componente puro na solução.
<i>r</i>	Referência.
<i>R</i>	Restante.
<i>reversa</i>	Referente a calorimetria reversa.
<i>T</i>	Quantidade de matéria total.
<i>U</i>	Referente ao processo de mistura no modelo PFP.
<i>v</i>	Vaso calorimétrico.
<i>V.L</i>	Contribuição de volume livre.

x	Fração molar.
1	Referente à substância 1.
2	Referente à substância 2.

Índice Superior

-	Grandeza parcial molar.
\sim	Grandeza reduzida.
*	Grandeza característica.
0	referente ao componente puro do modelo ERAS.
E	Grandeza em excesso.
<i>ideal</i>	Solução ideal.
M	solução.

1. Introdução

O conhecimento de grandezas termodinâmicas molares em excesso de solventes orgânicos em soluções líquidas é de grande importância para a Engenharia Química, pois é a partir dos dados das grandezas molares em excesso que são realizados projetos de equipamentos industriais para processos reativos ou de separação, envolvendo otimização energética para reduzir os custos de instalações e produção de uma indústria e em balanços de energia em colunas de destilação (CHECONI, 2004).

Uma forma de realizar o estudo de grandezas termodinâmicas molares em excesso é idealizar um modelo de solução e analisar os desvios do comportamento real da solução em relação à solução ideal (Moore e Fort, 1965). As grandezas termodinâmicas que representam tais desvios são as grandezas em excesso.

O estudo do comportamento da entalpia molar em excesso H_m^E em uma solução líquida contribuem para compreender a natureza das interações das forças intermoleculares presentes na formação de solução, através das interações físicas e químicas (Wilkinson, 1980), influenciado pelo tamanho, forma, natureza química das moléculas e pela estrutura microscópica das moléculas na solução (PANAYTION, 1984).

A motivação para realização deste trabalho é dar continuidade aos trabalhos realizados envolvendo grandezas molares em excesso para sistemas contendo acetonitrila + álcool, (Mato e Coca, 1969), (Nagata e Tamura, 1985 e 1988), (D' Agostini, 2003) e (Galvão, 2005), e principalmente pela inexistência de dados na literatura de entalpia molar em excesso para soluções líquidas binárias polares formada pelos sistemas acetonitrila + 1-nonanol e acetonitrila + 1-decanol a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K.

O objetivo deste trabalho consiste no levantamento de dados experimentais de entalpia molar em excesso em função da composição para os sistemas contendo acetonitrila + 1-nonanol e acetonitrila + 1-decanol a pressão atmosférica e diferentes temperaturas (298,15 K, 303,15 K e 308,15 K) utilizando um calorímetro de solução.

O trabalho tem também como objetivo analisar o comportamento da entalpia molar em excesso em relação ao tamanho da cadeia hidrocarbônica do álcool e ao efeito da temperatura,

bem como correlacionar os dados obtidos através do modelo ERAS (Extended Real Associated Solution) propostos por Heintz (1985) e pela teoria PFP (Prigogine-Flory-Patterson). O desempenho do modelo ERAS e da teoria PFP será discutido.

2. Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica faz um levantamento dos estudos envolvendo grandezas molares em excesso de soluções binárias polares contendo acetonitrila + alcoóis, levando em conta trabalhos teóricos (modelagem) e experimentais de entalpia molar em excesso H_m^E , volume molar em excesso V_m^E e energia de Gibbs molar em excesso G_m^E .

2.1 Trabalhos realizados envolvendo as grandezas em excesso H_m^E , V_m^E e G_m^E

Mato e Coca (1969) estudaram a entalpia molar em excesso das soluções líquidas binárias contendo 1-metanol e 1-etanol + acetonitrila a 298,15 K. Os dados experimentais para os dois sistemas apresentaram valores positivos em toda faixa de composição, e a entalpia molar em excesso aumenta com o aumento da cadeia de átomos de carbono do álcool, ou seja, os dados experimentais para o sistema 1-etanol + acetonitrila apresentaram valores maiores em comparação ao sistema 1-metanol + acetonitrila.

Dohnal et al. (1982) estudaram o equilíbrio de fases líquido-vapor e líquido-líquido para os sistemas binários contendo 1-etanol e 1-propanol + acetonitrila. Os dados da energia de Gibbs molar em excesso apresentaram valores positivos para os dois sistemas e foram correlacionados satisfatoriamente através da equação de Wilson e os dados experimentais da entalpia molar em excesso apresentaram valores positivos em toda faixa de composição para os dois sistemas e foram correlacionados através da equação de Redlich-Kister.

Narayanaswamy, Dharmaraju e Raman (1981) estudaram o volume molar em excesso e a compressibilidade isentrópica das soluções líquidas binárias contendo acetonitrila com n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol e ciclohexanol a 303,15 K, obtendo valores positivos para o volume molar em excesso devido ao rompimento das ligações de hidrogênio, pela fraca tendência da acetonitrila em formar complexos com o álcool e pelo impedimento estérico do grupo alquil quando o álcool torna-se ramificado. Para o ciclohexanol que tem menor capacidade de se auto-associar devido a estrutura em forma de anel, o volume molar em excesso aumenta a medida que aumenta o número de átomos de carbono da cadeia do álcool. O valor positivo do

volume molar em excesso esta em desacordo com os valores encontrados por Nakanishi e Shirai (1970) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila + metanol e etanol e com os resultados encontrados por Mato e Coca (1972).

A compressibilidade isentrópica diminui com o aumento da fração volumétrica da acetonitrila, para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila + n-propanol, i-propanol, n-butanol e i-butanol. A compressibilidade isentrópica aumenta com o aumento da fração volumétrica para a solução líquida binária contendo acetonitrila + ciclohexanol.

Cibulka et al. (1984) estudaram o volume molar em excesso das soluções líquidas binárias contendo n-alcoóis + acetonitrila a 298,15 K e 308,5 K, obtendo como resultado um valor próximo ao encontrado na literatura para fração molar ($x = 0,5$), mas para outras faixas de composição a diferença entre o valor calculado e o encontrado na literatura foi grande. O volume molar em excesso aumentou com o aumento da temperatura e com o aumento do número de átomos de carbono da molécula do álcool, indicando uma dependência linear com a temperatura, em relação ao volume molar em excesso estudado. O volume molar em excesso a (298,15 K) < volume molar em excesso a (303,15 K) < volume molar em excesso a (308,15 K) e o volume molar em excesso para a solução líquida binária contendo (acetonitrila + álcool normal) < volume molar em excesso para a solução líquida binária contendo (acetonitrila + álcool primário ramificado) < volume molar em excesso para a solução líquida binária contendo (acetonitrila + álcool secundário). O álcool de cadeia ramificada apresenta valores para o volume molar em excesso mais positivo em relação ao álcool de cadeia normal.

Nagata e Tamura (1985) desenvolveram um modelo de associação para analisar as funções termodinâmicas de soluções líquidas binárias contendo acetonitrila + metanol e acetonitrila + etanol em termos da associação dos componentes puros e da solvatação entre moléculas diferentes. O modelo foi estendido para misturas ternárias contendo acetonitrila, um álcool e um componente não associante. Os resultados calculados mostraram a capacidade do modelo em correlacionar dados de equilíbrio binário vapor-líquido, líquido-líquido e dados de entalpia molar em excesso para sistemas ternários a partir de dados dos sistemas binários.

Dewan e Mehta (1986) estudaram o volume molar em excesso das soluções líquidas binárias contendo n-octanol + acetonitrila, butironitrila, nitrometano e nitroetano a temperatura

de 303,15 K, obtendo valores positivos para o volume molar em excesso para todas as soluções líquidas binárias. O volume molar em excesso apresentou valores positivos devido a quebra das ligações de ordem molecular na solução pela interação desfavorável entre as moléculas dos compostos. As soluções líquidas binárias contendo n-octanol + acetonitrila e butironitrila apresentam valores positivos e esses valores diminuiram na seqüência butironitrila > acetonitrila, apesar do alto valor do momento dipolar ($\mu^D_{\text{acetonitrila}} = 3,44 \cdot 10^{-30}$ C.m e $\mu^D_{\text{butironitrila}} = 3,54 \cdot 10^{-30}$ C.m). O efeito da adição da acetonitrila ou butironitrila ao n-octanol parece ser a despolimerização do álcool auto-associado resultando na contribuição positiva para o volume em excesso.

Sandhu et al. (1986) estudaram o volume molar em excesso das soluções líquidas binárias contendo n-álcoois + acetonitrila a 308,15 K, obtendo valores negativos para a solução contendo metanol + acetonitrila, e volume molar em excesso positivo para as soluções contendo acetonitrila + etanol ao pentanol. O volume molar em excesso pode ser proveniente de dois tipos de interações, interações físicas resultantes principalmente de forças de dispersão com contribuições positivas e por interações específicas (solvatação) com contribuições negativas. O volume molar em excesso aumenta com o aumento do número de átomos de carbono da cadeia do álcool.

Nagata e Tamura (1988) estudaram o equilíbrio de fases líquido-vapor e líquido – líquido para sistemas binários e ternários contendo 1-butanol + acetonitrila. Os dados da entalpia molar em excesso apresentaram valores positivos em toda faixa de composição e foram correlacionados de modo satisfatório pelo modelo de associação desenvolvido por eles.

Letcher e Domańska (1994) estudaram a entalpia molar em excesso da solução líquida binária contendo acetonitrila + n-éteres a 298,15 K utilizando os modelos de soluções NRTL, UNIQUAC e UNIQUAC ASM. O modelo UNIQUAC ASM apresentou pior desempenho em relação aos modelos UNIQUAC e NRTL.

Saha, Das e Hazra (1995) estudaram a viscosidade e o volume molar em excesso da solução líquida binária contendo metanol + acetonitrila a 298,15 K, 308,15 K e 318,15 K, obtendo valores negativos para a viscosidade e para o volume molar em excesso em todas as temperaturas estudadas. O volume molar em excesso torna-se mais negativo a medida que a

temperatura aumenta, isso ocorre devido a quebra das ligações de hidrogênio do metanol e pela formação das ligações específicas entre as moléculas dos compostos.

Pina (1995) estudou o volume molar em excesso para as soluções líquidas binárias contendo 1-heptanol e 1-octanol + acetonitrila a 293,15 K, 298,15 K e 313,15 K, obtendo valores positivos para o volume molar em excesso em toda faixa de composição. O volume molar em excesso aumenta com o aumento da cadeia hidrocarbônica do álcool e com o aumento da temperatura. As curvas obtidas apresentaram formas parabólicas e o modelo ERAS correlacionou os dados experimentais de forma satisfatória.

Aznarez e Postigo (1998) estudaram o volume molar em excesso das soluções líquidas binárias contendo acetonitrila + n-álcoóis (metanol ao decanol) a 298,15 K utilizando a teoria Prigogine-Flory-Patterson (PFP), obtendo valores negativos para o volume molar em excesso para a solução contendo acetonitrila + metanol, volume molares em excesso positivos e negativos para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila + etanol e acetonitrila + propanol e valores positivos para o volume molar em excesso da solução contendo acetonitrila + butanol ao decanol.

Nagata et al. (2000) desenvolveram um modelo de associação para representar o equilíbrio de fases (líquido-líquido e líquido-vapor) e a entalpia em excesso das soluções contendo álcool, anilina e acetonitrila. Os resultados mostraram boa concordância na representação das propriedades termodinâmicas para as soluções binárias contendo álcool + acetonitrila, álcool + anilina e álcool + misturas de alcoóis utilizando o modelo proposto.

Martins et al. (2000) estudaram o volume molar em excesso de soluções líquidas binárias contendo acetonitrila + metanol ao 1-decanol a 298,15 K, utilizando o método de regressão mínimos quadrados e por minimização do valor absoluto e do valor relativo dos resíduos, para determinar a possibilidade de aplicação dos mesmos no cálculo de parâmetros de interação molecular em modelos termodinâmicos de soluções, a fim de comparar os valores calculados e os dados experimentais das grandezas.

Letcher e Naicker (2001) estudaram a entalpia molar em excesso e o volume molar em excesso das soluções líquidas binárias contendo n-alcoóis + nitrilas a 298,15 K e 0,1 MPa, obtendo valores positivos e elevados para a entalpia molar em excesso e valores positivos e

negativos para o volume molar em excesso. Foi utilizados os modelos ERAS e Flory-Benson-Treszczanowicz (FBT) para correlacionar os dados obtidos, sendo que os dois modelos apresentaram desempenhos satisfatórios na correlação dos dados experimentais. O modelo ERAS correlacionou de forma mais satisfatória os dados experimentais em relação ao modelo FBT.

D'Agostini (2003) estudou a entalpia molar em excesso de soluções líquidas binárias contendo 1-heptanol + acetonitrila e 1-octanol + acetonitrila a 293,15 K, 313,15 K e 323,15 K e pressão atmosférica, obtendo valores positivos em toda faixa de composição nas temperaturas estudadas. A entalpia molar em excesso aumenta com o aumento da cadeia hidrocarbônica do álcool e com o aumento da temperatura. O modelo ERAS utilizado para correlacionar os dados experimentais foi satisfatório.

Lazarte et al. (2004) estudaram o volume molar em excesso, a viscosidade, o índice de refração e o equilíbrio de fases (líquido-vapor) a 303,15 K para a solução líquida binária contendo acetonitrila + clorofórmio, obtendo valores positivos para o volume molar em excesso e para o índice de refração e valores negativos para a viscosidade.

Galvão (2005) estudou a entalpia molar em excesso de soluções líquidas binárias contendo 1-pentanol e 1-hexanol + acetonitrila a 288,15 K, 298,15 K, 313,15 K e 323,15 K e pressão atmosférica e utilizou o modelo ERAS e a teoria PFP para correlacionar os dados experimentais, obtendo valores positivos para entalpia molar em excesso em função da fração molar. A entalpia molar em excesso aumenta com o aumento da cadeia carbônica do álcool. O modelo ERAS e a teoria PFP correlacionaram satisfatoriamente os dados experimentais da entalpia molar em excesso.

Domańska e Marciniak (2005) estudaram o equilíbrio de fases (líquido-líquido e sólido-líquido) e o volume molar em excesso das soluções contendo n-álcoóis + acetonitrila, propanonitrila e butanonitrila a 298,15 K, utilizando os modelos UNIFAC, ERAS e FBT, obtendo valores positivos para o volume molar em excesso para todas as soluções estudadas. O modelo FBT não correlacionou satisfatoriamente os dados experimentais, os modelos ERAS e UNIFAC utilizados para correlacionar os dados experimentais apresentaram resultados

satisfatórios. O modelo ERAS correlacionou de forma mais satisfatória os dados experimentais em comparação ao modelo UNIFAC.

Tahery et al. (2006) estudaram a densidade, tensão superficial e volume molar em excesso da solução líquida binária contendo acetonitrila + n-alcoóis a 293,15 K, obtendo valores positivos para a tensão superficial da solução contendo metanol + acetonitrila e valor negativo para as soluções contendo acetonitrila + etanol a pentanol. O volume molar em excesso apresentou valor negativo para as soluções contendo metanol + acetonitrila, acetonitrila + propanol ao pentanol e volume molar em excesso negativo e positivo para a solução acetonitrila + etanol.

Este trabalho tem como objetivo continuar o estudo do comportamento experimental da entalpia molar em excesso, (Mato e Coca, 1969), (Nagata e Tamura, 1985 e 1988), (D' Agostini, 2003) e (Galvão, 2005), envolvendo os sistemas contendo acetonitrila + 1-nonanol e acetonitrila + 1-decanol a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K e pressão atmosférica.

3. Formalismo Termodinâmico

O equacionamento apresentado neste capítulo, bem como as definições, foram baseados nos trabalhos de Prigogine (1954), Abbott e Van Ness (2001), Prausnitz (1986) e Galvão (2005).

3.1 Definições

Uma grandeza em excesso é definida como a diferença entre o valor da grandeza da solução em estudo e o valor da grandeza da solução ideal, nas mesmas condições de temperatura (T), pressão (P) e quantidade de matéria (n).

Matematicamente:

$$M^E(T, P, n_1, \dots, n_m) = M(T, P, n_1, \dots, n_m) - M^{\text{ideal}}(T, P, n_1, \dots, n_m) \quad (3.1.1)$$

em que :

M^E : grandeza em excesso da solução;

M : grandeza da solução em estudo;

M^{ideal} : grandeza da solução ideal.

Para a entalpia em excesso tem-se:

$$H^E(T, P, n_1, \dots, n_m) = H(T, P, n_1, \dots, n_m) - H^{\text{ideal}}(T, P, n_1, \dots, n_m) \quad (3.1.2)$$

em que :

H^E : entalpia em excesso da solução;

H : entalpia da solução em estudo;

H^{ideal} : entalpia da solução ideal.

A entalpia em excesso na forma de grandeza molar parcial é representada pela equação (3.1.3).

$$h_i^{-E} = \left(\frac{\partial H^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (3.1.3)$$

em que :

h_i^{-E} : entalpia molar parcial em excesso do componente i na solução binária;

n_i : quantidade de matéria do componente i na solução binária;

n_j : quantidade de matéria do componente j na solução binária.

3.2 Relação da grandeza em excesso com a grandeza de mistura

Uma grandeza de mistura ΔM_{Mix} é definida como a diferença entre o valor da grandeza da solução em estudo e a soma dos valores das grandezas molares dos componentes puros considerando o estado padrão, na mesma temperatura e pressão que a solução multiplicada pelas quantidades de matéria, conforme a equação:

$$\Delta M_{\text{Mix}}(T, P, n_1, \dots, n_m) = M(T, P, n_1, \dots, n_m) - \sum_{i=1}^m n_i M_i^0(T, P) \quad (3.2.1)$$

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

$$M^{\text{ideal}} = \sum_{i=1}^m n_i M_i^0 \quad (3.2.2)$$

Nesse caso,

$$\Delta M_{\text{Mix}} = M - M^{\text{ideal}} \quad (3.2.3)$$

A grandeza em excesso foi definida em (3.1.1) como:

$$M^{\text{E}}(T, P, n_1, \dots, n_m) = M(T, P, n_1, \dots, n_m) - M^{\text{ideal}}(T, P, n_1, \dots, n_m) \quad (3.2.4)$$

Substituindo a equação (3.2.3) em (3.2.4), obtém-se a equação (3.2.5).

$$M^{\text{E}} = \Delta M_{\text{Mix}} \quad (3.2.5)$$

A relação descrita pela equação (3.2.5) diz que a grandeza termodinâmica de mistura é igual à grandeza termodinâmica em excesso. Portanto, essa relação só é válida para funções termodinâmicas extensivas que satisfazem o critério estabelecido pela equação (3.2.2). As grandezas que apresentam este comportamento são o volume (V), a entalpia (H), a energia interna (U), a capacidade calorífica a pressão constante (C_p) e a capacidade calorífica a volume constante (C_v).

Do formalismo da Termodinâmica tem-se:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_m} \quad (3.2.6)$$

em que :

C_p : capacidade calorífica da solução;

H : entalpia da solução;

T : temperatura da solução.

Para a solução ideal:

$$C_p^{\text{ideal}} = \left(\frac{\partial H^{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_{P, n_1 \dots n_m} \quad (3.2.7)$$

em que :

C_p^{ideal} : capacidade calorífica da solução ideal;

H^{ideal} : entalpia da solução ideal;

T : temperatura da solução.

$$C_p^{\text{E}} = C_p - C_p^{\text{ideal}} \quad (3.2.8)$$

em que:

$$C_p^{\text{E}} = \left(\frac{\partial (H - H^{\text{ideal}})}{\partial T} \right)_{P, n_1 \dots n_m} = \left(\frac{\partial H^{\text{E}}}{\partial T} \right)_{P, n_1 \dots n_m} \quad (3.2.9)$$

Através da equação (3.2.9) pode-se calcular a capacidade calorífica em excesso a pressão constante se conhecermos a variação da entalpia em excesso e a variação da temperatura.

Uma maneira de expressar as funções termodinâmicas de uma fase homogênea e composição constante consiste em relacionar a grandeza a duas variáveis intensivas, geralmente escolhe-se pressão (P) e temperatura (T), pois essas variáveis são facilmente medidas. Dessa

forma, de maneira análoga, o enfoque aplicado a grandezas em excesso consiste na determinação

$$\text{de } \left(\frac{\partial M^E}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_m} \text{ e } \left(\frac{\partial M^E}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_m} .$$

A equação (3.2.10) apresenta a relação da energia de Gibbs em excesso com a entalpia em excesso e com a entropia em excesso.

$$\frac{G^E}{T} = \frac{H^E}{T} - S^E \quad (3.2.10)$$

Derivando-se parcialmente o quociente G^E/T em relação a T e levando-se em conta a expressão (3.2.10), obtém-se:

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G^E}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_m} = - \frac{H^E}{T^2} \quad (3.2.11)$$

Essa expressão é importante, pois mostra a relação entre uma grandeza relacionada com o equilíbrio de fases G_m^E com uma grandeza relacionada com a calorimetria H_m^E .

A grandeza parcial molar correspondente a energia de Gibbs em excesso G_m^E é dada pela expressão:

$$\bar{g}_i^E = \bar{g}_i - \bar{g}_i^{\text{ideal}} \quad (3.2.12)$$

$$\bar{g}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (3.2.13)$$

em que :

- \bar{g}_i^E : energia de Gibbs parcial molar em excesso do componente i;
 \bar{g}_i : energia de Gibbs parcial molar do componente i na solução real;
 \bar{g}_i^{ideal} : energia de Gibbs parcial molar do componente i na solução ideal;
 R : constante universal dos gases ideais;
 T : temperatura da solução;
 γ_i : coeficiente de atividade;
 V : volume da solução;
 P : pressão da solução;
 x : fração molar.

A dependência do coeficiente de atividade γ_i com a temperatura é dada pela expressão:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P,x} = - \frac{\bar{h}_i^E}{RT^2} = \frac{h_{i(\text{puro})} - \bar{h}_i}{RT^2} \quad (3.2.14)$$

em que:

- \bar{h}_i^E : entalpia parcial molar em excesso do componente i na solução;
 \bar{h}_i : entalpia parcial molar do componente i na solução real;
 $h_{i(\text{puro})}$: entalpia do componente i puro na solução.

A expressão (3.2.14) representa a relação do coeficiente de atividade do componente i na solução com a entalpia parcial molar em excesso, mantendo a temperatura e a composição constante.

4. Modelagem

4.1 Modelo ERAS (Extended Real Associated Solution)

O modelo ERAS combina a equação de estado de Flory (1944) com o modelo de solução associada de Kretschmer - Wiebe (1954). O modelo é aplicado para soluções líquidas binárias que apresentam auto-associação ou associação cruzada.

O modelo ERAS originalmente foi desenvolvido para correlacionar os dados experimentais das soluções líquidas binária contendo álcool + hidrocarbonetos, tem sido aplicado a soluções líquidas binárias contendo álcool + nitrilas e álcool + aminas.

As equações obtidas para as grandezas em excesso são divididas em duas parcelas, uma parcela de natureza física devido as interações de Van der Waals incluindo os efeitos do volume livre e as interações dipolo-dipolo e outra de natureza química envolvendo interações químicas.

A expressão para a entalpia molar em excesso é representada por dois termos, a entalpia molar em excesso física (H_{ph}^E) e a entalpia molar em excesso química (H_c^E).

$$H_{ERAS}^E = H_{ph}^E + H_c^E \quad (4.1.1)$$

com

$$H_{ph}^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) \left[\frac{\phi_A P_A^*}{\tilde{V}_A} + \frac{\phi_B P_B^*}{\tilde{V}_B} - \frac{P_M^*}{\tilde{V}_M} \right] \quad (4.1.2)$$

em que:

V_A^* e V_B^* : volumes característicos dos componentes puros A e B;

ϕ_A e ϕ_B : frações volumétricas dos componentes A e B;

P_A^* , P_B^* e P_M^* : pressões características dos componentes A, B e da solução;

\tilde{V}_A , \tilde{V}_B e \tilde{V}_M : volumes reduzidos dos componentes A, B e da solução.

A expressão da contribuição química da entalpia molar em excesso para uma solução líquida binária em que A e B se autoassociam e A e B formam um agregado de associações cruzadas AB é dada por:

$$H_c^E = x_A K_A \Delta h_A^* (\varphi_{A1} - \varphi_{A1}^0) + x_B K_B \Delta h_B^* (\varphi_{B1} - \varphi_{B1}^0) + x_A K_{AB} \Delta h_{AB}^* \frac{\varphi_{B1} (1 - K_A \varphi_{A1})}{\left(\frac{V_B}{V_A}\right) (1 - K_B \varphi_{B1}) + K_{AB} \varphi_{B1}} - \frac{P_M^* V_c^E}{\tilde{V}_M^2} \quad (4.1.3)$$

em que:

K_A e K_B : constantes de associação dos componentes puros A e B;

Δh_A^* e Δh_B^* : entalpia molar de associação dos componentes puros A e B ou entalpia de formação da ligação de hidrogênio;

Δh_{AB}^* : entalpia molar de associação cruzada (solvatação) ou energia de associação por mol de ligação de hidrogênio devido à associação cruzada;

φ_{A1} e φ_{B1} : frações volumétricas do monômero A e do monômero B na solução;

φ_{A1}^0 e φ_{B1}^0 : frações volumétricas do monômeros A e B nos líquidos puros A e B;

V_A e V_B : volumes molares dos componentes A e B;

K_{AB} : constante de associação cruzada;

V_c^E : contribuição química para o volume em excesso.

A expressão para o volume molar em excesso é representada por dois termos, o volume molar em excesso físico (V_{ph}^E) e o volume molar em excesso químico (V_c^E) para um sistema binário composto pelos componentes A e B.

$$V_{ERAS}^E = V_{ph}^E + V_c^E \quad (4.1.4)$$

A expressão para a contribuição química do volume molar em excesso para uma solução líquida binária em que A e B se associam e A e B formam um agregado de associações cruzadas AB é dada por:

$$V_c^E = \frac{x_A K_A \Delta v_A^* \tilde{V}_M (\varphi_{A1} - \varphi_{A1}^0) + x_B K_B \Delta v_B^* \tilde{V}_M (\varphi_{B1} - \varphi_{B1}^0) + x_A K_{AB} \Delta v_{AB}^* \tilde{V}_M \varphi_{B1} (1 - K_A \varphi_{A1})}{\left(\frac{V_B}{V_A}\right) (1 - K_B \varphi_{B1}) + K_{AB} \varphi_{B1}} \quad (4.1.5)$$

Para os sistemas estudados, considerou-se que somente A (álcool) se associa e que A e B (acetonitrila) formam um agregado de associações cruzadas. Assim, as expressões das contribuições químicas para a entalpia em excesso e para o volume em excesso, reduzem-se as equações abaixo:

$$H_c^E = x_A K_A \Delta h_A^* (\varphi_{A1} - \varphi_{A1}^0) + x_A K_{AB} \Delta h_{AB}^* \frac{\varphi_{B1} (1 - K_A \varphi_{A1})}{\left(\frac{V_B}{V_A}\right) (1 - K_B \varphi_{B1}) + K_{AB} \varphi_{B1}} - \frac{P_M^* V_c^E}{\tilde{V}_M^2} \quad (4.1.6)$$

$$V_c^E = x_A K_A \Delta v_A^* \tilde{V}_M (\varphi_{A1} - \varphi_{A1}^0) + x_A K_{AB} \Delta v_{AB}^* \tilde{V}_M \frac{\varphi_{B1} (1 - K_A \varphi_{A1})}{\left(\frac{V_B}{V_A}\right) (1 - K_B \varphi_{B1}) + K_{AB} \varphi_{B1}} \quad (4.1.7)$$

As grandezas apresentadas na equação (4.1.3) são as mesmas apresentadas para a equação (4.1.5) com exceção de Δv_{AB}^* que é o volume molar de associação cruzada e \tilde{V}_M , o volume reduzido da solução. Nas equações (4.1.3) e (4.1.5) os parâmetros K_{AB} , Δh_{AB}^* e Δv_{AB}^* estão relacionados com as interações e as associações entre as moléculas diferentes e são obtidos pelo método de regressão.

As frações volumétricas do monômero A, φ_{A1} e do monômero B, φ_{B1} na solução são obtidos pela resolução simultânea do sistema de duas equações.

$$\varphi_A = \frac{\varphi_{A1}}{(1 - K_A \varphi_{A1})^2} \left[1 + \frac{V_A K_{AB} \varphi_{B1}}{V_B (1 - K_B \varphi_{B1})} \right] \quad (4.1.8)$$

$$\varphi_B = \frac{\varphi_{B1}}{(1 - K_B \varphi_{B1})^2} \left[1 + \frac{K_{AB} \varphi_{A1}}{(1 - K_A \varphi_{A1})} \right] \quad (4.1.9)$$

A fração volumétrica do monômero A no líquido puro A, φ_{A1}^0 deve ser obtida da equação (4.1.8) e (4.1.9) fazendo-se $\phi_A=1$ e $\phi_B=0$ e a fração volumétrica do monômero B no líquido puro B, φ_{B1}^0 é obtida fazendo $\phi_B=1$ e $\phi_A=0$.

A fração volumétrica do componente A em um sistema binário é expressa em termos das frações molares e dos volumes característicos dos dois componentes, é dada por:

$$\varphi_A = \frac{x_A V_A^*}{x_A V_A^* + x_B V_B^*} = 1 - \varphi_B \quad (4.1.10)$$

$$\varphi_B = \frac{x_B V_B^*}{x_A V_A^* + x_B V_B^*} \quad (4.1.11)$$

Os volumes característicos V_A^* e V_B^* podem ser calculados a partir de dados dos coeficientes de expansão térmica α_i dos componentes puros, de acordo com as seguintes equações:

$$V_i^* = \left[\frac{1 + (\alpha_i - \alpha_i^*)T}{1 + \frac{4}{3}(\alpha_i - \alpha_i^*)T} \right]^3 V_i \quad (4.1.12)$$

em que:

V_i : volume molar;

α_i^* : contribuição devido aos efeitos de associação.

$$\alpha_i^* = \Delta h_i^* \Delta v_i^* \left[\frac{(4K_i + 1)^{\frac{1}{2}} - 2K_i(4K_i + 1)^{-\frac{1}{2}} - 1}{2K_i RT^2 V_i^*} \right] \quad (4.1.13)$$

em que:

R : constante universal dos gases;

T : temperatura de ensaio;

Δv_i^* : volume de reação de associação ou volume de formação da ligação de hidrogênio.

O significado físico de V^* é: volume característico por mol de molécula e refere-se a incorporação da molécula na espécie associada e apresenta valor menor em relação a molécula do monômero devido a contração do volume Δv^* , no qual ocorre quando as ligações de hidrogênio são formadas.

A dependência da constante de associação com a temperatura é dada pela equação de Van't Hoff:

$$K(T) = K(T_0) \exp \left[-\frac{\Delta H^*(T)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (4.1.14)$$

em que T_0 é a temperatura padrão a 298,15 K.

As grandezas reduzidas são definidas como:

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*} \quad (4.1.15)$$

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (4.1.16)$$

$$\tilde{V} = \frac{V}{V^*} \quad (4.1.17)$$

Os valores de P_i^* são calculados a partir de dados da compressibilidade isotérmica k_i , do coeficiente de expansão α_i e do volume reduzido \tilde{V}_i dos componentes puros através da equação:

$$P_i^* = \frac{\alpha_i - \alpha_i^*}{\left(k_i - \alpha_i^* T \frac{\Delta v_i^*}{\Delta h_i^*} \right)} T \tilde{V}_i^2 \quad (4.1.18)$$

Da equação de Flory reduzida, válida a baixas pressões e da definição das grandezas reduzidas, calcula-se a temperatura característica T_i^* :

$$T_i^* = T \frac{\tilde{V}_i^{\frac{4}{3}}}{\left(\tilde{V}_i^{\frac{1}{3}} - 1 \right)} \quad (4.1.19)$$

O valor do volume reduzido da solução \tilde{V}_M pode ser obtido pela solução iterativa da equação (4.1.19) fazendo as seguintes substituições: $T_i^* = T_M^*$ e $\tilde{V}_i = \tilde{V}_M$. O valor de T_M^* é obtido pela equação:

$$T_M^* = \frac{P_M^*}{\frac{P_A^* \phi_A}{T_A^*} + \frac{P_B^* \phi_B}{T_B^*}} \quad (4.1.20)$$

em que T_A^* e T_B^* são as temperaturas características dos líquido puros que estão relacionadas a distancia média entre as moléculas e P_A^* e P_B^* são as pressões características dos componentes puros e estão relacionadas a densidade de energia intermolecular. A pressão característica da solução P_M^* é obtida pelo uso da regra de mistura.

$$P_M^* = P_A^* \varphi_A + P_B^* \varphi_B - \varphi_A \theta_B \chi_{AB} \quad (4.1.21)$$

em que χ_{AB} é um parâmetro de interação física ajustável a dados experimentais de H_m^E do sistema em estudo e esta relacionado as diferenças das interações intermoleculares dos componentes na solução e θ_B é a fração superficial do componente B na solução e é definida por:

$$\theta_B = 1 - \theta_A = \frac{\varphi_B S_B}{\varphi_A S_A + \varphi_B S_B} \quad (4.1.22)$$

em que S_A e S_B são a relação da área superficial pelo volume da molécula da substância A (álcool) e da substância B (acetoneitrila) estimada pelo método de Bondi (1964). Essa relação é definida como:

$$S_i = \frac{A_i}{V_i} \quad (4.1.23)$$

em que A_i é a área superficial da molécula e V_i o volume da molécula.

Nas equações do modelo χ_{AB} , K_{AB} , Δh_{AB}^* e Δv_{AB}^* são parâmetros relacionados com as interações e as associações entre as moléculas não semelhantes, sendo obtidos pela correlação dos dados experimentais da grandeza em excesso em estudo. Os parâmetros K_A , K_B , Δh_A^* , Δh_B^* , Δv_A^* e Δv_B^* estão relacionados as auto-associações dos componentes puros.

4.2 Determinação do parâmetro ajustável

Todos os cálculos necessários para a determinação da entalpia molar em excesso através do modelo ERAS foram efetuados utilizando o software Matlab® versão 6.1.0.450 release 12.1. Na determinação dos parâmetros ajustáveis, χ_{AB} , Δv_{AB} , Δh_{AB} e K_{AB} a função minimizada foi o

desvio padrão médio existente entre os dados experimentais e os valores calculados pelo modelo ERAS. Na otimização utilizou-se um método de busca direta.

4.3 Teoria PFP (Prigogine – Flory – Patterson)

Flory e colaboradores (Flory (1965); Orwoll e Flory (1967); Flory, Orwoll e Vrij (1964); Flory, Orwoll e Vrij (1964); Orwoll e Flory (1967); Abe e Flory (1965)) desenvolveram uma teoria que relaciona grandezas em excesso com grandezas macroscópicas dos componentes puros. Essa teoria leva em consideração o conceito de grau de liberdade das moléculas proposto por Prigogine e colaboradores (Prigogine (1957); Prigogine, Trappeniers e Mathot (1953 a) e Prigogine, Trappeniers e Mathot (1953 b)). O modelo PF (Prigogine – Flory) foi inicialmente desenvolvido para explicar o comportamento termodinâmico de soluções formadas por hidrocarbonetos, posteriormente o modelo se mostrou eficaz também quando aplicado a sistemas com moléculas de tamanho e forma diferentes das encontradas nos hidrocarbonetos (GALVÃO, 2005).

O equacionamento completo da teoria Prigogine-Flory-Patterson encontra-se em (GALVÃO e FRANCESCONI, 2008).

4.3.1 Equações

A teoria PFP leva em consideração o efeito da contribuição de volume livre e da contribuição de interação para determinar a entalpia em excesso, conforme a equação (4.3.1.1).

$$H_m^E(\text{PFP}) = H_{V,L}^E + H_I^E \quad (4.3.1.1)$$

As contribuições de volume livre e de interação são dadas pela equação (4.3.1.2) e (4.3.1.3).

$$H_{V,L}^E = (x_A U_A^* + x_B U_B^*) \tilde{C}_p \left(\tilde{T}_U \right) \left(\psi_A \tilde{T}_A + \psi_B \tilde{T}_B \right) \quad (4.3.1.2)$$

e

$$H_I^E = (x_A U_A^* + x_B U_B^*) \left[-\tilde{U} \left(\tilde{T}_U \right) + \tilde{T}_U \tilde{C}_p \left(\tilde{T}_U \right) \right] \chi_{AB} \psi_A \theta_B \frac{1}{P_A^*} \quad (4.3.1.3)$$

em que:

x_A e x_B : frações molares dos componentes A e B na solução;

U_A^* e U_B^* : energia configuracional característica dos componentes puros na solução;

$\tilde{C}_p \left(\tilde{T}_U \right)$: capacidade calorífica reduzida da solução a \tilde{T}_U ;

ψ_A e ψ_B : frações de energia de contato dos componentes A e B na solução;

\tilde{T}_U : temperatura reduzida média da solução;

χ_{AB} : parâmetro de interação de Flory;

θ_B : fração de superfície do componente B na solução;

P_A^* : pressão característica do componente puro A na solução;

\tilde{T}_A e \tilde{T}_B : temperatura reduzida dos componentes puros na solução;

$\tilde{U} \left(\tilde{T}_U \right)$: energia configuracional reduzida da solução a \tilde{T}_U .

A teoria PFP apresenta duas vantagens importantes: é um modelo que utiliza apenas dados dos componentes puros (coeficiente de expansão térmica, coeficiente de compressibilidade isotérmica e volume molar) e possui um único parâmetro ajustável, que é o parâmetro de interação de Flory. A desvantagem desse modelo é explicar só as interações físicas.

4.4 Determinação do parâmetro ajustável

Todos os cálculos necessários para a determinação da entalpia molar em excesso pela teoria PFP foram efetuados utilizando a Planilha do Microsoft Office Excel 97-2003. Na determinação do parâmetro ajustável χ_{AB} , a função minimizada foi o desvio padrão médio existente entre os dados experimentais e os valores calculados pela teoria PFP. Na otimização utilizou-se um método de busca direta.

5. Metodologia, Equipamentos e Procedimentos

5.1 Reagentes

A água utilizada nos experimentos foi obtida em laboratório por destilação e deionização. Os demais reagentes, etanol (Merck, p.a 99,80 mol%), ciclohexano (Alfa Aesar, p.a > 99 mol%), n-hexano (Alfa Aesar, p.a 99 mol%), acetonitrila (Merck, p.a 99,99 mol%), 1-decanol (Merck, p.a 99 mol%) e 1-nonanol (Alfa Aesar, p.a 99 mol%) tiveram sua pureza verificada por ensaios físicos-químicos de densidade e índice de refração e foram utilizados sem purificação adicional. Os valores das densidades dos reagentes foram obtidos utilizando-se um densímetro do tipo oscilador mecânico Anton Parr, modelo DMA 55 (incerteza $\pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), na faixa de temperatura de 263,15 K a 333,15 K, e os índices de refração foram obtidos utilizando-se um refratômetro da Ataga modelo 3T (incerteza $\pm 1 \cdot 10^{-4}$), na faixa de temperatura de 273,15 K a 323,15 K e são apresentados na tabela 7.2.1.

5.2 Metodologia utilizada

Neste trabalho foi utilizado o método da calorimetria utilizando um calorímetro de mistura Parr 1455 modificado por Nagamachi (1996) para determinar os valores de entalpia molar em excesso das soluções líquidas binárias através da medição da variação de temperatura (ΔT_{calor}) provocada quando os componentes são misturados.

A capacidade calorífica molar necessária para a obtenção dos valores de H_m^E , também foi determinado (usando o procedimento da chamada calorimetria reversa) usando o mesmo equipamento.

5.3 Descrição do equipamento

Os calorímetros podem ser classificados em termos do princípio de medição (compensação pela transição de fases, compensação por efeitos termoelétricos, medição de uma diferença de temperatura dependente do tempo, medição de uma diferença de temperatura local) e em termos de operação (isotérmicos, isoperibólicos, adiabáticos, de temperatura exploratória e isotérmico de condução de calor) (Hemminger e Hölne, 1984), neste trabalho utilizou-se um calorímetro de solução.

O calorímetro de solução utilizado neste trabalho é uma versão modificada do calorímetro modelo Parr 1455 de fabricação da Parr Instruments Company (figura 5.3.1). O equipamento é constituído por um vaso Dewar (8) que contém um dos reagentes utilizado, o qual fica em contato com a célula rotativa de vidro (1) que contém o outro reagente no seu interior. A célula de vidro contém uma abertura na parte inferior, a qual possui uma tampa de Teflon (2) em forma de disco para sua vedação. Esse disco possui, em um dos lados, um encaixe para que seja introduzida uma haste de vidro (12) cuja a função é empurrar o disco de Teflon da célula de vidro para baixo e liberar o reagente contido em seu interior permitindo que os reagentes se misturem durante a realização do experimento. O vaso Dewar possui uma tampa de Teflon (16), cuja função é servir de suporte para a célula, para o termistor (14) que mede a variação da temperatura quando ocorre a mistura dos reagentes, essas variações são medidas na faixa de trabalho de 0°C a -70°C e para a resistência elétrica (10), introduzida com modificação por Nagamachi (1996), para a aplicação do procedimento de calibração da calorimetria reversa. Após o encaixe da tampa de Teflon no vaso Dewar, é necessária a introdução de uma polia (4) com uma haste metálica, em um encaixe de material plástico (3), existente na extremidade superior da célula de vidro, que serve de eixo para movimentá-la. Essa polia é conectada a outra polia (6), encaixada em um motor elétrico (7), através de uma correia de borracha (5), movimentando a célula. Ao ser fechado com a tampa de teflon, o conjunto é inserido no banho termostático (9), para permitir que a temperatura do meio em que o calorímetro está inserido fique constante durante o experimento, na qual a temperatura é ajustada para a temperatura de ensaio. O motor elétrico e o termistor são ligados a unidade microprocessadora (13), a qual converte o sinal recebido captado pelo termistor em sinais

elétricos (temperatura) pela unidade microprocessadora e é enviado ao computador (15), que gera um termograma, através da qual pode realizar a leitura da variação da temperatura antes e durante o experimento. O computador e a unidade processadora ligados e interligados (via cabo com conexão RS 232 em uma extremidade e serial (9 pinos) na outra) e o programa desenvolvido para a calorimetria (em linguagem Visual Basic) acionado no computador aparecerá um diagrama de temperatura em função do tempo).

O diagrama é construído no Excel através dos dados armazenados no programa desenvolvido. A figura (5.3.1) mostra o esquema do calorímetro.

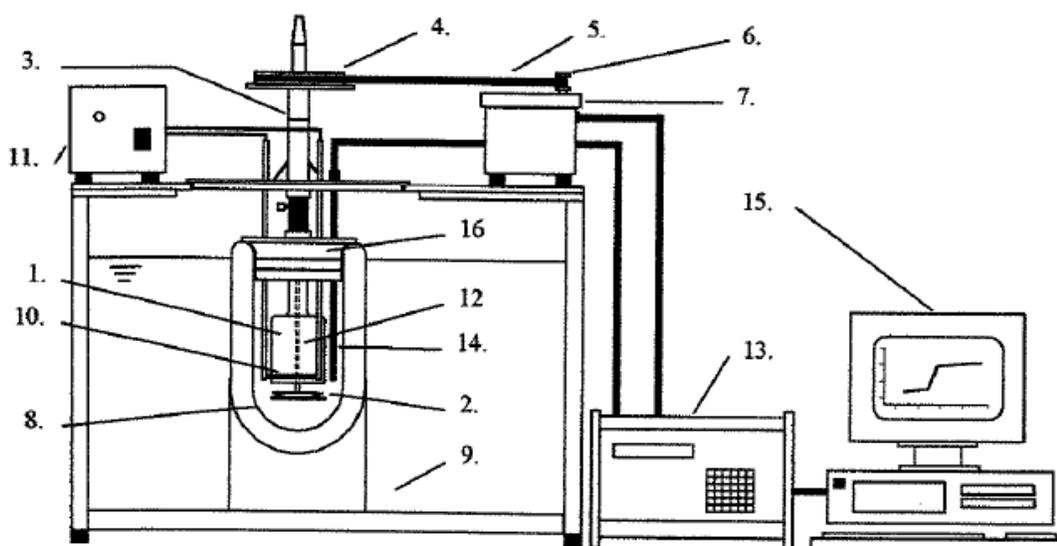


Figura 5.3.1 – Esquema do calorímetro: 1- célula de vidro, 2- Disco de Teflon, 3- Eixo, 4- Polia, 5- Correia, 6- Polia do motor, 7- Motor Elétrico, 8- Vaso Dewar, 9- Banho Termostático, 10- Resistência Elétrica, 11- Fonte de Tensão, 12- Haste de Vidro, 13- Unidade microprocessadora, 14- Termistor, 15- Computador, 16- Tampa do Vaso Dewar.

A figura (5.3.2) mostra o equipamento com suas respectivas partes (CHECONI, 2009).



Figura 5.3.2 – Tampa de Teflon do Vaso Dewar – Nesta tampa se encontram inseridos a célula de vidro, o termistor e a resistência elétrica.

5.4 Procedimentos experimentais

As quantidades de substâncias contidas em cada uma das soluções foram determinadas utilizando uma balança analítica, Mettler Toledo PB 3002 (precisão de 10^{-2} g e incerteza $\pm 0,005$ g). A célula de vidro fechada com a tampa de teflon foi colocada sobre o prato da balança Mettler Toledo e preenchida com um dos reagentes. O mesmo procedimento foi utilizado para carregar o vaso Dewar com o outro reagente. Depois de carregado o vaso Dewar e a célula de vidro, encaixam-se a tampa de Teflon do vaso Dewar e o termistor e o conjunto é mergulhado no banho termostático. Os fios da fonte de tensão e da resistência elétrica são conectados junto com a correia, a polia e o motor. Iniciam-se os preparativos para a execução dos procedimentos experimentais de observação do efeito térmico referente à mistura dos reagentes bem como a variação de temperatura pelo fornecimento de energia elétrica (via resistor).

A leitura da temperatura é feita em uma carta apropriada denominada termograma gerado pelo computador. Os sinais do termistor são enviados ao computador através da unidade processadora (via cabo com conexão RS 232 em uma extremidade e serial (9 pinos) na outra), o programa desenvolvido para a calorimetria (em linguagem Visual Basic) é aberto no computador,

esse programa mostrará um diagrama de temperatura em função do tempo), insere-se o código *301, seguido do comando “on”, na unidade processadora para que a comunicação computador-unidade seja estabelecida. Em seguida, aciona-se o comando “Comunicação” que aparece na tela do computador cujo código *194 aparecerá no visor da unidade, indicando que a comunicação foi estabelecida. Após a verificação do funcionamento dos equipamentos é necessário interromper o registro da temperatura através do comando “Parar” na tela do programa, pois esse registro não é utilizado no experimento.

Após o acionamento do agitador através do código *101 seguido do número 1 na unidade processadora, aciona-se o comando “Ler” via computador e o registro da temperatura do interior do vaso Dewar é iniciado. Com a estabilização da temperatura no interior do vaso Dewar abre-se a tampa de Teflon da célula de vidro com o auxílio de uma haste de vidro inserida no orifício da célula para que as substâncias entrem em contato uma com a outra a fim de formar uma nova solução. Essa adição provocará um efeito térmico que se constata pela variação da temperatura (observada no gráfico através de uma curva formada) com o passar do tempo.

Após alguns segundos a temperatura fica constante, significando que o procedimento da mistura já terminou. Nesse momento aciona-se o comando “Parar” na tela do computador. As informações geradas aparecem na tela do computador e são armazenadas em um arquivo eletrônico com terminação “dat”. Com esses dados pode-se plotar o gráfico temperatura versus tempo utilizando o aplicativo Excel.

Para determinação da variação de temperatura da solução pelo fornecimento de certa quantidade de calor (calorimetria reversa), aciona-se o comando “Ler” do programa do calorímetro e aguarda-se até que a temperatura fique constante para acionar a resistência elétrica. Neste trabalho adotou-se o fornecimento de energia elétrica de 90 segundos, dividido em três intervalos de 30 segundos (figura 6.3.1), utilizando um cronômetro onde um pequeno erro no intervalo de tempo na medição acarreta em diferentes valores para a quantidade de calor fornecida. Ao final do procedimento, armazenam-se os dados em outro arquivo eletrônico.

6. Roteiro de Cálculos

6.1 Cálculos das quantidades de substâncias puras e das soluções através do procedimento de diluições sucessivas

O primeiro procedimento experimental consiste na determinação das massas dos componentes puros através da gravimetria. Conhecendo-se as massas molares M_i e M_j e as massas m_i e m_j (obtidas experimentalmente) dessas substâncias, é possível calcular a quantidade de matéria n_i e n_j de cada uma delas e conseqüentemente calcular a quantidade de matéria total n_T da solução formada e sua fração molar.

Esse procedimento é referente à primeira solução formada a partir dos componentes puros. Para a obtenção das demais frações molares segue-se o procedimento abaixo.

A quantidade n_{T1} de solução contida no vaso Dewar usada no primeiro experimento é maior do que a necessária para a realização do segundo experimento, devido às limitações volumétricas do calorímetro, então é necessário descartar uma pequena quantidade de solução contida no vaso Dewar. O volume retirado da solução deve ser o mesmo volume que é colocado na célula. Portanto, a concentração da solução será sempre calculada considerando o mesmo volume final da solução. O procedimento é repetido para a próxima medida e os volumes retirados da solução variam dependendo do número de pontos experimentais que se deseja obter.

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

$$n_2 = n_{T1} \frac{m_2}{m_{T1}} \quad (6.1.1)$$

em que m_2 é a massa da primeira solução que fará parte da segunda solução, n_{T1} é a soma das quantidades dos reagentes puros da primeira solução e m_{T1} é a massa total da primeira solução.

Essa quantidade n_2 é inserida no vaso Dewar e uma nova quantidade n_j de solução líquida pura j devem ser carregadas na célula de vidro para ser adicionada a quantidade n_2 quando for realizado o procedimento de mistura para a obtenção da segunda solução, de quantidade total n_{T2} . Então a quantidade dessa nova solução será:

$$n_{T2} = n_2 + n_j \quad (6.1.2)$$

$$n_j = \frac{m_{j3}}{M_j} \quad (6.1.3)$$

em que:

m_{j3} : massa acrescentada na célula de vidro para formar a nova solução.

A quantidade da substancia j presente na primeira solução, descontando a massa de solução retirada para formar a segunda solução é representado pela equação (6.1.4).

$$m_{j2} = m_j - \left(\frac{m_{j3}m_j}{m_{T1}} \right) \quad (6.1.4)$$

A quantidade da substancia i presente na primeira solução, descontando a massa de solução retirada para formar a segunda solução é representado pela equação (6.1.5).

$$m_{i2} = m_i - \left(\frac{m_{j3}m_i}{m_{T1}} \right) \quad (6.1.5)$$

em que:

m_{i2} : massa do componente i presente na segunda solução.

A quantidade da substância j presente na segunda solução é:

$$m_2 = m_{j2} + m_{j3} \quad (6.1.6)$$

em que:

m_2 : massa do componente j presente na segunda solução;

m_{j2} : massa do componente j presente na primeira solução, descontando a massa de solução retirada para formar a segunda solução.

A quantidade de matéria do componente i presente na segunda solução é:

$$n_{i2} = \frac{m_{i2}}{M_i} \quad (6.1.7)$$

A fração molar do componente i presente na segunda solução é:

$$x_{i2} = \frac{n_{i2}}{n_{T2}} \quad (6.1.8)$$

A quantidade de matéria do componente j presente na segunda solução é:

$$n_{j2} = \frac{m_2}{M_j} \quad (6.1.9)$$

A fração molar do componente j presente na segunda solução é:

$$x_{j2} = \frac{n_{j2}}{n_{T2}} \quad (6.1.10)$$

A substância j está sendo concentrada e a substância i está sendo diluída à medida que se realizam os procedimentos de mistura. É possível também realizar o processo inverso, concentrar-se i ao invés de j. Isso depende da diferença entre as massas molares das substâncias envolvidas no experimento, pois há a limitação da quantidade de substância, tanto na célula de vidro como no Dewar.

6.2 Determinação da entalpia molar em excesso (H_m^E)

A variação térmica ΔT_{calor} , resultante da mistura dos reagentes é obtida graficamente. Essa variação relaciona-se com a entalpia molar em excesso H_m^E através da expressão.

$$H_m^E = -\left(C_{pm} + \frac{C_v}{n}\right)\Delta T_{\text{calor}} \quad (6.2.1)$$

em que n é a quantidade de substância da solução em estudo, em mol, C_{pm} é a capacidade calorífica molar da solução em $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ e C_v é a capacidade calorífica do vaso Dewar em $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$. Essa equação é aplicada somente quando forem utilizadas substâncias puras no procedimento de mistura.

O procedimento para se obter ΔT_{calor} esta esquematizado na figura (6.2.1). A leitura do termograma é feita pela diferença entre o ponto inicial (antes da mistura) e o ponto final do

processo de mistura, quando a curva atinge o patamar em que a temperatura da solução permanece constante.

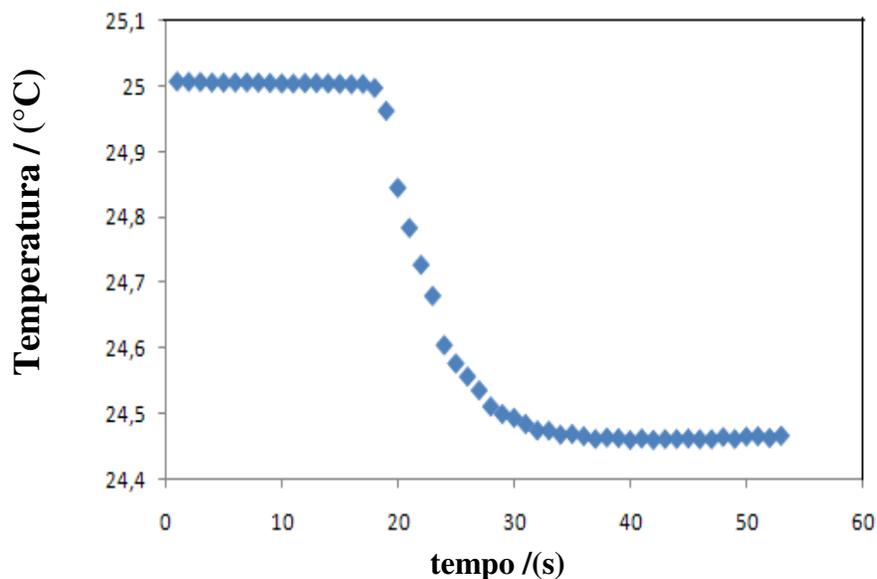


Figura 6.2.1– Variação da temperatura devido à adição de acetonitrila à solução contendo 1-nonanol + acetonitrila, para a formação da vigésima solução, cuja temperatura inicial é de 25°C (ou 298,15 K).

Para minimizar o efeito da evaporação das substâncias no interior do vaso Dewar, o volume total de substância (solução) em seu interior, após o procedimento de mistura (liberação do disco de teflon posicionado na parte inferior da célula de vidro), deve ser de 115 ml, diminuindo-se ao máximo o espaço entre a tampa do Dewar e a superfície da solução formada. Devido à limitação do Dewar e da célula de vidro (essa capaz de conter apenas 20 ml de substância líquida em seu interior), não é possível determinar a entalpia molar em excesso a partir da mistura de substâncias puras em todo o intervalo de composição (fração molar entre 0 e 1), limitando-se a obter dados de H_m^E somente à faixas extremas de composição e impossibilitando sua obtenção nas faixas intermediárias. Para solucionar esse problema, utiliza-se o método de diluição sucessiva que consiste em colocar no Dewar uma solução cuja entalpia em excesso possa ser previamente determinada, no lugar de uma substância pura. Na célula de vidro, coloca-se a substância pura, que será misturada a solução do Dewar, que por sua vez, após a repetição do

procedimento de mistura por diversas vezes, estará concentrada. O experimento, nessas condições, fornece a entalpia de diluição, que em conjunto com a entalpia molar em excesso (determinada previamente) da solução inicial no Dewar, permitindo calcular a entalpia molar em excesso da solução final (de composição intermediária) através da equação:

$$H_m^E = \frac{n_0}{n} H_{m0}^E - \left(C_{pm} + \frac{C_v}{n} \right) \Delta T_{calor} \quad (6.2.2)$$

em que:

n_0 : quantidade de substância da solução inicial no Dewar antes da mistura (mol);

n : quantidade de solução formada após a mistura no Dewar (mol);

H_{m0}^E : entalpia molar em excesso ($J \cdot mol^{-1}$) da solução inicial no Dewar.

A entalpia molar em excesso da solução inicial H_{m0}^E é relativa a mesma temperatura de referência (T_r), neste trabalho são 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K. Há, então a necessidade de corrigi-la para a temperatura média de ensaio (T_m) pelo método de Dickinson (Wadsö, 1966), que é a temperatura em que o ensaio é efetuado, e seu valor é muito próximo ao valor de (T_r), utilizando-se C_{pm0}^E , que é a capacidade calorífica molar em excesso da solução inicial e T_{m0} , que é a temperatura da solução inicial. A equação (6.2.2) torna-se:

$$H_m^E = \frac{n_0}{n} [H_{m0}^E + C_{pm0}^E (T_{m0} - T_r)] - \left(C_{pm} + \frac{C_v}{n} \right) \Delta T_{calor} \quad (6.2.3)$$

Mas há também a necessidade de se obter a entalpia molar em excesso H_m^E corrigida desde a temperatura média de ensaio (T_m) até a de referência (T_r), desta vez utilizando-se C_{pm}^E , que é a capacidade calorífica molar em excesso da solução final no Dewar. A equação (6.2.3) torna-se:

$$H_m^E = \frac{n_0}{n} [H_{m0}^E + C_{pm0}^E (T_{m0} - T_r)] - \left(C_{pm} + \frac{C_v}{n} \right) \Delta T_{calor} + C_{pm}^E (T_r - T_m) \quad (6.2.4)$$

Essa expressão é geral e quando forem utilizadas somente substâncias puras, tem se $n_0 = 0$ e a equação (6.2.4) torna-se:

$$H_m^E = - \left(C_{pm} + \frac{C_v}{n} \right) \Delta T_{calor} + C_{pm}^E (T_r - T_m) \quad (6.2.5)$$

O valor da capacidade calorífica das substâncias puras é encontrado na literatura, enquanto que dados da capacidade calorífica de uma determinada solução não são encontrados dessa maneira, sendo necessário obter por meio experimental através da calibração. Nesse procedimento, a capacidade calorífica da solução é determinada a partir de uma quantidade de energia conhecida, que é introduzida na solução, e do efeito térmico observado. Essa quantidade de energia é fornecida pela resistência elétrica e pela fonte de tensão presentes no equipamento. A quantidade de energia e o efeito térmico ($\Delta T_{calibração}$) são relacionados pela expressão:

$$Q = \left(C_{pm} + \frac{C_v}{n_i} \right) \Delta T_{calibração} \quad (6.2.6)$$

em que n_i é a quantidade de substância líquida pura (mol) existente no Dewar, na qual será realizado o procedimento de calorimetria reversa. Aplicando-se esse procedimento em duas substâncias líquidas puras de quantidades n_1 e n_2 e capacidades caloríficas C_{p1} e C_{p2} conhecidas, é possível obter um sistema de duas equações e duas incógnitas (Q – quantidade de calor e C_v – capacidade calorífica do vaso Dewar).

$$Q = \left(C_{p1} + \frac{C_v}{n_1} \right) \Delta T_{calibração} \quad (6.2.7)$$

e

$$Q = \left(C_{p2} + \frac{C_v}{n_2} \right) \Delta T_{2\text{calibração}} \quad (6.2.8)$$

Como a quantidade de calor Q (fornecida via resistor) as substâncias puras é a mesma, pode-se igualar as equações (6.2.7) e (6.2.8).

$$C_v = \frac{n_1 C_{p1} \Delta T_{1\text{calibração}} - n_2 C_{p2} \Delta T_{2\text{calibração}}}{\Delta T_{1\text{calibração}} - \Delta T_{2\text{calibração}}} \quad (6.2.9)$$

A determinação de Q e C_v devem ser realizadas para todas as temperaturas de ensaio. A obtenção de Q é necessária para a determinação de C_p da solução de ensaio. Após a obtenção do termograma resultante da mistura dos reagentes, aguarda-se até a solução atingir novamente um equilíbrio térmico, e então se fornece uma quantidade de calor Q igual à fornecida na calibração, provocando um efeito térmico $\Delta T_{\text{reversa}}$ e então, pode-se determinar o valor de C_p através da expressão:

$$C_p = \frac{Q}{n \Delta T_{\text{reversa}}} - \frac{C_v}{n} \quad (6.2.10)$$

em que:

n : quantidade de matéria da solução de ensaio (mol);

C_v : capacidade calorífica do vaso Dewar ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$);

Q : quantidade de calor fornecida ao sistema (J).

6.3 Determinação da Capacidade calorífica molar em excesso (C_{pm}^E)

A capacidade calorífica molar C_{pm} é obtida a partir do método da calorimetria reversa. A equação utilizada para a obtenção de C_{pm} é:

$$C_{pm} = \left(\frac{Q}{\Delta T_{\text{reversa}}} - C_v \right) \frac{1}{n} \quad (6.3.1)$$

em que $\Delta T_{\text{reversa}}$ é a variação da temperatura na calorimetria reversa. As grandezas Q (quantidade de calor) e C_v (capacidade calorífica do vaso Dewar), são obtidas pelas equações 6.2.7 e 6.2.9, apresentadas no item anterior.

No caso das soluções uma estimativa pode ser feita através do modelo de solução ideal, conhecendo-se apenas as composições e as capacidades caloríficas molares de cada substância pura. Para sistemas binários tem-se:

$$C_{pm}^{\text{ideal}} = x_1 C_{p1} + x_2 C_{p2} \quad (6.3.2)$$

portanto,

$$C_{pm}^{\text{ideal}} = (1 - x_2) C_{p1} + x_2 C_{p2} \quad (6.3.3)$$

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

$$C_{pm} = C_{pm}^{\text{ideal}} + C_{pm}^{\text{E}} \quad (6.3.4)$$

ou

$$C_{pm}^{\text{E}} = C_{pm} - C_{pm}^{\text{ideal}} \quad (6.3.5)$$

em que:

$$C_{pm}^{\text{E}} = \left(\frac{\partial H_m^{\text{E}}}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (6.3.6)$$

$\Delta T_{\text{reversa}}$ é obtida através de um termograma gerado pelo processo de calorimetria reversa, figura (6.3.1), e a leitura é feita pela diferença entre o ponto inicial (antes de se acionar a resistência) e o ponto final depois que a resistência foi desligada, quando a curva atinge o patamar em que a temperatura da solução permanece constante.

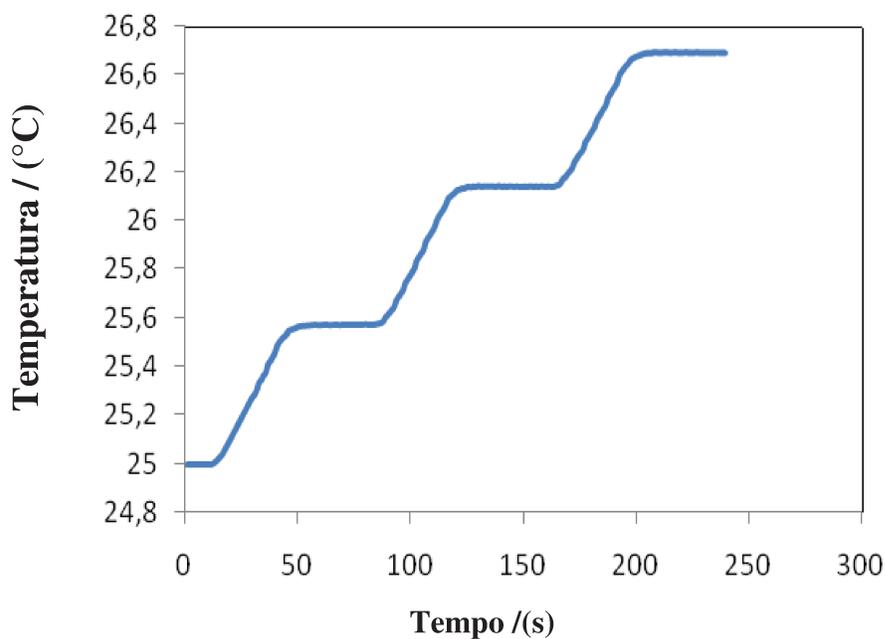


Figura 6.3.1 – Variação da temperatura devido ao acionamento da resistência elétrica (calorimetria reversa), para a formação da décima oitava solução contendo etanol + água a temperatura de 25 °C (ou 298,15 K).

Neste trabalho, além dos dados de H_m^E , também são fornecidos dados de C_{pm} e C_{pm}^E em função da fração molar.

6.4 Cálculo dos parâmetros da equação de Redlich-Kister e do desvio padrão médio

A equação de correlação de Redlich-Kister (1948) para a entalpia em excesso de uma solução líquida é expressada pela expressão:

$$H_c^E = x(1-x) \sum_{j=0}^m A_j (1-2x)^j \quad (6.4.1)$$

em que:

A_j : parâmetro a ser determinado;

x : fração molar.

Os parâmetros A_j são determinados pelo ajuste dos dados experimentais de entalpia molar em excesso pelo método dos mínimos quadrados, minimizando-se a função.

$$F(A_j) = \sum_{p=1}^n (H_c^E(p) - H_m^E(p))^2 \quad (6.4.2)$$

em que:

n : número de pontos experimentais;

H_c^E : valor obtido pela correlação;

H_m^E : valor obtido experimentalmente em cada ponto p .

Derivando a equação (6.4.2) em relação a cada um dos parâmetros e igualando-se a zero, obtém-se:

$$\frac{\partial F}{\partial A_i} = 2 \sum_{p=1}^n (H_c^E(p) - H_m^E(p)) \frac{\partial H_c^E(p)}{\partial A_i} = 0 \quad (6.4.3)$$

assim:

$$\sum_{p=1}^n H_c^E(p) \frac{\partial H_c^E(p)}{\partial A_i} = \sum_{p=1}^n H_m^E(p) \frac{\partial H_c^E(p)}{\partial A_i} \quad (6.4.4)$$

sendo:

$$H_c^E = \sum_{j=0}^m A_j x(1-x)(1-2x)^j \quad (6.4.5)$$

e

$$\frac{\partial H_c^E}{\partial A_i} = x(1-x)(1-2x)^i \quad (6.4.6)$$

Obtém-se:

$$\sum_{p=1}^n \sum_{j=0}^m A_j x_{(p)}^2 (1-x_{(p)})^2 (1-2x_{(p)})^{i+j} = \sum_{p=1}^n H_m^E(p) x_{(p)} (1-x_{(p)}) (1-2x_{(p)})^i \quad (6.4.7)$$

O sistema linear de i linhas, j colunas e $m+1$ parâmetros da equação de Redlich-Kister, em que $i=j=m+1$ é então resolvido pelo método de resolução de sistemas lineares (eliminação de Gauss). O desvio padrão médio (σ) das medidas experimentais de entalpia molar em excesso em relação aos valores obtidos pela correlação de Redlich-Kister é calculado pela expressão:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum_{p=1}^n |H_m^E(p) - H_c^E|^2}{n - (m + 1)}} \quad (6.4.8)$$

6.5 Propagação de incertezas

A partir das grandezas experimentais obtidas pelo calorímetro obtêm-se as grandezas calculadas. Sendo F uma grandeza calculada a partir das grandezas experimentais, as incertezas form calculadas pela propagação através da expressão (6.5.1) (PUGH e WINSLOW, 1966).

$$\delta F = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)^2 (\delta x)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)^2 (\delta y)^2 + \dots} \quad (6.5.1)$$

em que:

δF : incerteza da grandeza F ;

δx e δy : incertezas das medidas experimentais de x e y .

6.6 Propagação de incertezas da calibração

Quantidade de matéria (n_i).

$$\delta n_i = \sqrt{\left(\frac{\partial n_i}{\partial m_i}\right)^2 (\delta m_i)^2} \quad (6.6.1)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial m_i} = \frac{1}{M_i} \quad (6.6.2)$$

Capacidade calorífica do vaso Dewar.

$$C_v = \frac{n_1 C_{p1} \Delta T_1 - n_2 C_{p2} \Delta T_2}{\Delta T_2 - \Delta T_1} \quad (6.6.3)$$

$$\delta C_v = \sqrt{\left(\frac{\partial C_v}{\partial n_1}\right)^2 (\delta n_1)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial n_2}\right)^2 (\delta n_2)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_1}\right)^2 (\delta \Delta T_1)^2 + \left(\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_2}\right)^2 (\delta \Delta T_2)^2} \quad (6.6.4)$$

em que:

$$\frac{\partial C_v}{\partial n_1} = \frac{C_{p1} \Delta T_1}{\Delta T_2 - \Delta T_1} \quad (6.6.5)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial n_2} = -\frac{C_{p2} \Delta T_2}{\Delta T_2 - \Delta T_1} \quad (6.6.6)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_1} = \frac{(n_1 C_{p1} - n_2 C_{p2}) \Delta T_2}{(\Delta T_2 - \Delta T_1)^2} \quad (6.6.7)$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial \Delta T_2} = \frac{(n_1 C_{p1} - n_2 C_{p2}) \Delta T_1}{(\Delta T_2 - \Delta T_1)^2} \quad (6.6.8)$$

Com a energia fornecida pela resistência (Q).

$$\delta Q = \sqrt{\left(\frac{\partial Q}{\partial n_1}\right)^2 (\delta n_1)^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial C_v}\right)^2 (\delta C_v)^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial \Delta T_{\text{calibração}}}\right)^2 (\delta \Delta T_{\text{calibração}})^2} \quad (6.6.9)$$

em que:

$$\frac{\partial Q}{\partial n_1} = C_{p1} \Delta T_{\text{calibração}} \quad (6.6.10)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial C_v} = \Delta T_{\text{calibração}} \quad (6.6.11)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \Delta T_1} = n_1 C_{p1} + C_v \quad (6.6.12)$$

6.7 Propagação de incertezas na capacidade calorífica molar (C_{pm})

A expressão da capacidade calorífica molar da solução (C_{pm}) é dada por:

$$C_{pm} = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T_{\text{reversa}}} - C_v \right) \frac{1}{n} \quad (6.7.1)$$

$$\delta C_{pm} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{pm}}{\partial Q}\right)^2 (\delta Q)^2 + \left(\frac{\partial C_{pm}}{\partial \Delta T_{\text{reversa}}}\right)^2 (\delta \Delta T_{\text{reversa}})^2 + \left(\frac{\partial C_{pm}}{\partial C_v}\right)^2 (\delta C_v)^2 + \left(\frac{\partial C_{pm}}{\partial n}\right)^2 (\delta n)^2} \quad (6.7.2)$$

em que:

$$\frac{\partial C_{pm}}{\partial Q} = \frac{1}{n\Delta T_{\text{reversa}}} \quad (6.7.3)$$

$$\frac{\partial C_{pm}}{\partial \Delta T_{\text{reversa}}} = \frac{Q}{n\Delta T_{\text{reversa}}^2} \quad (6.7.4)$$

$$\frac{\partial C_{pm}}{\partial C_v} = -\frac{1}{n} \quad (6.7.5)$$

$$\frac{\partial C_{pm}}{\partial n} = -\left(\frac{Q}{\Delta T_{\text{reversa}}} - C_v\right) \frac{1}{n^2} \quad (6.7.6)$$

$$\frac{\partial C_{pm}}{\partial x_2} = \frac{\partial C_{pmc}^E}{\partial x_2} + C_{p2} - C_{p1} \quad (6.7.7)$$

sendo C_{pmc}^E é obtida da correlação de Redlich-Kister, assim como sua derivada.

A quantidade de substância (n_i) é:

$$\frac{\partial n}{\partial n_i} = 1 \quad (6.7.8)$$

Fração molar do componente 2 (x_2):

$$\delta x_2 = \sqrt{\left(\frac{\partial x_2}{\partial n_2}\right)^2 (\delta n_2)^2 + \left(\frac{\partial x_2}{\partial n}\right)^2 (\delta n)^2} \quad (6.7.9)$$

em que:

$$\frac{\partial x_2}{\partial n_2} = \frac{1}{n} \quad (6.7.10)$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial n} = -\frac{n_2}{n^2} \quad (6.7.11)$$

A expressão da capacidade calorífica molar da solução ideal (C_{pm}^{ideal}) é:

$$C_{pm}^{ideal} = (1 - x_2)C_{p1} + x_2C_{p2} \quad (6.7.12)$$

$$\delta C_{pm}^{ideal} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{pm}^{ideal}}{\partial C_{p1}}\right)^2 (\delta C_{p1})^2 + \left(\frac{\partial C_{pm}^{ideal}}{\partial C_{p2}}\right)^2 (\delta C_{p2})^2 + \left(\frac{\partial C_{pm}^{ideal}}{\partial x_1}\right)^2 (\delta x_1)^2} \quad (6.7.13)$$

em que:

$$\frac{\partial C_{pm}^{ideal}}{\partial C_{p2}} = x_2 \quad (6.7.14)$$

$$\frac{\partial C_{pm}^{ideal}}{\partial C_{p1}} = x_1 \quad (6.7.15)$$

$$\frac{\partial C_{pm}^{ideal}}{\partial x_1} = C_{p2} - C_{p1} \quad (6.7.16)$$

A capacidade calorífica molar em excesso C_{pm}^E é:

$$C_{pm}^E = C_{pm} - C_{pm}^{ideal} \quad (6.7.17)$$

$$\delta C_{pm}^E = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{pm}^E}{\partial C_{pm}}\right)^2 (\delta C_{pm})^2 + \left(\frac{\partial C_{pm}^E}{\partial C_{pm}^{ideal}}\right)^2 (\delta C_{pm}^{ideal})^2 + \left(\frac{\partial C_{pm}^E}{\partial x_2}\right)^2 (\delta x_2)^2} \quad (6.7.18)$$

em que:

$$\frac{\partial C_{pm}^E}{\partial C_{pm}} = 1 \quad (6.7.19)$$

$$\frac{\partial C_{pm}^E}{\partial C_{pm}^{ideal}} = -1 \quad (6.7.20)$$

$$\frac{\partial C_{pm}^E}{\partial x_2} = \frac{\partial C_{pmc}^E}{\partial x_2} \quad (6.7.21)$$

6.8 Propagação de incertezas na entalpia molar em excesso (H_m^E)

A entalpia molar em excesso H_m^E é dada pela expressão:

$$H_m^E = \frac{n_0}{n} [H_{m0}^E + C_{pm0}^E (T - T_r)] - \left(C_{pm} + \frac{C_v}{n} \right) \Delta T_{calor} + C_{pm}^E (T_r - T) \quad (6.8.1)$$

em que:

$$H_m^E = H_m^E(C_{pm}, C_v, n, \Delta T_{calor}, n_0, H_{m0}^E, C_{pm0}^E, T, C_{pm}^E, x_2) \quad (6.8.2)$$

Então:

$$\delta H_m^E = \sqrt{\left(\frac{\partial H_m^E}{\partial n_0} \right)^2 (\delta n_0)^2 + \left(\frac{\partial H_m^E}{\partial n} \right)^2 (\delta n)^2 + \left(\frac{\partial H_m^E}{\partial H_{m0}^E} \right)^2 (\delta H_{m0}^E)^2 + \left(\frac{\partial H_m^E}{\partial C_{pm0}^E} \right)^2 (\delta C_{pm0}^E)^2 + \left(\frac{\partial H_m^E}{\partial T} \right)^2 (\delta T)^2 + \left(\frac{\partial H_m^E}{\partial C_{pm}} \right)^2 (\delta C_{pm})^2 + \left(\frac{\partial H_m^E}{\partial C_v} \right)^2 (\delta C_v)^2 + \left(\frac{\partial H_m^E}{\partial \Delta T_{calor}} \right)^2 (\delta \Delta T_{calor})^2 + \left(\frac{\partial H_m^E}{\partial C_{pm}^E} \right)^2 (\delta C_{pm}^E)^2 + \left(\frac{\partial H_m^E}{\partial x_2} \right)^2 (\delta x_2)^2} \quad (6.8.3)$$

$$\frac{\partial H_m^E}{\partial n_0} = \frac{H_{m0}^E + C_{pm0}^E (T_{m0} - T_r)}{n} \quad (6.8.4)$$

$$\frac{\partial H_m^E}{\partial n} = - \frac{n_0 [H_{m0}^E + C_{pm0}^E (T_{m0} - T_r)] - C_v \Delta T_{calor}}{n^2} \quad (6.8.5)$$

$$\frac{\partial H_m^E}{\partial H_{m0}^E} = \frac{n_0}{n} \quad (6.8.6)$$

$$\frac{\partial H_m^E}{\partial C_{pm0}^E} = \frac{n_0}{n} (T_{m0} - T_r) \quad (6.8.7)$$

$$\frac{\partial H_m^E}{\partial T} = \frac{n_0}{n} C_{pm0}^E - C_{pm}^E \quad (6.8.8)$$

$$\frac{\partial H_m^E}{\partial C_{pm}} = -\Delta T_{\text{calor}} \quad (6.8.9)$$

$$\frac{\partial H_m^E}{\partial C_v} = -\frac{\Delta T_{\text{calor}}}{n} \quad (6.8.10)$$

$$\frac{\partial H_m^E}{\partial \Delta T_{\text{calor}}} = -\left(C_{pm} + \frac{C_v}{n} \right) \quad (6.8.11)$$

$$\frac{\partial H_m^E}{\partial C_{pm}^E} = T - T_r \quad (6.8.12)$$

$$\frac{\partial H_m^E}{\partial x_2} = \frac{\partial H_{mc}^E}{\partial x_2} \quad (6.8.13)$$

A expressão de H_{mc}^E é obtido da correlação de Redlich-Kister, assim como sua derivada.

7. Resultados Experimentais

Neste trabalho foram obtidos experimentalmente valores de H_m^E em função da fração molar para os sistemas água + etanol e ciclohexano + n-hexano a 298,15 K e para os sistemas acetonitrila + 1-nonanol e acetonitrila +1-decanol a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K e pressão atmosférica (cidade de Campinas 1021 hPa).

7.1 Calibração do calorímetro

A calibração do calorímetro consiste na determinação da quantidade de energia (Q) fornecida pela resistência elétrica em 90 segundos (dividido em três intervalos de 30 segundos) utilizando um cronômetro e da capacidade calorífica do vaso (C_v) a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K. A partir das variações de temperatura da água pura e do etanol puro. A tabela (7.1.1) apresenta os dados das substâncias puras necessárias para os cálculos e a tabela (7.1.2) apresenta os resultados obtidos na calibração. A massa molar das substâncias puras água, etanol (Merck), ciclohexano (Alfa Aesar), n-hexano (Alfa Aesar), acetonitrila (Merck), nonanol (Alfa Aesar) e decanol (Merck) são $18,015 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $46,07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $84,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $86,18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $41,05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $144,2564 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $158,2832 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabela 7.1.1 – Temperatura (T) e Capacidade calorífica molar (C_{p_i}).

Substância	$T/$ (K)	$C_{p_i}/$ (J· mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
Água	298,15	75,18 ^(b)
	303,15	75,2 ^(c)
	308,15	75,49618 ⁽ⁱ⁾
Etanol	298,15	111,70 ^(d) /112,3 ^(c)
	303,15	112,8 ^(c)
	308,15	115,03 ⁽ⁱ⁾
Ciclohexano	298,15	152,40 ^(b)
n-Hexano	298,15	195,11 ^(b)
Acetonitrila	298,15	91,47 ^(b)
	303,15	91,71 ^(e)
	308,15	92,235 ^(h)
1-Nonanol	298,15	337,57 ^(f)
	303,15	342,85 ^(f)
	308,15	348,57 ^(f)
1-Decanol	298,15	372,61 ^(g)
	303,15	378,31 ^(g)
	308,15	384,31 ^(h)

(b) – Lide (1990-1991); (c) – Lide (1997-1998); (d) – Yaws (1977); (e) – Checoni e Francesconi (2007); (f) – Zabransky,

Ruzicka e Domalski (2002); (g) – Dzida e Goralski (2006); (h) – interpolado; (i) – calculado, $\frac{C_p}{R} = A + B T + C T^2$, Smith et al (2001).

Tabela 7.1.2 – Resultados dos ensaios de calibração do calorímetro para a água e para o etanol. Temperatura de ensaio (T), variação da temperatura devido ao calor fornecido à água $\Delta T_{\text{água}}$ e ao etanol ΔT_{etanol} , Capacidade calorífica do vaso (C_v) e quantidade de energia fornecida pela resistência (Q).

T (K)	$\Delta T_{\text{água}}$ / (K)	ΔT_{etanol} / (K)	C_v / (J·K ⁻¹)	Q / (J)
298,15	0,446420	0,648893	138,93	248,32
303,15	0,433580	0,610999	176,92	257,70
308,15	0,428973	0,601960	170,40	252,87

7.2 Massa específica e índice de refração das substâncias puras

A tabela (7.2.1) mostra os valores da massa específica e do índice de refração para a água, etanol, ciclohexano, n-hexano, acetonitrila, 1-nonanol e 1-decanol. A massa específica das substâncias puras foram obtidas utilizando-se o densímetro do tipo oscilador mecânico Anton Parr, modelo DMA 55, incerteza $\pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, na faixa de temperatura de 263,15 K a 333,15 K, e o índice de refração foram obtidos utilizando-se o refratômetro da Ataga modelo 3T, incerteza $\pm 1 \cdot 10^{-4}$, na faixa de temperatura de 273,15 K a 323,15 K.

A tabela (7.2.1) apresenta os valores da massa específica e do índice de refração medidos e encontrados na literatura na temperatura de 20°C.

Tabela 7.2.1 – Comparação entre os dados experimentais da massa específica (ρ_i) e do índice de refração (n_D) medidos e encontrados na literatura na temperatura de 20°C.

Componentes	n_D		$\rho_i / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	
	Medidos	Literatura ^(a)	Medidos	Literatura ^(a)
Acetonitrila	1,3440	1,34423	0,78197	0,7822
1-Nonanol	1,4334	1,43330	0,82752	0,8273
1-Decanol	1,4374	1,43719	0,82970	0,8297
Etanol	1,3616	1,36110	0,78968	0,7893
Água	1,3334	1,33299	0,99820	0,99820
Ciclohexano	1,4262	1,42662	0,77837	0,77855
n-Hexano	1,3786	1,37506	0,66888	0,6603

(a) – CRC (1977-1978).

Os resultados da massa específica e do índice de refração foram comparados com os resultados disponíveis na literatura, e são apresentados na tabela (7.2.1). O resultado da massa específica e do índice de refração do n-hexano apresentou discordância com o valor encontrado na literatura. Em relação ao n-hexano é possível que o reagente adquirido seja uma mistura de

isômeros ao invés do reagente anidro, discordando do reagente encomendado, porém os resultados da entalpia molar em excesso apresentaram concordância quando comparados com os dados da literatura.

A tabela (7.2.2) mostra os valores da massa específica da acetonitrila, 1-nonanol e 1-decanol proveniente da literatura a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K.

Tabela 7.2.2 – Valores da massa específica das substâncias puras encontrados na literatura.

Componente	$T /$ (K)	$\rho_i /$ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
Acetonitrila	298,15	0,7790 ^(c)
	303,15	0,7718 ^(c)
	308,15	0,76518 ^(k)
1-Nonanol	298,15	0,82447 ^(u)
	303,15	0,8215 ^(z)
	308,15	0,81758 ^(u)
1-Decanol	298,15	0,82615 ^(x)
	303,15	0,82306 ^(y)
	308,15	0,81946 ^(u)

(c) – Lide (1997-1998); (u) – Diaz- Pena e Tardajos (1979); (k) – Pandharinath et al. (1998); (x) – Pineiro et al. (2002); (y) – Pineiro et al. (2002); (z) – Wilhoit e Zwolinski (1973).

7.3 Parâmetros da equação de Redlich-Kister

Os parâmetros da equação de Redlich-Kister e o desvio padrão médio existentes entre os dados da entalpia molar experimental e da entalpia molar calculada pela correlação de Redlich-Kister são apresentados na tabela (7.3.1). Os parâmetros foram determinados pela equação (6.4.7) e o desvio padrão médio pela equação (6.4.8).

Tabela 7.3.1 – Temperatura T (K), parâmetros da correlação de Redlich-Kister $B_0 - B_4$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), desvio padrão médio σ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Solução Binária	T	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4	σ (\pm)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	298,15	-1615	-1775	-3291	-3147	-2244	12,79
$\text{C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_6\text{H}_{14}$	298,15	868	284	12	-48	152	2,73
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN}$	298,15	10686	271	-456	1022	4004	0,82
	303,15	11818	1471	-496	423	4634	12,08
	308,15	12202	2398	399	-1169	3533	22,12
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN}$	298,15	12130	674	179	2382	3620	1,48
	303,15	12405	132	606	3383	5136	18,42
	308,15	13189	1724	-395	-502	4410	29,03

7.4 Teste do calorímetro

Os valores obtidos experimentalmente de entalpia molar em excesso foram calculados utilizando as equações da seção (6.3) e são apresentados sob a forma de tabelas.

Os sistemas água + etanol e ciclohexano + n-hexano a 298,15 K e pressão atmosférica foram utilizados como sistema teste para avaliar o desempenho do calorímetro e verificar a reprodutibilidade dos dados de entalpia molar em excesso de soluções líquidas binárias desses sistemas, quando comparado aos dados existente na literatura.

7.4.1 Soluções Etanol + Água

A tabela (7.4.1.1) apresenta os resultados das soluções líquidas binárias contendo etanol + água a 298,15 K.

Tabela 7.4.1.1 – Etanol (A) + Água (B) a 298,15 K: fração molar do componente (A), x_A , capacidade calorífica molar ideal C_{pm}^{ideal} , variação de temperatura na calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da mistura C_{pm} , capacidade calorífica molar em excesso C_{pm}^E , temperatura média do ensaio T_m , variação de temperatura na calorimetria ΔT_{calor} e entalpia molar em excesso H_m^E .

Ensaio	x_A^1	C_{pm}^{ideal2}	ΔT_R^3	C_{pm}^4	C_{pm}^{E5}	T_m^6	ΔT_{calor}^7	H_m^{E8}
1	0,020	75,9	0,412	82,5	2,7	299,193	2,079	-214
2	0,025	76,1	0,560	70,3	3,5	299,418	2,525	-242
3	0,040	76,7	0,462	73,8	5,5	299,089	1,863	-382
4	0,074	77,9	0,451	79,8	9,5	299,298	2,284	-594
5	0,108	79,1	0,488	75,7	12,4	299,005	1,705	-734
6	0,167	81,3	0,514	86,7	13,9	298,595	0,876	-790
7	0,186	82,0	0,575	76,9	14,0	298,206	0,101	-782
8	0,205	82,7	0,623	70,8	14,0	298,212	0,109	-774
9	0,217	83,1	0,453	111,9	13,9	299,266	2,197	-743
10	0,284	85,5	0,463	117,4	13,3	299,316	2,329	-663
11	0,381	89,1	0,549	104,1	12,2	298,979	1,625	-543
12	0,469	92,3	0,570	107,5	10,9	298,909	1,489	-442
13	0,589	96,7	0,629	104,0	9,1	298,503	0,693	-338
14	0,663	99,4	0,694	95,9	7,9	298,422	0,537	-279
15	0,753	102,7	0,707	99,7	6,1	298,443	0,585	-242
16	0,777	103,6	0,702	101,4	5,6	298,342	0,377	-229
17	0,842	105,9	0,772	91,9	4,1	298,362	0,423	-191
18	0,864	106,7	0,563	148,1	3,6	298,431	0,556	-190
19	0,890	107,7	0,769	95,5	2,9	298,347	0,393	-142
20	0,943	109,6	0,769	98,7	1,5	298,455	0,610	-93

Unidades: 1 – adimensional; 2,4 e 5 -(J·mol⁻¹·K⁻¹); 3,6 e 7 -(K); 8-(J·mol⁻¹). Incertezas: 3,6 e 7 ± 0,0005 K.

7.4.2 Soluções n-Hexano + Ciclohexano

A tabela (7.4.2.1) apresenta os resultados das soluções líquidas binárias contendo n-Hexano + Ciclohexano a 298,15 K.

Tabela 7.4.2.1 – n-hexano (A) + ciclohexano (B) a 298,15 K: fração molar do componente (A), x_A , capacidade calorífica molar ideal C_{pm}^{ideal} , variação de temperatura na calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da mistura C_{pm} , capacidade calorífica molar em excesso C_{pm}^E , temperatura média do ensaio T_m , variação de temperatura na calorimetria ΔT_{calor} e entalpia molar em excesso H_m^E .

Ensaio	x_A^1	C_{pm}^{ideal2}	ΔT_R^3	C_{pm}^4	C_{pm}^{E5}	T_m^6	ΔT_{calor}^7	H_m^{E8}
1	0,027	153,5	1,018	141,8	-11,8	298,088	-0,123	30
2	0,066	155,2	0,918	169,4	14,2	298,068	-0,164	75
3	0,103	156,8	1,036	137,6	-19,2	298,081	-0,139	103
4	0,164	159,4	0,994	148,3	-11,1	298,045	-0,212	148
5	0,220	161,8	1,002	146,7	-15,1	298,074	-0,162	177
6	0,272	164,0	0,863	188,1	24,1	298,083	-0,134	205
7	0,321	166,1	1,065	131,7	-34,4	298,102	-0,097	210
8	0,367	168,1	1,061	132,8	-35,3	298,104	-0,095	218
9	0,410	169,9	1,101	124,1	-45,8	298,116	-0,079	220
10	0,466	172,3	1,092	126,1	-46,2	298,105	-0,090	219
11	0,516	174,4	1,078	129,4	-45,0	298,114	-0,072	214
12	0,520	174,6	1,055	134,7	-39,9	298,117	-0,074	212
13	0,558	176,2	0,913	172,9	-3,3	298,116	-0,101	211
14	0,562	176,4	0,982	152,9	-23,4	298,125	-0,051	206
15	0,600	178,0	1,009	145,9	-32,0	298,114	-0,071	197
16	0,604	178,2	1,303	88,0	-90,1	298,142	-0,018	189
17	0,626	179,1	1,003	147,6	-31,5	298,018	-0,263	187
18	0,667	180,9	1,040	138,7	-42,2	298,068	-0,168	167
19	0,727	183,4	0,940	165,4	-18,0	298,047	-0,209	151
20	0,740	183,9	1,086	128,1	-55,8	298,081	-0,141	141

Tabela 7.4.2.1 – Continuação

21	0,795	186,3	0,987	152,6	-33,7	298,077	-0,151	120
22	0,818	187,3	0,799	214,6	27,3	297,980	-0,341	116
23	0,854	188,9	1,030	141,7	-47,1	298,098	-0,106	88
24	0,892	190,5	1,034	140,9	-49,6	298,118	-0,070	64
25	0,931	192,2	0,921	172,2	-20,0	298,095	-0,109	50
26	0,972	193,9	0,887	183,2	-10,6	298,115	-0,074	22

Unidades: 1 – adimensional; 2,4 e 5 $-(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$; 3,6 e 7 $-(\text{K})$; 8 $-(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$. Incertezas: 3,6 e 7 $\pm 0,0005 \text{ K}$.

7.5 Dados Experimentais

7.5.1 Soluções Nonanol + Acetonitrila

As tabelas (7.5.1.1 a 7.5.1.3) mostram os resultados das soluções líquidas binárias contendo nonanol + acetonitrila a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K.

Tabela 7.5.1.1 – Nonanol (A) + Acetonitrila (B) a 298,15 K: fração molar do componente (A), x_A , capacidade calorífica molar ideal C_{pm}^{ideal} , variação de temperatura na calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da mistura C_{pm} , capacidade calorífica molar em excesso C_{pm}^E , temperatura média do ensaio T_m , variação de temperatura na calorimetria ΔT_{calor} e entalpia molar em excesso H_m^E .

Ensaio	x_A^1	C_{pm}^{ideal2}	ΔT_R^3	C_{pm}^4	C_{pm}^{E5}	T_m^6	ΔT_{calor}^7	H_m^{E8}
1	0,923	318,6	0,844	246,2	9,8	297,3	-1,747	823
2	0,855	301,9	0,839	235,9	12,8	297,4	-1,423	1352
3	0,795	287,2	0,874	208,0	16,6	297,5	-1,249	1732
4	0,742	274,2	0,872	199,5	18,7	297,6	-1,101	2018
5	0,695	262,5	0,850	201,0	19,0	297,7	-0,964	2235
6	0,652	252,1	0,841	197,2	20,7	297,7	-0,850	2396
7	0,614	242,5	0,869	178,0	23,7	297,8	-0,790	2513
8	0,579	233,9	0,870	171,5	26,9	297,8	-0,700	2591
9	0,547	226,0	0,909	152,1	30,5	297,8	-0,656	2641
10	0,517	218,8	0,935	139,0	34,7	297,9	-0,598	2666
11	0,491	212,2	0,960	127,7	38,6	297,9	-0,548	2672
12	0,466	206,1	0,970	121,8	42,8	297,9	-0,498	2663
13	0,443	200,5	0,968	118,4	46,4	297,9	-0,450	2644
14	0,422	195,3	0,985	111,3	50,3	297,9	-0,420	2617
15	0,332	173,1	0,802	149,4	45,2	297,4	-1,599	2397
16	0,267	157,2	0,928	102,5	45,5	297,5	-1,308	2156
17	0,197	140,1	0,930	91,5	37,5	297,3	-1,596	1813
18	0,150	128,4	0,949	80,6	31,4	297,6	-1,152	1526
19	0,114	119,6	0,947	75,7	25,6	297,7	-0,876	1266
20	0,090	113,6	0,942	72,9	22,3	297,9	-0,542	1063

Unidades: 1 – adimensional; 2,4 e 5 $-(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$; 3,6 e 7 $-(K)$; 8 $-(J \cdot mol^{-1})$. Incertezas: 3,6 e 7 $\pm 0,0005 K$.

Tabela 7.5.1.2 – Nonanol (A) + Acetonitrila (B) a 303,15 K: fração molar do componente (A), x_A , capacidade calorífica molar ideal C_{pm}^{ideal} , variação de temperatura na calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da mistura C_{pm} , capacidade calorífica molar em excesso C_{pm}^E , temperatura média do ensaio T_m , variação de temperatura na calorimetria ΔT_{calor} e entalpia molar em excesso H_m^E .

Ensaio	x_A^1	C_{pm}^{ideal2}	ΔT_R^3	C_{pm}^4	C_{pm}^{E5}	T_m^6	ΔT_{calor}^7	H_m^{E8}
1	0,923	323,5	0,811	223,0	9,8	302,290	-1,728	878
2	0,855	306,5	0,850	189,8	12,8	302,433	-1,443	1425
3	0,795	291,5	0,843	184,3	16,6	302,543	-1,223	1826
4	0,742	278,2	0,822	186,9	18,7	302,592	-1,117	2153
5	0,695	266,3	0,811	184,8	19,0	302,663	-0,982	2399
6	0,652	255,5	0,811	177,2	20,7	302,718	-0,862	2576
7	0,614	245,8	0,818	167,7	23,7	302,760	-0,785	2707
8	0,579	237,1	0,823	159,8	26,9	302,782	-0,742	2810
9	0,547	229,0	0,826	152,9	30,5	302,810	-0,686	2885
10	0,517	221,7	0,831	146,4	34,7	302,842	-0,620	2932
11	0,491	214,9	0,836	139,8	38,6	302,879	-0,551	2952
12	0,466	208,7	0,835	136,4	42,8	302,890	-0,534	2966
13	0,443	202,9	0,831	134,5	46,4	302,904	-0,499	2970
14	0,422	197,6	0,824	133,4	50,3	302,923	-0,456	2962
15	0,332	175,0	0,833	115,8	45,2	302,238	-1,851	2721
16	0,267	158,8	0,808	113,1	45,5	302,444	-1,412	2481
17	0,197	141,3	0,800	103,5	37,5	302,392	-1,559	2094
18	0,150	129,4	0,815	91,5	31,4	302,642	-1,068	1757
19	0,114	120,4	0,824	83,4	25,6	302,711	-0,895	1465
20	0,090	114,3	0,826	78,9	22,3	302,831	-0,626	1244

Unidades: 1 – adimensional; 2,4 e 5 $-(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$; 3,6 e 7 $-(K)$; 8 $-(J \cdot mol^{-1})$. Incertezas: 3,6 e 7 $\pm 0,0005 K$.

Tabela 7.5.1.3 – Nonanol (A) + Acetonitrila (B) a 308,15 K: fração molar do componente (A), x_A , capacidade calorífica molar ideal C_{pm}^{ideal} , variação de temperatura na calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da mistura C_{pm} , capacidade calorífica molar em excesso C_{pm}^E , temperatura média do ensaio T_m , variação de temperatura na calorimetria ΔT_{calor} e entalpia molar em excesso H_m^E .

Ensaio	x_A^1	C_{pm}^{ideal2}	ΔT_R^3	C_{pm}^4	C_{pm}^{E5}	T_m^6	ΔT_{calor}^7	H_m^{E8}
1	0,923	328,8	0,737	273,8	9,8	307,372	-1,644	902
2	0,855	311,4	0,789	225,6	12,8	307,433	-1,453	1486
3	0,795	296,1	0,820	197,8	16,6	307,543	-1,263	1904
4	0,742	282,6	0,834	181,5	18,7	307,597	-1,127	2214
5	0,695	270,4	0,842	170,4	19,0	307,661	-0,995	2440
6	0,652	259,5	0,844	162,9	20,7	307,697	-0,919	2617
7	0,614	249,6	0,842	157,7	23,7	307,733	-0,859	2758
8	0,579	240,6	0,840	153,2	26,9	307,770	-0,795	2866
9	0,547	232,4	0,837	149,1	30,5	307,783	-0,738	2948
10	0,517	224,9	0,835	145,5	34,7	307,808	-0,698	3011
11	0,491	218,0	0,833	142,0	38,6	307,830	-0,648	3055
12	0,466	211,6	0,830	139,0	42,8	307,841	-0,620	3087
13	0,443	205,8	0,830	135,9	46,4	307,881	-0,574	3105
14	0,422	200,3	0,826	133,6	50,3	307,884	-0,556	3116
15	0,332	177,3	0,869	105,6	45,2	307,062	-2,181	2884
16	0,267	160,7	0,896	89,1	45,5	307,324	-1,649	2623
17	0,197	142,9	0,921	74,5	37,5	307,235	-1,831	2198
18	0,150	130,7	0,912	70,3	31,4	307,521	-1,273	1844
19	0,114	121,5	0,89200	69,47	25,6	307,694	-0,928	1523
20	0,090	115,3	0,86802	70,77	22,3	307,833	-0,642	1286

Unidades: 1 – adimensional; 2,4 e 5 $-(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$; 3,6 e 7 $-(K)$; 8 $-(J \cdot mol^{-1})$. Incertezas: 3,6 e 7 $\pm 0,0005 K$.

7.5.2 Soluções Decanol + Acetonitrila

As tabelas (7.5.2.1 a 7.5.2.3) mostram os resultados das soluções líquidas binárias contendo decanol + acetonitrila a 298,15, 303,15 e 308,15 K.

Tabela 7.5.2.1 – Decanol (A) + Acetonitrila (B) a 298,15 K: fração molar do componente (A), x_A , capacidade calorífica molar ideal C_{pm}^{ideal} , variação de temperatura na calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da mistura C_{pm} , capacidade calorífica molar em excesso C_{pm}^E , temperatura média do ensaio T_m , variação de temperatura na calorimetria ΔT_{calor} e entalpia molar em excesso H_m^E .

Ensaio	x_A^1	C_{pm}^{ideal2}	ΔT_R^3	C_{pm}^4	C_{pm}^{E5}	T_m^6	ΔT_{calor}^7	H_m^{E8}
1	0,916	348,9	0,828	277,6	13,7	297,268	-1,769	928
2	0,843	328,5	0,776	293,9	14,2	297,420	-1,467	1557
3	0,780	310,7	0,768	284,1	15,0	297,526	-1,252	2017
4	0,698	287,8	0,746	276,8	15,0	297,346	-1,612	2493
5	0,589	257,2	0,703	273,9	15,1	297,106	-2,093	2902
6	0,506	233,6	0,723	238,6	21,3	297,373	-1,556	3029
7	0,439	215,0	0,747	207,8	30,3	297,549	-1,210	3012
8	0,386	199,9	0,758	189,2	30,2	297,665	-0,970	2924
9	0,341	187,5	0,775	170,9	25,8	297,740	-0,822	2806
10	0,271	167,6	0,670	195,8	17,5	297,514	-1,273	2540
11	0,219	153,2	0,780	139,3	13,9	297,582	-1,140	2286
12	0,181	142,3	0,845	112,1	10,5	297,670	-0,978	2053
13	0,1517	133,9	0,900	93,5	8,5	297,741	-0,819	1839
14	0,127	127,2	0,948	79,9	7,5	297,810	-0,685	1646
15	0,108	121,7	0,948	76,7	6,4	297,882	-0,540	1470
16	0,092	117,3	0,919	78,9	5,8	297,946	-0,408	1311
17	0,079	113,6	0,935	74,0	5,7	298,078	-0,318	1167
18	0,068	110,5	0,959	68,3	3,5	298,024	-0,259	1037
19	0,054	106,7	0,942	68,7	-0,64	298,001	-0,298	863
20	0,043	103,7	0,963	63,9	-3,2	298,042	-0,216	717

Unidades: 1 – adimensional; 2,4 e 5 $-(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$; 3,6 e 7 $-(K)$; 8 $-(J \cdot mol^{-1})$. Incertezas: 3,6 e 7 $\pm 0,0005 K$.

Tabela 7.5.2.2 – Decanol (A) + Acetonitrila (B) a 303,15 K: fração molar do componente (A), x_A , capacidade calorífica molar ideal C_{pm}^{ideal} , variação de temperatura na calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da mistura C_{pm} , capacidade calorífica molar em excesso C_{pm}^E , temperatura média do ensaio T_m , variação de temperatura na calorimetria ΔT_{calor} e entalpia molar em excesso H_m^E .

Ensaio	x_A^1	C_{pm}^{ideal2}	ΔT_R^3	C_{pm}^4	C_{pm}^{E5}	T_m^6	ΔT_{calor}^7	H_m^{E8}
1	0,916	354,2	0,763	277,0	13,7	302,288	-1,725	1017
2	0,843	333,4	0,781	248,5	14,2	302,420	-1,461	1658
3	0,780	315,3	0,767	244,6	15,0	302,514	-1,269	2142
4	0,698	291,9	0,752	236,8	15,0	302,340	-1,620	2629
5	0,589	260,7	0,780	196,3	15,1	302,091	-2,120	2975
6	0,505	236,7	0,808	165,5	21,3	302,333	-1,634	3078
7	0,439	217,6	0,821	147,4	30,3	302,502	-1,297	3061
8	0,386	202,3	0,823	136,7	30,2	302,616	-1,072	2982
9	0,341	189,6	0,815	131,4	25,8	302,691	-0,924	2882
10	0,271	169,4	0,831	112,8	17,5	302,383	-1,534	2602
11	0,219	154,7	0,858	95,9	13,9	302,537	-1,229	2340
12	0,181	143,6	0,878	84,4	10,5	302,601	-1,099	2118
13	0,151	134,9	0,882	78,6	8,5	302,650	-1,004	1932
14	0,127	128,1	0,891	73,0	7,5	302,738	-0,821	1755
15	0,108	122,6	0,902	67,9	6,4	302,821	-0,659	1588
16	0,092	118,0	0,915	63,0	5,8	302,891	-0,525	1431
17	0,079	114,3	0,932	58,1	5,7	302,952	-0,398	1282
18	0,068	111,1	0,949	53,8	3,5	302,996	-0,307	1145
19	0,059	108,5	0,959	51,1	0,74	303,009	-0,285	1026

Unidades: 1 – adimensional; 2,4 e 5 -(J·mol⁻¹·K⁻¹); 3,6 e 7 -(K); 8-(J·mol⁻¹). Incertezas: 3,6 e 7 ± 0,0005 K.

Tabela 7.5.2.3 – Decanol (A) + Acetonitrila (B) a 308,15 K: fração molar do componente (A), x_A , capacidade calorífica molar ideal C_{pm}^{ideal} , variação de temperatura na calorimetria reversa ΔT_R , capacidade calorífica molar da mistura C_{pm} , capacidade calorífica molar em excesso C_{pm}^E , temperatura média do ensaio T_m , variação de temperatura na calorimetria ΔT_{calor} e entalpia molar em excesso H_m^E .

Ensaio	x_A^1	C_{pm}^{ideal2}	ΔT_R^3	C_{pm}^4	C_{pm}^{E5}	T_m^6	ΔT_{calor}^7	H_m^{E8}
1	0,956	371,6	0,693	346,3	13,1	307,714	-0,904	593
2	0,878	348,8	0,735	290,8	16,6	307,358	-1,619	1404
3	0,811	329,0	0,756	259,8	17,5	307,477	-1,379	1971
4	0,751	311,7	0,767	239,2	17,7	307,567	-1,190	2373
5	0,699	296,4	0,774	223,1	15,0	307,650	-1,042	2659
6	0,652	282,8	0,781	209,5	17,9	307,698	-0,942	2872
7	0,611	270,7	0,787	197,7	17,2	307,733	-0,866	3030
8	0,573	259,7	0,794	186,4	17,3	307,781	-0,782	3139
9	0,539	249,8	0,802	175,4	20,0	307,810	-0,709	3209
10	0,509	240,8	0,809	166,2	21,4	307,830	-0,686	3263
11	0,481	232,6	0,816	157,9	25,3	307,839	-0,639	3296
12	0,455	225,1	0,819	151,5	29,0	307,848	-0,627	3322
13	0,431	218,2	0,824	145,5	31,7	307,882	-0,578	3330
14	0,409	211,9	0,827	139,9	34,7	307,906	-0,536	3323
15	0,318	185,3	0,902	100,1	24,3	307,149	-2,062	2987
16	0,254	166,6	0,942	80,9	17,8	307,347	-1,606	2667
17	0,186	146,7	0,970	66,0	11,3	307,282	-1,743	2193
18	0,141	133,4	0,950	64,0	8,5	307,496	-1,300	1830
19	0,101	121,7	0,911	65,9	6,6	307,568	-1,159	1450
20	0,075	114,1	0,877	68,4	6,5	307,777	-0,726	1167

Unidades: 1 – adimensional; 2,4 e 5 -(J·mol⁻¹·K⁻¹); 3,6 e 7 -(K); 8-(J·mol⁻¹). Incertezas: 3,6 e 7 ± 0,0005 K.

7.6 Gráficos

Os resultados de entalpia molar em excesso são apresentados na forma de gráficos nas figuras (7.6.1 a 7.6.8) em função da fração molar para todas as soluções estudadas. As soluções líquidas binárias contendo etanol + água e n-hexano + ciclohexano foram utilizadas como sistema teste do calorímetro. Os resultados obtidos das soluções teste foram comparados com resultados disponíveis na literatura.

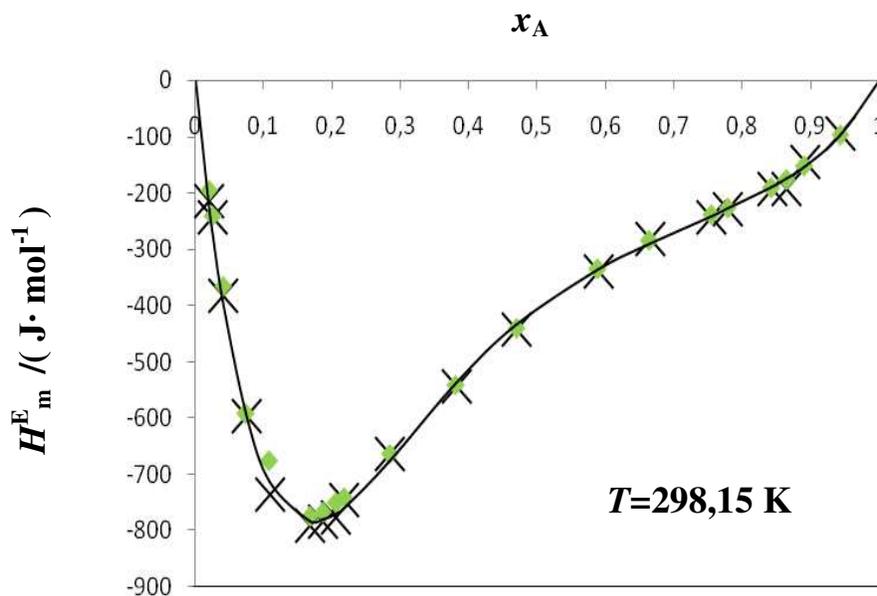


Figura 7.6.1 – Resultados experimentais e da literatura para a solução binária x_A etanol + $(1-x_A)$ água: x dados experimentais, ♦ Costigan, (1980); — Redlich-Kister a 298,15 K.

Os resultados da entalpia molar em excesso para as soluções líquidas binárias contendo 1-nonanol + acetonitrila e 1-decanol + acetonitrila a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K estão presentes nas figuras (7.6.2 a 7.6.7).

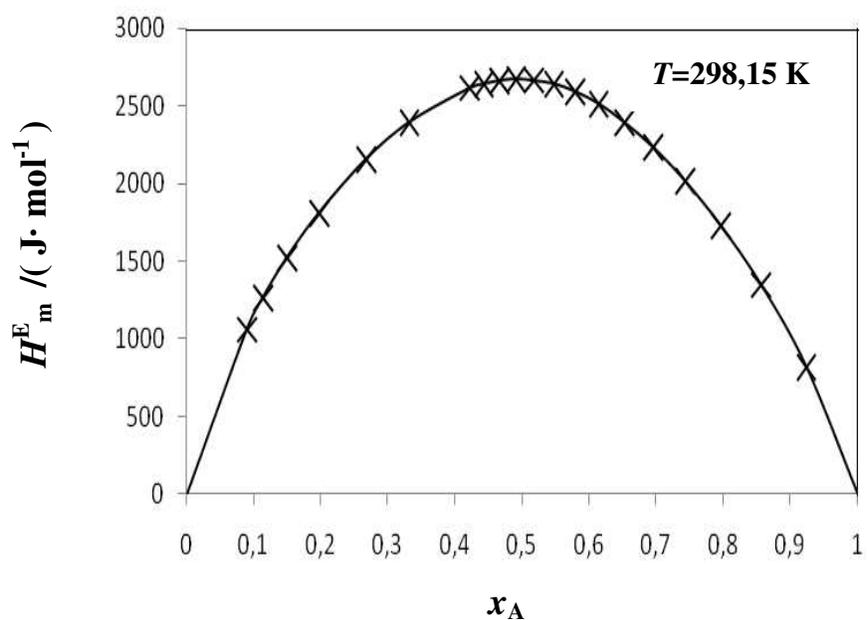


Figura 7.6.2 – Resultados experimentais para a solução binária x_A 1-nonanol + $(1-x_A)$ acetonitrila a 298,15 K: x dados experimentais, — Redlich-Kister.

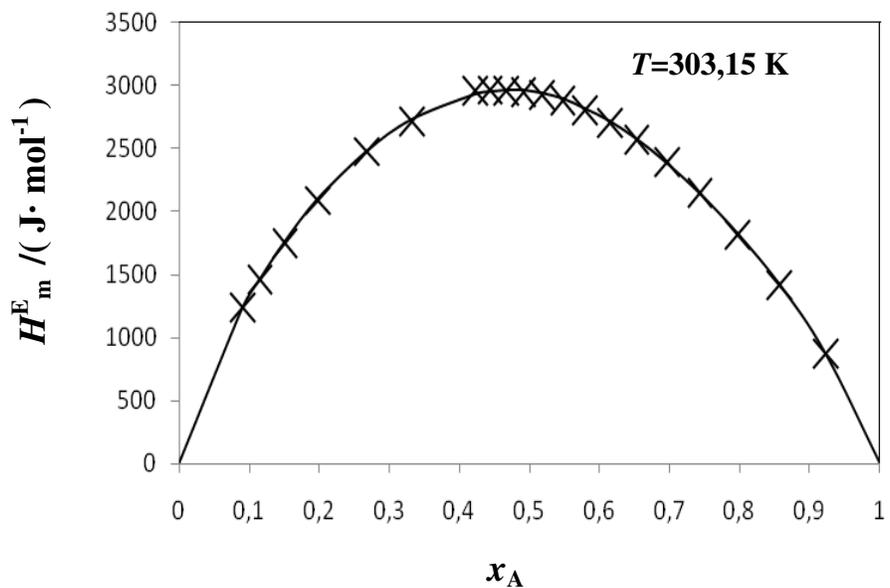


Figura 7.6.3 – Resultados experimentais para a solução binária x_A 1-nonanol + $(1-x_A)$ acetonitrila a 303,15 K: x dados experimentais, — Redlich-Kister.

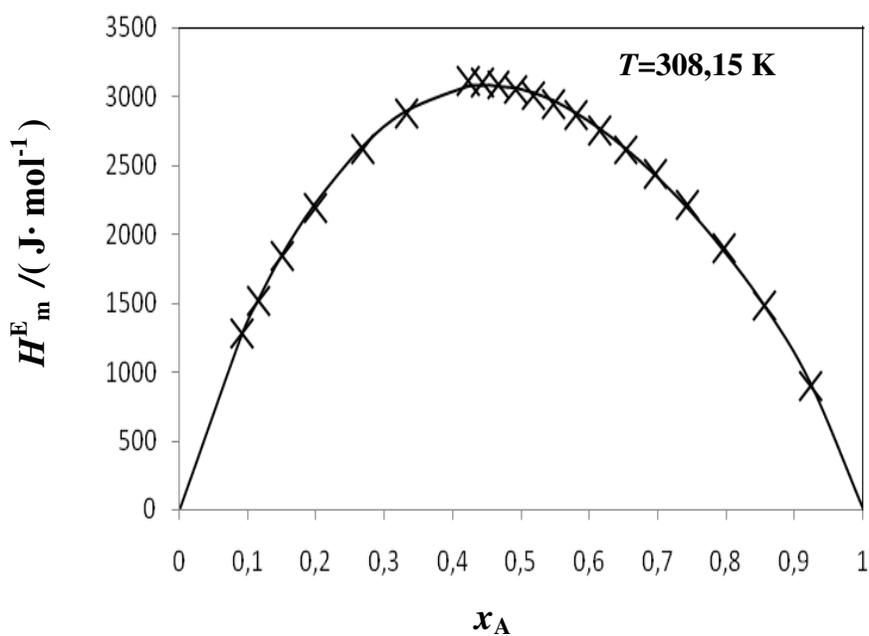


Figura 7.6.4 – Resultados experimentais para a solução binária x_A 1-nonanol + $(1-x_A)$ acetonitrila a 308,15 K: x dados experimentais, — Redlich-Kister.

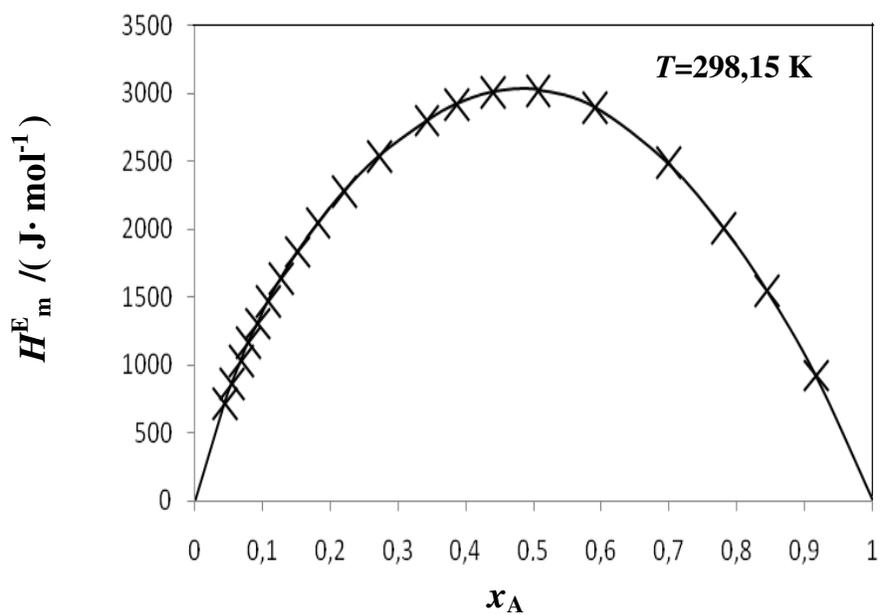


Figura 7.6.5 – Resultados experimentais para a solução binária x_A 1-decanol + $(1-x_A)$ acetonitrila a 298,15 K: x dados experimentais, — Redlich-Kister.

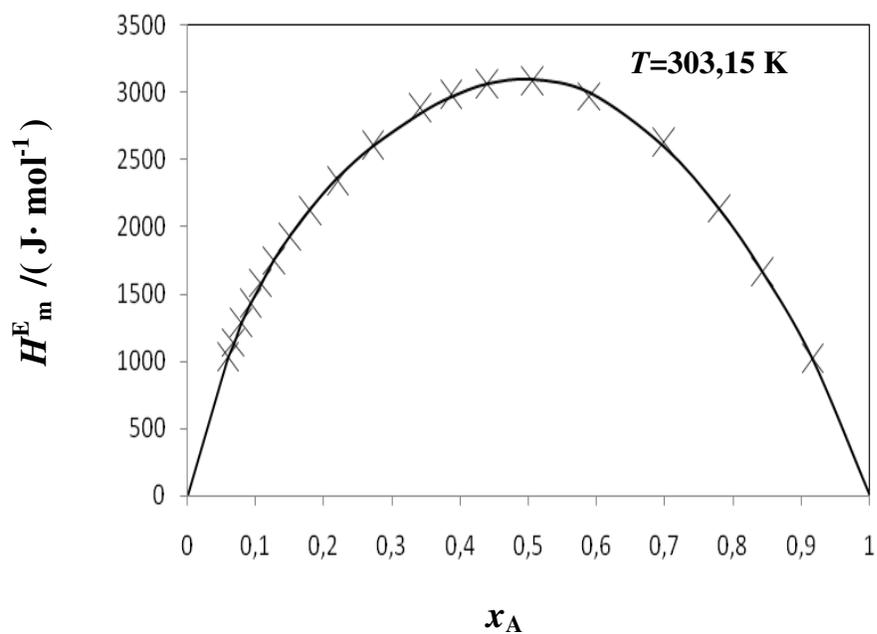


Figura 7.6.6 – Resultados experimentais para a solução binária x_A 1-decanol + $(1-x_A)$ acetonitrila a 303,15 K: x dados experimentais, — Redlich-Kister.

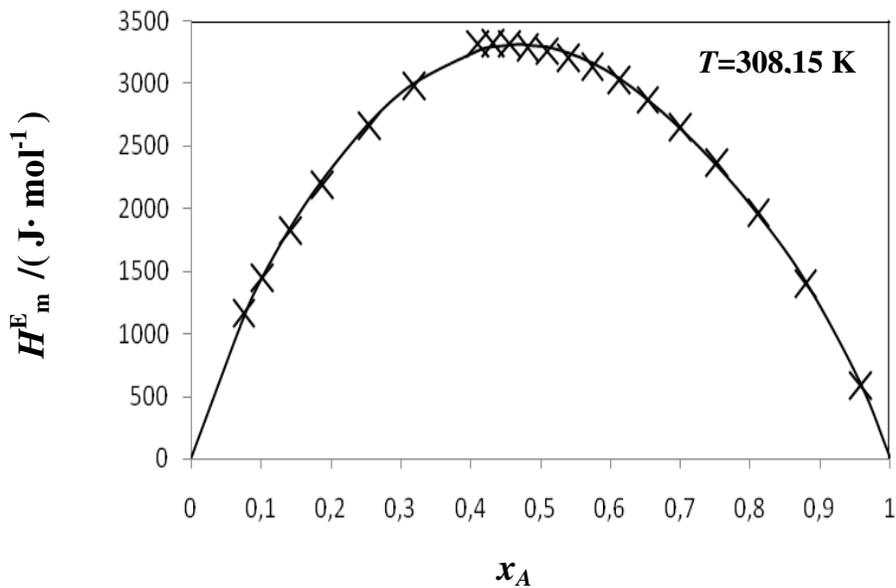


Figura 7.6.7 – Resultados experimentais para a solução binária x_A 1-decanol + $(1-x_A)$ acetonitrila a 308,15 K: x dados experimentais, — Redlich-Kister.

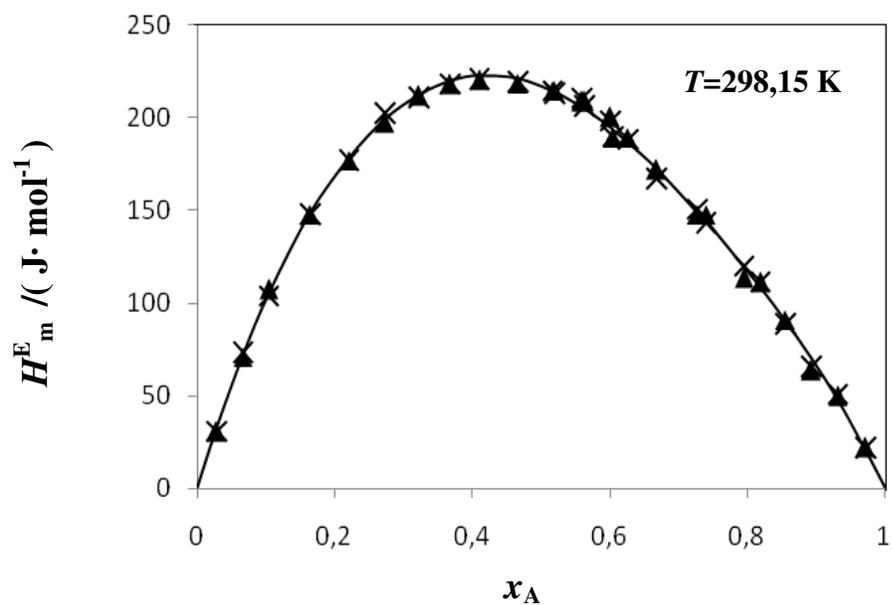


Figura 7.6.8 – Resultados experimentais e da literatura para a solução binária x_A n-hexano + $(1-x_A)$ ciclohexano: x dados experimentais, ▲ Marsh e Stokes, (1969); — Redlich-Kister a 298,15 K.

As figuras (7.6.9 e 7.6.10) mostram, respectivamente, o comportamento das soluções líquidas binárias contendo 1-nonanol + acetonitrila e 1-decanol + acetonitrila com o aumento da temperatura.

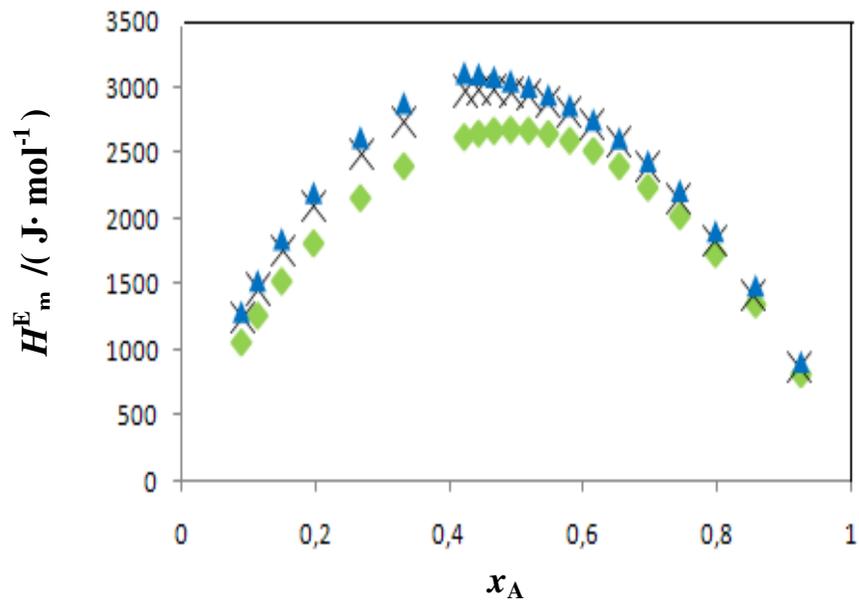


Figura 7.6.9 – Comportamento da solução binária x_A 1-nonanol + $(1-x_A)$ acetonitrila com o aumento da temperatura \blacklozenge 298,15 K \times 303,15 K \blacktriangle 308,15 K.

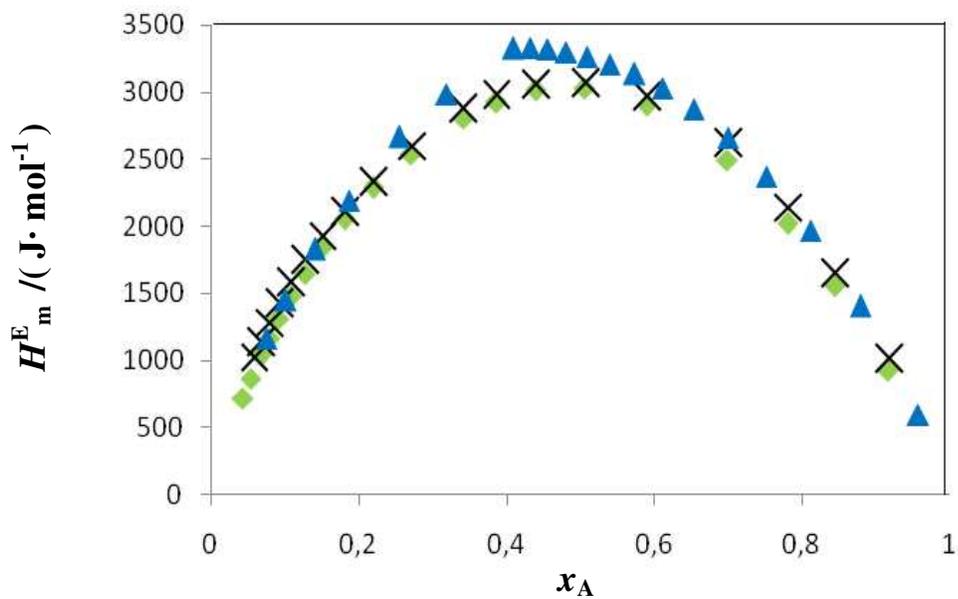


Figura 7.6.10 – Comportamento da solução binária x_A 1-decanol + $(1-x_A)$ acetonitrila com o aumento da temperatura \blacklozenge 298,15 K \times 303,15 K \blacktriangle 308,15 K.

8. Resultados da Modelagem

Os resultados obtidos na aplicação do modelo ERAS e da teoria PFP são apresentados na forma de tabelas e gráficos.

Os dados do coeficiente de expansão térmica, coeficiente de compressibilidade isotérmica e volume molar dos componentes puros necessários para os cálculos do modelo ERAS e da teoria PFP são apresentados na tabela (8.1).

Tabela 8.1– Temperatura T , volume molar V , coeficiente de expansão térmica α e coeficiente de compressibilidade isotérmica β .

Componentes	T / (K)	V / (cm ³ ·mol ⁻¹)	$\alpha \cdot 10^4$ / (K ⁻¹)	$\beta \cdot 10^4$ / (MPa ⁻¹)
Acetonitrila	298,15	52,700 ^(j)	11,10 ^(m)	11,700 ^(m)
	303,15	53,200 ^(j)	13,75 ⁽ⁿ⁾	11,170 ⁽ⁿ⁾
	308,15	53,647 ^(j)	13,83 ^(l)	11,640 ^(l)
1-Nonanol	298,15	174,950 ^(j)	8,180 ^(o)	7,400 ^(o)
	303,15	175,302 ^(j)	8,402 ^(q)	7,810 ^(p)
	308,15	176,443 ^(j)	8,500 ^(r)	8,037 ^(r)
1-Decanol	298,15	191,591 ^(j)	8,120 ^(t)	7,330 ^(s)
	303,15	192,310 ^(j)	8,270 ^(v)	7,530 ^(u)
	308,15	193,155 ^(j)	8,360 ^(v)	7,824 ^(v)

(j) – (calculado - Volume molar = massa molar/ densidade); (l) – [interpolado]; (m) – Pina e Francesconi (1998); (n) – Reimann e Heintz (1991); (o) – Treszczanowicz e Benson (1985); (p) – Zorebski e Kostka (2009); (q) – Dzida (2007); (r) – Zorebski e Kostka (2009); (s) – Heintz (1985); (t) – Treszczanowicz et al. (2002); (u) – Diaz-Pena e Tardajos (1979); (v) – Dzida e Goralski (2006).

8.1 Teoria PFP

Os parâmetros dos componentes puros calculados pela teoria PFP estão presentes na tabela (8.1.1), volume característico, volume reduzido, pressão característica e temperatura reduzida.

Tabela 8.1.1 – Temperatura T , volume característico V^* , volume reduzido \tilde{V} , pressão característica P^* e temperatura reduzida \tilde{T} .

Componente	$T / (K)$	$V^* / (cm^3 \cdot ml^{-1})$	\tilde{V}	$P^* / (J \cdot cm^{-3})$	\tilde{T}
Acetonitrila	298,15	41,5015	1,2698	456,1062	0,0602
	303,15	40,1814	1,3239	654,1526	0,0674
	308,15	40,3494	1,3296	647,2278	0,0681
1-Nonanol	298,15	144,6900	1,2091	481,8647	0,0507
	303,15	144,0400	1,2170	483,0633	0,0520
	308,15	144,3600	1,2222	486,8661	0,0529
1-Decanol	298,15	158,6200	1,2078	481,8495	0,0505
	303,15	158,3900	1,2141	490,8035	0,0516
	308,15	158,4300	1,2191	489,3873	0,0524

Os valores de entalpia molar em excesso calculados pela teoria PFP, bem como os valores calculados para as contribuições de interação e volume livre e a entalpia molar em excesso experimental são apresentados nas tabelas (8.1.2 a 8.1.7) a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K.

Tabela 8.1.2 – Fração molar do álcool x_A , contribuição de interação H^E (Inter.), contribuição de volume livre H^E (V.L), H^E (PFP) resultado da teoria PFP e H_m^E (resultados experimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) + 1-nonanol (A) a 298,15 K.

x_A^1	H^{E2} (V.L)	H^{E3} (Inter)	H^{E4} (PFP)	H_m^E ⁵
0,923	-5,1	564,5	559,4	823
0,855	-9,3	1022,4	1013,1	1352
0,795	-12,9	1394,7	1381,8	1732
0,742	-15,9	1697,6	1681,7	2018
0,695	-18,4	1943,6	1925,1	2235
0,652	-20,5	2142,7	2122,2	2396
0,614	-22,3	2303,1	2280,8	2513
0,579	-23,8	2431,1	2407,3	2591
0,547	-25,0	2532,0	2506,9	2641
0,517	-26,1	2610,1	2584,0	2666
0,491	-26,9	2669,0	2642,1	2672
0,466	-27,6	2711,7	2684,1	2663
0,443	-28,16	2740,6	2712,4	2644
0,422	-28,6	2757,8	2729,2	2617
0,332	-29,3	2716,1	2686,7	2397
0,267	-28,6	2552,0	2523,4	2156
0,197	-26,0	2218,5	2192,5	1813
0,150	-22,8	1880,1	1857,3	1526
0,114	-19,48	1553,1	1533,6	1266
0,090	-16,6	1294,1	1277,5	1063

Unidades: 1 – adimensional; 2,3,4,5 e 6 - ($J \cdot mol^{-1}$).

Tabela 8.1.3 – Fração molar do álcool x_A , contribuição de interação $H^E(\text{Inter.})$, contribuição de volume livre $H^E(\text{V.L.})$, $H^E(\text{PFP})$ resultado da teoria PFP e H_m^E (resultados experimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) + 1-nonanol (A) a 303,15 K.

x_A ¹	H^E ² (V.L)	H^E ³ (Inter)	H^E ⁴ (PFP)	H_m^E ⁵
0,923	-20,5	634,0	613,6	878
0,855	-37,3	1149,9	1112,6	1425
0,795	-51,1	1570,7	1519,5	1826
0,742	-62,5	1914,0	1851,5	2153
0,695	-71,9	2193,9	2121,9	2399
0,652	-79,6	2421,4	2341,7	2576
0,614	-85,9	2605,3	2519,3	2707
0,579	-91,1	2752,9	2661,8	2810
0,547	-95,2	2869,9	2774,7	2885
0,517	-98,5	2961,2	2862,6	2932
0,491	-101,1	3030,7	2929,6	2952
0,466	-103,1	3081,8	2978,7	2966
0,443	-104,5	3117,2	3012,6	2970
0,422	-105,5	3139,2	3033,7	2962
0,332	-105,4	3102,8	2997,4	2721
0,267	-100,3	2923,9	2823,6	2481
0,197	-88,5	2550,8	2462,3	2094
0,150	-75,9	2167,5	2091,6	1757
0,114	-63,3	1794,3	1731,0	1465
0,090	-53,1	1497,4	1444,3	1244

Unidades: 1 – adimensional; 2,3,4,5 e 6 - (J·mol⁻¹).

Tabela 8.1.4 – Fração molar do álcool x_A , contribuição de interação $H^E(\text{Inter.})$, contribuição de volume livre $H^E(\text{V.L.})$, $H^E(\text{PFP})$ resultado da teoria PFP e H_m^E (resultados experimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) + 1-nonanol (A) a 308,15 K.

x_A^1	$H^{E2}(\text{V.L.})$	$H^{E3}(\text{Inter})$	$H^{E4}(\text{PFP})$	$H_m^E^5$
0,923	-20,3	656,2	635,9	902
0,855	-36,9	1190,1	1153,1	1486
0,795	-50,7	1625,5	1574,7	1904
0,742	-62,0	1980,7	1918,7	2214
0,695	-71,4	2270,3	2198,9	2440
0,652	-79,1	2505,7	2426,6	2617
0,614	-85,4	2695,9	2610,6	2758
0,579	-90,5	2848,6	2758,0	2866
0,547	-94,7	2969,6	2874,9	2948
0,517	-98,0	3064,0	2966,0	3011
0,491	-100,6	3135,9	3035,3	3055
0,466	-102,6	3188,7	3086,1	3087
0,443	-104,1	3225,3	3121,2	3105
0,422	-105,1	3248,0	3142,9	3116
0,332	-105,2	3210,2	3105,0	2884
0,267	-100,2	3025,0	2924,8	2623
0,197	-88,5	2638,9	2550,3	2198
0,150	-76,0	2242,3	2166,3	1844
0,114	-63,4	1856,3	1792,8	1523
0,090	-53,3	1549,1	1495,8	1286

Unidades: 1 – adimensional; 2,3,4,5 e 6 - ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Tabela 8.1.5 – Fração molar do álcool x_A , contribuição de interação H^E (Inter.), contribuição de volume livre H^E (V.L), H^E (PFP) resultado da teoria PFP e H_m^E (resultados experimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) + 1-decanol (A) a 298,15 K.

x_A ¹	H^E ² (V.L)	H^E ³ (Inter)	H^E ⁴ (PFP)	H_m^E ⁵
0,916	-5,8	649,2	643,4	928
0,843	-10,6	1167,0	1156,4	1557
0,780	-14,5	1581,3	1566,8	2017
0,698	-19,2	2055,6	2036,4	2493
0,589	-24,8	2565,4	2540,7	2902
0,506	-28,2	2838,0	2809,8	3029
0,439	-30,2	2963,2	2933,0	3012
0,386	-31,2	2994,8	2963,5	2924
0,341	-31,6	2966,1	2934,5	2806
0,271	-31,1	2800,8	2769,7	2540
0,219	-29,5	2570,5	2541,0	2286
0,181	-27,5	2323,6	2296,1	2053
0,1517	-25,3	2082, 1	2056,8	1839
0,127	-23,0	1855,8	1832,7	1646
0,108	-20,9	1648,6	1627,7	1470
0,092	-18,8	1461,4	1442,6	1311
0,079	-16,9	1293,7	1276,8	1167
0,068	-15,1	1144,2	1129,0	1037
0,054	-12,7	944,8	932,1	863
0,043	-10,6	779,6	769,0	717

Unidades: 1 – adimensional; 2,3,4,5 e 6 - (J·mol⁻¹).

Tabela 8.1.6 – Fração molar do álcool x_A , contribuição de interação H^E (Inter.), contribuição de volume livre H^E (V.L) e H^E (PFP) resultado da teoria PFP e H_m^E (resultados experimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) + 1-decanol (A) a 303,15 K.

x_A ¹	H^{E2} (V.L)	H^{E3} (Inter)	H^{E4} (PFP)	H_m^E ⁵
0,916	-23,6	679,6	655,9	1017
0,843	-42,7	1223,3	1180,6	1658
0,780	-58,3	1659,8	1601,5	2142
0,698	-76,5	2161,8	2085,4	2629
0,589	-96,8	2706,0	2609,1	2975
0,505	-108,5	3001,4	2892,9	3078
0,439	-114,6	3141,2	3026,6	3061
0,386	-117,1	3181,3	3064,3	2982
0,341	-117,0	3156,9	3039,9	2882
0,271	-112,4	2991,0	2878,5	2602
0,219	-104,7	2752,7	2648,0	2340
0,181	-95,8	2493,9	2398,1	2118
0,151	-86,7	2238,9	2152,2	1932
0,127	-77,9	1998,7	1920,8	1755
0,108	-69,7	1777,9	1708,2	1588
0,092	-62,2	1577,8	1515,6	1431
0,079	-55,4	1398,1	1342,7	1282
0,068	-49,2	1237,5	1188,3	1145
0,059	-43,6	1094,6	1051,0	1026

Unidades: 1 – adimensional; 2,3,4,5 e 6 - (J·mol⁻¹).

Tabela 8.1.7 – Fração molar do álcool x_A , contribuição de interação H^E (Inter.), contribuição de volume livre H^E (V.L) e H^E (PFP) resultado da teoria PFP e H_m^E (resultados experimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) + 1-decanol (A) a 308,15 K.

x_A ¹	H^E ² (V.L)	H^E ³ (Inter)	H^E ⁴ (PFP)	H_m^E ⁵
0,956	-12,3	392,0	379,7	593
0,878	-33,4	1059,6	1026,2	1404
0,811	-50,6	1594,9	1544,3	1971
0,751	-64,5	2024,8	1960,3	2373
0,699	-75,9	2370,3	2294,3	2659
0,652	-85,2	2647,3	2562,1	2872
0,611	-92,7	2868,4	2775,6	3030
0,573	-98,8	3043,4	2944,6	3139
0,539	-103,7	3180,4	3076,7	3209
0,509	-107,6	3285,8	3178,2	3263
0,481	-110,6	3364,7	3254,1	3296
0,455	-112,9	3421,5	3308,6	3322
0,431	-114,6	3459,7	3345,1	3330
0,409	-115,7	3482,2	3366,5	3323
0,318	-115,7	3425,8	3310,1	2987
0,254	-110,0	3211,7	3101,6	2667
0,186	-96,9	2782,3	2685,4	2193
0,141	-83,0	2351,4	2268,4	1830
0,101	-66,4	1857,8	1791,4	1450
0,075	-53,0	1471,4	1418,3	1167

Unidades: 1 – adimensional; 2,3,4,5 e 6 - (J·mol⁻¹).

O parâmetro ajustável calculado pela teoria PFP e o desvio padrão médio existente entre os valores de entalpia molar em excesso calculado pela teoria PFP e pelos dados experimentais está presente na tabela (8.1.8) para as temperaturas estudadas.

Tabela 8.1.8 – Temperatura T , parâmetro ajustável X_{AB} e desvio padrão médio σ .

Soluções	$T / (K)$	$X_{AB} / (J \cdot cm^{-3})$	$\sigma / (J \cdot mol^{-1})$
C ₉ H ₁₉ OH + CH ₃ CN	298,15	117	± 263
	303,15	134	± 242
	308,15	138	± 229
C ₁₀ H ₂₁ OH + CH ₃ CN	298,15	120	± 250
	303,15	128	± 289
	308,15	140	± 309

As figuras abaixo representam os resultados da teoria PFP, as contribuições de volume livre e de interação para as soluções líquidas binárias contendo 1-nonanol + acetonitrila e 1-decanol + acetonitrila. As figuras (8.1.1 a 8.1.3) são referentes as soluções líquidas binárias contendo 1-nonanol + acetonitrila e as figuras (8.1.4 a 8.1.6) são referentes as soluções líquidas binárias contendo 1-decanol + acetonitrila a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K.

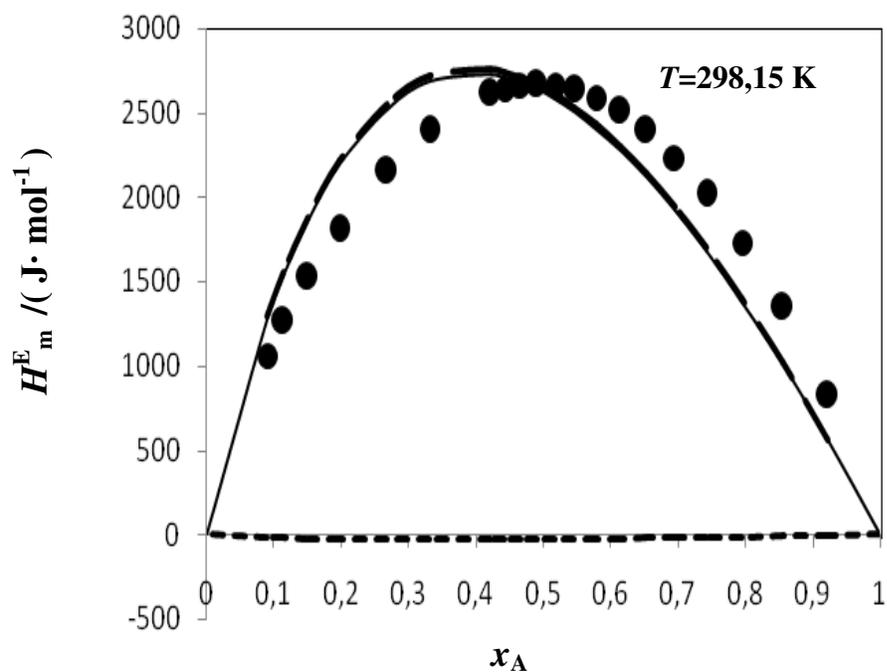


Figura 8.1.1 – x_A 1-Nonanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: — — contribuição de interação, ● dados experimentais, - - - contribuição de volume livre, - - teoria PFP.

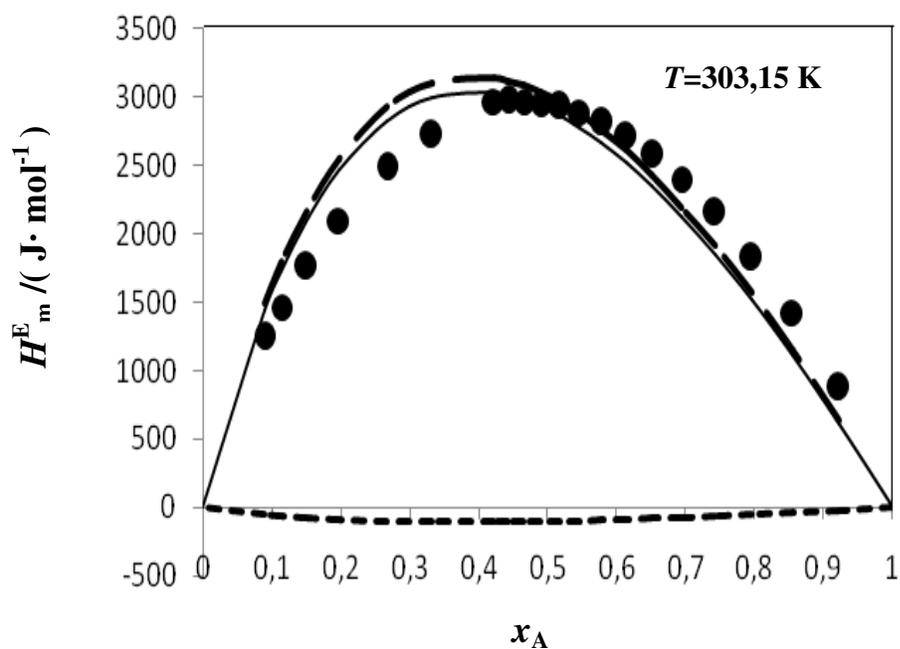


Figura 8.1.2 – x_A 1-Nonanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: — — contribuição de interação, ● dados experimentais, - - - contribuição de volume livre, - - teoria PFP.

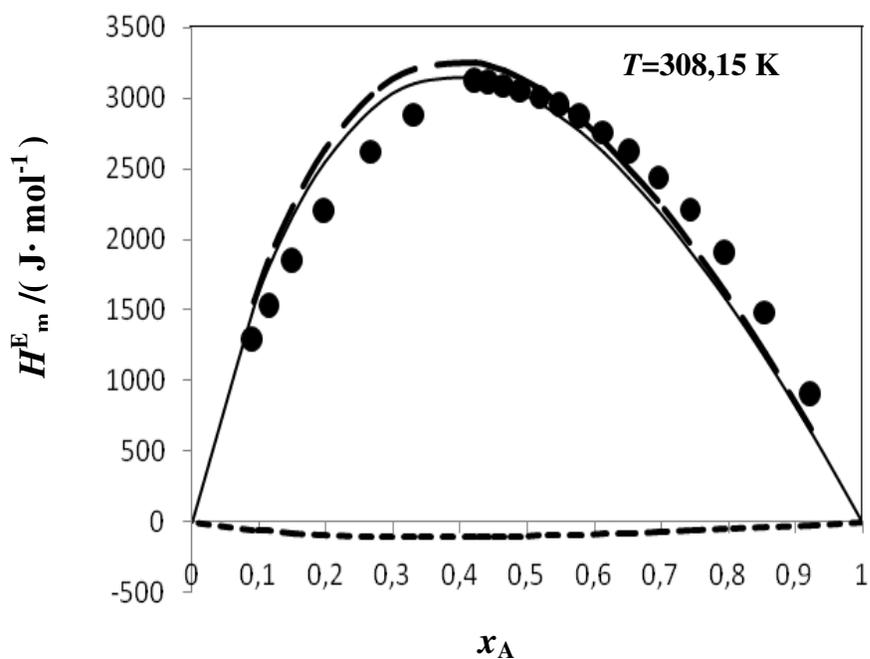


Figura 8.1.3 – x_A 1-Nonanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: — — contribuição de interação, • dados experimentais, - - - contribuição de volume livre, — teoria PFP.

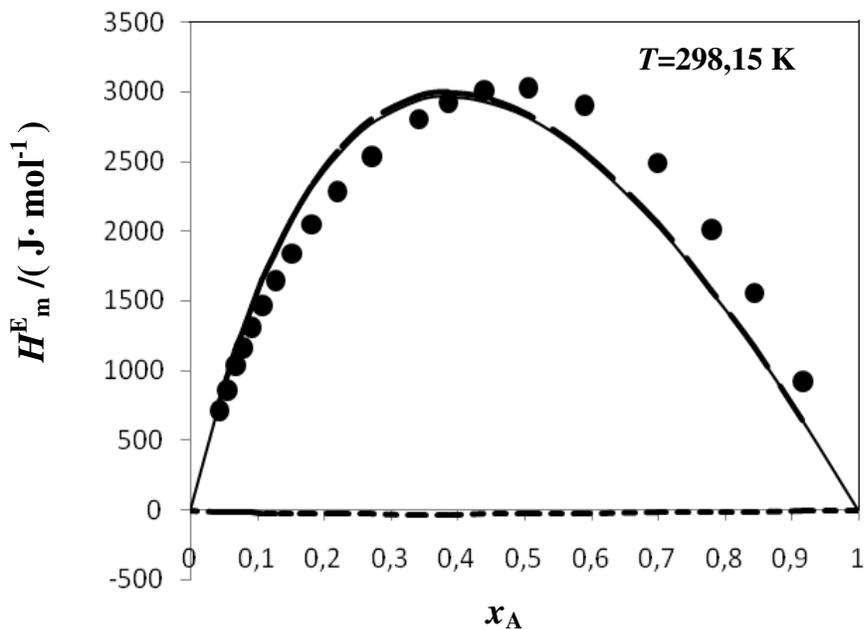


Figura 8.1.4 – x_A 1-Decanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: — — contribuição de interação, • dados experimentais, - - - contribuição de volume livre, — teoria PFP.

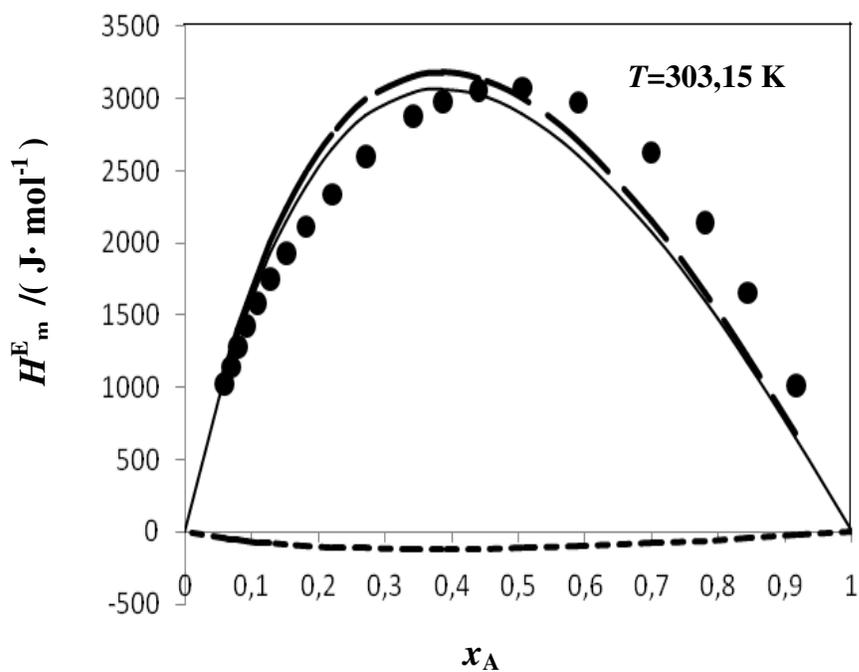


Figura 8.1.5 – x_A 1-Decanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: — — contribuição de interação, • dados experimentais, - - - contribuição de volume livre, — teoria PFP.

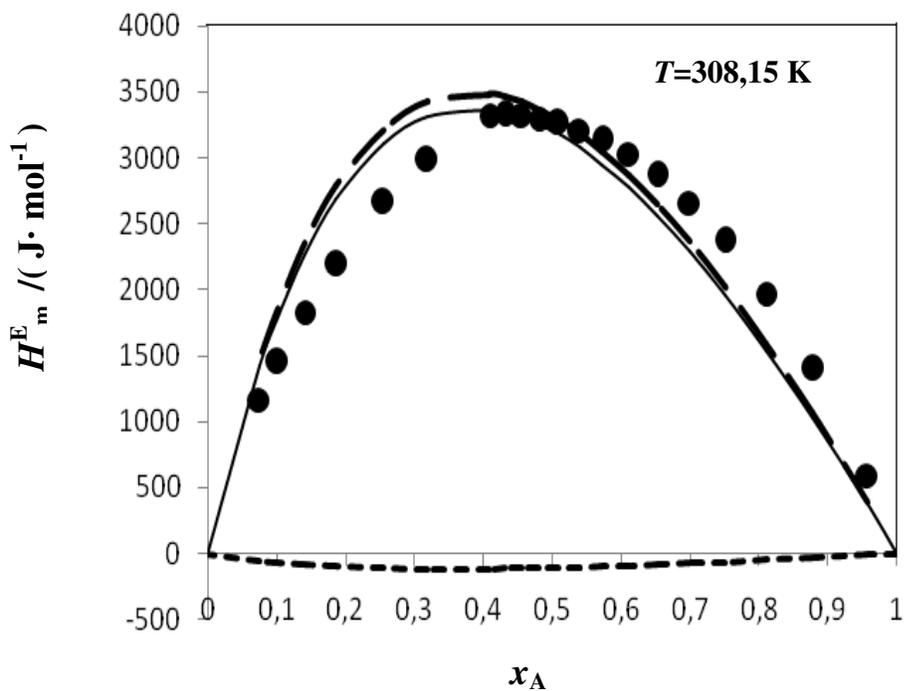


Figura 8.1.6 – x_A 1-Decanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: — — contribuição de interação, • dados experimentais, - - - contribuição de volume livre, — teoria PFP.

8.2 Modelo ERAS

Na tabela (8.2.1) estão presentes as grandezas necessárias para o cálculo do modelo ERAS, entalpia molar de associação, volume molar de associação e a constante de associação. Os valores da constante de associação do 1-nonanol e do 1-decanol a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K foram calculados pelo método de Nath-Bender. Os valores da entalpia molar de associação foram obtidos pela extrapolação dos dados de (Checoni et al., 2008), o volume molar de associação do 1-nonanol (Checoni et al., 2008) e (Heintz et al., 1998) e os valores da entalpia molar de associação e volume molar de associação do 1-decanol (Checoni et al., 2008) e (Heintz et al., 1998).

Tabela 8.2.1 – Temperatura (T), entalpia molar de associação (Δh^*), volume molar de associação (Δv^*) e a constante de associação (K).

Componente	T / (K)	Δh^* / (J·mol ⁻¹)	Δv^* / (cm ³ ·mol ⁻¹)	K
1-Nonanol	298,15	-18710	-5,6	38,11
	303,15	-18710	-5,6	33,65
	308,15	-18710	-5,6	29,83
1-Decanol	298,15	-18570	-5,6	28,31
	303,15	-18570	-5,6	25,03
	308,15	-18570	-5,6	22,21

Os parâmetros dos componentes puros, volume característico, volume reduzido, pressão característica, temperatura característica e correção do coeficiente de expansão térmica, calculados pelo modelo ERAS, estão presentes na tabela (8.2.2).

Tabela 8.2.2 – Temperatura (T), volume característico (V^*), volume reduzido (\tilde{V}), pressão característica (P^*), temperatura característica (T^*) e correção do coeficiente de expansão térmica (α^*).

Componente	$T / (K)$	$V^* / (cm^3 \cdot mol^{-1})$	\tilde{V}	$P^* / (J \cdot cm^{-3})$	$T^* / (K)$	$\alpha^* \cdot 10^5 / (K^{-1})$
Acetonitrila	298,15	41,5015	1,2698	456,1062	4946,4	-
	303,15	40,1815	1,3240	654,1526	4494,2	-
	308,15	40,3494	1,3296	647,2278	4522,9	-
1-Nonanol	298,15	146,4691	1,1945	435,4950	6192,5	6,6465
	303,15	145,8494	1,2019	436,4785	6126,8	6,7970
	308,15	146,2062	1,2068	439,6298	6122,7	6,8927
1-Decanol	298,15	160,6263	1,1928	434,2097	6231,6	6,7925
	303,15	160,4318	1,1987	442,1355	6198,4	6,9107
	308,15	160,5125	1,2034	440,5081	6196,6	7,0059

Nas tabelas (8.2.3 a 8.2.5) estão presentes os valores da entalpia molar em excesso calculados pelo modelo ERAS para as soluções líquidas binárias contendo 1-nonanol + acetonitrila a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K. Nas tabelas (8.2.6 a 8.2.8) estão presentes os valores da entalpia molar em excesso calculados pelo modelo ERAS para as soluções líquidas binárias contendo 1-decanol + acetonitrila a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K.

Tabela 8.2.3 – Fração molar do álcool x_A , contribuição química H^E (Química), contribuição física H^E (Física) e H^E (ERAS) resultado do modelo ERAS e H_m^E (resultados experimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) +1-nonanol (A) a 298,15 K.

x_A ¹	H^E ² (Química)	H^E ³ (Física)	H^E ⁴ (ERAS)	H_m^E ⁵
0,923	-11,0	567,9	557	823
0,855	-19,6	1027,0	1007	1352
0,795	-26,2	1398,9	1373	1732
0,742	-31,4	1700,1	1669	2018
0,695	-35,4	1943,6	1908	2235
0,652	-29,3	2139,7	2110	2396
0,614	-29,19	2296,6	2267	2513
0,579	-28,4	2421,0	2392	2591
0,547	-27,1	2518,1	2491	2641
0,517	-25,5	2592,4	2567	2666
0,491	-23,5	2647,5	2624	2672
0,466	-21,4	2686,5	2665	2663
0,443	-19,1	2711,8	2693	2644
0,422	-16,7	2725,6	2709	2617
0,332	-3,9	2668,6	2664	2397
0,267	7,3	2494,3	2502	2156
0,197	28,0	2153,3	2181	1813
0,150	39,2	1814,4	1854	1526
0,114	46,4	1491,1	1538	1266
0,090	49,4	1237,7	1287	1063

Unidades: 1 – adimensional; 2,3,4,5 (J·mol⁻¹).

Tabela 8.2.4 – Fração molar do álcool x_A , contribuição química H^E (Química), contribuição física H^E (Física) e H^E (ERAS) resultado do modelo ERAS e H_m^E (resultados experimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) +1-nonanol (A) a 303,15 K.

x_A ¹	H^{E2} (Química)	H^{E3} (Física)	H^{E4} (ERAS)	H_m^E ⁵
0,923	-0,4	624,9	624	878
0,855	-0,2	1128,9	1129	1425
0,795	0,4	1536,2	1537	1826
0,742	1,2	1865,2	1866	2153
0,695	2,2	2130,4	2133	2399
0,652	3,3	2343,2	2346	2576
0,614	4,5	2512,7	2517	2707
0,579	15,0	2646,4	2661	2810
0,547	17,9	2750,0	2768	2885
0,517	20,8	2828,7	2849	2932
0,491	23,6	2886,3	2910	2952
0,466	26,4	2926,3	2953	2966
0,443	29,2	2951,4	2981	2970
0,422	31,8	2963,9	2996	2962
0,332	43,9	2889,9	2934	2721
0,267	52,9	2691,0	2744	2481
0,197	66,6	2311,0	2378	2094
0,150	72,7	1938,7	2011	1757
0,114	75,2	1587,0	1662	1465
0,090	74,7	1313,3	1388	1244

Unidades: 1 – adimensional; 2,3,4,5 (J·mol⁻¹).

Tabela 8.2.5 – Fração molar do álcool x_A , contribuição química H^E (Química), contribuição física H^E (Física) e H^E (ERAS) resultado do modelo ERAS e H_m^E (resultados experimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) +1-nonanol (A) a 308,15 K.

x_A ¹	H^{E2} (Química)	H^{E3} (Física)	H^{E4} (ERAS)	H_m^E ⁵
0,923	5,2	646,0	651	902
0,855	10,1	1167,1	1177	1486
0,795	14,7	1588,3	1603	1904
0,742	18,9	1928,4	1947	2214
0,695	22,8	2202,7	2225	2440
0,652	26,5	2422,8	2449	2617
0,614	29,8	2598,1	2628	2758
0,579	32,8	2736,3	2769	2866
0,547	35,6	2843,6	2879	2948
0,517	38,1	2925,0	2963	3011
0,491	48,9	2984,7	3034	3055
0,466	52,2	3026,1	3078	3087
0,443	55,3	3052,2	3107	3105
0,422	58,2	3065,2	3123	3116
0,332	70,8	2989,1	3060	2884
0,267	79,4	2783,6	2863	2623
0,197	86,6	2391,1	2478	2198
0,150	93,8	2006,2	2100	1844
0,114	94,4	1642,5	1737	1523
0,090	92,3	1359,4	1452	1286

Unidades: 1 – adimensional; 2,3,4,5 ($J \cdot mol^{-1}$).

Tabela 8.2.6 – Fração molar do álcool x_A , contribuição química H^E (Química), contribuição física H^E (Física) e H^E (ERAS) resultado do modelo ERAS e H_m^E (resultados experimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) +1-decanol (A) a 298,15 K.

x_A ¹	H^{E2} (Química)	H^{E3} (Física)	H^{E4} (ERAS)	H_m^E ⁵
0,916	-6,7	646,7	640	928
0,843	-11,5	1160,6	1149	1557
0,780	-14,9	1570,2	1555	2017
0,698	-18,2	2036,6	2018	2493
0,589	-10,8	2532,3	2521	2902
0,506	-5,6	2791,7	2786	3029
0,439	0,7	2905,2	2906	3012
0,386	7,3	2927,0	2934	2924
0,341	13,6	2890,5	2904	2806
0,271	25,2	2714,1	2739	2540
0,219	34,0	2478,7	2513	2286
0,181	46,7	2230,7	2277	2053
0,1517	52,8	1991,1	2044	1839
0,127	57,1	1768,5	1826	1646
0,108	59,8	1566,2	1626	1470
0,092	61,2	1384,6	1446	1311
0,079	61,4	1222,8	1284	1167
0,068	60,7	1079,2	1140	1037
0,054	58,2	888,6	947	863
0,043	59,0	731,6	791	717

Unidades: 1 – adimensional; 2,3,4,5 e 6 - (J·mol⁻¹).

Tabela 8.2.7 – Fração molar do álcool x_A , contribuição química H^E (Química), contribuição física H^E (Física) e H^E (ERAS) resultado do modelo ERAS e H_m^E (resultados experimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) +1-decanol (A) a 303,15 K.

x_A ¹	H^{E2} (Química)	H^{E3} (Física)	H^{E4} (ERAS)	H_m^E ⁵
0,916	4,4	667,0	671	1017
0,843	8,5	1196,0	1204	1658
0,780	12,4	1616,5	1629	2142
0,698	17,7	2093,6	2111	2629
0,589	25,5	2597,0	2622	2975
0,505	31,7	2856,2	2888	3078
0,439	47,7	2965,7	3013	3061
0,386	54,8	2981,3	3036	2982
0,341	60,8	2937,9	2999	2882
0,271	70,3	2747,3	2817	2602
0,219	76,5	2499,6	2576	2340
0,181	80,0	2241,9	2322	2118
0,151	81,2	1994,9	2076	1932
0,127	87,6	1767,0	1855	1755
0,108	87,7	1561,0	1649	1588
0,092	86,7	1377,0	1464	1431
0,079	84,9	1213,6	1299	1282
0,068	82,4	1069,2	1152	1145
0,059	79,3	941,9	1021	1026

Unidades: 1 – adimensional; 2,3,4,5 (J·mol⁻¹).

Tabela 8.2.8 – Fração molar do álcool x_A , contribuição química H^E (Química), contribuição física H^E (Física) e H^E (ERAS) resultado do modelo ERAS e H_m^E (resultados experimentais da entalpia molar em excesso) para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila (B) +1-decanol (A) a 308,15 K.

x_A ¹	H^{E2} (Química)	H^{E3} (Física)	H^{E4} (ERAS)	H_m^E ⁵
0,956	8,3	373,9	382	593
0,878	22,7	1006,7	1029	1404
0,811	54,3	1509,4	1564	1971
0,751	70,8	1909,1	1980	2373
0,699	85,1	2226,6	2312	2659
0,652	97,5	2477,9	2575	2872
0,611	108,3	2675,5	2784	3030
0,573	117,7	2829,2	2947	3139
0,539	125,9	2946,7	3073	3209
0,509	133,1	3034,5	3168	3263
0,481	139,3	3097,7	3237	3296
0,455	144,7	3140,3	3285	3322
0,431	149,4	3165,8	3315	3330
0,409	153,4	3177,1	3330	3323
0,318	177,5	3081,7	3259	2987
0,254	186,2	2853,4	3040	2667
0,186	188,8	2431,9	2621	2193
0,141	183,3	2028,0	2211	1830
0,101	176,1	1580,2	1756	1450
0,075	162,6	1238,7	1401	1167

Unidades: 1 – adimensional; 2,3,4,5 (J·mol⁻¹).

A tabela (8.2.9) apresenta os parâmetros ajustáveis do modelo ERAS, constante de associação cruzada, parâmetro de Flory, entalpia molar de associação cruzada, volume molar de associação cruzada e o desvio padrão médio existente entre os valores de entalpia molar em excesso calculados pelo modelo ERAS e pela entalpia molar em excesso experimental para as temperaturas estudadas.

Tabela 8.2.9 – Temperatura T , constante de associação cruzada K_{AB} , parâmetro de Flory X_{AB} , entalpia molar de associação cruzada Δh_{AB}^* , volume molar de associação cruzada Δv_{AB}^* e desvio padrão médio σ .

Soluções	T (K)	K_{AB}	$X_{AB}/(\text{J}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\Delta h_{AB}^*/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta v_{AB}^*/(\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$\sigma / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
C ₉ H ₁₉ OH + CH ₃ CN	298,15	0,4	144	-17150	-1,4	± 289
	303,15	0,3	174	-16300	-1,1	± 229
	308,15	0,2	179	-17650	-1,1	± 214
C ₁₀ H ₂₁ OH + CH ₃ CN	298,15	0,3	146	-17000	-1,2	± 275
	303,15	0,2	165	-17000	-1,3	± 285
	308,15	0,1	175	-11800	-1,8	± 310

As figuras abaixo representam os resultados do modelo ERAS, das contribuições químicas e físicas para as soluções líquidas binárias contendo 1-nonanol + acetonitrila e 1-decanol + acetonitrila. As figuras (8.2.1 a 8.2.3) referem-se as soluções líquidas binárias contendo 1-nonanol + acetonitrila e as figuras (8.2.4 a 8.2.6) referem-se as soluções líquidas binárias contendo 1-decanol + acetonitrila a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K.

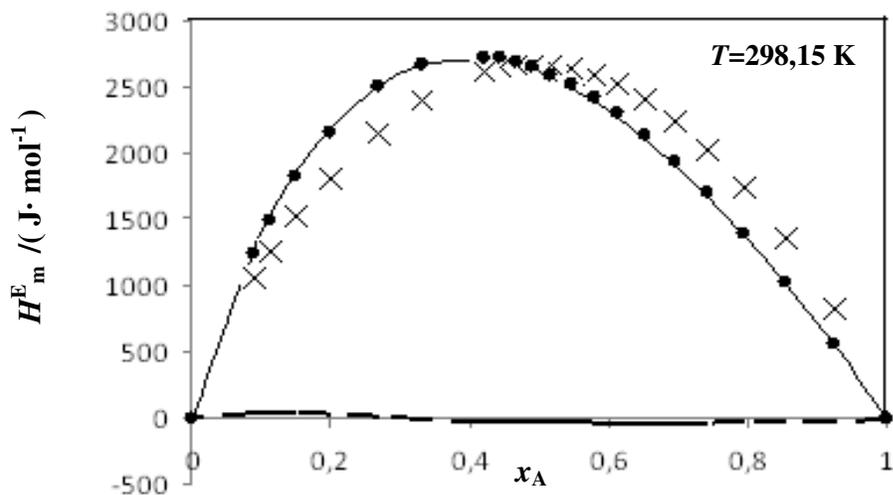


Figura 8.2.1 – x_A 1-Nonanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: • contribuição física, x dados experimentais, - - - contribuição química, — modelo ERAS.

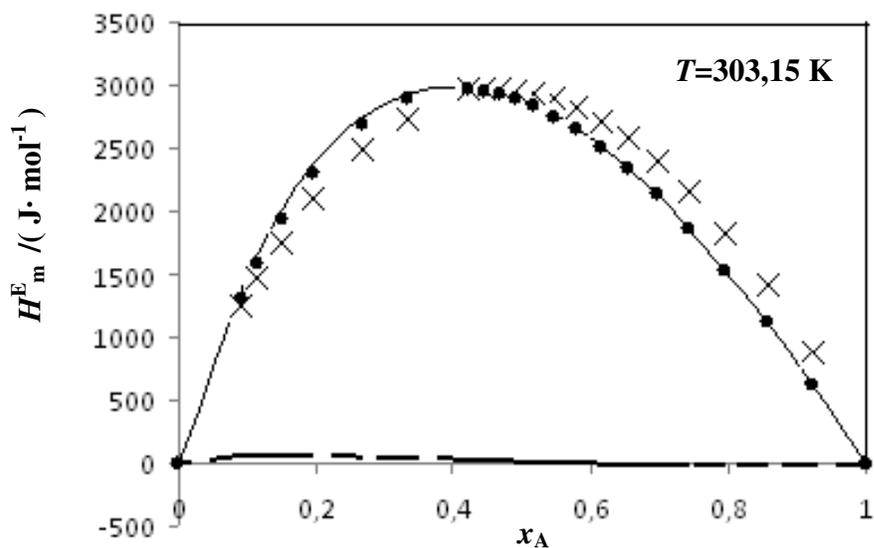


Figura 8.2.2 – x_A 1-Nonanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: • contribuição física, x dados experimentais, - - - contribuição química, — modelo ERAS.

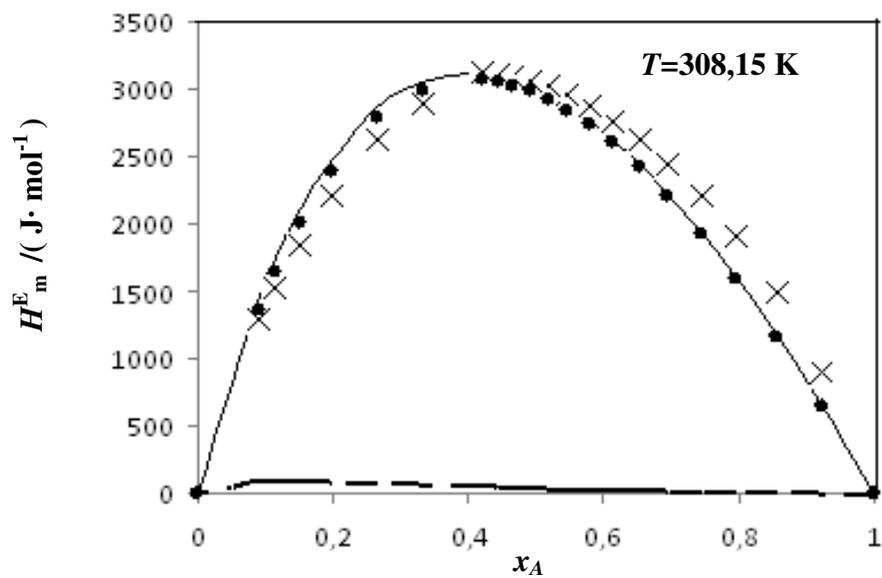


Figura 8.2.3 – x_A 1-Nonanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: • contribuição física, x dados experimentais, — — — contribuição química, — modelo ERAS.

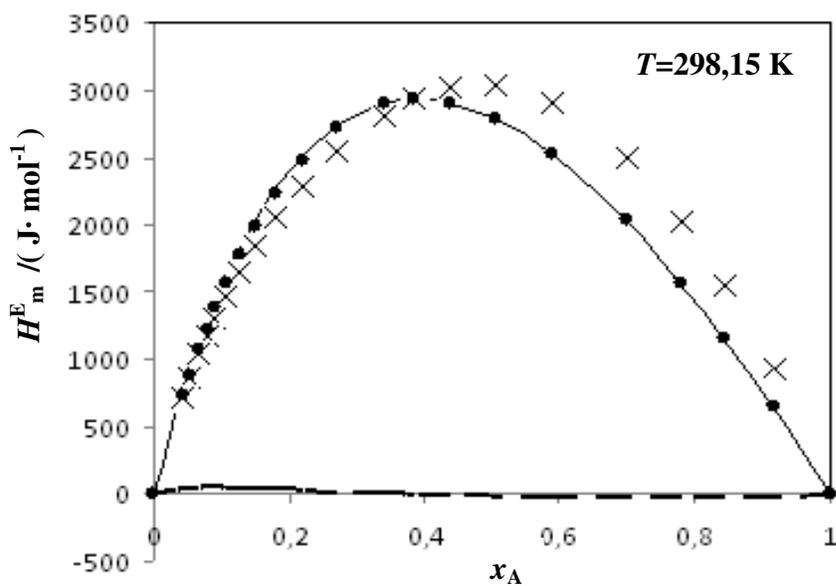


Figura 8.2.4 – x_A 1-Decanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: • contribuição física, x dados experimentais, — — — contribuição química, — modelo ERAS.

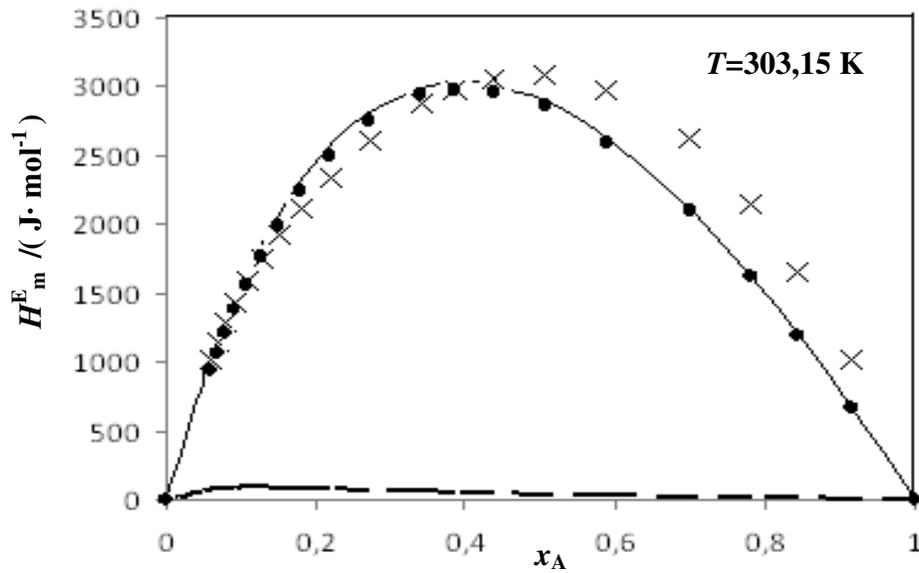


Figura 8.2.5 – x_A 1-Decanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: • contribuição física, x dados experimentais, - - - contribuição química, — modelo ERAS.

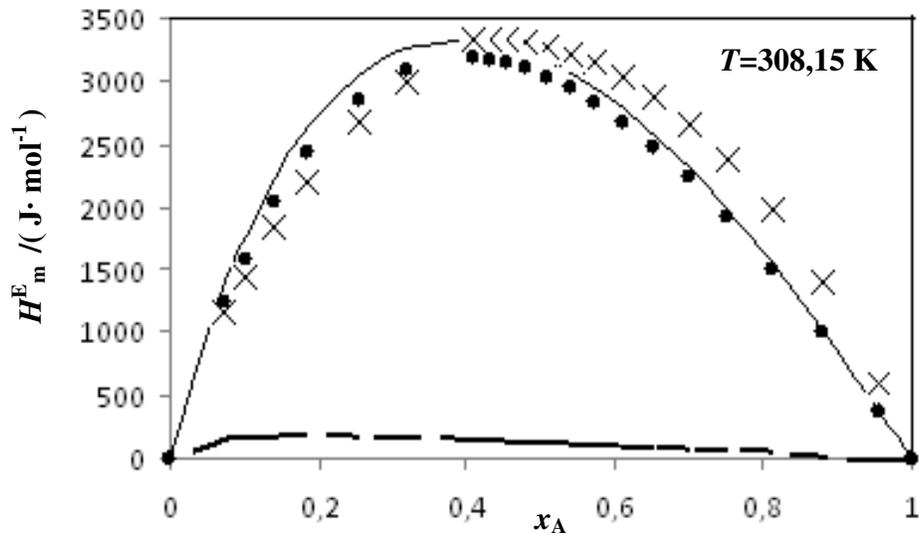


Figura 8.2.6 – x_A 1-Decanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: • contribuição física, x dados experimentais, - - - contribuição química, — modelo ERAS.

8.3 Modelo ERAS - Forma simplificada

A forma simplificada do modelo ERAS utiliza apenas um parâmetro ajustável, ou seja, considerando-se apenas a contribuição física do modelo. O parâmetro ajustável é o parâmetro de Flory X_{AB} . Esse enfoque permite comparar os dois modelos em termos dos efeitos físicos envolvidos na solução.

A tabela (8.3.1) apresenta o parâmetro ajustável e o desvio padrão médio do modelo ERAS e do modelo ERAS simplificado (considerando-se apenas a contribuição física).

Tabela 8.3.1 – Temperatura T , parâmetro de Flory χ_{AB} e desvio padrão médio σ .

Soluções	$T / (K)$	$X_{AB} / (J \cdot cm^{-3})$	$\sigma / (J \cdot mol^{-1})$	$X_{AB} / (J \cdot cm^{-3})$	$\sigma / (J \cdot mol^{-1})$
		ERAS	ERAS	ERAS simplificado	ERAS simplificado
C ₉ H ₁₉ OH+CH ₃ CN	298,15	144	± 289	143,1	± 243
	303,15	174	± 229	176,6	± 188
	308,15	179	± 214	182,4	± 174
C ₁₀ H ₂₁ OH+CH ₃ CN	298,15	146	± 275	147,5	± 228
	303,15	165	± 285	171,1	± 240
	308,15	175	± 310	184,2	± 248

Os resultados do modelo ERAS simplificado, considerando-se a contribuição física, são comparados com os resultados experimentais em forma gráfica, os gráficos apresentam os valores de entalpia molar em excesso em função da composição do álcool para as diferentes temperaturas estudadas.

As figuras (8.3.1 a 8.3.3) referem-se as soluções líquidas binárias contendo 1-nonanol + acetonitrila e as figuras (8.3.4 a 8.3.6) referem-se as soluções líquidas binárias contendo 1-decanol + acetonitrila.

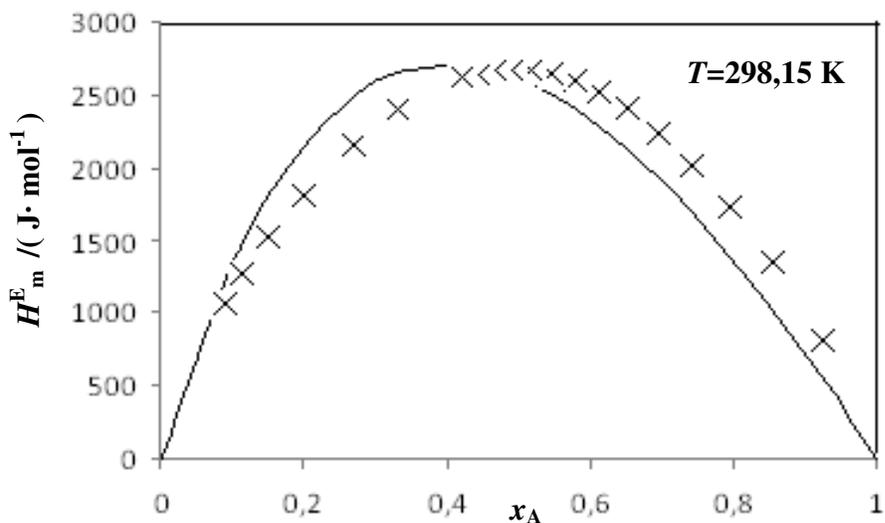


Figura 8.3.1 – x_A 1-Nonanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: x dados experimentais, — Modelo ERAS com apenas a contribuição física a 298,15 K.

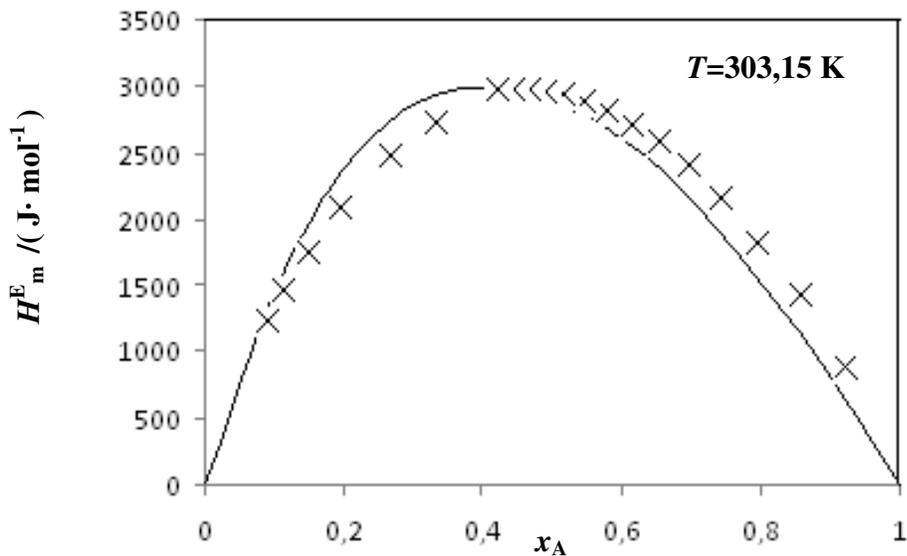


Figura 8.3.2 – x_A 1-Nonanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: x dados experimentais, — Modelo ERAS com apenas a contribuição física a 303,15 K.

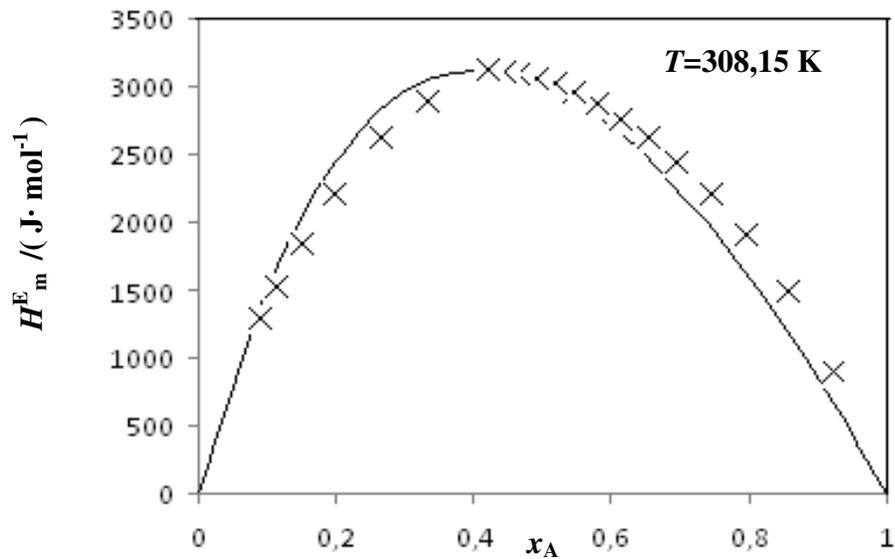


Figura 8.3.3 – x_A 1-Nonanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: x dados experimentais, — Modelo ERAS com apenas a contribuição física a 308,15 K.

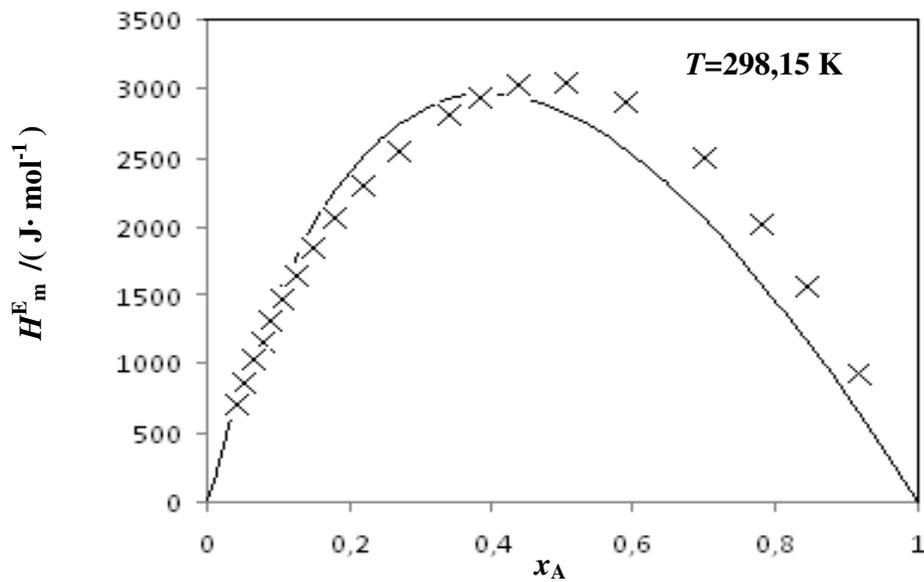


Figura 8.3.4 – x_A 1-Decanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: x dados experimentais, — Modelo ERAS com apenas a contribuição física a 298,15 K.

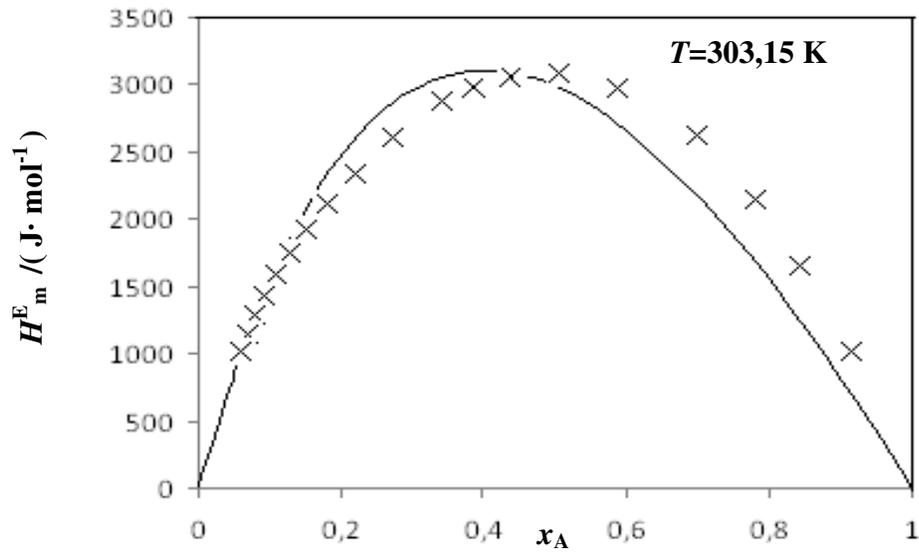


Figura 8.3.5 – x_A 1-Decanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: x dados experimentais, — Modelo ERAS com apenas a contribuição física a 303,15 K.

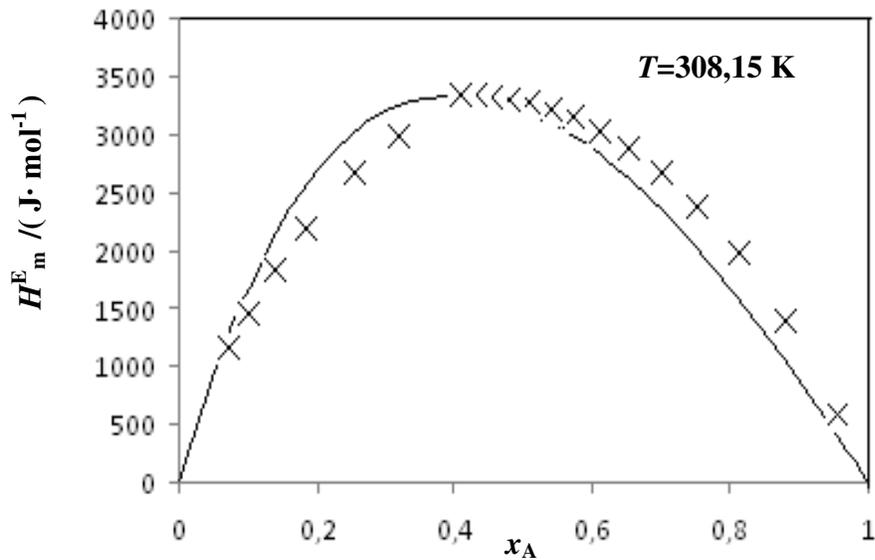


Figura 8.3.6 – x_A 1-Decanol + $(1-x_A)$ Acetonitrila: x dados experimentais, — Modelo ERAS com apenas a contribuição física a 308,15 K.

9. Discussão dos Resultados

9.1 Sistemas Acetonitrila + Alcoóis

Os resultados experimentais obtidos para a entalpia molar em excesso das soluções líquidas binárias contendo acetonitrila + 1-nonanol e acetonitrila + 1-decanol a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K, apresentaram valores positivos para toda faixa de composição. Os valores máximos da entalpia molar em excesso se encontram na região de fração molar entre 0,45 e 0,5. Os resultados experimentais mostram que a entalpia molar em excesso aumenta com o aumento da cadeia carbônica do álcool e com o aumento da temperatura. Nos trabalhos encontrados na literatura referente as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila + metanol (Mato e Coca, 1969 e 1972), acetonitrila + etanol, acetonitrila + 1-propanol e acetonitrila + 1-butanol (Nagata e Tamura, 1985 e 1988), acetonitrila + 1-pentanol e acetonitrila + 1-hexanol (Galvão, 2005) e acetonitrila + 1-heptanol e acetonitrila + 1-octanol (D'Agostini, 2003) apresentaram valores positivos e a entalpia molar em excesso aumenta com o aumento da cadeia carbônica do álcool, com exceção a solução líquida binária contendo acetonitrila + 1-heptanol que apresenta valor de entalpia molar em excesso menor que a solução líquida binária contendo acetonitrila + hexanol.

A figura (9.1.1) apresenta a dependência da entalpia molar em excesso para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila + álcool, pontos de máximo em função ao número de átomos de carbono da cadeia do álcool a 298,15 K, mostrando que a entalpia molar em excesso aumenta com o aumento do número de carbonos do álcool, com exceção a solução líquida binária contendo acetonitrila + 1-heptanol.

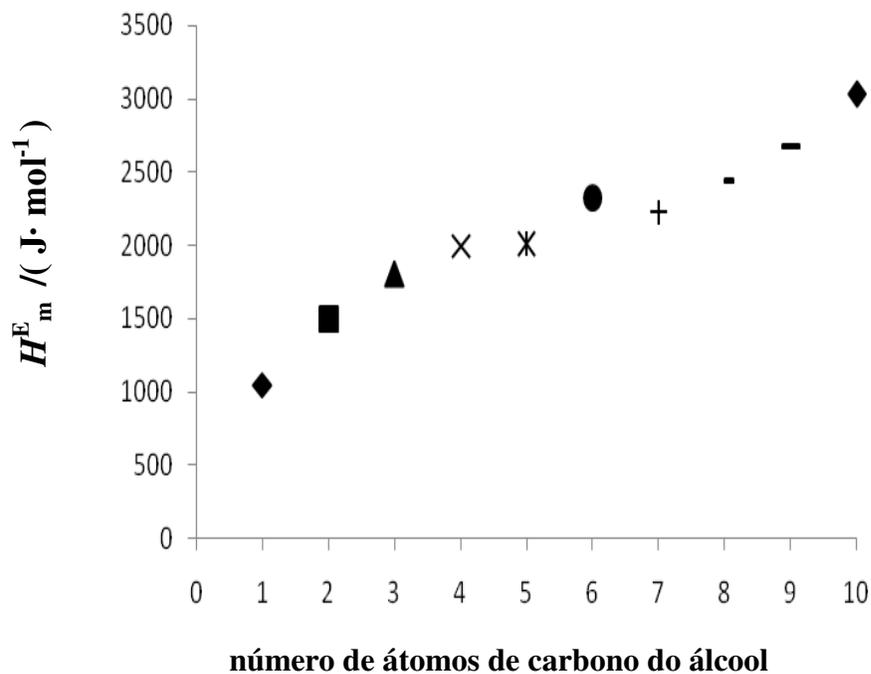


Figura 9.1.1 - Dependência da entalpia molar em excesso em relação ao número de átomos de carbono da cadeia do álcool a 298,15 K: ◆ Mato e Coca, 1969; ■ Nagata e Tamura, 1985; ▲ e X Nagata e Tamura, 1988; ✱ e ● Galvão, 2005; + e - D'Agostini, 2003; — e ◆ este trabalho.

A figura (9.1.2) apresenta a dependência da entalpia molar em excesso, pontos de máximo, em relação ao número ímpar de átomos de carbono da cadeia do álcool a 298,15 K, mostrando que a entalpia molar em excesso aumenta com o aumento do número ímpar de átomos de carbono da cadeia do álcool.

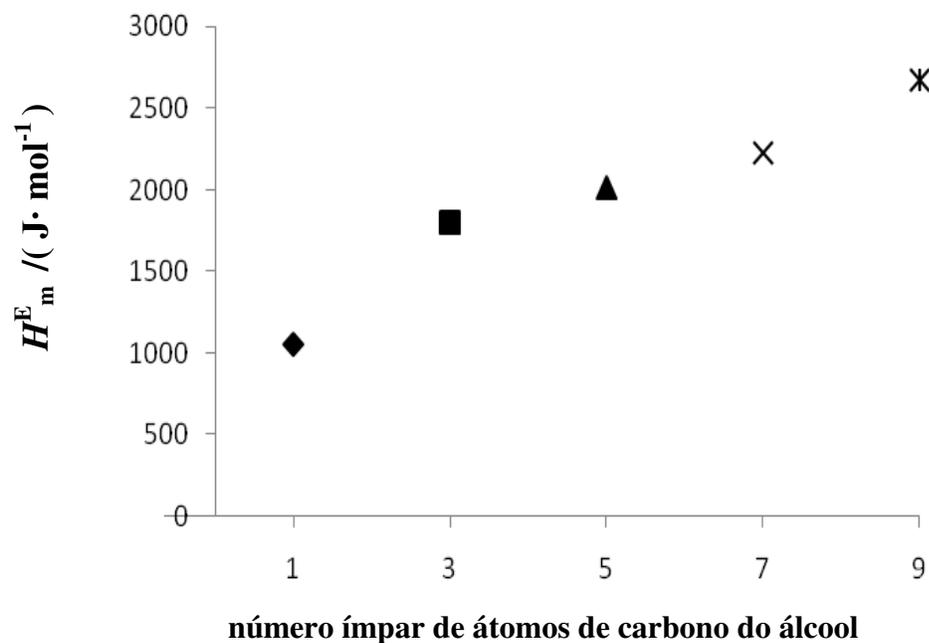


Figura 9.1.2 - Dependência da entalpia molar em excesso em relação ao número ímpar de átomos de carbono da cadeia do álcool a 298,15 K: \blacklozenge Mato e Coca, 1969; \blacksquare Nagata e Tamura, 1988; \blacktriangle Galvão, 2005; \times D'Agostini, 2003; \star este trabalho.

A figura (9.1.3) apresenta a dependência da entalpia molar em excesso, pontos de máximo, com o número par de átomos de carbono da cadeia do álcool a 298,15 K, mostrando que a entalpia molar em excesso aumenta com o aumento do número par de átomos de carbono da cadeia do álcool.

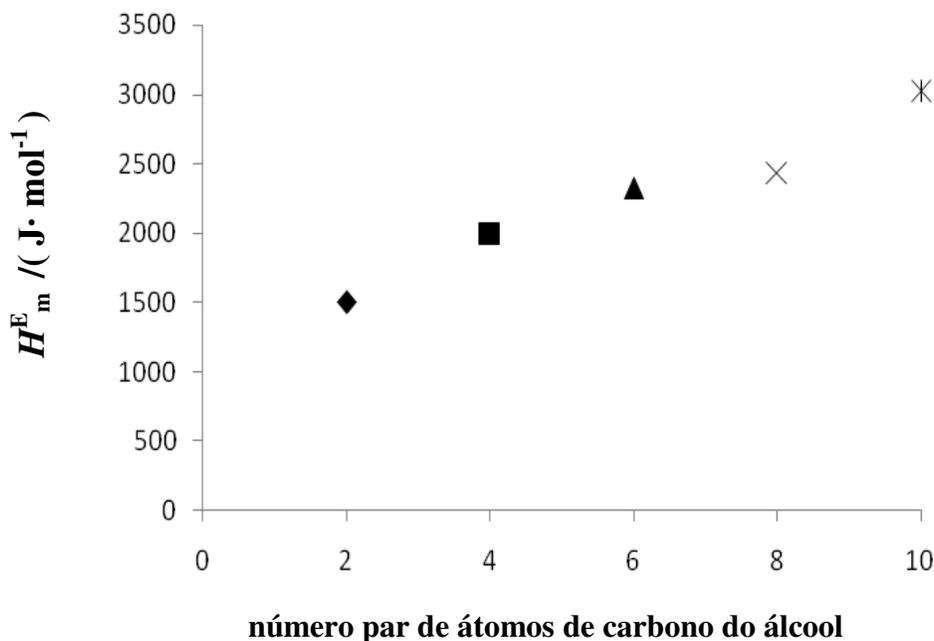


Figura 9.1.3 - Dependência da entalpia molar em excesso em relação ao número par de átomos de carbono da cadeia do álcool a 298,15 K: \blacklozenge Nagata e Tamura, 1985; \blacksquare Nagata e Tamura, 1988; \blacktriangle Galvão, 2005; \times D'Agostini, 2003; \star este trabalho.

Na literatura foram encontrados trabalhos referentes ao volume molar em excesso e ao coeficiente de atividade das soluções líquidas binárias contendo acetonitrila + álcool. O volume molar em excesso da solução líquida binária contendo acetonitrila + metanol apresentou valores negativos para toda faixa de composição da acetonitrila, enquanto a solução líquida binária contendo acetonitrila + etanol apresentou valores negativos até a fração molar da acetonitrila de 0,5986 e a curva apresentou a forma de S (S-Shape), a solução líquida binária contendo acetonitrila + 1-propanol apresentou valores negativos até a fração molar da acetonitrila de 0,2015 e as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila + 1-butanol ao 1-decanol apresentaram valores positivos para toda faixa de composição da acetonitrila (Martins et al., 2000). O coeficiente de atividade das soluções líquidas binárias contendo acetonitrila + metanol (Nagata e Tamura, 1988), acetonitrila + etanol (Dohnal et al., 1982 a), acetonitrila + 1-propanol (Dohnal et al., 1982 b), acetonitrila + 1-butanol (Nagata, 1987) e acetonitrila + 1-octanol ao 1-undecanol (Domanska e Marciniak, 2005) apresentaram valores positivos. Os dados do

coeficiente de atividade das soluções líquidas binárias contendo acetonitrila + 1- pentanol, 1- hexanol e 1-heptanol não foram encontrados na literatura, então utilizou-se o modelo UNIFAC para estimar esses dados, esses dados apresentaram valores positivos.

9.2 Interações físicas e químicas entre as moléculas

A entalpia molar em excesso está relacionada com as forças intermoleculares presentes nas soluções líquidas. As forças intermoleculares podem ser classificadas em contribuições físicas, referente a existência de forças de dispersão, dipolo-dipolo e indução, as quais fazem com que a entalpia molar em excesso (Coomber e Wormald, 1976), (Letcher e Domanska, 1994), (Letcher e Naicker, 2001), e o volume molar em excesso (Sandhu et al., 1986), (Aznarez e Postigo, 1998), (Pina e Francesconi, 1998) e (Tôrres et al., 2004) apresentaram valores positivos. A contribuição química pode ser atribuída ao efeito da auto-associação e dissociação dos álcoois e da possibilidade de formação de complexo de solvatação entre o álcool e a acetonitrila, em que a auto-associação dos álcoois contribui para valores negativos para a entalpia molar em excesso e para o volume molar em excesso. A dissociação dos álcoois contribui para valores positivos para a entalpia molar em excesso e para o volume molar em excesso e a solvatação contribui para valores negativos para a entalpia molar em excesso e para o volume molar em excesso (GALVÃO, 2005).

Neste trabalho assumiu-se que a acetonitrila não se associa, devido ao baixo valor da sua constante de associação comparada com a constante de associação do álcool (NAGATA e TAMURA, 1997).

Promovida a mistura do álcool com a acetonitrila pode ocorrer a existência de pelo menos três fenômenos na solução (GALVÃO, 2005):

- as moléculas da acetonitrila promovem a quebra das ligações de hidrogênio das moléculas dos álcoois e dos oligômeros. Para que essa quebra ocorra, as moléculas retiram energia do sistema contribuindo para um efeito endotérmico na solução.
- as moléculas da acetonitrila solvatam as moléculas do álcool, a formação das ligações entre as moléculas contribui para um efeito exotérmico na solução.

- devido à forte tendência dos álcoois em se associar, conforme a solução vai se concentrando em álcool é possível que as moléculas do álcool se associem contribuindo para um efeito exotérmico na solução.

9.3 Teoria PFP

A contribuição de volume livre, a qual representa a acomodação molecular é negativa para todos os sistemas estudados. A contribuição de interação é predominante na solução.

O parâmetro ajustável X_{AB} apresenta um comportamento crescente em relação ao aumento da temperatura. A teoria PFP correlaciona o comportamento dos dados experimentais de H_m^E de forma satisfatória.

9.4 Modelo ERAS

O parâmetro X_{AB} refere-se as contribuições físicas e seu valor aumenta com o aumento da temperatura. Esse comportamento também acontece com a teoria PFP e com o modelo ERAS simplificado, e reflete a dependência da contribuição física em relação a temperatura.

Os parâmetros K_{AB} , Δh_{AB}^* e Δv_{AB}^* são responsáveis pela contribuição química. O parâmetro K_{AB} apresenta um comportamento decrescente com o aumento da temperatura nas soluções líquidas binárias contendo 1-nonanol + acetonitrila e 1-decanol + acetonitrila. O parâmetro Δh_{AB}^* apresenta valores negativos com alta magnitude e o parâmetro Δv_{AB}^* apresenta valores negativos com baixa magnitude.

A contribuição química apresenta valores positivos e negativos para a solução líquida binária contendo 1-nonanol + acetonitrila a 298,15 K e 303,15 K e para a solução líquida binária contendo 1-decanol + acetonitrila a 298,15 K, nas outras soluções líquidas binárias a contribuição química apresenta valores positivos em toda faixa de composição.

O modelo ERAS é capaz de descrever satisfatoriamente o comportamento da entalpia molar em excesso da solução a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K.

9.5 Modelo ERAS forma simplificada

A forma simplificada do modelo ERAS (com apenas um parâmetro ajustável) considera-se apenas o efeito físico da solução, pois o comportamento experimental da solução mostra a predominância das interações físicas.

O parâmetro de Flory X_{AB} apresenta um comportamento crescente em relação ao aumento da temperatura, apresentando um comportamento semelhante a teoria PFP e ao modelo ERAS.

A versão simplificada do modelo ERAS é capaz de descrever satisfatoriamente o comportamento da entalpia molar em excesso da solução.

9.6 Comparação entre os modelos

Os modelos ERAS, ERAS simplificado e a teoria PFP descrevem satisfatoriamente o comportamento da entalpia molar em excesso da solução, sendo que o modelo ERAS simplificado correlacionou melhor os dados experimentais da entalpia molar em excesso da solução, pois apresentou menor desvio padrão médio. O modelo ERAS e a teoria PFP apresentaram um comportamento semelhante na correlação dos dados experimentais.

O parâmetro X_{AB} apresentou valores na mesma ordem de grandeza nos três modelos, sendo também semelhante a dependência em relação a temperatura.

10. Conclusões

Resultados experimentais da entalpia molar em excesso para as soluções líquidas binárias contendo acetonitrila + 1-nonanol e acetonitrila + 1-decanol a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K e pressão atmosférica foram determinados e apresentaram valores positivos. As interações físicas (dipolo-dipolo, dispersão e indução) são predominantes nas soluções. Os valores experimentais de entalpia molar em excesso foram correlacionados aos modelos ERAS simplificado, ERAS e a teoria PFP, sendo que o modelo ERAS simplificado apresentou resultados mais satisfatórios em relação ao modelo ERAS e a teoria PFP.

Referências Bibliográficas

ABBOTT, M. M.; SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C., **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**, 6^a edição, Mc Graw Hill, 2001.

ABE, A.; FLORY, P. J., The Thermodynamics properties of mixtures of small, nonpolar molecules. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 87 (1965) 1838.

ANDREOLI-BALL, L.; COSTAS, M.; PATTERSON, D.; RUBIO, R. G.; MASEGOSA, R. M.; CACERES, M., Solution Non-Randomness and the W-Shape Concentration Dependence of C_p^E for Hexafluorobenzene and Chloronaphthalene in Hydrocarbons, **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.** 93 (1989) 882-887.

ANDREOLI-BALL, L.; PATTERSON, D., W-shape C_p^E and solution non-randomness: hydrocarbons + tetraalkoxysilanes, **Can. J. Chem.** 68 (1990) 1077-1082.

ANDREOLI-BALL, L.; SUN, S. J.; TREJO, L. M.; COSTAS, M.; PATTERSON, D., Thermodynamics and structure in non-electrolyte solutions, **Pure Appl. Chem.** 62 (1990) 2097-2106.

AZNAREZ, S. B.; POSTIGO, M. A., Excess molar volumes of binary mixtures of acetonitrile with n-alcanols at 25°C, **J. Solution Chemistry**, 1998, vol.27 (11), pag.1045-1053, citado por GALVÃO, A. C., na Dissertação de Mestrado, 2005.

BARBE, M.; PATTERSON, D., Thermodynamics of mixtures of hexane and heptane isomers with normal and branched hexadecane, **J. Sol. Chem.** v. 9, n.10 (1980) 753-769.

BENDER, M and HEINTZ.A., Thermodynamics of 1-alkanol + n-alkane mixtures based on predictions of the eras model, **Fluid Phase Equilibria**, 89 (1993) 197-215.

BENDER, M.; HAUSER, J.; HEINTZ, A., Thermodynamics of the ternary mixtures propan-1-ol + triethylamine + n – heptanes, **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.**, 95, 1991, pag.801-811.

BONDI, A., **Physical properties of molecules, crystals, liquids and gases**, 1968, J. Willey, New York.

CALVET, E.; PRAT, H., **Recent Progress in Microcalorimetry**, Pergamon press LTD, 1963.

CHECONI, R. F., **Estudo experimental e correlação, usando o modelo ERAS, da entalpia molar em excesso para soluções de dietilamina/acetonitrila e sec-butilamina/acetonitrila a 288,15K, 293,15K, 298,15K e 303,15K e à pressão atmosférica**, Unicamp - Campinas, SP: [s.n], 2004, Dissertação de Mestrado.

CHECONI, R. F., **Estudo experimental e proposta de modelo para a entalpia molar em excesso de soluções aquosas contendo eletrólitos**, Unicamp - Campinas, SP: [s.n], 2009, Dissertação de Doutorado.

CHECONI, R. F.; D' AGOSTINI, L.; FRANCESCONI, A.Z., Experimental study and ERAS modeling of the excess molar enthalpy of (acetonitrile + 1-heptanol or 1-octanol) mixtures at (298.15, 313.15, and 323.15) K and atmospheric pressure, **J. Chem. Thermodynamics** 40 (2008) 759–765.

CHECONI, R. F.; FRANCESCONI, A. Z., Measurements of the Molar Heat Capacities and Excess Molar Heat Capacities for Acetonitrile + Diethylamine or sec-Butylamine Mixtures at Various Temperatures and Atmospheric Pressure, **J.Solution Chem.**, 36 (2007) 913-922.

CIBULKA, J.; NGUYEN, V. D.; HOLUB, R., Excess molar volumes of an alkanol + acetonitrile at 298,15K and 308,15K, **J. Chem. Thermodynamics**, 1984, vol. 16, pag. 159-164.

COSTIGAN, M. J.; HODGES, L. J.; MARSH, K. N.; STOKES, R. H.; TUXFORD, C. W., The Isothermal Displacement Calorimeter: Design Modifications for Measuring Exothermic Enthalpies of Mixing, **Aust. J. Chem.**, 33 (1980) 2103–2119.

COBOS, J. C., An exact quasi-chemical equation for excess heat capacity with W-shaped concentration dependence, **Fluid Phase Equilibria**, 133 (1997) 105-127.

COOMBER, B. A.; WORMALD, C. J., The excess enthalpies of acetone + water and acetone + some normal alcohols, **J. Chem. Thermodynamics**, v.8, p.793-799, 1976, citado por GALVÃO, A. C., na Dissertação de Mestrado, 2005.

COSTAS, M.; CARESS ALONSO, M.; HEINTZ, A., Experimental and theoretical study of the apparent molar volumes of 1-alcohols in linear hydrocarbons. **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.**, 91, 1987, pag. 184-190.

CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58th edition, CRC Press Inc., 1977-1978.

D'AGOSTINI, L., **Estudo experimental e modelagem da entalpia em excesso de soluções líquidas binárias contendo 1-heptanol/acetonitrila e 1-octanol/acetonitrila a 298,15K, 313,15K, 323,15K e pressão atmosférica**, Unicamp - Campinas, SP: [s.n], 2003, Dissertação de Mestrado.

DEWAN, R. K.; METHA, S. K., Excess volumes of n-octanol + acetonitrile, + butyronitrile, + nitromethane, and + nitroethane, **J. Chem. Thermodynamics**, 1986, vol 18, pag. 101-106.

DIAZ-PEÑA, M.; TARDAJOS, G., Isothermal compressibilities of n-1-alcohols from methanol to 1-dodecanol at 298.15, 308.15, 318.15, and 333.15 K, **J. Chem. Thermodyn.**, 11 (1979) 441-445.

DICKINSON, H. C., **BULL. Nat. Bur.Std.**, vol.11, 1914,pag. 189.

DOHNAL, V.; VESELY, F.; HOLUB, R.; PICK, J., Liquid-vapor equilibrium XCIII. Liquid-vapor equilibrium and heats of mixing in the ethanol-acetonitrile system, **Collect. Czech. Chem. Commun.**, 1982 a, vol. 47(12), pag. 3177-3187.

DOHNAL, V.; VESELY, F.; VINS, J., Liquid-vapor equilibrium and heats of mixing in the 1-propanol - acetonitrile system, **Collect. Czech. Chem. Commun.**, 1982 b, vol. 47, pag. 3188-3198.

DOHNAL, V.; VESELEY, F.; HOLUB, R., Simultaneous correlation liquid-vapor equilibrium and heats of mixing in the ethanol-acetonitrile system, **Czech. Conf. Calorimetry**, 1977, C5/1-C5/4.

DOMAŃSKA, U.; MARCINIAK, M., Experimental (Solid+Liquid) and (Liquid+Liquid) Equilibria and Excess Molar Volume of Alkanol + Acetonitrile, Propanenitrile, and Butanenitrile Mixtures, **J. Chem. Eng. Data**, 2005, 50, pag.2035-2044.

DZIDA, M., High Pressure Thermodynamic and Acoustic Properties of Decan-1-ol + Heptane Mixtures. A Theoretical and Experimental Study. **J. Phys. Chem. B**, (2009) 113, 11649–11661.

DZIDA, M.; GORALSKI, P., Excess molar heat capacities for (decan-1-ol + n-heptane) at temperatures from (290 to 318) K. Experimental results and theoretical description using the ERAS model, **J. Chem. Thermodynamics**, 38 (2006) 962–969.

DZIDA, M., Speeds of Sound, Densities, Isobaric Thermal Expansion, Compressibilities, and Internal Pressures of Heptan-1-ol, Octan-1-ol, Nonan-1-ol, and Decan-1-ol at Temperatures from (293 to 318) K and Pressures up to 100 MPa, **J. Chem. Eng. Data**, 52 (2007) 521-531.

FORT, R. J.; MOORE, W. R., Adiabatic compressibilities of binary liquid mixtures, **Transf. Faraday Soc.**, (1965), 61, 2102-2111.

FLORY, P. J.; ORWOLL, R. A.; VRIJ, A., Statistical Thermodynamics of chain molecule liquids. I. An equation of state for normal paraffin hydrocarbons, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 86 (1964) 3507-3517.

FLORY, P. J.; ORWOLL, R. A.; VRIJ, A., Statistical Thermodynamics of chain molecule liquids. II. An equation of state for normal paraffin hydrocarbons, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 86 (1964) 3515.

FLORY, P. J., Statistical Thermodynamics of liquid mixtures, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 87 (1965) 1833-1838.

FLORY, P.J., Thermodynamics of Heterogeneous polymers and their solutions, **J. Chemical Physics**, vol. 12, 1944, pag. 425-438.

FUNKE, H.; HEINTZ, A.; WETZEL, M., New applications of the ERAS model. Thermodynamics of amine + alkane and alcohol + amine mixtures, **Pure and Appl. Chem.**, 61, 1989, pag. 1429-1439.

GALVÃO, A.C., **Estudo experimental da entalpia molar em excesso de soluções líquidas binárias contendo 1-pentanol ou 1-hexanol e acetonitrila a diferentes temperaturas e pressão atmosférica e correlação através dos modelos PFP e ERAS**, Unicamp - Campinas, SP: [s.n], 2005, Dissertação de Mestrado.

GALVÃO, A. C.; FRANCESCONI, A. Z., Application of the Prigogine–Flory–Patterson model to excess molar enthalpy of binary liquid mixtures containing acetonitrile and 1-alkanol, **Journal of Molecular Liquids**, 139 (2008) 110–116.

GROLIER, J. P. E., Excess volumes and excess heat capacities of water + ethanol at 298.15 K, **Fluid Phase Equilibria**, 6 (1981) 283-287.

GUGGENHEIM, E. A., **Mixtures** (Oxford University Press, Oxford, 1952).

HEINTZ, A., A New Theoretical Approach for Predicting Excess Properties of Alkanol/Alkane Mixtures, **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.**, vol.89, 1985, pag.172-181.

HEINTZ, A.; DOLCH, E.; LICHTENTHALER, R. N., New experimental VLE-data for alkanol/alkane mixture and their description by an extended real association ERAS model, **Fluid Phase Equilibria**, 27, 1986, pag.61-79.

HEINTZ, A.; NAICKER, P. K.; VEREVKIN, S. P.; PFESTORF, R., Thermodynamics of alkanol + amine mixtures. Experimental results and ERAS model calculations of the heat of mixing. **Ber. Bunsen-Ges.Phys. Chem.**, (1998) 102, 953-959.

HEMMINGER, W.; HÖLNE, G., **Calorimetry – Fundamentals and Practice**, 1984, cap. 1, 2, 5 e 9, citado por D'AGOSTINI, L., na Dissertação de Mestrado, 2003.

I.U.P.A.C – Recommended reference materials for the realization of Physicochemical properties (Ed. E.F.G.Herington), **Pure Appl. Chem.**, vol. 40, pag. 393, 1974.

KALALI, H.; KOHLER, F.; SVEJDA, P., Excess properties of the mixture bis(2-dichloroethyl)ether (chlorex) + 2,2,4-trimethylpentane (isooctane), **Monatsh. Chem.**, 118 (1987) 1-18.

KEHIAIAN, H., Thermodynamic excess functions os associated mixtures. A general approach, **Bull. Acad. Pol. Sci.**, 16, 1968, pag. 165-170.

KEHIAIAN, H.; TRESZCZANOWICZ, A. J., Excess enthalpy and excess entropy of athermal associated mixtures of the type $A + A_i + B$, **Bull. Acad. Pol. Sci.**, 16, 1968, pag. 171-175.

KOPPERL, S.; PARASCANDOLA, J., The development of the adiabatic Calorimeter, **J. Chemical Education**, 48 (1971) 237-242, citado por CHECONI, R. F., na Dissertação de Mestrado, 2004.

KRETSCHMER, C. B.; WIEBE, R., Thermodynamics of Alcohol-Hydrocarbon Mixtures, **J. Chemical Physics**, vol. 22, 1954, pag.1697-1701.

KULIKOV, DMITRY.; VEREVKIN, SERGEY. P.; HEINTZ, ANDREAS., Enthalpies of vaporization of a series of aliphatic alcohols Experimental results and values predicted by the ERAS-model, **Fluid Phase Equilibria**, 192 (2001) 187–207.

LAINEZ, A.; RODRIGO, M. M.; WILHELM, E.; GROLIER, J. P. E., Thermodynamics of liquid mixtures containing n-alkanes and strongly polar components: V^E and C_P^E of mixtures with either pyridine or piperidine, **J. Solution Chem.**, 21 (1992) 49-65.

LAINEZ, A.; WILHELM, E.; GROLIER, J. P. E., Thermodynamics of liquid mixtures containing hydrocarbons and strongly polar substances: V^E and C_P^E of {pyridine or piperidine+cyclohexane} at 298.15 K , **Monatsh. Chem.**, 125 (1994) 877-885.

LAZARTE, M.; MARIGLIANO, A. C. G.; SÓLIMO, H. N., Excess molar volume, viscosity, and molar refraction deviations, and liquid-vapor equilibrium at 303,15 K for chloroform + acetonitrile binary mixtures. An infrared study, **J. of Solution Chemistry**, vol. 33, No. 12, 2004.

LETCHER, T. M.; DOMAŃSKA, U., The excess enthalpies of (acetonitrile + an ether) at the temperature 298,15 K, **J. Chem. Thermodynamics**, 1994, 26, pag.75-84, citado por GALVÃO, A. C., na Dissertação de Mestrado, 2005.

LETCHER, T. M.; MERCER-CHALMERS, J.; SCHANABEL, S.; HEINTZ, A., Application of the ERAS model to excess enthalpy and excess volume of 1-alkanol + 1-alkene and 1-alkanol + 1-alkyne mixtures, **Fluid Phase Equilibria**, submitted for Publication, 1995.

LETCHER, T. M.; NAICKER, P. K., Excess molar enthalpies and excess molar volumes of (an alkanol + a nitrile compound) at $T = 298,15$ K and $P = 0,1$ MPa, **J. Chem. Thermodynamics**, 2001, 33, pag. 1035-1047, citado por GALVÃO, A. C., na Dissertação de Mestrado, 2005.

LIDE, D. R., **Handbook of chemistry and Physics**, 71th edition, 1990-1991..

LIDE, D. R., **Handbook of Chemistry and Physics**, 1997-1998, 78TH Edition – CRC Press, Boca Raton.

LIDE, D. R., **Handbook of Chemistry and Physics**, 2003-2004, 84TH Edition – CRC Press, Boca Raton.

MANAHAN, S.E., **Toxicological chemistry**. Lewis Publishers, Inc. 4th Ed., Michigan, 1991.

MARSH, K. N.; STOKES, R. H., Enthalpies of mixing of n-hexane + cyclohexane at 25°C, **J. Chem. Thermodynamics**, v.1, p.223-225, 1969.

MARTINS, A.; LAURENT, R.; AZNAREZ, S.B.; POSTIGO, M. A., Ajuste de parâmetros de interação em modelos termodinâmicos, **Eclet. Quím.**, vol.25, São Paulo (2000), pg 41-50.

MATO, F.; COCA, J., **An.Quim.**, 1972, 68,17.

MATO, F.; COCA, J., Thermodynamic properties of liquid mixtures.I.Heat of mixing of systems containing acetonitrile, **Ana.Quim.**, 1969, vol.65(1), pag.1-7.

MATO, F.; COCA, J., **An. Real Soc. Espan. Fis. Quim.**, Ser B65, 1 (1969).

NAGAMACHI, M.Y., **Modificações e testes de um calorímetro de mistura e a obtenção de dados da entalpia em excesso para o sistema água + sec-butilamina a 298,15 K, com aplicação do modelo ERAS**, Unicamp - Campinas, SP: [s.n], 1996, Dissertação de Mestrado.

NAGATA, I., Isothermal vapor-liquid equilibria for binary and ternary mixtures formed by 1-butanol, acetonitrile and benzene, **Thermochimica Acta**, 112 (1987), 187-195.

NAGATA, I.; TAMURA, K.; GOTOK, K., Association Model of Fluids Phase Equilibria and Excess Enthalpies in Mixtures Containing Alcohol and Acetonitrile, **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, vol.199 (1997) pg. 1-23.

NAGATA, I.; TAMURA, K.; TADA, K.; NISHIKAWA, F., Association Model and its Representation of Phase Equilibria and Excess Enthalpies of Alcohol, Aniline, and Acetonitrile Mixtures, **J. of Solution Chemistry**, 2000, vol. 29, No. 9, pag. 815-835.

NAGATA, I.; TAMURA, K., Ternary (liquid-liquid) equilibria for (acetonitrile + ethanol or 1-propanol + heptane) and (aniline + methanol + cyclohexane), **J. Chem. Thermodynamics**, 1997, 29, pag. 941-948.

NAGATA, I.; TAMURA, K., Thermodynamics of solutions containing acetonitrile and 1-butanol, **Thermochimica Acta**, 1988, vol.124, pag.53-63.

NAGATA, I.; TAMURA, K., Thermodynamics of solutions of acetonitrile and ethanol, **Thermochim. Acta**, 1985, vol 86, pag. 85-89.

NAKANISHI, K.; SHIRAI, H. BULL., **Chem.Soc. Jap.**, 1970, 43, 1634.

NARAYANASWAMI, G.; DHARMARAJU, G.; 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**, 13, 1981, pag.327-331.

NATH, A.; BENDER, E., On the Thermodynamics of Associated Solutions. I. An Analytical Method for Determining the Enthalpy and Entropy of Association and Equilibrium Constant for Pure Liquid Substances, **Fluid Phase Equilibria**, 7, 1981, pag. 275-287.

OHMURA, K.; TAMURA, K.; MURAKAMI, S., **J. Chem. Thermodyn.**, 19 (1987) 163-169.

ORWOLL, R. A.; FLORY, P. J., Equation of state parameter for normal alkanes. Correlation with chain length, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 89 (1967) 6814.

ORWOLL, R. A.; FLORY, P. J., Thermodynamics properties of binary mixtures of n-alkanes, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 89 (1967) 6822-6829.

PANAYTION, C., **Journal chem. Soc. Faraday Trans.**, 280, (1984), pag. 1435-1449.

PANDHARINATH, S. NIKAM.; LAXMAN, N. SHIRSAT.; MEDHI HASAN., Density and Viscosity Studies of Binary Mixtures of Acetonitrile with Methanol, Ethanol, Propan-1-ol, Propan-2-ol, Butan-1-ol, 2-Methylpropan-1-ol, and 2-Methylpropan-2-ol at 298,15K, 303,15K, 308,15K and 313,15K, **J.Chem.Eng.Data**, 1998, 43, pag.732-737.

PATTERSON, D.; DELMAS, G., Corresponding states theories and liquid models, **Disc. Faraday Soc.**, v. 49 (1970), 98-105.

PINA, C. G.; FRANCESCONI, A. Z., New application of the ERAS model: excess volumes of binary liquid mixtures of 1-alkanols with acetonitrile, **Fluid Phase Equilibria**, v. 143 (1998) 143-152, citado por GALVÃO, A. C., na Dissertação de Mestrado, 2005.

PINA, C. G., **Estudo experimental e Cálculo pelo Modelo ERAS do Volume em Excesso de Soluções de 1-heptanol/acetonitrila e 1-octanol/acetonitrila a 293,15K, 298,15K e 313,15K**, Unicamp - Campinas, SP: [s.n], 1995, Dissertação de Mestrado.

PINEIRO, P.; BROCOS, A. AMIGO.; M. PINTOS.; R, BRAVO., Refractive Indexes of Binary Mixtures of Tetrahydrofuran with 1-Alkanols at 25°C and Temperature Dependence of n and ρ for the Pure Liquids, **J. Solution Chem.**, 31, 369–380 (2002).

PINEIRO, ANGEL.; BROCOS, PILAR.; AMIGO, ALFREDO.; PINTOS, MERCEDES.; BRAVO, RAMON., Refractive Indexes of Binary Mixtures of Tetrahydrofuran with 1-Alkanols at 25°C and Temperature Dependence of n and ρ for the Pure Liquids, **Journal of Solution Chemistry**, Vol. 31, No. 5, May 2002.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G., **Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria**, 1986, 2nd Edition – Prentice Hall Inc., New Jersey.

PRIGOGINE, I., **The molecular theory of solutions**, Amsterdam: North-Holland, (1957).

PRIGOGINE, I.; TRAPPENIERS, N.; MATHOT, V., Statistical thermodynamics of r-MERS and r-MER solutions, **Dis. Faraday Soc.**, v. 15 (1953 a) 93-107.

PRIGOGINE, I.; TRAPPENIERS, N.; MATHOT, V., **J. Chem. Phys.**, v. 25 (1953 b) 559.

PRIGOGINE, I.; DEFAY, R., **Chemical Thermodynamics**, London, Longmans, 1954.

PUGH, E. W.; WINSLOW, G. H., **The Analysis of Physical Measurements**, 1966, Addison-Wesley, Reading, Mass.

REDLICH, O.; KISTER, A. T., Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions, **Ind. Eng. Chem.**, vol. 40, 1948, pag. 345.

REIMANN, R.; HEINTZ, A., Thermodynamic excess properties of alkanol + amine mixtures and application of the ERAS model, **J. Solution. Chem.**, 20, 1991, pag.29-37.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M., On thermodynamics of alcohol – hydrocarbon solution, **Chem. Eng. Sci.**, 22, 1967, pag. 299-307.

SAHA, N.; DAS, B.; HAZRA, D. K., Viscosities and Excess Molar Volumes for Acetonitrile + Methanol at 298,15 K, 303,15 K and 318,15 K, **J. Chem. Eng. Data**, 1995, vol.40(6), pag. 1264-1266.

SAINT-VICTOR, M. E.; PATTERSON, D., Local non-randomness and excess second-order thermodynamic quantities, **Thermochim. Acta**, 149 (1989) 259-267.

SAINT-VICTOR, M. E.; PATTERSON, D., The W-shaped concentration dependence of C_p^E and solution non-randomness: systems approaching the UCST, **Thermochim. Acta**, 159 (1990) 177-185.

SAINT-VICTOR, M. E.; PATTERSON, D., The w-shape concentration dependence of C_p^E and solution non-randomness: Ketones + normal and branched alkanes, **Fluid Phase Equilib.**, 35 (1987) 237-252.

SMILEY, R.A., **Encyclopaedia of Chemical Technology**, 1981, Third Edition, vol.15, Du Pont de Nemours & Co., Inc.

SMITH, J.; ANDREOLI-BALL, L.; PATTERSON, D., W-shape excess heat capacities, upper critical solution temperatures and non-randomness in oligomeric oxaalkane–dimethylsiloxane systems, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, 88 (1992) 2875-2881.

SANDHU, J.S.; SHARMA, A. K.; WADL, R. K., Excess molar volumes of 1-alkanol (C1-C5) binary mixtures with acetonitrile, **J. Chem. Eng. Data**, 1986, vol.31, pag. 152-154, citado por GALVÃO, A. C., na Dissertação de Mestrado, 2005.

SWIETOSLAWSKI, W., **Microcalorimetry**, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1946.

TAHERY, R.; MODARRESS, H.; SATHERLEY, J., Density and Surface Tension of Binary Mixtures of Acetonitrile + 1-Alkanol at 293,15 K, **J.Chem. Eng. Data**, 2006, 51, pag. 1039-1042.

THERMODYNAMICS TABLES OF NON HYDROCARBONS; **Thermodynamic Research Center**, (Texas A & M University, College Station, TX, 1994).

TÔRRES, R. B., **Estudo experimental do volume molar em excesso de soluções de dietil-amina / acetonitrila e S-butil-amina / acetonitrila na faixa de 288,15 K a 303,15 K, á pressão atmosférica, com aplicação do modelo ERAS**, Unicamp - Campinas, SP: [s.n], 1998, Dissertação de Mestrado.

TÔRRES, R. B.; FRANCESCONI, A. Z.; VOLPE, P. L. O., Thermodynamics of binary mixtures: application of the Prigogine-Flory-Patterson theory to excess molar volumes of acetonitrile + 1-alkanols systems, **J. Mol. Liq.**, 110 (2004) 81–85, citado por GALVÃO, A. C., na Dissertação de Mestrado, 2005.

TREJO, L. M.; COSTAS, M.; PATTERSON, D., **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, 87 (1991) 3001-3008.

TRESZCZANOWICZ, A. J.; TRESZCZANOWICZ, T.; GUTTMAN, T. K.; PAWLOWSKI, T. S., **J. Sol. Chem.**, 6 (2002) 455-466.

TRESZCZANOWICZ, A.; BENSON, G. C., Excess volumes of alkanol + alkane binary systems in terms of an association model with a flory contribution term, **Fluid. Phase Equilib.**, 23 (1985) 117-135.

WADSÖ, I., Calculation methods in reaction calorimetry, Science Tools – **The LKB Journal**, vol. 13, n° 3, 1966, pag. 33.

WILHELM, E.; LAINEZ, A.; GROLIER, J. P. E., Thermodynamics of (a halogenated ethane or ethene + an n-alkane). V^E and C_p^E of mixtures containing either 1,1,2,2-tetrachloroethane or tetrachloroethene, **Fluid Phase Equilib.**, 49 (1989) 233-250.

WILHELM, E., Thermodynamics of solutions: selected aspects, **Thermochim. Acta**, 162 (1990) 43-57.

WILHELM, E.; INGLESE, A.; LAINEZ, A.; ROUX, A. H.; GROLIER, J. P. E., Thermodynamics of (1,4-difluorobenzene + an n-alkane) and of (hexafluorobenzene + an n-alkane), **Fluid Phase Equilib.**, 110 (1995) 299-313.

WILHOIT, R. C.; ZWOLINSKI, B. J., **J. Phys. Chem. Ref. Data** 2, Suppl. 1 (1973).

WILKINSON, S., The prediction of Vapor – Liquid Equilibria from Heat of Mixing Data, **I. Chem. Symposium Series**, N° 56, (1980), citado por CHECONI, R. F., na Dissertação de Mestrado, 2004.

YAWS, C. L., **A Guide to Physical Thermodynamic and Transport Property Data of Industrially Important Chemical Compounds**, 1977, Mc Graw-Hill Co, New York.

ZABRANSKY, M.; RUZICKA, V.; DOMALSKI, E. S., Supplement I., **J. Phys. Chem. Ref. Data**, 30 (2002) 1199-1689.

ZOREBSKI, E.; KOSTKA, B. L., Thermodynamic and transport properties of (1,2-ethanediol + 1-nonanol) at temperatures from (298.15 to 313.15) K, **J. Chem. Thermodyn.**, 41 (2009) 197-204.

Apêndice A

Exemplo de cálculo da entalpia molar em excesso experimental

A1. Determinação da quantidade de calor fornecido (Q) e da capacidade calorífica do vaso (C_V)

A quantidade de calor fornecido e a capacidade calorífica do vaso foram determinadas a 298,15 K, utilizando-se água (A) e etanol (B). O calor foi fornecido através do acionamento da resistência elétrica durante 90 segundos (dividido em três intervalos de 30 segundos) para cada reagente. O cálculo é mostrado abaixo:

100 g de água $\rightarrow C_{pA} = 75,18 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ encontra-se na (tabela 7.1.1).

100 g de etanol $\rightarrow C_{pB} = 112,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ encontra-se na (tabela 7.1.1).

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{100}{18,015} = 5,55093 \text{ mols}$$

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{100}{46,07} = 2,17061 \text{ mols}$$

O valor de $\Delta T_{A \text{ calibração}}$ e $\Delta T_{B \text{ calibração}}$ encontra-se na tabela (7.1.2).

$\Delta T_{A \text{ calibração}} = 0,44642 \text{ K}$ e $\Delta T_{B \text{ calibração}} = 0,64889 \text{ K}$.

Substituindo os valores na equação abaixo obtém-se o valor de C_V .

$$C_V = \frac{n_A C_{pA} \Delta T_{A \text{ calibração}} - n_B C_{pB} \Delta T_{B \text{ calibração}}}{\Delta T_{A \text{ calibração}} - \Delta T_{B \text{ calibração}}}$$

$$C_V = 138,9284 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

Substituindo os valores na equação abaixo obtém-se o valor de Q .

$$Q = \left(C_{pA} + \frac{C_V}{n_A} \right) \Delta T_{A \text{ calibração}}$$

$$Q = 248,32363 \text{ J}$$

A2. Determinação das quantidades de matéria envolvidas

Para a seqüência de cálculos considerou-se como exemplo o terceiro ponto experimental do sistema acetonitrila (A) + 1-nonanol (B) a 298,15 K. Os resultados desses cálculos são apresentados na tabela (7.5.1.1).

Como utilizou-se do método de diluição sucessiva, a solução inicial no vaso Dewar é aquela referente ao segundo ponto experimental.

No início da diluição sucessiva colocou-se no vaso dewar o reagente 1-nonanol puro e na célula de vidro acetonitrila pura, diluindo o 1-nonanol.

A capacidade calorífica da acetonitrila e do 1-nonanol estão presente na tabela (7.1.1).

$$C_{PA} = 91,47 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \text{ e } C_{PB} = 337,57 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

As grandezas do segundo ponto são dadas abaixo.

$$n_A = 0,09631 \text{ mol}, \quad n_B = 0,56875 \text{ mol}, \quad n_T = 0,66506 \text{ mol} \quad x_A = 0,14481, \quad x_B = 0,85518, \quad C_{p0}^E = -65,98398 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad \text{e } H_0^E = 1343,70 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

A massa descartada é de 2 g sobrando 84 g de solução e a massa total da solução é de 86 g, a quantidade de substância restante é calculada pela equação abaixo.

$$n_R = n_T \left(1 - \frac{M_D}{M_T} \right) = 0,66506 \left(1 - \frac{84}{86} \right)$$

$$n_R = 0,64959 \text{ mol}$$

As quantidades dos componentes A e B restantes são determinadas pela equação abaixo.

$$m_{BR} = M_B - \left(\frac{m_D M_B}{M_T} \right) = 82,04651 - \left(\frac{2 * 82,04651}{86} \right)$$

$$m_{BR} = 80,13845 \text{ g}$$

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{80,13845}{144,2564}$$

$$n_B = 0,55552 \text{ mol}$$

$$m_{\text{RA}} = M_{\text{A}} - \left(\frac{m_{\text{D}} M_{\text{A}}}{M_{\text{T}}} \right) = 3,95348 - \left(\frac{2 * 3,95348}{86} \right)$$

$$m_{\text{RA}} = 3,86154 \text{ g}$$

$$m_{\text{A}} = m_{\text{RA}} + m_{\text{D}}$$

$$m_{\text{A}} = 3,86154 + 2$$

$$m_{\text{A}} = 5,86154 \text{ g}$$

$$n_{\text{A}} = \frac{m_{\text{A}}}{M_{\text{A}}} = \frac{5,86154}{41,05}$$

$$n_{\text{A}} = 0,14279 \text{ mol}$$

$$x_{\text{A}} = \frac{n_{\text{A}}}{n_{\text{T}}} = \frac{0,14279}{0,698318}$$

$$x_{\text{A}} = 0,20447$$

$$x_{\text{B}} = 1 - x_{\text{A}}$$

$$x_{\text{B}} = 0,79552$$

A3. Determinação da entalpia molar em excesso da solução

A capacidade calorífica molar ideal da solução é dada pela equação abaixo.

$$C_{\text{pm}}^{\text{ideal}} = x_{\text{A}} C_{\text{pA}} + x_{\text{B}} C_{\text{pB}}$$

$$C_{\text{pm}}^{\text{ideal}} = 0,20447 * 91,47 + 0,79552 * 337,57$$

$$C_{\text{pm}}^{\text{ideal}} = 287,24807 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

A capacidade calorífica molar da solução é dada pela equação abaixo.

$$C_{\text{pm}} = \left(\frac{Q}{\Delta T_{\text{reversa}}} - C_{\text{v}} \right) \frac{1}{n}$$

$$C_{p,m} = \left(\frac{248,32363}{0,87383} - 138,92841 \right) \frac{1}{0,69831}$$

$$C_{p,m} = 207,99971 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

A capacidade calorífica em excesso da solução é dada pela equação abaixo.

$$C_p^E = C_{p,m} - C_{p,m}^{\text{ideal}}$$

$$C_p^E = 207,99971 - 287,24807$$

$$C_p^E = -79,24835 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

A entalpia molar em excesso da solução é dada pela equação abaixo.

$$H_m^E = \frac{n_0}{n} [H_{m0}^E + C_{p,m0}^E (T_{m0} - T_r)] - \left(C_{p,m} + \frac{C_v}{n} \right) \Delta T + C_{p,m}^E (T_r - T_m)$$

$$H_m^E = \frac{0,64959}{0,69831} [1289,2991 + (-65,98398)(297,5 - 298,15)] - \left(207,99971 + \frac{138,92841}{0,69831} \right) (-1,2489) + (-79,24835)(298,15 - 297,5)$$

$$H_m^E = 1664 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

A entalpia molar em excesso calculada acima foi corrigida, pois o $C_{p,m}^E$ e o $C_{p,m0}^E$ calculados apresentaram valores negativos, estando fisicamente em desacordo com a realidade física, a equação de $C_{p,m}^E$ é:

$$C_{p,m}^E = \left(\frac{\partial H_m^E}{\partial T} \right)_{p,x}$$

Para a correção foi sugerido o cálculo de $C_{p,m}^E$ médio para cada fração molar, utilizando os dados da entalpia molar em excesso calculada a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K.

O $C_{p,m}^E$ e o $C_{p,m0}^E$ para essa fração molar é:

$$C_{p,m0}^E = 12,8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \quad \text{e} \quad C_{p,m}^E = 16,6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$H_m^E = \frac{0,64959}{0,69831} [1351,5648 + (12,8)(297,5 - 298,15)] - \left(207,99971 + \frac{138,92841}{0,69831} \right) (-1,2489) \\ + (16,6)(298,15 - 297,5)$$

$$H_m^E = 17324 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Apêndice B

Exemplo de cálculo da entalpia molar em excesso utilizando a teoria PFP

Os dados da literatura necessários para desenvolver os cálculos pela teoria PFP estão apresentados na tabela (8.1).

Na apresentação da seqüência de cálculos considera-se como exemplo o segundo ponto do modelo das soluções 1-nonanol (A) + acetonitrila (B) a 298,15 K. Os resultados destes cálculos são apresentados na tabela (8.1.2).

$$x_A = 0,85519 \text{ e } x_B = 0,14481$$

B1. Cálculo das grandezas características e reduzidas dos componentes puros

Os volumes reduzidos dos componentes puros são calculados pela equação abaixo.

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

$$\tilde{V}_A = \left(\frac{298,15 * 0,000818}{3(1 + 298,15 * 0,000818)} + 1 \right)^3$$

$$\tilde{V}_A = 1,20916$$

$$\tilde{V}_B = \left(\frac{298,15 * 0,00111}{3(1 + 298,15 * 0,00111)} + 1 \right)^3$$

$$\tilde{V}_B = 1,26983$$

Os volumes característicos dos componentes puros são calculados pela equação abaixo.

$$V_i^* = \frac{v_i}{\tilde{V}_i}$$

$$V_A^* = \frac{174,95}{1,20916}$$

$$V_A^* = 144,69 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_B^* = \frac{52,7}{1,26983}$$

$$V_B^* = 41,50148 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

As pressões características dos componentes puros são calculadas pela equação abaixo.

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

$$P_A^* = \frac{0,000818}{0,00074} * 298,15 * [(1,20916)^2]$$

$$P_A^* = 481,86473 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$P_B^* = \frac{0,00111}{0,00117} * 298,15 * [(1,26983)^2]$$

$$P_B^* = 456,10618 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$$

As temperaturas reduzidas dos componentes puros são calculadas pela equação abaixo.

$$\tilde{T}_i = \frac{\tilde{V}_i^{\frac{1}{3}} - 1}{\tilde{V}_i^{\frac{4}{3}}}$$

$$\tilde{T}_A = \frac{(1,20916)^{\frac{1}{3}} - 1}{(1,20916)^{\frac{4}{3}}}$$

$$\tilde{T}_A = 0,050734$$

$$\tilde{T}_B = \frac{(1,26983)^{\frac{1}{3}} - 1}{(1,26983)^{\frac{4}{3}}}$$

$$\tilde{T}_B = 0,060276$$

A relação entre os quocientes área / volume das moléculas é:

$$\frac{S_A}{S_B} = \left(\frac{V_A^*}{V_B^*} \right)^{-\frac{1}{3}}$$

$$\frac{S_A}{S_B} = \left(\frac{144,69}{41,50148} \right)^{-\frac{1}{3}}$$

$$\frac{S_A}{S_B} = 0,65949$$

A capacidade calorífica reduzida dos componentes puros é determinada pela equação abaixo.

$$\tilde{C}_{p_i} = \frac{3\tilde{V}_i^{\frac{1}{3}}}{4 - 3\tilde{V}_i^{\frac{1}{3}}}$$

$$\tilde{C}_{p_A} = \frac{3(1,20916)^{\frac{1}{3}}}{4 - 3(1,20916)^{\frac{1}{3}}}$$

$$\tilde{C}_{p_A} = 3,97556$$

$$\tilde{C}_{p_B} = \frac{3*(1,26983)^{\frac{1}{3}}}{4 - 3*(1,26983)^{\frac{1}{3}}}$$

$$\tilde{C}_{p_B} = 4,32378$$

A energia configuracional reduzida dos componentes puros é dada pela equação abaixo.

$$\tilde{U}_i = \frac{-1}{\tilde{V}_i}$$

$$\tilde{U}_A = \frac{-1}{1,20916}$$

$$\tilde{U}_A = -0,82701$$

$$\tilde{U}_B = \frac{-1}{1,26983}$$

$$\tilde{U}_B = -0,78750$$

A energia configuracional características dos componentes puros é dada pela equação abaixo.

$$U_i^* = P_i^* V_i^*$$

$$U_A^* = 481,86473 \cdot 144,69$$

$$U_A^* = 69719,573 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$U_B^* = 456,10618 \cdot 41,50148$$

$$U_B^* = 18929,08 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

B2. Cálculo das frações dos componentes na solução

A fração de energia de contato dos componentes na solução é dada pela equação abaixo.

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

$$\psi_A = \frac{0,85518 \cdot 69719,573}{0,85518 \cdot 69719,573 + 0,144812 \cdot 18929,08}$$

$$\psi_A = 0,95604$$

$$\psi_B = 0,04395$$

As frações de superfície dos componentes na solução é calculada pela equação abaixo.

$$\theta_A = 1 - \theta_B = \frac{x_A V_A^* \left(\frac{S_A}{S_B} \right)}{x_A V_A^* \left(\frac{S_A}{S_B} \right) + x_B V_B^*}$$

$$\theta_A = \frac{0,85518 * 144,69 * (0,65949)}{0,85518 * 144,69 * (0,65949) + 0,144812 * 41,50148}$$

$$\theta_A = 0,93140$$

$$\theta_B = 0,06859$$

B3. Cálculos relativos à solução

A energia configuracional reduzida da solução é calculada pela equação abaixo.

$$\tilde{U}(T_U) = \psi_A \tilde{U}_A + \psi_B \tilde{U}_B$$

$$\tilde{U}(T_U) = 0,95604 (-0,82701) + 0,04395 (-0,7875)$$

$$\tilde{U}(T_U) = -0,82528$$

A capacidade calorífica reduzida da solução é calculada pela equação abaixo.

$$\tilde{C}_p(T_U) = \psi_A \tilde{C}_{p_A} + \psi_B \tilde{C}_{p_B}$$

$$\tilde{C}_p(T_U) = 0,95604 * 3,97554 + 0,04395 * 4,32378$$

$$\tilde{C}_p(T_U) = 3,99085$$

O volume reduzido da solução é calculado pela equação abaixo.

$$\tilde{V}_U = \psi_A \tilde{V}_A + \psi_B \tilde{V}_B$$

$$\tilde{V}_U = 0,95604 * 1,20916 + 0,04395 * 1,26983$$

$$\tilde{V}_U = 1,21182$$

A temperatura reduzida média da solução é calculada pela equação abaixo.

$$\tilde{T}_U = \frac{\tilde{V}_U^{\frac{1}{3}} - 1}{\tilde{V}_U^{\frac{4}{3}}}$$

$$\tilde{T}_U = \frac{(1,21182)^{\frac{1}{3}} - 1}{(1,21182)^{\frac{4}{3}}}$$

$$\tilde{T}_U = 0,05119$$

B4. Cálculo da entalpia molar em excesso

A contribuição de volume livre da entalpia molar em excesso é calculada pela equação abaixo.

$$H_{V,L}^E = (x_A U_A^* + x_B U_B^*) \tilde{C}_p \left(\tilde{T}_U \right) \left(\psi_A \tilde{T}_A + \psi_B \tilde{T}_B \right)$$

$$H_{V,L}^E = (0,85518 * 69719,573 + 0,144812 * 18929,08) * 3,99085 * (0,95604 * 0,05073 + 0,04395 * 0,06027)$$

$$H_{V,L}^E = -9,35153 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A contribuição de interação da entalpia molar em excesso é calculada pela equação abaixo.

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

O parâmetro ajustável χ_{AB} é determinado por método de otimização e seu valor é 117 J·cm³.

$$H_I^E = (0,85518 * 69719,573 + 0,144812 * 18929,08) * [-(-0,82528) + 0,05119 * 3,99085]$$

$$* 117 * 0,95604 * 0,06859 * \frac{1}{481,86473}$$

$$H_I^E = 1022,44672 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

A entalpia molar em excesso é a soma das duas contribuições, sendo calculada pela equação abaixo.

$$H_m^E(\text{PFP}) = H_{V.L}^E + H_I^E$$

$$H_m^E(\text{PFP}) = -9,35153 + 1022,44672$$

$$H_m^E(\text{PFP}) = 1013,09519 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Apêndice C

Exemplo de cálculo da entalpia molar em excesso utilizando o modelo ERAS

Os dados da literatura necessários aos cálculos do modelo ERAS estão presentes na tabela (8.2.1).

Na apresentação da seqüência de cálculos considera-se como exemplo o segundo ponto do modelo das soluções 1-nonanol (A) + acetonitrila (B) a 298,15 K, apresentado na tabela (9.2.3). Os resultados destes cálculos são apresentados na tabela (8.2.3).

$$x_A = 0,85519 \text{ e } x_B = 0,14481$$

C1. Cálculo das grandezas características e reduzidas dos componentes puros

O coeficiente de expansão térmica e o volume característico dos componentes associante e não associante são calculados simultaneamente pelas equações abaixo, porém, considera-se o coeficiente de expansão térmica característico do componente não associante igual a zero.

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

$$V_A^* = \left[\frac{1 + (0,000818 * 10^{-4} - 6,6465 * 10^{-5})298,15}{1 + \frac{4}{3}(0,000818 * 10^{-4} - 6,6465 * 10^{-5})298,15} \right]^3 174,95 = 146,4691 \frac{cm^3}{mol}$$

$$V_B^* = \left[\frac{1 + (1,11 * 10^{-3})298,15}{1 + \frac{4}{3}(1,11 * 10^{-3})298,15} \right]^3 52,7 = 41,5015 \frac{cm^3}{mol}$$

$$\alpha_i^* = \Delta h_i^* \Delta v_i^* \left[\frac{(4K_i + 1)^{\frac{1}{2}} - 2K_i(4K_i + 1)^{-\frac{1}{2}} - 1}{2K_i RT^2 V_i^*} \right]$$

$$\alpha_A^* = (-18710) * (-5,6) \left[\frac{(4 * 38,11 + 1)^{\frac{1}{2}} - 2 * 38,11(4 * 38,11 + 1)^{-\frac{1}{2}} - 1}{2 * 38,11 * 8,314 * (298,15)^2 * 146,4691} \right] = 6,6465 * 10^{-5} K^{-1}$$

$$\alpha_B^* = 0$$

Os volumes reduzidos dos componentes puros são calculados pela equação abaixo.

$$\tilde{V} = \frac{V_i}{V^*}$$

$$\tilde{V}_A = \frac{174,95}{146,4691} = 1,1945$$

$$\tilde{V}_B = \frac{52,7}{41,5015} = 1,2698$$

As pressões características dos componentes puros são calculadas pela equação abaixo, no caso do componente não associante o coeficiente de expansão térmica é igual a zero.

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

$$P_A^* = \frac{0,000818 * 10^{-4} - 6,6465 * 10^{-5}}{\left(0,00074 - 6,6465 * 10^{-5} * 298,15 * \frac{(-5,6)}{(-18710)} \right)} * 298,15 * (1,1945)^2 = 435,495 \frac{J}{cm^3}$$

$$P_B^* = \frac{1,11 * 10^{-3}}{(0,00117)} * 298,15 * (1,2698)^2 = 456,1062 \frac{J}{cm^3}$$

As temperaturas características dos componentes puros são calculadas pela equação abaixo.

$$T_i^* = T \frac{\tilde{V}_i^{\frac{4}{3}}}{\left(\tilde{V}_i^{\frac{1}{3}} - 1\right)}$$

$$T_A^* = 298,15 * \frac{\left(1,1945^{\frac{4}{3}}\right)}{\left(\left(1,1945^{\frac{1}{3}}\right) - 1\right)} = 6192,5K$$

$$T_B^* = 298,15 * \frac{\left(1,2698^{\frac{4}{3}}\right)}{\left(\left(1,2698^{\frac{1}{3}}\right) - 1\right)} = 4946,4K$$

A relação entre os coeficientes Área/Volume das moléculas é dada pela relação abaixo.

$$\frac{S_B}{S_A} = \left(\frac{V_B^*}{V_A^*}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\frac{S_B}{S_A} = \left(\frac{41,5015}{146,4691}\right)^{\frac{1}{3}} = 1,5225$$

C2. Cálculo das frações dos componentes na solução

As frações volumétricas dos componentes na solução são calculadas pela equação abaixo.

$$\varphi_A = \frac{x_A V_A^*}{x_A V_A^* + x_B V_B^*} = 1 - \varphi_B$$

$$\varphi_A = \frac{0,85519 * 146,4691}{0,85519 * 146,4691 + 0,14481 * 41,5015} = 0,9542$$

$$\varphi_B = 0,04578$$

As frações de superfícies dos componentes na solução são calculadas pela equação abaixo.

$$\theta_B = 1 - \theta_A = \frac{x_B V_B^* \frac{S_B}{S_A}}{x_A V_A^* + x_B V_B^* \frac{S_B}{S_A}}$$

$$\theta_B = \frac{0,14481 * 41,5015 * 1,5225}{0,14481 * 41,5015 * 1,5225 + 0,85519 * 146,4691} = 0,0681$$

As frações volumétricas dos monômeros na solução são determinadas pela resolução do sistema não linear formado pelas equações abaixo. A constante de solvatação é calculada por método de otimização e é igual a 0,4.

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

$$0,9542 = \frac{\varphi_{A1}}{(1 - 38,11 * \varphi_{A1})^2} \left[1 + \frac{174,95 * 0,4 * \varphi_{B1}}{52,7} \right]$$

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

$$0,04578 = \frac{\varphi_{B1}}{(1)^2} \left[1 + \frac{0,4 * \varphi_{B1}}{(1 - 38,11 * \varphi_{B1})} \right]$$

$$\varphi_{A1} = 0,0221 \quad \text{e} \quad \varphi_{B1} = 0,0433$$

A fração volumétrica do monômero A no líquido puro A, ϕ_A^0 deve ser obtida da equação (4.1.8). fazendo-se $\phi_A = 1$ e $\phi_B = 0$ e a fração volumétrica do monômero B no líquido puro B, ϕ_B^0 é obtida fazendo $\phi_B = 1$ e $\phi_A = 0$ na equação (4.1.9).

$$1 = \frac{\varphi_{AI}^0}{(1 - 38,11 * \varphi_{AI}^0)^2}$$

A resolução da equação de segunda ordem fornece duas soluções 0,03084 e 0,02232. A solução utilizada nos cálculos foi 0,02232, pois esta apresenta maior coerência com os resultados da fração volumétrica do monômero na solução.

C3. Cálculos relativos à solução

As pressões características da solução são calculadas pela equação abaixo e o parâmetro de Flory utilizado é 144.

$$P_M^* = P_A^* \varphi_A + P_B^* \varphi_B - \varphi_A \theta_B \chi_{AB}$$

$$P_M^* = 435,495 * 0,9542 + 456,1062 * 0,04578 - 0,9542 * 0,0681 * 144 = 427,0844 \frac{\text{J}}{\text{cm}^3}$$

As temperaturas características da mistura são calculadas pela equação abaixo.

$$T_M^* = \frac{P_M^*}{\frac{P_A^* \varphi_A}{T_A^*} + \frac{P_B^* \varphi_B}{T_B^*}}$$

$$T_M^* = \frac{427,0844}{\frac{435,495 * 0,9542}{6192,5} + \frac{456,1062 * 0,04578}{4946,4}} = 5987,6\text{K}$$

Os volumes reduzidos da mistura são calculadas pela equação abaixo.

$$T_M^* = T \frac{\tilde{V}_M^{\frac{4}{3}}}{\left(\tilde{V}_M^{\frac{1}{3}} - 1 \right)}$$

$$5987,6 = 298,15 \frac{\tilde{V}_M^{\frac{4}{3}}}{\left(\tilde{V}_M^{\frac{1}{3}} - 1 \right)}$$

$$\tilde{V}_M = 1,1979$$

C4. Cálculo da entalpia molar em excesso

A contribuição química do volume em excesso é calculada pela equação abaixo.

$$V_c^E = x_A K_A \Delta v_A^* \tilde{V}_M (\varphi_{A1} - \varphi_{A1}^0) + x_B K_{AB} \Delta v_{AB}^* \tilde{V}_M \frac{\varphi_{B1}(1 - K_A \varphi_{A1})}{\left(\frac{V_B}{V_A}\right)(1 - K_B \varphi_{B1}) + K_{AB} \varphi_{B1}}$$

$$V_c^E = 0,8552 * 38,11 * (-5,6) * 1,1979 * (0,0221 - 0,0308) + 0,8552 * 0,4 * (-1,4) * 1,1979 * \frac{0,0433 * (1 - 38,11 * 0,0221)}{\left(\frac{52,7}{174,95}\right) + 0,4 * 0,0433}$$

$$V_c^E = 0,0286 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

A contribuição química da entalpia em excesso é calculada pela equação abaixo.

$$H_c^E = x_A K_A \Delta h_A^* (\varphi_{A1} - \varphi_{A1}^0) + x_B K_{AB} \Delta h_{AB}^* \frac{\varphi_{B1}(1 - K_A \varphi_{A1})}{\left(\frac{V_B}{V_A}\right)(1 - K_B \varphi_{B1}) + K_{AB} \varphi_{B1}} - \frac{P_M^* V_c^E}{\tilde{V}_M^2}$$

$$H_c^E = 0,8552 * 38,11 * (-18710) * (0,0221 - 0,0308) + 0,8552 * 0,4 * (-17150) * 0,0433(1 - 38,11 * 0,0221) - \frac{427,0844 * (0,0286)}{(1,1979^2)}$$

$$\left(\frac{52,7}{174,95}\right) + 0,4 * 0,0433$$

$$H_c^E = -19,5685 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

A contribuição física da entalpia em excesso é calculada pela equação abaixo.

$$H_{\text{ph}}^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) \left[\frac{\varphi_A P_A^*}{\tilde{V}_A} + \frac{\varphi_B P_B^*}{\tilde{V}_B} - \frac{P_M^*}{\tilde{V}_M} \right]$$

$$H_{\text{ph}}^{\text{E}} = (0,8552 * 146,4691 + 0,14481 * 41,5015) * \left[\frac{0,9542 * 435,495}{1,1945} + \frac{0,0458 * 456,1062}{1,2698} - \frac{427,0844}{1,1979} \right]$$

$$H_{\text{ph}}^{\text{E}} = 1027,0 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

A entalpia molar em excesso calculada pelo modelo ERAS é a soma das entalpias das contribuições química e física.

$$H_{\text{ERAS}}^{\text{E}} = H_{\text{ph}}^{\text{E}} + H_{\text{c}}^{\text{E}}$$

$$H_{\text{ERAS}}^{\text{E}} = 1027 + (-19,5685) = 1007,4 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Apêndice D

Determinação das quantidades das substâncias nas soluções

As tabelas desta seção apresentam as quantidades gravimétricas utilizadas, os valores das quantidades de substâncias. As incertezas das quantidades gravimétricas são $\pm 0,005$ g.

D.1 Soluções Etanol + Água

O estudo das soluções líquidas binárias do tipo etanol + água a 298,15 K, foi feito em quatro corridas experimentais. As tabelas (D.1.1 a D.1.4) são referentes as soluções binárias etanol + água a temperatura de 298,15 K.

Tabela D.1.1 – Etanol (A) + Água (B) a 298,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{Célula}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_T , Quantidade de substância do reagente A na solução n_A , Quantidade de substância do reagente B na solução n_B , Quantidade de substância total da solução n_T , Massa de solução descartada M_D e Quantidade de substância da solução.

Ensaio	$M_{Célula}^1$	M_{Dewar}^2	M_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	M_D^7	$n_{Sol.}^8$
1	2	84	86	1,82331	0,11102	1,93433	0	0
2	2	84	86	1,78091	0,21945	2,00036	2	1,88943
3	2	84	86	1,73949	0,32537	2,06486	2	1,95384
4	3	83	86	1,67881	0,48054	2,15936	3	1,99283

1,2,3 e 7 (g); 4,5,6 e 8 (mol)

Tabela D.1.2 – Água (A) + Etanol (B) a 298,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{\text{Célula}}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_{T} , Quantidade de substância do reagente A na solução n_{A} , Quantidade de substância do reagente B na solução n_{B} , Quantidade de substância total da solução n_{T} , Massa de solução descartada M_{D} e Quantidade de substância da solução.

Ensaio	$M_{\text{Célula}}^1$	M_{Dewar}^2	M_{T}^3	n_{A}^4	n_{B}^5	n_{T}^6	M_{D}^7	$n_{\text{Sol.}}^8$
1	5	95	100	0,10853	5,27338	5,38191	0	0
2	5	95	100	0,21163	5,00971	5,22134	5	5,11281
3	8	92	100	0,36835	4,60893	4,97729	8	4,80364
4	8	92	100	0,51253	4,24022	4,75275	8	4,57910

1,2,3 e 7 (g); 4,5,6 e 8 (mol)

Tabela D.1.3 – Água (A) + Etanol (B) a 298,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{\text{Célula}}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_{T} , Quantidade de substância do reagente A na solução n_{A} , Quantidade de substância do reagente B na solução n_{B} , Quantidade de substância total da solução n_{T} , Massa de solução descartada M_{D} e Quantidade de substância da solução.

Ensaio	$M_{\text{Célula}}^1$	M_{Dewar}^2	M_{T}^3	n_{A}^4	n_{B}^5	n_{T}^6	M_{D}^7	$n_{\text{Sol.}}^8$
1	5	75	80	0,10853	4,16319	4,27172	0	0
5	4	76	80	0,64679	2,78668	3,87337	4	3,78654
6	4	76	80	0,70128	2,64734	3,76652	4	3,67970
7	4	76	80	0,75304	2,51497	3,66502	4	3,57820

1,2,3 e 7 (g); 4,5,6 e 8 (mol)

Tabela D.1.4 – Etanol (A) + Água (B) a 298,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{\text{Célula}}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_{T} , Quantidade de substância do reagente A na solução n_{A} , Quantidade de substância do reagente B na solução n_{B} , Quantidade de substância total da solução n_{T} , Massa de solução descartada M_{D} e Quantidade de substância da solução.

Ensaio	$M_{\text{Célula}}^1$	M_{Dewar}^2	M_{T}^3	n_{A}^4	n_{B}^5	n_{T}^6	M_{D}^7	$n_{\text{Sol.}}^8$
2	3	82	85	1,73802	0,27362	2,01164	3	1,84512
3	5	80	85	1,63578	0,53508	2,17086	5	1,89331
4	5	80	85	1,53956	0,78115	2,32071	5	2,04316
5	5	80	85	1,44899	1,01274	2,46174	5	2,18419
6	10	75	85	1,27852	1,44869	2,72722	10	2,17212
7	10	75	85	1,12811	1,83335	2,96146	10	2,40637
8	15	70	85	0,92903	2,34246	3,27149	15	2,43885
9	15	70	85	0,76508	2,76172	3,52681	15	2,69417

1,2,3 e 7 (g); 4,5,6 e 8 (mol)

D.2 Soluções n-Hexano + Ciclohexano

O estudo das soluções binárias n-hexano + ciclohexano a 298,15 K, foi feito em três corridas experimentais. As tabelas (D.2.1 a D.2.3) são referentes as soluções líquidas binárias do tipo n-hexano + ciclohexano a 298,15 K.

Tabela D.2.1 – n-Hexano (A) + Ciclohexano (B) a 298,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{\text{Célula}}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_{T} , Quantidade de substância do reagente A na solução n_{A} , Quantidade de substância do reagente B na solução n_{B} , Quantidade de substância total da solução n_{T} , Massa de solução descartada M_{D} e Quantidade de substância da solução.

Ensaio	$M_{\text{Célula}}^1$	M_{Dewar}^2	M_{T}^3	n_{A}^4	n_{B}^5	n_{T}^6	M_{D}^7	$n_{\text{Sol.}}^8$
1	13	60	73	0,69621	0,15446	0,85068	0	0
2	8	65	73	0,61991	0,23259	0,85251	8	0,75745
3	10	63	73	0,53499	0,31955	0,85455	10	0,73573
4	3	70	73	0,51301	0,34206	0,85508	3	0,81943
5	5	68	73	0,47787	0,37805	0,85592	5	0,79651
6	5	68	73	0,44514	0,41156	0,85671	5	0,79730

1,2,3 e 7 (g); 4,5,6 e 8 (mol)

Tabela D.2.2 – Ciclohexano (A) + n-Hexano (B) a 298,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{\text{Célula}}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_{T} , Quantidade de substância do reagente A na solução n_{A} , Quantidade de substância do reagente B na solução n_{B} , Quantidade de substância total da solução n_{T} , Massa de solução descartada M_{D} e Quantidade de substância da solução.

Ensaio	$M_{\text{Célula}}^1$	M_{Dewar}^2	M_{T}^3	n_{A}^4	n_{B}^5	n_{T}^6	M_{D}^7	$n_{\text{Sol.}}^8$
1	2	71	73	0,02320	0,84363	0,86683	0	0
2	3	70	73	0,05706	0,80896	0,86602	3	0,83121
3	3	70	73	0,08953	0,77571	0,86524	3	0,83043
4	5	68	73	0,14141	0,72258	0,86400	5	0,80598
5	5	68	73	0,18975	0,67309	0,86284	5	0,80482
6	5	68	73	0,23477	0,62699	0,86176	5	0,80374
7	5	68	73	0,27670	0,58404	0,86075	5	0,80273
8	5	68	73	0,31577	0,54404	0,85981	5	0,80179
9	5	68	73	0,35216	0,50678	0,85894	5	0,80092
10	7	66	73	0,39961	0,45818	0,85780	7	0,77657
11	7	66	73	0,44252	0,41425	0,85677	7	0,77554
12	7	66	73	0,48131	0,37452	0,85584	7	0,77461
13	7	66	73	0,51638	0,33861	0,85500	7	0,77377

1,2,3 e 7 (g); 4,5,6 e 8 (mol)

Tabela D.2.3 – n-Hexano (A) + Ciclohexano (B) a 298,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{\text{Célula}}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_{T} , Quantidade de substância do reagente A na solução n_{A} , Quantidade de substância do reagente B na solução n_{B} , Quantidade de substância total da solução n_{T} , Massa de solução descartada M_{D} e Quantidade de substância da solução.

Ensaio	$M_{\text{Célula}}^1$	M_{Dewar}^2	M_{T}^3	n_{A}^4	n_{B}^5	n_{T}^6	M_{D}^7	$n_{\text{Sol.}}^8$
1	2	71	73	0,82385	0,02376	0,84762	0	0
2	3	70	73	0,78999	0,05843	0,84843	3	0,81278
3	3	70	73	0,75753	0,09167	0,84921	3	0,81356
4	3	70	73	0,72640	0,12355	0,84996	3	0,81431
5	5	68	73	0,67664	0,17450	0,85115	5	0,79174
6	5	68	73	0,63030	0,22196	0,85226	5	0,79285
7	7	66	73	0,56986	0,28385	0,85371	7	0,77054

1,2,3 e 7 (g); 4,5,6 e 8 (mol)

D.3 Soluções 1-Nonanol +Acetonitrila

As soluções líquidas binárias do tipo 1-nonanol + acetonitrila foram estudadas a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K. As tabelas (D.3.1 a D.3.3) são referentes as soluções líquidas binárias do tipo 1-nonanol + acetonitrila.

Tabela D.3.1 – 1-Nonanol (A) + Acetonitrila (B) a 298,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{\text{Célula}}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_{T} , Quantidade de substância do reagente A na solução n_{A} , Quantidade de substância do reagente B na solução n_{B} , Quantidade de substância total da solução n_{T} , Massa de solução descartada M_{D} e Quantidade de substância da solução.

Ensaio	$M_{\text{Célula}}^1$	M_{Dewar}^2	M_{T}^3	n_{A}^4	n_{B}^5	n_{T}^6	M_{D}^7	$n_{\text{Sol.}}^8$
1	2	84	86	0,58229	0,04872	0,63101	0	0
2	2	84	86	0,56875	0,09631	0,66506	2	0,61634
3	2	84	86	0,55553	0,14279	0,69831	2	0,64959
4	2	84	86	0,54261	0,18819	0,73079	2	0,68207
5	2	84	86	0,52999	0,23253	0,76252	2	0,71380
6	2	84	86	0,51766	0,27585	0,79351	2	0,74479
7	2	84	86	0,50562	0,31815	0,82378	2	0,77506
8	2	84	86	0,49386	0,35947	0,85334	2	0,80462
9	2	84	86	0,48238	0,39983	0,88222	2	0,83349
10	2	84	86	0,47116	0,43926	0,91042	2	0,86170
11	2	84	86	0,46020	0,47776	0,93797	2	0,88925
12	2	84	86	0,44950	0,51537	0,96488	2	0,91616
13	2	84	86	0,43905	0,55211	0,99116	2	0,94244
14	2	84	86	0,42884	0,58799	1,01683	2	0,96811
15	10	76	86	0,37897	0,76322	1,14220	10	0,89859
16	10	76	86	0,33490	0,91808	1,25299	10	1,00938
17	15	71	86	0,27649	1,12336	1,39985	15	1,03444
18	15	71	86	0,22827	1,29283	1,52110	15	1,15569
19	16	70	86	0,18579	1,44207	1,62787	16	1,23810
20	14,86	71,14	86	0,15369	1,55489	1,70859	14,86	1,34659

1,2,3 e 7 (g); 4,5,6 e 8 (mol)

Tabela D.3.2 – 1-Nonanol (A) + Acetonitrila (B) a 303,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{\text{Célula}}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_{T} , Quantidade de substância do reagente A na solução n_{A} , Quantidade de substância do reagente B na solução n_{B} , Quantidade de substância total da solução n_{T} , Massa de solução descartada M_{D} e Quantidade de substância da solução.

Ensaio	$M_{\text{Célula}}^1$	M_{Dewar}^2	M_{T}^3	n_{A}^4	n_{B}^5	n_{T}^6	M_{D}^7	$n_{\text{Sol.}}^8$
1	2	84	86	0,58229	0,04872	0,63101	0	0
2	2	84	86	0,56875	0,09631	0,66506	2	0,61634
3	2	84	86	0,55553	0,14279	0,69831	2	0,64959
4	2	84	86	0,54261	0,18819	0,73079	2	0,68207
5	2	84	86	0,52999	0,23253	0,76252	2	0,71380
6	2	84	86	0,51766	0,27585	0,79351	2	0,74479
7	2	84	86	0,50562	0,31815	0,82378	2	0,77506
8	2	84	86	0,49386	0,35947	0,85334	2	0,80462
9	2	84	86	0,48238	0,39983	0,88222	2	0,83349
10	2	84	86	0,47116	0,43926	0,91042	2	0,86170
11	2	84	86	0,46020	0,47776	0,93797	2	0,88925
12	2	84	86	0,44950	0,51537	0,96488	2	0,91616
13	2	84	86	0,43905	0,55211	0,99116	2	0,94244
14	2	84	86	0,42884	0,58799	1,01683	2	0,96811
15	10	76	86	0,37897	0,76322	1,14220	10	0,89859
16	10	76	86	0,33490	0,91808	1,25299	10	1,00938
17	15	71	86	0,27649	1,12336	1,39985	15	1,03444
18	15	71	86	0,22827	1,29283	1,52110	15	1,15569
19	16	70	86	0,18579	1,44207	1,62787	16	1,23810
20	14,86	71,14	86	0,15369	1,55489	1,70859	14,86	1,34659

1,2,3 e 7 (g); 4,5,6 e 8 (mol)

Tabela D.3.3 – 1-Nonanol (A) + Acetonitrila (B) a 308,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{\text{Célula}}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_{T} , Quantidade de substância do reagente A na solução n_{A} , Quantidade de substância do reagente B na solução n_{B} , Quantidade de substância total da solução n_{T} , Massa de solução descartada M_{D} e Quantidade de substância da solução.

Ensaio	$M_{\text{Célula}}^1$	M_{Dewar}^2	M_{T}^3	n_{A}^4	n_{B}^5	n_{T}^6	M_{D}^7	$n_{\text{Sol.}}^8$
1	2	84	86	0,58229	0,04872	0,63101	0	0
2	2	84	86	0,56875	0,09631	0,66506	2	0,61634
3	2	84	86	0,55553	0,14279	0,69831	2	0,64959
4	2	84	86	0,54261	0,18819	0,73079	2	0,68207
5	2	84	86	0,52999	0,23253	0,76252	2	0,71380
6	2	84	86	0,51766	0,27585	0,79351	2	0,74479
7	2	84	86	0,50562	0,31815	0,82378	2	0,77506
8	2	84	86	0,49386	0,35947	0,85334	2	0,80462
9	2	84	86	0,48238	0,39983	0,88222	2	0,83349
10	2	84	86	0,47116	0,43926	0,91042	2	0,86170
11	2	84	86	0,46020	0,47776	0,93797	2	0,88925
12	2	84	86	0,44950	0,51537	0,96488	2	0,91616
13	2	84	86	0,43905	0,55211	0,99116	2	0,94244
14	2	84	86	0,42884	0,58799	1,01683	2	0,96811
15	10	76	86	0,37897	0,76322	1,14220	10	0,89859
16	10	76	86	0,33490	0,91808	1,25299	10	1,00938
17	15	71	86	0,27649	1,12336	1,39985	15	1,03444
18	15	71	86	0,22827	1,29283	1,52110	15	1,15569
19	16	70	86	0,18579	1,44207	1,62787	16	1,23810
20	14,86	71,14	86	0,15369	1,55489	1,70859	14,86	1,34659

1,2,3 e 7 (g); 4,5,6 e 8 (mol)

D.4 Soluções 1-Decanol + Acetonitrila

As soluções líquidas binárias do tipo 1-decanol + acetonitrila foram estudadas a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K. As tabelas (D.4.1 a D.4.3) são referentes as soluções líquidas binárias do tipo 1-decanol + acetonitrila.

Tabela D.4.1 – 1-Decanol (A) + Acetonitrila (B) a 298,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{Célula}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_T , Quantidade de substância do reagente A na solução n_A , Quantidade de substância do reagente B na solução n_B , Quantidade de substância total da solução n_T , Massa de solução descartada M_D e Quantidade de substância da solução.

Ensaio	$M_{Célula}^1$	M_{Dewar}^2	M_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	M_D^7	$n_{Sol.}^8$
1	2	84	86	0,53070	0,04872	0,57942	0	0
2	2	84	86	0,51836	0,09630	0,61467	2	0,56595
3	2	84	86	0,50630	0,14279	0,64909	2	0,60037
4	3	83	86	0,48864	0,21089	0,69953	3	0,62645
5	5	81	86	0,46023	0,32043	0,78067	5	0,65886
6	5	81	86	0,43347	0,42360	0,85708	5	0,73528
7	5	81	86	0,40827	0,52078	0,92905	5	0,80725
8	5	81	86	0,38453	0,61230	0,99684	5	0,87504
9	5	81	86	0,36218	0,69850	1,06069	5	0,93889
10	10	76	86	0,32006	0,86089	1,18095	10	0,93735
11	10	76	86	0,28285	1,00439	1,28724	10	1,04363
12	10	76	86	0,24996	1,13121	1,38117	10	1,13756
13	10	76	86	0,22089	1,24327	1,46417	10	1,22056
14	10	76	86	0,19521	1,34231	1,53752	10	1,29392
15	10	76	86	0,17251	1,42983	1,60235	10	1,35874
16	10	76	86	0,15245	1,50718	1,65963	10	1,41603
17	10	76	86	0,13472	1,57553	1,71026	10	1,46665
18	10	76	86	0,11906	1,63593	1,75499	10	1,51139
19	15	71	86	0,09829	1,71600	1,81430	15	1,44889
20	15	71	86	0,08114	1,78211	1,86326	15	1,49785

1,2,3 e 7 (g); 4,5,6 e 8 (mol)

Tabela D.4.2 – 1-Decanol (A) + Acetonitrila (B) a 303,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{\text{Célula}}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_{T} , Quantidade de substância do reagente A na solução n_{A} , Quantidade de substância do reagente B na solução n_{B} , Quantidade de substância total da solução n_{T} , Massa de solução descartada M_{D} e Quantidade de substância da solução.

Ensaio	$M_{\text{Célula}}^1$	M_{Dewar}^2	M_{T}^3	n_{A}^4	n_{B}^5	n_{T}^6	M_{D}^7	$n_{\text{Sol.}}^8$
1	2	84	86	0,53070	0,04872	0,57942	0	0
2	2	84	86	0,51836	0,09630	0,61467	2	0,56595
3	2	84	86	0,50630	0,14279	0,64909	2	0,60037
4	3	83	86	0,48864	0,21089	0,69953	3	0,62645
5	5	81	86	0,46023	0,32043	0,78067	5	0,65886
6	5	81	86	0,43347	0,42360	0,85708	5	0,73528
7	5	81	86	0,40827	0,52078	0,92905	5	0,80725
8	5	81	86	0,38453	0,61230	0,99684	5	0,87504
9	5	81	86	0,36218	0,69850	1,06069	5	0,93889
10	10	76	86	0,32006	0,86089	1,18095	10	0,93735
11	10	76	86	0,28285	1,00439	1,28724	10	1,04363
12	10	76	86	0,24996	1,13121	1,38117	10	1,13756
13	10	76	86	0,22089	1,24327	1,46417	10	1,22056
14	10	76	86	0,19521	1,34231	1,53752	10	1,29392
15	10	76	86	0,17251	1,42983	1,60235	10	1,35874
16	10	76	86	0,15245	1,50718	1,65963	10	1,41603
17	10	76	86	0,13472	1,57553	1,71026	10	1,46665
18	10	76	86	0,11906	1,63593	1,75499	10	1,51139
19	10	76	86	0,10521	1,68932	1,79453	10	1,55092

1,2,3 e 7 (g); 4,5,6 e 8 (mol)

Tabela D.4.3 – 1-Decanol (A) + Acetonitrila (B) a 308,15 K, Massa do reagente puro na célula $M_{\text{Célula}}$, Massa do reagente puro no Vaso Dewar M_{Dewar} , Massa total da solução M_T , Quantidade de substância do reagente A na solução n_A , Quantidade de substância do reagente B na solução n_B , Quantidade de substância total da solução n_T , Massa de solução descartada M_D e Quantidade de substância da solução.

Ensaio	$M_{\text{Célula}}^1$	M_{Dewar}^2	M_T^3	n_A^4	n_B^5	n_T^6	M_D^7	$n_{\text{Sol.}}^8$
1	1	85	86	0,53702	0,02436	0,56138	0	0
2	2	84	86	0,52453	0,07251	0,59705	2	0,54833
3	2	84	86	0,51233	0,11955	0,63188	2	0,58316
4	2	84	86	0,50042	0,16549	0,66591	2	0,61719
5	2	84	86	0,48878	0,21036	0,69914	2	0,65042
6	2	84	86	0,47741	0,25419	0,73161	2	0,68288
7	2	84	86	0,46631	0,29700	0,76331	2	0,71459
8	2	84	86	0,45546	0,33881	0,79428	2	0,74556
9	2	84	86	0,44487	0,37965	0,82453	2	0,77581
10	2	84	86	0,43453	0,41955	0,85408	2	0,80536
11	2	84	86	0,42442	0,45851	0,88294	2	0,83421
12	2	84	86	0,41455	0,49657	0,91112	2	0,86240
13	2	84	86	0,40491	0,53374	0,93866	2	0,88993
14	2	84	86	0,39549	0,57005	0,96555	2	0,91683
15	10	76	86	0,34951	0,74737	1,09688	10	0,85327
16	10	76	86	0,30887	0,90407	1,21294	10	0,96933
17	15	71	86	0,25499	1,11179	1,36679	15	1,00138
18	15	71	86	0,21052	1,28328	1,49380	15	1,12839
19	19	67	86	0,16401	1,46262	1,62663	19	1,16377
20	18,26	67,74	86	0,12918	1,59689	1,72607	18,26	1,28125

1,2,3 e 7 (g); 4,5,6 e 8 (mol)

Apêndice E

Determinação das incertezas e do desvio padrão médio das soluções líquidas binárias

A incerteza da Capacidade calorífica do vaso Dewar δC_V e do calor fornecido δQ na calibração utilizando as substâncias puras etanol e água são $\delta C_V = \pm 1,41 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ e $\delta Q = \pm 0,94 \text{ J}$. As incertezas estimadas de T , T_{calor} e T_r são $\pm 0,0005 \text{ K}$ e a da massa é $\pm 0,005 \text{ g}$. As incertezas estimadas de $\delta n_0 = \pm 0,0002 \text{ mol}$, $\delta C_{p0} = \pm 0,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ e $\delta H_0 = \pm 0,02 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

E.1 Soluções Etanol + Água

As tabelas (E.1.1 a E.1.4) apresentam as incertezas das soluções líquidas binárias contendo etanol + água a 298,15 K. A incerteza da quantidade de matéria do etanol e da água são $\delta n_{\text{água}} = 0,00027 \text{ mol}$ e $\delta n_{\text{etanol}} = 0,00011 \text{ mol}$ e a quantidade de matéria total na solução é $\delta n_T = 0,00030 \text{ mol}$.

Tabela E.1.1 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade $\delta C_{pm}^{\text{ideal}}$, incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo água (A) + etanol (B) a 298,15 K.

Ensaio	x_A	$\delta x_A (\pm)$	$\delta C_{pm}^{\text{ideal}} (\pm)$	$\delta C_{pm} (\pm)$	$\delta C_{pm}^E (\pm)$	$\delta H_m^E (\pm)$
1	0,943	0,00015	0,3	1,0	1,0	1,0
2	0,890	0,00014	0,3	0,9	1,0	0,6
3	0,842	0,00013	0,3	0,9	1,0	0,6
4	0,777	0,00012	0,3	0,9	0,9	0,5

Tabela E.1.2 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo água (B) + etanol (A) a 298,15 K.

Ensaio	x_A	$\delta x_A (\pm)$	$\delta C_{pm}^{ideal} (\pm)$	$\delta C_{pm} (\pm)$	$\delta C_{pm}^E (\pm)$	$\delta H_m^E (\pm)$
1	0,020	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,1	0,5	0,5	2,0
2	0,040	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,1	0,5	0,5	1,0
3	0,074	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,1	0,5	0,5	2,0
4	0,108	$2,3 \cdot 10^{-5}$	0,1	0,5	0,5	1,0

Tabela E.1.3 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo água (B) + etanol (A) a 298,15 K.

Ensaio	x_A	$\delta x_A (\pm)$	$\delta C_{pm}^{ideal} (\pm)$	$\delta C_{pm} (\pm)$	$\delta C_{pm}^E (\pm)$	$\delta H_m^E (\pm)$
1	0,025	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,1	0,5	0,5	2,0
2	0,167	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0,1	1,0	1,0	1,0
3	0,187	$2,9 \cdot 10^{-5}$	0,1	1,0	1,0	1,0
4	0,205	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,1	1,0	1,0	1,0

Tabela E.1.4 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo água (B) + etanol (A) a 298,15 K.

Ensaio	x_A	$\delta x_A (\pm)$	$\delta C_{pm}^{ideal} (\pm)$	$\delta C_{pm} (\pm)$	$\delta C_{pm}^E (\pm)$	$\delta H_m^E (\pm)$
1	0,864	$6,3 \cdot 10^{-5}$	0,3	2,0	2,0	1,0
2	0,753	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,3	1,0	1,0	1,0
3	0,663	$5,2 \cdot 10^{-5}$	0,2	1,0	1,0	1,0
4	0,589	$4,8 \cdot 10^{-5}$	0,2	1,0	1,0	1,0
5	0,469	$4,2 \cdot 10^{-5}$	0,2	1,0	1,0	3,0
6	0,381	$3,8 \cdot 10^{-5}$	0,1	1,0	1,0	3,0
7	0,284	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,1	2,0	2,0	5,0
8	0,217	$3,1 \cdot 10^{-5}$	0,1	2,0	2,0	4,0

E.2 Soluções n-Hexano + Ciclohexano

As tabelas (E.2.1 a E.2.3) apresentam as incertezas das soluções líquidas binárias contendo n-hexano + ciclohexano a 298,15 K. A incerteza da quantidade de matéria do ciclohexano e do n-hexano são $\delta n_{\text{n-hexano}} = 5,8 \cdot 10^{-5}$ e $\delta n_{\text{ciclohexano}} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ e a quantidade de matéria total na solução é $\delta n_T = 8,3 \cdot 10^{-5}$.

Tabela E.2.1 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade $\delta C_{pm}^{\text{ideal}}$, incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo ciclohexano (B) + n-hexano (A) a 298,15 K.

Ensaio	x_A	$\delta x_A (\pm)$	$\delta C_{pm}^{\text{ideal}} (\pm)$	$\delta C_{pm} (\pm)$	$\delta C_{pm}^E (\pm)$	$\delta H_m^E (\pm)$
1	0,972	$7,63 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,3
2	0,931	$7,56 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,3
3	0,892	$7,50 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,2
4	0,854	$7,43 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,3
5	0,795	$7,35 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,4
6	0,739	$7,27 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,4
7	0,667	$7,17 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,5

Tabela E.2.2 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{PM} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo ciclohexano (B) + n-hexano (A) a 298,15 K.

Ensaio	x_A	$\delta x_A (\pm)$	$\delta C_{pm}^{ideal} (\pm)$	$\delta C_{PM} (\pm)$	$\delta C_{pm}^E (\pm)$	$\delta H_m^E (\pm)$
1	0,027	$6,7 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,4
2	0,066	$6,7 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,5
3	0,103	$6,7 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,4
4	0,164	$6,74 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,6
5	0,219	$6,76 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,5
6	0,272	$6,79 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,4
7	0,321	$6,82 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,3
8	0,367	$6,86 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,3
9	0,409	$6,90 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,2
10	0,465	$6,95 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	0,3
11	0,516	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	0,2
12	0,562	$7,05 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,2
13	0,604	$7,1 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,1

Tabela E.2.3 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo ciclohexano (B) + n-hexano (A) a 298,15 K.

Ensaio	x_A	$\delta x_A (\pm)$	$\delta C_{pm}^{ideal} (\pm)$	$\delta C_{pm} (\pm)$	$\delta C_{pm}^E (\pm)$	$\delta H_m^E (\pm)$
1	0,818	$7,38 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	1,0
2	0,727	$7,25 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,6
3	0,626	$7,12 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,7
4	0,599	$7,09 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,2
5	0,558	$7,04 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	0,3
6	0,519	$7,0 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	0,2

E.3 Soluções 1-Nonanol + Acetonitrila

As tabelas (E.3.1 a E.3.3) apresentam as incertezas das soluções líquidas binárias contendo 1-nonanol + acetonitrila a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K. A incerteza da quantidade de matéria do 1-nonanol e da acetonitrila são $\delta n_{acetonitrila} = 0,00012$ mol e $\delta n_{nonanol} = 3,4 \cdot 10^{-5}$ mol e a quantidade de matéria total na solução é $\delta n_T = 0,00012$ mol.

Tabela E.3.1 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária acetoneitrila (B) + 1-nonanol (A) a 298,15 K.

Ensaio	x_A	$\delta x_A (\pm)$	$\delta C_{pm}^{ideal} (\pm)$	$\delta C_{pm} (\pm)$	$\delta C_{pm}^E (\pm)$	$\delta H_m^E (\pm)$
1	0,923	$6,77 \cdot 10^{-5}$	0,04	3,0	3,0	7,0
2	0,855	$6,27 \cdot 10^{-5}$	0,03	3,0	3,0	5,0
3	0,795	$5,84 \cdot 10^{-5}$	0,03	3,0	3,0	4,0
4	0,742	$5,48 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	4,0
5	0,695	$5,17 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	3,0
6	0,652	$4,90 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	3,0
7	0,614	$4,66 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	2,0
8	0,579	$4,45 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	2,0
9	0,547	$4,27 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	2,0
10	0,517	$4,10 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	2,0
11	0,491	$3,95 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	2,0
12	0,466	$3,82 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	1,0
13	0,443	$3,70 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	1,0
14	0,422	$3,60 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	1,0
15	0,332	$3,13 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	4,0
16	0,267	$2,82 \cdot 10^{-5}$	0,03	1,0	1,0	3,0
17	0,197	$2,50 \cdot 10^{-5}$	0,03	1,0	1,0	3,0
18	0,150	$2,30 \cdot 10^{-5}$	0,03	1,0	1,0	2,0
19	0,114	$2,14 \cdot 10^{-5}$	0,03	1,0	1,0	1,0
20	0,090	$2,03 \cdot 10^{-5}$	0,03	1,0	1,0	1,0

Tabela E.3.2 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade $\delta C_{pm}^{\text{ideal}}$, incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo acetonitrila (B) + 1-nonanol (A) a 303,15 K.

Ensaio	x_A	$\delta x_A (\pm)$	$\delta C_{pm}^{\text{ideal}} (\pm)$	$\delta C_{pm} (\pm)$	$\delta C_{pm}^E (\pm)$	$\delta H_m^E (\pm)$
1	0,923	$6,77 \cdot 10^{-5}$	0,03	3,0	3,0	7,0
2	0,855	$6,26 \cdot 10^{-5}$	0,03	3,0	3,0	6,0
3	0,795	$5,84 \cdot 10^{-5}$	0,02	3,0	3,0	5,0
4	0,742	$5,48 \cdot 10^{-5}$	0,02	3,0	3,0	4,0
5	0,695	$5,17 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	3,0
6	0,652	$4,90 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	3,0
7	0,614	$4,66 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	2,0
8	0,579	$4,46 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	2,0
9	0,547	$4,27 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	2,0
10	0,517	$4,10 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	2,0
11	0,491	$3,95 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	2,0
12	0,466	$3,82 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	2,0
13	0,443	$3,70 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	1,0
14	0,422	$3,59 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	1,0
15	0,332	$3,13 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	4,0
16	0,267	$2,82 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	3,0
17	0,197	$2,50 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	3,0
18	0,150	$2,29 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	2,0
19	0,114	$2,14 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	2,0
20	0,090	$2,03 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	1,0

Tabela E.3.3 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade $\delta C_{pm}^{\text{ideal}}$, incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo acetonitrila (B) + 1-nonanol (A) a 308,15 K.

Ensaio	x_A	$\delta x_A (\pm)$	$\delta C_{pm}^{\text{ideal}} (\pm)$	$\delta C_{pm} (\pm)$	$\delta C_{pm}^E (\pm)$	$\delta H_m^E (\pm)$
1	0,923	$6,76 \cdot 10^{-5}$	0,04	3,0	3,0	7,0
2	0,855	$6,26 \cdot 10^{-5}$	0,03	3,0	3,0	6,0
3	0,795	$5,84 \cdot 10^{-5}$	0,03	3,0	3,0	5,0
4	0,742	$5,48 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	4,0
5	0,695	$5,17 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	3,0
6	0,652	$4,90 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	3,0
7	0,614	$4,66 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	3,0
8	0,579	$4,45 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	2,0
9	0,547	$4,27 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	2,0
10	0,517	$4,10 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	2,0
11	0,491	$3,95 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	2,0
12	0,466	$3,82 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	2,0
13	0,443	$3,70 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	2,0
14	0,422	$3,59 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	2,0
15	0,332	$3,13 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	5,0
16	0,267	$2,82 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	3,0
17	0,197	$2,50 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	3,0
18	0,150	$2,29 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	2,0
19	0,114	$2,14 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	2,0
20	0,090	$2,03 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	1,0

E.4 Soluções 1-Decanol + Acetonitrila

As tabelas (E.4.1 a E.4.3) apresentam as incertezas das soluções líquidas binárias contendo 1-decanol + acetonitrila a 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K. A incerteza da quantidade de matéria do 1-decanol e da acetonitrila são $\delta n_{\text{acetonitrila}} = 0,00012 \text{ mol}$ e $\delta n_{\text{decanol}} = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ e a quantidade de matéria total na solução é $\delta n_T = 0,00012 \text{ mol}$.

Tabela E.4.1 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade $\delta C_{pm}^{\text{ideal}}$, incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para as solução líquida binária contendo acetonitrila (B) + 1-decanol (A) a 298,15 K.

Ensaio	x_A	$\delta x_A (\pm)$	$\delta C_{pm}^{\text{ideal}} (\pm)$	$\delta C_{pm} (\pm)$	$\delta C_{pm}^E (\pm)$	$\delta H_m^E (\pm)$
1	0,916	$6,74 \cdot 10^{-5}$	0,02	3,0	3,0	8,0
2	0,843	$6,18 \cdot 10^{-5}$	0,02	3,0	3,0	6,0
3	0,780	$5,72 \cdot 10^{-5}$	0,02	3,0	3,0	5,0
4	0,698	$5,16 \cdot 10^{-5}$	0,02	3,0	3,0	6,0
5	0,589	$4,47 \cdot 10^{-5}$	0,02	3,0	3,0	7,0
6	0,506	$3,97 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	5,0
7	0,439	$3,60 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	3,0
8	0,386	$3,31 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	3,0
9	0,341	$3,08 \cdot 10^{-5}$	0,02	2,0	2,0	2,0
10	0,271	$2,74 \cdot 10^{-5}$	0,03	2,0	2,0	3,0
11	0,219	$2,49 \cdot 10^{-5}$	0,03	1,0	1,0	2,0
12	0,181	$2,31 \cdot 10^{-5}$	0,03	1,0	1,0	2,0
13	0,151	$2,71 \cdot 10^{-5}$	0,03	1,0	1,0	2,0
14	0,127	$2,06 \cdot 10^{-5}$	0,03	1,0	1,0	2,0
15	0,108	$1,98 \cdot 10^{-5}$	0,03	1,0	1,0	1,0
16	0,092	$1,91 \cdot 10^{-5}$	0,03	1,0	1,0	1,0
17	0,079	$1,85 \cdot 10^{-5}$	0,03	1,0	1,0	1,0
18	0,068	$1,80 \cdot 10^{-5}$	0,03	1,0	1,0	1,0
19	0,054	$1,74 \cdot 10^{-5}$	0,03	1,0	1,0	1,0
20	0,044	$1,70 \cdot 10^{-5}$	0,03	1,0	1,0	1,0

Tabela E.4.2 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo acetonitrila (B) + 1-decanol (A) a 303,15 K.

Ensaio	x_A	$\delta x_A (\pm)$	$\delta C_{pm}^{ideal} (\pm)$	$\delta C_{pm} (\pm)$	$\delta C_{pm}^E (\pm)$	$\delta H_m^E (\pm)$
1	0,916	$6,74 \cdot 10^{-5}$	0,02	3,0	3,0	8,0
2	0,843	$6,18 \cdot 10^{-5}$	0,02	3,0	3,0	6,0
3	0,780	$5,72 \cdot 10^{-5}$	0,02	3,0	3,0	5,0
4	0,699	$5,16 \cdot 10^{-5}$	0,01	3,0	3,0	6,0
5	0,589	$4,47 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	7,0
6	0,505	$3,97 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	5,0
7	0,439	$3,60 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	4,0
8	0,386	$3,31 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	3,0
9	0,341	$3,08 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	2,0
10	0,271	$2,74 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	3,0
11	0,219	$2,49 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	2,0
12	0,181	$2,31 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	2,0
13	0,151	$2,17 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	2,0
14	0,127	$2,06 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	1,0
15	0,108	$1,98 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	1,0
16	0,092	$1,91 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	1,0
17	0,079	$1,85 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	1,0
18	0,068	$1,80 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	1,0
19	0,059	$1,76 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	1,0

Tabela E.4.3 – Fração molar do componente (A) x_A , incerteza da fração molar do componente A δx_A , incerteza da capacidade calorífica da solução com consideração de idealidade δC_{pm}^{ideal} , incerteza da capacidade calorífica da solução δC_{pm} , incerteza da capacidade calorífica em excesso δC_{pm}^E e a incerteza da entalpia molar em excesso δH_m^E para a solução líquida binária contendo acetonitrila (B) + 1-decanol (A) a 308,15 K.

Ensaio	x_A	$\delta x_A (\pm)$	$\delta C_{pm}^{ideal} (\pm)$	$\delta C_{pm} (\pm)$	$\delta C_{pm}^E (\pm)$	$\delta H_m^E (\pm)$
1	0,956	$7,07 \cdot 10^{-5}$	0,02	4,0	4,0	5,0
2	0,878	$6,45 \cdot 10^{-5}$	0,02	3,0	3,0	7,0
3	0,811	$5,94 \cdot 10^{-5}$	0,02	3,0	3,0	6,0
4	0,751	$5,52 \cdot 10^{-5}$	0,02	3,0	3,0	5,0
5	0,699	$5,17 \cdot 10^{-5}$	0,01	3,0	3,0	4,0
6	0,652	$4,87 \cdot 10^{-5}$	0,01	3,0	3,0	3,0
7	0,611	$4,60 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	3,0
8	0,573	$4,37 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	3,0
9	0,539	$4,17 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	2,0
10	0,509	$3,99 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	2,0
11	0,481	$3,83 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	2,0
12	0,455	$3,69 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	2,0
13	0,431	$3,56 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	2,0
14	0,409	$3,44 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	2,0
15	0,319	$2,97 \cdot 10^{-5}$	0,01	2,0	2,0	5,0
16	0,255	$2,66 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	3,0
17	0,186	$2,34 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	3,0
18	0,141	$2,13 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	2,0
19	0,101	$1,95 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	2,0
20	0,075	$1,83 \cdot 10^{-5}$	0,01	1,0	1,0	1,0

δC_{pm}^{ideal} , δC_{pm} , δC_{pm}^E é $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, δH_m^E é $J \cdot mol^{-1}$, δx_A e x_A apresentam unidade adimensional.