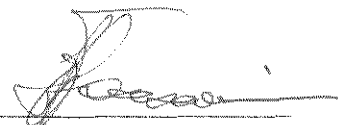


Esta versão corresponde à redação final da Tese de Mestrado defendida pela Eng^a Simone Ribeiro Morrone, e aprovada pela Comissão Julgadora em 11/3/94.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'R. Morrone', written over a horizontal line.

Assinatura do Orientador

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

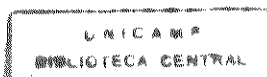
DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO VOLUME EXCESSO DE SOLUÇÕES DE
CICLOHEXANO/2-PROPANOL, CICLOHEXANO/2-BUTANOL, N-HEXANO/2-PROPANOL, N-
HEXANO/2-BUTANOL A 298,15 K E A 288,15 K E APLICAÇÃO DO MODELO ERAS

Autora: Eng. Simone Ribeiro [Morrone. $\pi/834$
Orientador: Prof. Dr. Artur Zaghini [Francesconi. χ

Tese submetida à comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia
Química-Unicamp como parte dos requisitos necessários para a obtenção do
grau de Mestre em Engenharia Química.

março/1994
Campinas-SP

93670510



UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	+1 Unicamp
	m 834 d
V.	Ex.
TOMBO BC	23511
PROC.	433/95
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	03/02/95
N.º CPD	

CM-00065488-2

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Morrone, Simone Ribeiro

M834d Determinação experimental do volume excessivo de soluções de
Ciclohexano / 2- Propanol, Ciclohexano / 2- Butanol, N- Hexano /
2- Propanol e N-Hexano / 2- Butanol a 298.15 K e a 288.15K e apli-
cação do modelo ERAS / Simone Ribeiro Morrone. -- Campinas, SP :
[s.n.], 1994.

Orientador : Arthur Zaghini Francesconi.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Química.

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

20. CDD -660.296 9 -660.294 -661.805

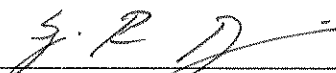
Índices para catálogo sistemático:

1. Termodinâmica 660.296 9
2. Soluções (Química) 660.294
3. 2-Butanol 661.805

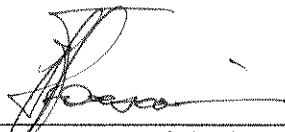
Tese defendida e aprovada em 11 de março de 1994 pela
banca examinadora constituída pelos professores:



Prof.Dr. Fernando Galembek



Prof. Dr. Sérgio Persio Ravagnani



Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi
(orientador)

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO VOLUME EXCESSO DE
SOLUÇÕES DE CICLOHEXANO/2-PROPANOL, CICLOHEXANO/2-
BUTANOL, N-HEXANO/2-PROPANOL E N-HEXANO/2-BUTANOL
A 298,15 K E A 288,15K E APLICAÇÃO DO MODELO ERAS

Simone Ribeiro Morrone

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO VOLUME EXCESSO DE
SOLUÇÕES DE CICLOHEXANO/2-PROPANOL, CICLOHEXANO/2-
BUTANOL, N-HEXANO/2-PROPANOL E N-HEXANO/2-BUTANOL
A 298,15 K E A 288,15K E APLICAÇÃO DO MODELO ERAS

Trabalho apresentado como tese de mestrado
à Faculdade de Engenharia Química,
Departamento de Engenharia de Sistemas
Químicos, área de concentração Engenharia de
Sistemas de Processos Químicos e Informática,
da Universidade Estadual de Campinas.

Orientador: Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi.
Autora: Eng. Simone Ribeiro Morrone.

Campinas
1994

Ao Marcos, com amor

ÍNDICE

Capítulo I - INTRODUÇÃO	1
Capítulo II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
II.1. INTRODUÇÃO	3
II.2. SUBSTÂNCIAS APOLARES	3
II.3. SUBSTÂNCIAS POLARES	4
Capítulo III - FORMALISMO TERMODINÂMICO	8
III.1. GRANDEZAS EXCESSO	8
III.2. RELAÇÕES TERMODINÂMICAS	10
Capítulo IV - MÉTODOS EXPERIMENTAIS	14
IV.1. DILATOMETRIA	14
IV.1.1. DILATÔMETROS DE BATELADA	14
IV.1.2. DILATÔMETROS DE DILUIÇÃO	16
IV.2. DENSITOMETRIA	20
IV.2.1. PICNÔMETROS	20
IV.2.2. FLUTUADORES MAGNÉTICOS	21
IV.2.3. OSCILADORES MECÂNICOS	22
IV.3. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS EXPERIMENTAIS	24
Capítulo V - MODELO ERAS	25
V.1. TEORIA DA SOLUÇÃO ASSOCIADA	25
V.2. EQUAÇÃO DE ESTADO DE FLORY-PRIGOGINE-PATTERSON	27
V.3. MODELO ERAS	31
Capítulo VI - MATERIAIS E MÉTODOS	35
VI.1. REAGENTES	35
VI.2. DENSÍMETRO ANTON-PAAR DMA 55	36
VI.3. PREPARO DAS AMOSTRAS	36
VI.4. MEDIDAS	37
VI.5. ANÁLISE DAS INCERTEZAS E PROPAGAÇÃO DE ERROS	38
Capítulo VII - RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
VII.1. PARÂMETROS DE CÁLCULO	45
VII.1.1. METODOLOGIA DE NATH E BENDER	47
VII.2. TABELAS E GRÁFICOS DOS RESULTADOS	49
VII.2.1. EXEMPLO DE CÁLCULO DO MODELO ERAS	69
VII.3. ANÁLISE DOS RESULTADOS	71
VII.3.1. COMPORTAMENTO DO VOLUME EXCESSO	71
VII.3.2. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	72
Capítulo VIII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - caracterização dos reagentes.	35
TABELA 2 - densidades e massas molares.	40
TABELA 3 - derivadas parciais do volume excesso para $x_1=0.2$.	41
TABELA 4 - derivadas parciais do volume excesso para $x_1=0.5$.	42
TABELA 5 - derivadas parciais do volume excesso para $x_1=0.8$.	43
TABELA 6 - erros experimentais para $x_1=0.2$.	44
TABELA 7 - erros experimentais para $x_1=0.5$.	44
TABELA 8 - erros experimentais para $x_1=0.8$.	44
TABELA 9 - parâmetros característicos.	45
TABELA 10 - entalpias excesso e parâmetros característicos.	46
TABELA 11 - densidades e massas molares dos componentes puros.	47
TABELA 12 - constantes de associação.	48
TABELA 13 - sistema água/etanol a 298.15 K.	50
TABELA 14 - dados de Grolier e Wilhelm para água/etanol a 298.15 K.	51
TABELA 15 - sistema ciclohexano/2-propanol a 298.15 K.	52
TABELA 16 - sistema ciclohexano/2-propanol a 288.15 K.	53
TABELA 17 - sistema n-hexano/2-propanol a 298.15 K.	54
TABELA 18 - sistema n-hexano/2-propanol a 288.15 K.	55
TABELA 19 - sistema ciclohexano/2-butanol a 298.15 K.	56
TABELA 20 - dados de French para ciclohexano/2-butanol a 298.15 K.	57
TABELA 21 - sistema ciclohexano/2-butanol a 288.15 K.	58
TABELA 22 - sistema n-hexano/2-butanol a 298.15 K.	59
TABELA 23 - sistema n-hexano/2-butanol a 288.15 K.	60
TABELA 24 - erros relativos para ciclohexano/2-propanol a 298.15 K.	61
TABELA 25 - erros relativos para n-hexano/2-propanol a 298.15 K.	62
TABELA 26 - erros relativos para ciclohexano/2-butanol a 298.15 K.	63
TABELA 27 - erros relativos para n-hexano/2-butanol a 298.15 K.	64

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - dilatômetro de batelada de Duncan et al.	15
FIGURA 2 - dilatômetro de batelada de Stookey et al.	15
FIGURA 3 - dilatômetro de diluição de Stokes et al.	17
FIGURA 4 - dilatômetro de diluição de Beath et al.	18
FIGURA 5 - dilatômetro de diluição de Bottomley e Scott.	19
FIGURA 6 - densímetro flutuador magnético de Weeks e Benson.	21
FIGURA 7 - densímetro oscilador mecânico de Picker et al.	23
FIGURA 8 - esquema da aparelhagem e frasco de amostra.	37
FIGURA 9 - gráfico do sistema ciclohexano/2-propanol a 298.15 K.	65
FIGURA 10 - gráfico do sistema n-hexano/2-propanol a 298.15 K.	66
FIGURA 11 - gráfico do sistema ciclohexano/2-butanol a 298.15 K	67
FIGURA 12 - gráfico do sistema n-hexano/2-butanol a 298.15 K	68

NOMENCLATURA

A = energia livre de Helmholtz.
a = constante de calibração do densímetro.
b = constante de calibração do densímetro.
c = constante elástica da mola.
 c_p = capacidade calorífica molar.
f = frequência de oscilação.
G = energia livre de Gibbs.
g = energia livre de Gibbs molar.
H = entalpia.
h = entalpia molar.
 Δh^* = diferença entre energias de ligações de hidrogênio da solução e do álcool puro.
 $\bar{h}_i$ = entalpia parcial molar.
 h_A = entalpia molar de associação.
K = constante de associação.
 K_A = constante de associação à temperatura de ebulição.
M = grandeza da solução.
 ΔM = variação da grandeza M.
 m_o = massa do oscilador.
 m_t = massa total.
P = pressão.
PM = massa molar.
R = constante dos gases ideais.
T = temperatura.
t = período de oscilação.
 T_b = temperatura de ebulição.
U = energia interna.
V = volume.
 Δv^* = volume de reação das ligações de hidrogênio.
 v_i = volume molar do componente i.
 $\bar{v}_i$ = volume parcial molar do componente i.
x = fração molar.

LETRAS GREGAS:

α = coeficiente de expansão térmica.
 β = parâmetro de interação física de Scatchard, compressibilidade isotérmica.
 γ = coeficiente de atividade; coeficiente de pressão.
 ρ = densidade.

ϕ = fração volumétrica.

χ_{AB} = parâmetro de interação energético.

ÍNDICE SUPERIOR:

e = excesso.

* = parâmetros característicos.

~ = parâmetros reduzidos.

ÍNDICE INFERIOR:

i = componente i.

s = solução.

c = contribuição química.

p = contribuição física.

1 = alcano.

2 = álcool.

A = alcano.

B = álcool.

RESUMO

Os objetivos deste trabalho consistiram no levantamento de dados inéditos do volume excesso, por densitometria, de soluções alcano/alcanol e no teste do modelo de soluções ERAS.

Os sistemas estudados foram ciclohexano/2-propanol, ciclohexano/2-butanol, n-hexano/2-propanol, n-hexano/2-butanol à pressão ambiente e às temperaturas de 288,15 K e 298,15 K.

Todos os valores do volume excesso foram positivos, sendo o maior valor aproximadamente $0,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ encontrado para ciclohexano/2-butanol, a 298,15 K. As curvas volume excesso em função das frações molares dos alcanos possuem formas parabólicas para o ciclohexano e sigmóides para o n-hexano. Constatou-se que o volume excesso aumenta com: a temperatura, o comprimento da cadeia do alcanol e a esfericidade do alcano.

O modelo ERAS, que, ao contrário de outras teorias de solução, responde bem não somente à energia livre de Gibbs em excesso, mas também a outras grandezas excesso, foi desenvolvido por Heintz para sistemas do tipo alcano/alcanol. A principal característica deste modelo é o cálculo simultâneo das grandezas excesso. Os resultados apresentados foram bons, chegando, algumas vezes, a valores bem próximos dos experimentais.

ABSTRACT

The aim of this work were to collect new data of the excess volume of alkane alkanol solutions, using a vibrating-tube densimeter, and to test the solution model ERAS.

The systems studied were cyclohexane/2-propanol, cyclohexane/2-butanol, n-hexane/2-propanol, n-hexane/2-butanol at 288.15 K and 298.15 K and room pressure.

All values of the excess volume were positive and the maximum was about $0.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ for the cyclohexane/2-butanol at 298.15 K. The curves excess volume versus mole fractions have parabolic form for systems containing cyclohexane and sigmoid form for the n-hexane systems. It was observed that the excess volume increased with: the temperature, the lenght of the alkanol chain and the sphere shape of the alkane.

The ERAS model, regardless of other solution theories, does not present good results only for the excess Gibbs free energy, but also for any excess property, was developed by Heintz for alkane/alkanol systems. The main feature of this model is the simultaneous calculation of excess properties. The results were good and, in some cases, the values were very close to the experimental ones.

I.INTRODUÇÃO

O estudo termodinâmico de soluções, particularmente o de soluções líquidas, tem importância cada vez maior dentro da Engenharia Química. Isto principalmente porque os projetos de unidades de separação exigem conhecimento dos valores numéricos das variáveis envolvidas nos equilíbrios de fases, que são estabelecidos por teorias de solução. Estas últimas procuram exprimir as grandezas termodinâmicas das soluções como funções das grandezas dos componentes puros.

As grandezas termodinâmicas em excesso descrevem os desvios da idealidade no âmbito do estudo de soluções. De todas as grandezas termodinâmicas em excesso, o volume excesso é das mais importantes e ao mesmo tempo das menos conhecidas.

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

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

Conseqüentemente, a complexidade dos fatores que originam o volume excesso, a facilidade de obtê-lo experimentalmente com boa precisão e a sua pequena magnitude fazem com que esta seja uma grandeza bastante sensível para testar teorias de solução. Outro aspecto importante do volume excesso é que esta grandeza pode ser usada para estabelecer os equilíbrios de fases a altas pressões, sem que seja necessário o uso de uma equação de estado.

Com este propósito, neste trabalho, foram levantados dados experimentais do volume excesso por densitometria de sistemas binários sendo um dos componentes auto-associante (alcohol) e outro inerte (alcano ou cicloalcano) e posteriormente, testou-se o modelo de soluções ERAS (Extended Real Associated Solution) [1], comparando os resultados com os dados experimentais.

A fim de analisar as influências dos comprimentos das cadeias dos alcanóis e os tipos de cadeias dos alcanos, escolheram-se os seguintes sistemas termodinâmicos:

- n-hexano/2-propanol.
- n-hexano/2-butanol.
- ciclohexano/2-propanol.
- ciclohexano/2-butanol.

à pressão ambiente e às temperaturas de 288,15 K e 298,15 K.

É necessário ressaltar que somente para o sistema ciclohexano/2-butanol a 298,15 K existem dados publicados [2].

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. INTRODUÇÃO

Em 1971, BATTINO [3] fez uma revisão de sistemas binários a temperaturas e pressões normais, incluindo os métodos experimentais para a determinação do volume excesso, a relação deste com outras grandezas, teorias de soluções que foram aplicadas ao volume excesso e uma tabela para aproximadamente 800 sistemas, indicando faixas de temperaturas, métodos experimentais e os valores extremos dos volumes excesso.

Posteriormente, HANDA E BENSON [4] completaram o trabalho iniciado por Battino, comparando resultados experimentais dos diversos métodos experimentais para o sistema teste ciclohexano/benzeno, sugerindo polinômios para ajustes dos dados experimentais e uma extensa tabela, indicando método experimental, condições de temperatura e pressão, valor extremo do volume excesso e ajuste feito para cada um dos 1000 sistemas revistos.

O levantamento dos sistemas estudados, compreendendo as faixas de temperaturas e pressões, bem como a comparação dos dados com teorias, será separado em itens conforme as características das substâncias componentes.

II.2. SOLUÇÕES APOLARES

HANDA E BENSON [4] citam diversos trabalhos envolvendo hidrocarbonetos, onde são analisadas as influências das ramificações no volume excesso. Destes conclui-se que quanto maior o grau de ramificação, mais negativos tornam-se os valores. A introdução de duplas ligações também leva a uma diminuição no volume excesso.

No entanto, conforme apontado por GOATES ET AL. [5], em sistemas do tipo ciclohexano/n-alcano, os valores do volume excesso e a simetria das curvas aumentam com a cadeia do n-alcano e com o decréscimo da temperatura.

A equação de estado de Flory descreve adequadamente o comportamento de grandezas excesso de soluções apolares e foi usada por BENSON ET AL. [6] para soluções de ciclopentano e ciclohexano.

Os trabalhos restringiram-se às temperaturas de 283,15 K a 323,15 K e pressão atmosférica.

II.3.SOLUÇÕES POLARES

Conforme mencionado anteriormente, a origem do volume excesso é complexa, englobando interações físicas e químicas. Por este motivo, existem numerosos estudos para soluções polares, onde é possível também analisar a influência química no volume excesso.

Um sistema bastante estudado é do tipo hidrocarboneto/hidrocarboneto halogenado. BENSON ET AL. [7,8,9,10,11] publicaram os resultados para sistemas de tetraclorometano, clorobenzeno, 1,2-diclorobenzeno e 1,3-diclorobenzeno com ciclohexano, benzeno, tolueno, dimetilbenzenos, etilbenzeno e 1,3,5-trimetilbenzeno. Destes trabalhos, para soluções de diclorobenzenos com aromáticos, o volume excesso decresce quando o benzeno é substituído por alquilbenzenos. HERIC E COURSEY [12] determinaram que, para sistemas de hexadecano com 1-cloroalcanos, os volumes excesso são positivos e decrescem com o aumento da cadeia do cloroalcano. Sugeriram também que haveria duas contribuições: uma negativa, resultante da mistura dos grupos $-CH_2-$ e $-CH_3$ e outra positiva devida ao decréscimo das interações dipolo-dipolo nos cloroalcanos quando da diluição no hexadecano. PARDO ET AL. [13] realizaram um estudo de diversas grandezas excesso para o sistema 1,1,2,2-tetracloroetano/n-hexano em temperaturas de 288,15 K a 318,15 K. No processo de mistura, constataram que a ordem orientacional do 1,1,2,2-tetracloroetano foi destruída. Quanto ao volume excesso, os valores são negativos e os mínimos estão deslocados para as frações molares de n-hexano em torno de 0,4.

Um grande número de estudos envolve soluções contendo alcoóis como um dos componentes. As variações volumétricas nestes casos podem ser explicadas pelos seguintes fatores:

- quebra das ligações hidrogênio dos alcoóis, gerando contribuições positivas nos volumes excesso.
- acomodações intersticiais dos outros componentes nas estruturas remanescentes dos alcoóis, produzindo efeitos negativos nos volumes excesso.
- interações específicas entre moléculas distintas, estabelecendo novamente contribuições negativas.

Em geral, as contribuições relativas dos efeitos acima dependem dos tamanhos moleculares relativos dos componentes. Os fatores anteriores aplicam-se a soluções de alcanóis, cicloalcanóis e fenóis [4].

Em 1969, BROWN ET AL. [14] determinaram as grandezas energia livre de Gibbs em excesso, entalpia em excesso, volume excesso de soluções de

Em 1986, foram publicados diversos trabalhos onde os dados foram analisados por modelos. SÓLIMO ET AL. [20] determinaram volumes excesso, entalpias excesso e viscosidades excesso, a 298,15 K, para isobutircetona e álcool terc-amílico. Para este sistema, os volumes excesso são positivos na faixa total de concentração e acredita-se que existe a formação de novas espécies químicas. HEINTZ ET AL. [21] levantaram dados de volume excesso de 283,15 K a 323,15 K de sistemas alcano/n-hexano por densitometria. As curvas passam de positivas (para 1-propanol), tendo formas de sigmóides para 1-butanol e 1-hexanol, a completamente negativas para alcoóis com mais de oito carbonos.

BALA ET AL. [22] compararam o efeito dos isômeros do n-pentanol em soluções com n-alcenos a 308,15 K. Concluíram que quanto maior a ramificação do pentanol, maior é o valor do volume excesso e que este fato se deve principalmente à geometria das moléculas do alcano.

O modelo ERAS foi aplicado para calcular o equilíbrio de fases de soluções alcano/alcano e os resultados foram comparados com dados experimentais com boa concordância [23].

OSWALD ET AL. [24] analisaram o comportamento de soluções de alcenóis/n-heptano, a temperaturas de 298,15 K a 343,15 K e pressões de 0,1 bar a 2500 bar, e aplicaram o modelo ERAS, sendo que o modelo não responde bem a pressões elevadas. Os valores experimentais foram todos positivos, aumentando com a temperatura e diminuindo com a pressão.

Em 1991, KAUR ET AL. [25] mediram os volumes excesso de soluções de 1-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, ciclopentanol e ciclohexanol com n-octano, n-decano e n-dodecano, usando dilatômetros de batelada a 298,15 K, e trataram os dados com o modelo ERAS. Novamente, o modelo provou ser adequado para estas soluções, estendendo a aplicação a cicloalcenóis/alcenos.

BANÔS ET AL. [26] levantaram dados de pressões de vapor do 1-butanol com n-hexadecano, de 293,15 K a 323,15 K, aplicando o ERAS para cálculo do equilíbrio de fases e do volume excesso.

Outro tipo de solução binária bastante estudada é amina/hidrocarboneto. RIEDL E DELMAS [27] examinaram sistemas triálquilamina/trialquilamina e triálquilamina/ciclohexano a 298,15 K e pressão atmosférica. As aminas possuíam de 2 a 12 carbonos, passando de estruturas globulares a lineares. Foi aplicada a teoria de Flory-Prigogine-Patterson, mas os resultados diferiram dos valores experimentais na melhor das hipóteses em 40%. Em 1993, DERNINI ET AL. [28] usando densitometria obtiveram dados do volume excesso e da energia livre de Gibbs em excesso de sistemas contendo n-alcenonitrilas e n-alcenos ou ciclohexano a 298,15 K. Todos os valores foram positivos.

Cetonas e ciclocetonas constituem um outro grupo de grande interesse. CELDA ET AL. [29] determinaram os volumes excesso de sistemas alceno/2-butanona a 293,15 K e pressões normais, por picnometria. Os valores encontrados foram positivos e as curvas simétricas. O tratamento dos dados pela teoria de Flory apresentou resultados muito ruins. MAHL E KAUR [30] trabalharam com ciclocetonas e alcanos, a 298,15 K e pressões normais. As curvas dos volumes excesso apresentam aspectos sigmóides para os alcanos até oito carbonos; a partir destes, os aspectos são parabólicos. A teoria de Flory-Prigogine-Patterson foi aplicada com sucesso a sistemas de ciclohexanona com alcanos, benzeno, tolueno e tetraclorometano por RAO ET AL. [31].

Outros sistemas bastante estudados são os do tipo hidrocarboneto/éster e hidrocarboneto/éter. SORIA ET AL. [32] estudaram o sistema n-pentano/metilacetato, obtendo dados do volume excesso, entalpia excesso e do equilíbrio de fases a 298,15 K. Os valores do volume excesso são positivos. AWWAD ET AL. [33] fizeram levantamento do volume excesso de sistemas n-octilacetato/alcanos a 303,15 K e constataram que os valores aumentavam conforme a cadeia do alceno aumentava. Os dados foram comparados com os resultados obtidos da equação de Flory e a concordância foi boa.

NAKAI ET AL. [34] determinaram os volumes excesso, capacidades caloríficas em excesso, entalpia excesso e compressibilidades isotérmicas em excesso a 298,15 K de soluções de n-octano com 2,5,8-trioxanonano. As curvas deste sistema alceno/éter tinham aspecto parabólico e o máximo em torno de $1,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

Em 1993, ARCE ET AL. [35] estudaram o sistema ternário formado por água/etanol/acetato de hexila a 25°C, obtendo os dados para volume excesso, índice de refração em excesso, além do equilíbrio líquido-líquido. Os dados experimentais foram testados pelas equações NRTL e UNIQUAC; as equações apresentaram pequenos desvios dos valores calculados, sendo a UNIQUAC mais sensível.

Os maiores valores do volume excesso encontrados neste levantamento bibliográfico dizem respeito aos sistemas dicloroetano + n-alcanos do trabalho de HAHN ET AL. [36]. Neste trabalho, os autores discutiram o efeito das interações intermoleculares fortes na forma cis do 1,2-dicloroetano, que são reduzidas quando este é adicionado aos n-alcanos apolares e a forma trans passa a predominar. Estes dois efeitos levam ao alto valor positivo no volume excesso (em torno de $1,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

III.FORMALISMO TERMODINÂMICO

III.1.GRANDEZAS EXCESSO

SCATCHARD [37] foi o primeiro a usar o conceito de grandeza excesso. Para ele, a função excesso seria uma das duas quantidades equivalentes:

- a diferença entre a função para a solução em um estado específico e o valor desta para uma solução ideal de mesma composição.
- a diferença entre o incremento na função ao formar a solução em um estado qualquer e o incremento nesta ao formar uma solução ideal.

A fim de definir o estado de referência, serão fixadas a composição e a temperatura. Desta forma, para uma grandeza de solução M, a função excesso M^e é:

$$M^e [T, J^{(s)}, x] = M [T, J^{(s)}, x] - M^{id} [T, J^{(s)}, x] \quad (1)$$

$$= \Delta M [T, J^{(s)}, x] - \Delta M^{id} [T, J^{(s)}, x] \quad (2)$$

onde: $J^{(s)}$ é uma grandeza a ser especificada (P ou V).

id significa solução ideal.

ΔM é o incremento em M ao formar a solução.

É necessário salientar que o termo "pressão constante" significa apenas que as pressões usadas nas soluções real e ideal são iguais e não que o processo para formar a solução tenha sido o de pressão constante.

Conforme apontado por MISSEN [38] devem-se esclarecer alguns aspectos como:

- quais grandezas podem ser definidas como grandezas em excesso.
- se as relações termodinâmicas aplicáveis à função podem ser estendidas as suas similares em excesso.
- se as definições valem para condições extremas de temperatura e pressão.

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

$$H = U + PV \rightarrow H^e = U^e + PV^e \quad (3)$$

$$c_p = \left[\frac{\partial h}{\partial T} \right]_{P,x} \rightarrow c_p^e = \left[\frac{\partial h^e}{\partial T} \right]_{P,x} \quad (4)$$

$$\left[\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right]_{P,x} = - \frac{\bar{h}_i}{T^2} \rightarrow \left[\frac{\partial \mu_i^e}{\partial T} \right]_{P,x} = - \frac{\bar{h}_i^e}{T^2} \quad (5)$$

Por outro lado, para grandezas intensivas como a compressibilidade isotérmica β :

$$\beta = - \frac{1}{v_i} \left[\frac{\partial v_i}{\partial P} \right]_{T,x} \quad (6)$$

a expressão da grandeza excesso correspondente é:

$$\beta^e = - \frac{1}{v_i} \left[\left(\frac{\partial v_i^e}{\partial P} \right)_{T,x} + v_i^e \beta^{id} \right] \quad (7)$$

sendo:

$$\beta^u = \sum \phi_i \beta_i^0 \quad (8)$$

com β_i^0 representando as compressibilidades isotérmicas dos componentes puros e as frações volumétricas ϕ_i dadas por:

$$\phi_i = \frac{x_i v_i}{\sum x_i v_i} \quad (9)$$

onde v_i é o volume molar do componente i.

A equação (7) difere um pouco da apresentada por PRIGOGINE [39] porque não foi usada a expansão da série de V^e embora os resultados numéricos sejam praticamente iguais.

Estabelecendo-se o estado de referência, as funções excesso podem ser definidas tanto a altas quanto a baixas pressões. É comum tomar o estado de referência como o dos componentes puros, nas condições das soluções.

III.2.RELAÇÕES TERMODINÂMICAS

Das definições de entalpia e energia livre de Gibbs em excesso [40], tem-se:

$$H^e = U^e + P V^e \quad (10)$$

$$G^e = U^e + P V^e - T S^e = H^e - T S^e \quad (11)$$

Usando a relação de Maxwell:

$$\left[\frac{\partial S^e}{\partial P} \right]_{T,nj} = - \left[\frac{\partial V^e}{\partial T} \right]_{P,nj} \quad (12)$$

obtem-se:

$$\left[\frac{\partial H^e}{\partial P} \right]_{T,nj} = V^e - T \left[\frac{\partial V^e}{\partial T} \right]_{P,nj} \quad (13)$$

Logo, $\left[\frac{\partial G^e}{\partial P} \right]_{T,nj}$ é:

$$\left[\frac{\partial G^e}{\partial P} \right]_{T,nj} = \left[\frac{\partial H^e}{\partial P} \right]_{T,nj} - T \left[\frac{\partial S^e}{\partial P} \right]_{T,nj} \quad (14)$$

Substituindo (13) em (14), fica:

$$\left[\frac{\partial G^e}{\partial P} \right]_{T, n_j} = V^e \quad (15)$$

Para o coeficiente de atividade, tem-se a equação:

$$d \ln \gamma_i = \frac{\partial \ln \gamma_i(T, P, x)}{\partial T} dT + \frac{\partial \ln \gamma_i(T, P, x)}{\partial P} dP + \sum_{j=1}^{j=m-1} \frac{\partial \ln \gamma_i(T, P, x)}{\partial x_j} dx_j \quad (16)$$

onde, pode-se demonstrar que:

$$\left[\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right]_{T, x} = \frac{V_i^e}{RT} \quad (17)$$

e

$$\left[\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right]_{P, x} = - \frac{h_i^e}{RT^2} \quad (18)$$

Analisando-se a equação (13), conclui-se que, conhecendo-se dados do volume excesso e a variação deste com a temperatura, é possível obter dados entalpia excesso, a uma dada pressão. A energia livre de Gibbs em excesso, a dada pressão, pode ser determinada pela equação (15), sem que para isto seja necessário o uso de uma equação de estado. Com o volume parcial molar em excesso de um componente i , encontra-se o coeficiente de atividade deste componente, a certa pressão, através da equação (17). Da mesma forma, o conhecimento de dados da entalpia parcial molar de um componente i permite o cálculo do coeficiente de atividade a dada temperatura pela equação (18).

IV.MÉTODOS EXPERIMENTAIS

As variações volumétricas resultantes da formação de soluções podem ser determinadas experimentalmente por dois métodos:

- direto: pela mistura dos líquidos que formam as soluções.
- indireto : por medidas de densidades dos líquidos e das soluções.

IV.1.DILATOMETRIA

As medidas diretas do volume excesso são feitas por dilatometria. Existem dois tipos principais de dilatômetros: os de batelada e os de diluição.

IV.1.1.DILATÔMETROS DE BATELADA

Um dos dilatômetros de batelada mais simples é o de DUNCAN, SHERIDAN e SWINTON [41]. É composto de uma célula em forma de "V" e um capilar graduado adaptado à interseção dos ramos. O capilar é cheio com líquido dilatométrico (Hg) e quantidades conhecidas dos líquidos que compõem a solução são injetadas nos ramos. O conjunto é montado num banho termostático. As medidas são realizadas após agitação do conjunto e estabelecimento do equilíbrio térmico. As leituras são feitas através de catetômetro. As principais vantagens deste dilatômetro são:

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

No entanto, para cobrir a faixa total de concentração são necessárias várias operações e as incertezas nos valores do volume excesso chegam a $\pm 2 \times 10^{-3}$ cm³/mol. Uma representação esquemática deste dilatômetro está na figura 1.

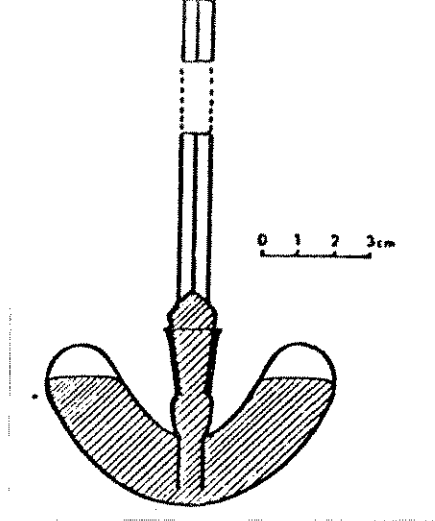


Figura 1-dilatômetro de batelada de DUNCAN ET AL.

Um outro exemplo, um pouco mais sofisticado, é o dilatômetro de STOOKEY ET AL. [42]. O capilar adaptado à célula em "V" foi mantido fixo com a ajuda de molas ou anéis de borracha. Isto porque qualquer rotação na junta esmerilhada gera erros na determinação dos valores do volume excessivo. Os procedimentos de operação e leitura são idênticos aos descritos anteriormente. O mérito deste estudo está na detecção e tentativa de minimização das fontes de erros, tais como: compressibilidade dos líquidos (0.5% a 1.0% de erro), flutuações térmicas (variação de 0.001 K leva a 0.5% de erro) e leituras catetométricas (0.1% de erro). A figura 2 ilustra o dilatômetro de STOOKEY ET AL.

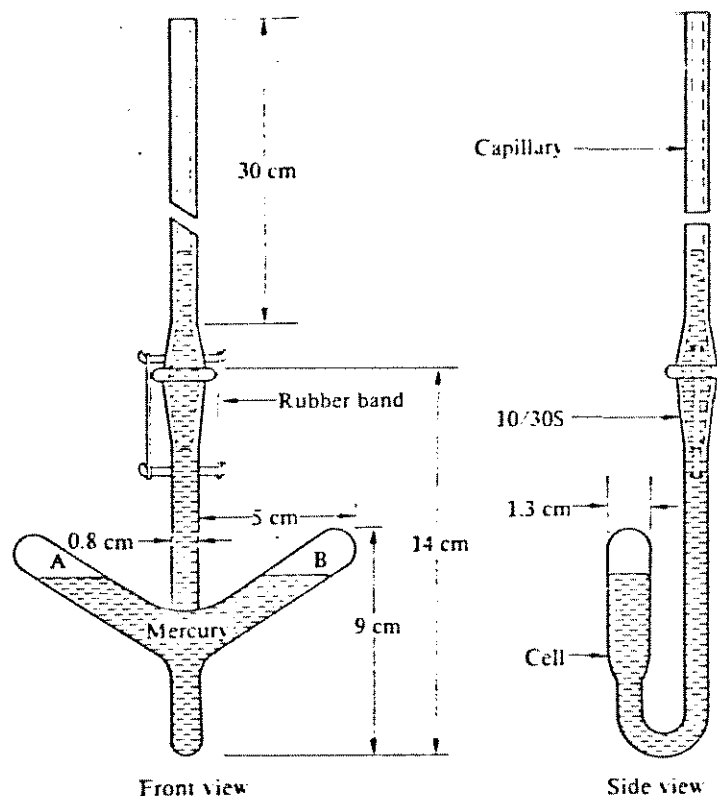


Figura 2-dilatômetro de batelada de STOOKEY ET AL.

IV.1.2.DILATÔMETROS DE DILUIÇÃO

Ao contrário dos dilatômetros de batelada, os de diluição permitem cobrir quase que a extensão total da faixa de concentrações. Mas, a operação e a manutenção são mais trabalhosas.

STOKES ET AL. [43] desenvolveram um dilatômetro de diluição que permite estabelecer o volume excesso com a incerteza de $\pm 0.0005 \text{ cm}^3/\text{mol}$, mesmo para substâncias voláteis. Uma pequena quantidade de uma das substâncias (em torno de 20 ml) é introduzida no bulbo que contém o líquido dilatométrico. Aproximadamente 20 ml do outro componente são alimentados a uma bureta. O sistema possui ainda um capilar graduado e um reservatório para o líquido dilatométrico, ambos ligados por vasos comunicantes ao bulbo. Uma torneira separa os líquidos contidos no bulbo e na bureta. Abrindo-se a torneira, o líquido da bureta é transferido para o bulbo, onde a solução é agitada magneticamente. A variação volumétrica é lida no capilar graduado. O processo é repetido até que o líquido dilatométrico atinja o topo da bureta. As medidas restantes relativas à faixa de concentração são obtidas invertendo-se os líquidos que compõem o sistema. A figura 3 ilustra o dilatômetro de STOKES ET AL.

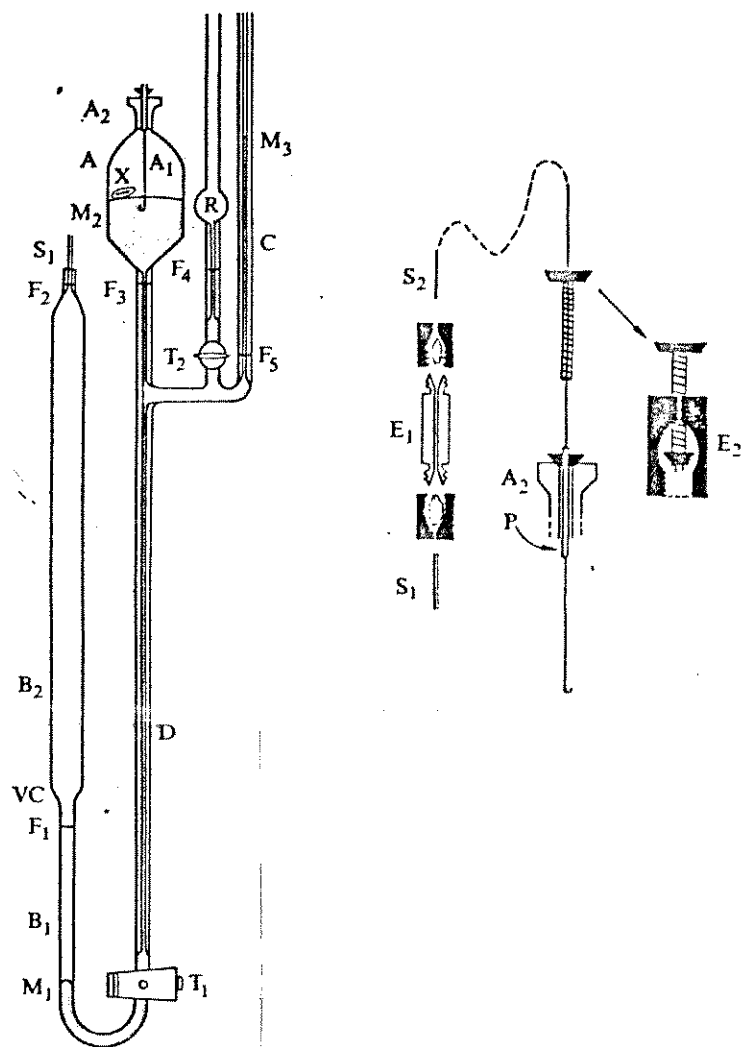


Figura 3-dilatômetro de diluição de STOKES ET AL.

BEATH, O'NEILL e WILLIAMSON [44] apresentaram um dilatômetro sem válvulas ou torneiras nas partes volumétricas e de operação simples. O aparelho consiste em dois bulbos de 30cm³ e 50cm³, conectados um ao outro por um capilar e cheios com mercúrio. Os líquidos são alimentados aos bulbos por dois capilares e ficam ambos sobre o mercúrio. Os níveis de mercúrio são medidos nos capilares de alimentação. Abrindo-se a válvula do capilar do bulbo maior, o mercúrio é deslocado e transfere o líquido do bulbo menor para o maior, onde um agitador magnético homogeneiza a solução. Medem-se novamente os níveis de mercúrio nos capilares de alimentação, obtendo-se, desta forma, a variação volumétrica. Os líquidos devem ser invertidos a fim de cobrir a faixa de concentrações. A aparelhagem está na figura 4. A incerteza deste dilatômetro está em $\pm 0.001 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

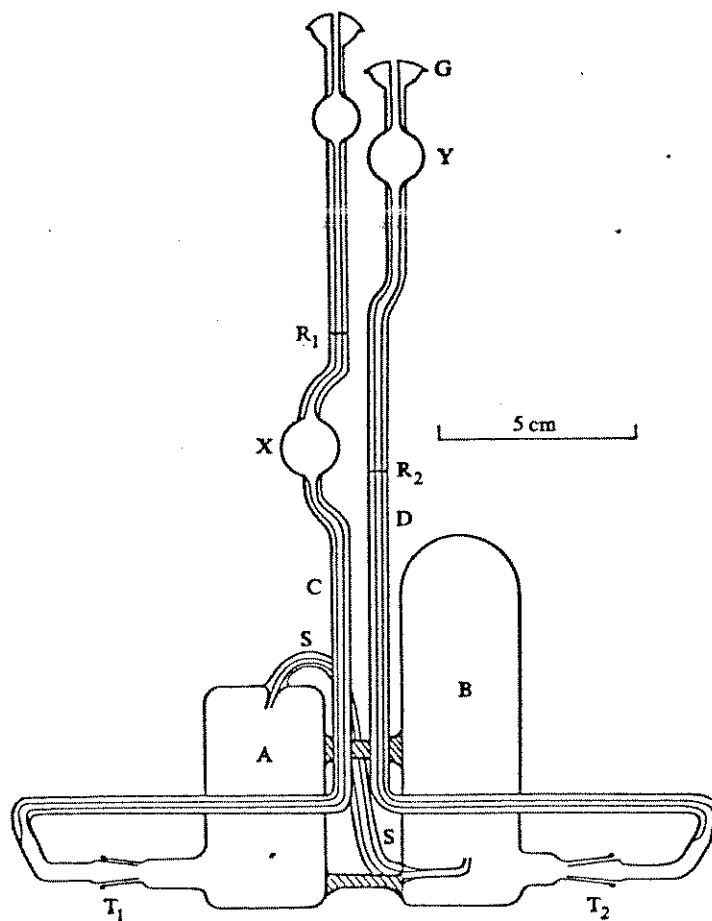


Figura 4-dilatômetro de diluição de BEATH ET AL.

Partindo da montagem de STOKES ET AL., BOTTOMLEY e SCOTT [45] construíram um dilatômetro sem torneiras para efetuar a mistura dos líquidos. A aparelhagem é formada por um bulbo com agitador magnético, uma bureta e um capilar de referência. Um dos componentes é alimentado à bureta e o outro ao bulbo, após a introdução do mercúrio. Estabelece-se uma marca no capilar de referência ao zero do sistema. Girando-se no sentido anti-horário, o mercúrio é transferido por um capilar do bulbo para a bureta e o líquido contido nesta, por sua vez, passa ao bulbo por outro capilar. A altura do menisco de mercúrio é observada no capilar graduado, determinando-se o volume excesso. A incerteza foi um pouco menor que a de STOKES ($\pm 0.00015 \text{ cm}^3/\text{mol}$). Esta montagem elimina os erros sistemáticos decorrentes das graxas usadas nas torneiras. A figura 5 mostra este dilatômetro.

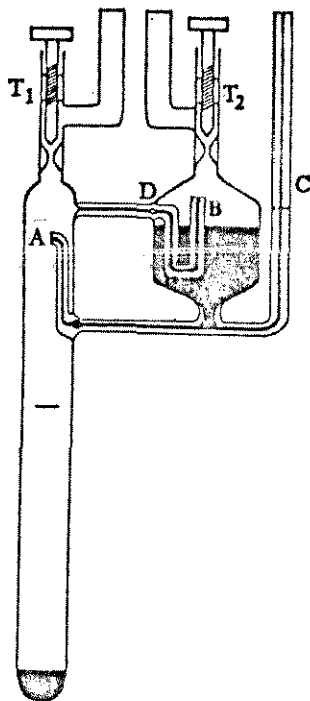


Figura 5-dilatômetro de diluição de BOTTOMLEY E SCOTT.

Os dilatômetros de diluição apresentados são apenas alguns exemplos, já que existem diversas montagens que diferem destas em pequenos detalhes. Devem-se lembrar que todas as aparelhagens são imersas em banhos termostáticos e que para levantar dados referentes à faixa total de concentrações, a ordem dos componentes necessita ser invertida. As quantidades de líquido utilizadas são conhecidas previamente. As desvantagens destes dilatômetros residem na manutenção, limpeza e no uso do líquido dilatométrico, que na maioria das vezes é o mercúrio.

IV.2.DENSITOMETRIA

As determinações indiretas do volume excesso são realizadas por densitometria. As medidas de densitometria podem ser obtidas por picnômetros, flutuadores magnéticos ou por osciladores mecânicos. O volume excesso é determinado pela equação:

$$V^e = \sum x_i PM_i \left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_i} \right) \quad (19)$$

onde: x_i são as frações molares dos componentes.

PM_i são as massas moleculares dos componentes.

ρ_s é a densidade da solução.

ρ_i são as densidades dos componentes.

IV.2.1.PICNÔMETROS

As densidades são medidas através da diferença entre a massa de um recipiente com dimensões bem determinadas (picnômetro) cheio com a solução e a massa deste vazio. Este é o método mais simples porém, a reprodutibilidade da quantidade de massa colocada no picnômetro é extremamente difícil. Segundo HANDA e BENSON [4], os volumes recomendados para os picnômetros estão entre 10 cm³ e 30 cm³. Embora sujeitos a várias correções, tais como: perdas por evaporação, mistura inadequada e composição da fase vapor, é possível, através de manipulação cuidadosa, estabelecer medidas muito precisas.

IV.2.2.FLUTUADORES MAGNÉTICOS

Estes densímetros operam equilibrando as forças do empuxo, gravidade e de um campo magnético que atuam sobre um flutuador de ferro.

WEEKS e BENSON [46] usaram um densímetro do tipo flutuador magnético para determinar os volumes excesso de soluções até 1 ppm, obtendo uma incerteza de $\pm 0.002 \text{ cm}^3/\text{mol}$. O procedimento para as corridas é constituído por medidas das diferenças de potenciais dos componentes puros e a seguir, mantendo-se um dos componentes na célula, por diluições sucessivas, medem-se as diferenças de potenciais das soluções. Igualando a força do empuxo à soma das forças da gravidade e magnética, obtém-se as densidades. Os inconvenientes deste densímetro são: a faixa restrita de densidades que podem ser medidas (depende do flutuador e das dimensões da célula) e reprodutibilidade pequena devido ao escape de vapor da célula. O densímetro de WEEKS e BENSON está na figura 6.

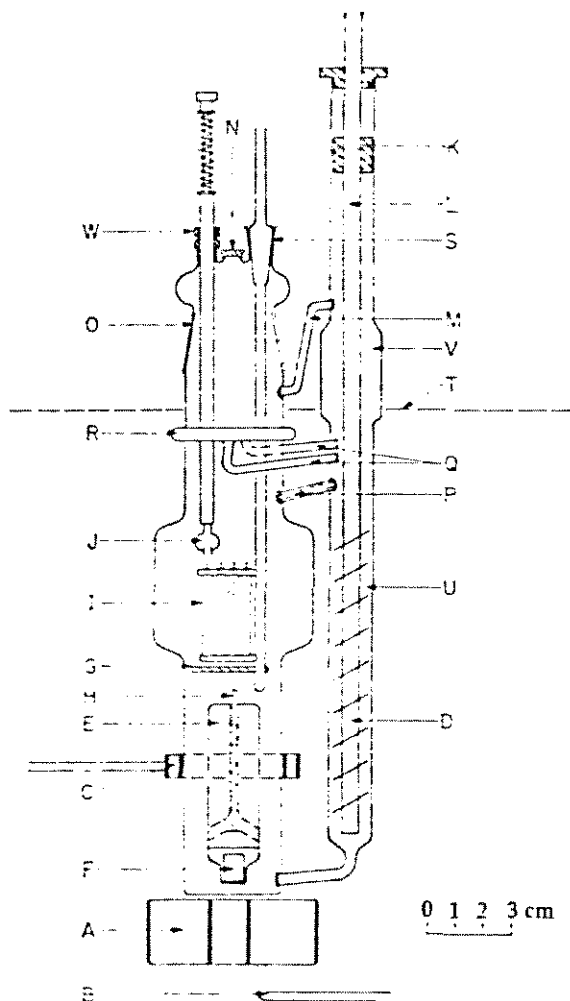


Figura 6-densímetro do tipo flutuador magnético de WEEKS E BENSON.

IV.2.3.OSCILADORES MECÂNICOS

O princípio de operação deste densímetro é a medida da frequência ressonante de um oscilador mecânico excitado mecanicamente. A massa do oscilador (m) é a soma da sua massa desconhecida (m_0) e a massa da amostra com densidade ρ contida no volume V da célula:

$$m_t = m_0 + V\rho \quad (20)$$

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

$$f = \frac{1}{2\Pi} \sqrt{\frac{c}{m_t}} = \frac{1}{2\Pi} \sqrt{\frac{c}{m_0 + \rho V}} \quad (21)$$

Racionalizando a expressão anterior, introduzindo as constantes:

$$a = \frac{4\Pi^2 V}{c} \quad \text{e} \quad b = \frac{4\Pi^2 m_0}{c} \quad \text{e lembrando que o período de}$$

oscilação $t = 1/f$:

$$\rho = \frac{(t^2 - b)}{a} \quad (22)$$

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

Segundo PICKER ET AL. [47], os osciladores mecânicos primeiramente desenvolvidos por KRATKY também podem operar com fluxo contínuo de solução.

A quantidade de amostra utilizada é bem menor que para todos os outros métodos (em torno de 1.0 ml). A temperatura é mantida por um banho termostático conectado ao densímetro. Após um período de 15 minutos para estabelecimento do equilíbrio térmico, as medidas podem ser obtidas em menos de 2 minutos. Nos modelos comercializados pela Anton Paar, é possível, para um controle de temperatura de ± 0.01 K, chegar a $\pm 1 \times 10^{-5}$ g/cm³ de incerteza nas densidades, o que corresponde a $\pm 2 \times 10^{-3}$ cm³/mol de incerteza no volume excesso.

As principais fontes de erros para o volume excesso estão nas composições das soluções e nas densidades em si. A fim de obter boas precisões, como mencionadas acima, é necessário preparar as soluções de forma bastante cuidadosa e reduzir ao máximo perdas por evaporação [4].

A figura 7 mostra um densímetro do tipo oscilador mecânico.

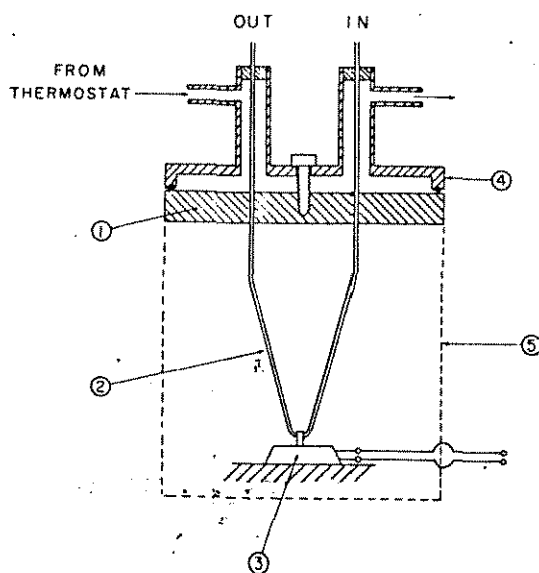


Figura 7-densímetro do tipo oscilador mecânico de PICKER ET AL.

IV.3.COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Segundo BATTINO [3], na determinação direta do volume excesso, a pureza dos reagentes não precisa ser elevada. No entanto, para determinações indiretas, a pureza dos reagentes é crítica.

O método mais simples, com boa precisão, é a densitometria por osciladores mecânicos. Dilatômetros de batelada e de diluição possuem precisões semelhantes, embora exista um acúmulo dos erros na diluição. Os dilatômetros de diluição são mais adequados para regiões diluídas e os de batelada, para substâncias de alto valor comercial, já que as quantidades utilizadas são menores (em torno de 15 ml por componente ao invés de 100ml) [4].

V.MODELO ERAS

HEINTZ [1], partindo da suposição de que as grandezas excesso são resultantes da soma de duas contribuições, uma de caráter físico (cuja origem está relacionada à presença de interações físicas) e outra de caráter químico (relacionada às interações específicas), propôs um modelo para descrever as grandezas excesso de sistemas do tipo alceno/alceno. Neste modelo, a contribuição química é descrita pela teoria da solução associada de KRETSCHEMER e WIEBE [48] enquanto que a física é descrita pela teoria de FLORY-PRIGOGINE-PATTERSON [49]. Segundo esta abordagem, grandezas excesso, notadamente volume excesso, entalpia excesso e energia livre de Gibbs em excesso, são descritas simultaneamente. Este aspecto o diferencia de outros modelos, os quais se concentram na energia livre de Gibbs em excesso.

Para esclarecer melhor o modelo, cada uma das teorias que o compõe serão apresentadas detalhadamente.

V.1.TEORIA DA SOLUÇÃO ASSOCIADA

KRETSCHEMER e WIEBE [48] procuraram explicar o comportamento de soluções onde um dos componentes forma ligações de hidrogênio e o outro é inerte. Para tanto, usaram o conceito da associação que seria resultante da formação de infinitas ligações de hidrogênio. Considerando uma solução binária hidrocarboneto (componente A) e alceno (componente B), assumiram que:

1. o álcool existe na solução sob a forma de cadeias poliméricas lineares, formadas de reações sucessivas do tipo:



2. a constante de associação da reação acima independe do grau de polimerização n ;
3. o volume molar de um n -mero é dado pelo volume molar do monômero multiplicado por n ;

4. existem interações físicas entre todas as moléculas e estas podem ser caracterizadas por expressões do tipo van Laar;

5. a dependência da constante de associação em relação à temperatura é tal que o calor de formação da ligação de hidrogênio independe da temperatura e do grau de associação.

A principal deficiência desta teoria é considerar o modelo de reticulado de FLORY [50], que é adequado para descrever o equilíbrio químico entre espécies poliméricas lineares. Mas, por se tratar de um modelo de reticulado não leva em conta as variações volumétricas ao se formar a solução a partir dos seus componentes e portanto, não pode ser usada para o cálculo do volume excesso. Por outro lado, a teoria da solução associada descreve quantitativamente bem a entalpia e a energia livre de Gibbs em excesso [51]. Nestes casos, conforme a interpretação de PRAUSNITZ ET AL. [52], não se pode separar as contribuições química e física mas, a junção destas produz resultados satisfatórios.

Segundo a teoria, a energia livre molar de Gibbs em excesso é dada por:

$$g^e = g_c^e + g_p^e \quad (23)$$

onde: g_c^e é a contribuição química resultante da dependência da composição "verdadeira" da solução em relação ao equilíbrio químico da hipótese 1.

Segundo FLORY [50]:

$$\frac{g_c^e}{RT} = x_A \ln \frac{\phi_A}{x_A} + x_B \ln \frac{\phi_{B1}}{\phi_{B1}^* x_B} + K x_B (\phi_{B1} + \phi_{B1}^*) \quad (24)$$

sendo:

x_i as frações molares dos componentes.

$$\phi_i = \frac{x_i V_i}{\sum x_i V_i} \quad (25)$$

representam as frações volumétricas dos componentes.

$$\phi_{BI} = \frac{1 + 2K\phi_B - \sqrt{1 + 4K\phi_B}}{2K^2\phi_B} \quad (26)$$

é a fração volumétrica do monômero na solução.

$$\phi_{BI}^* = \frac{1 + 2K - \sqrt{1 + 4K}}{2K^2} \quad (27)$$

é a fração volumétrica do monômero no álcool puro.

K é a constante de associação do álcool.

g_p^e é a contribuição física, que de acordo com SCATCHARD [53] é dada por:

$$g_p^e = \beta \phi_A \phi_B (x_A v_A + x_B v_B) \quad (28)$$

onde: β é um parâmetro de interação física relacionado com a interação monômero/hidrocarboneto, ajustado a partir de valores numéricos de grandezas excesso.

V.2.EQUAÇÃO DE ESTADO DE FLORY-PRIGOGINE-PATTERSON

HEINTZ [1] escolheu a equação de estado de FLORY-PRIGOGINE-PATTERSON [49] porque esta apresenta resultados excelentes para grandezas excesso de moléculas apolares como os hidrocarbonetos.

Flory considerou que fluidos puros possuem diferentes "volumes-livres", isto é, diferentes graus de expansões térmicas. Estas diferenças devem ser levadas em conta, especialmente se as moléculas dos constituintes forem diferentes em tamanhos e formas. A partir desta suposição, a equação de estado obtida foi:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}\tilde{T}} \quad (29)$$

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

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

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

e P^* é a pressão característica da solução.

T^* é a temperatura característica da solução.

V^* é o volume característico da solução.

As grandezas reduzidas de um componente i são determinadas a partir de dados P-V-T da seguinte forma:

$$\tilde{V}_i^{1/3} = \frac{\alpha_i T}{3} (1 + \alpha_i T) \quad (30)$$

sendo: $\alpha_i = \frac{1}{v_i} \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_{P \rightarrow 0}$ o coeficiente de expansão térmica do componente i .

$\tilde{V}_i$ representa o volume reduzido do componente i.

T é a temperatura do sistema.

A temperatura reduzida do componente i é:

$$\tilde{T}_i = \frac{\tilde{V}_i^{1/3} - 1}{\tilde{V}_i^{4/3}} \quad (31)$$

A pressão reduzida pode ser calculada pela equação de estado de Flory ou através da expressão para a pressão característica:

$$P_i^* = \gamma_i T \tilde{V}_i^2 \quad (32)$$

onde: $\gamma_i = \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_v = \frac{\alpha_i}{\beta_i}$ é o coeficiente de pressão do componente i.

$\beta_i = -\frac{1}{V_i} \left[\frac{\partial V_i}{\partial P} \right]_T$ é a compressibilidade isotérmica do componente i

Conhecendo-se os parâmetros característicos dos componentes puros, que foram definidos juntamente com a equação de estado, calculam-se os da solução:

$$P_m^* = \phi_A P_A^* + \phi_B P_B^* - \frac{\left(\frac{S_A}{S_B} \right) \phi_A \phi_B \chi_{AB}}{\phi_B + \left(\frac{S_A}{S_B} \right) \phi_A} \quad (33)$$

onde: S_i é a relação entre volume e área superficial de i .

χ_{AB} é o parâmetro de interação energética, ajustável a dados de grandezas excesso.

As frações volumétricas são definidas como:

$$\phi_i = \frac{x_i V_i^*}{\sum x_i V_i^*} \quad (34)$$

A temperatura característica da solução é:

$$T_m^* = \frac{P_m^*}{\phi_A P_A^* T_A^{*-1} + \phi_B P_B^* T_B^{*-1}} \quad (35)$$

Calculam-se então as grandezas reduzidas da solução $\tilde{P}_m$ e $\tilde{T}_m$ e substituem-se estes valores na equação de estado para obter $\tilde{V}_m$.

O volume excesso calculado por FLORY-PRIGOGINE-PATTERSON é:

$$V_{\text{Flory}}^e = (V_A^* x_A + V_B^* x_B)(\tilde{V}_m - \phi_A \tilde{V}_A - \phi_B \tilde{V}_B) \quad (36)$$

V.3.MODELO ERAS

Grandezas excesso que dependem do comportamento volumétrico de soluções, como o volume excesso, não podem ser descritas por modelos baseados na hipótese de reticulado rígido. O modelo ERAS combina um modelo de associação de cadeia linear com a equação de estado de Flory-Prigogine-Patterson. Esta abordagem permite descrever simultaneamente as grandezas entalpia excesso, energia livre de Gibbs em excesso e volume excesso.

A principal característica do modelo ERAS é que a grandeza excesso pode ser dividida em uma contribuição física e outra química. Para o volume excesso, tem-se:

$$V^e = V_P^e + V_C^e \quad (37)$$

A parte física contém os parâmetros reduzidos e o parâmetro ajustável χ_{ij} , devido às forças de interação do tipo van der Waals.

A parte química contém a constante de associação K e a variação de volume de reação devido à formação de oligômeros.

Heintz derivou a expressão para a energia livre de Helmholtz em excesso de Renon e Prausnitz [51] e obteve a seguinte equação para a energia excesso:

$$U_{P, \text{assoc}}^e = \left[\frac{\partial \left(\frac{A_{P, \text{assoc}}^e}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right] = K \Delta h^* x_B (\phi_{B1} - \phi_{B1}^*) \quad (38)$$

onde: Δh^* é a diferença entre as energias das ligações de hidrogênio da solução e do álcool puro. Para sistemas álcool/alcano vale -25.1 kJ/mol [1].

Heintz, por analogia, considerou também as variações volumétricas que acompanham estes efeitos térmicos devido às ligações de hidrogênio e estabeleceu uma equação para o volume excesso relativamente à teoria da solução associada:

$$V_{p,assoc}^* = K\Delta v^* x_B (\phi_{B1} - \phi_{B1}^*) \quad (39)$$

onde: Δv^* é o volume de reação das ligações hidrogênio. Para sistemas álcool/alcano vale -5.6 cm³/mol [1].

Como $\Delta v^* < 0$ e $\phi_{B1}^* > \phi_{B1}$, o volume excesso da teoria associada determinará sempre valores positivos, falhando na descrição correta dos volumes excesso de sistemas que formam complexos de solvatação, que muitas vezes são negativos.

Quanto à equação de Flory-Prigogine-Patterson, foi feita uma modificação no volume característico do álcool, que está relacionado à constante de associação e ao volume de reação:

$$V_B^* = V_{BB}^* + \Delta v^* K \phi_{B1} \quad (40)$$

$$V_{BB}^* = V_B^{*0} - \Delta v^* K \phi_{B1}^* \quad (41)$$

A equação acima implica no fato do volume característico da molécula do monômero no álcool puro (V_{BB}^*) ser diferente do volume característico do monômero na solução (V_B^*).

Heintz derivou de uma função partição, uma equação de estado com a mesma forma da equação de Flory-Prigogine-Patterson, sendo as expressões de entalpia e energia diferentes. Isto porque na função partição de Heintz são levadas em conta os efeitos da associação do álcool: arranjos de associação álcool/alcano e energia total das ligações de hidrogênio. Nas equações de Heintz

entram dois parâmetros ajustáveis: um referente à entropia e outro referente às interações físicas entre moléculas distintas. Este último deve ser preferencialmente ajustado por dados de entalpia excesso. O primeiro parâmetro ajustável é obtido somente após a determinação do parâmetro de interação física. Para o volume excesso, é necessário somente o parâmetro de interação física.

A expressão que Heintz encontrou para o volume excesso é:

$$V^e = \tilde{V}_m X_B K \Delta V^* (\phi_{BI} - \phi_{BI}^*) + (V_A^* X_A + V_B^* X_B) (\tilde{V}_m - \phi_A \tilde{V}_A - \phi_B \tilde{V}_B) \quad (42)$$

A primeira parcela corresponde à parte química (associativa) e a segunda, à parte física (Flory). O volume reduzido da solução é dado por Flory.

Da equação acima, as frações molares $\phi_A, \phi_B, \phi_{BI}, \phi_{BI}^*$ são calculadas por (34), (26) e (27), respectivamente. Os volumes reduzidos $\tilde{V}_A, \tilde{V}_B$ são obtidos dos quocientes entre os volumes molares e volumes característicos dos componentes A e B, respectivamente. O volume reduzido da solução $\tilde{V}_m$ é obtido da equação de Flory (29).

A expressão referente à entalpia excesso é:

$$H^e = K \Delta h^* X_B (\phi_{BI} - \phi_{BI}^*) - \frac{P_m^*}{\tilde{V}_m} \Delta V^* X_B (\phi_{BI} - \phi_{BI}^*) + \quad (43)$$

$$(V_B^* X_B + V_A^* X_A) \left(\phi_B \frac{P_B^*}{\tilde{V}_B} + \phi_A \frac{P_A^*}{\tilde{V}_A} - \frac{P_m^*}{\tilde{V}_m} \right) + P V^e$$

As frações volumétricas do ERAS são calculadas pela equação (34).

O parâmetro de interação energética χ_{AB} é preferivelmente ajustável a dados de entalpia excesso, quando pretende-se calcular o volume excesso. Desta forma evita-se que ocorra um círculo vicioso nos cálculos. Apesar deste parâmetro variar com a composição, usam-se frações equimolares na sua determinação.

VI. MATERIAIS E MÉTODOS

VI.1. REAGENTES

Os reagentes n-hexano (pa, ECIBRA BRASIL, 98.6%), ciclohexano (pa, MERCK, 99.5%), etanol (pa, MERCK, 99.5%), 2-propanol (pa, MERCK, 99.5%) e 2-butanol (pa, RIEDEL, 99.0%) foram utilizados sem purificações. As densidades e os índices de refração a 293,15 K foram determinados por um densímetro da ANTON PAAR (Modelo DMA 55) e por um refratômetro CARL ZEISS-JENA com incertezas de $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ e $\pm 0,0001$, respectivamente. Os resultados e os valores do TIMMERMANS [54] estão na tabela 1 abaixo:

Tabela 1- Caracterização dos reagentes.

REAGENTES	ÍNDICES DE REFRAÇÃO		DENSIDADES (g/cm ³)	
	MEDIDOS	LITERATURA	MEDIDOS	LITERATURA
ETANOL	1,3619	1,39126	0,78974	0,7893
N-HEXANO	1,3779	1,3750	0,66004 ⁽²⁾	0,65480 ⁽²⁾
CICLOHEXANO	1,4267	1,42637	0,77754	0,7783
2-PROPANOL	1,3775	1,3776 ⁽¹⁾	0,78056 ⁽²⁾	0,78083 ⁽²⁾
2-BUTANOL	1,3972	1,3958 ⁽¹⁾	0,80592	0,8063 ⁽¹⁾

OBSERVAÇÕES: (1) dados do CRC HANDBOOK OF DATA ON ORGANIC COMPOUNDS [55].

(2) dados a 298,15 K.

VI.2.DENSÍMETRO ANTON PAAR DMA 55

Os volumes excesso foram determinados por método indireto através de um densímetro do tipo oscilador mecânico da Anton Paar (modelo DMA 55). Este foi conectado a um banho Ética (modelo 521-3, faixa de temperatura -20°C a 120°C). A temperatura do banho foi medida por um termômetro de platina, cujo registrador acusava até ± 0.1 K. O densímetro é capaz de fornecer uma precisão de $\pm 1 \times 10^{-5}$ g/cm³ para um controle de temperatura de ± 0.01 K. A faixa de temperatura deste modelo é de 263,15 K a 333,15 K e o volume mínimo de amostra é 0,7 ml.

A calibração do aparelho foi feita com água destilada e ar ambiente, sendo repetida diariamente.

O sistema teste do densímetro foi o etanol/água, cujos resultados comparados com os de GROLIER e WILHELM [17] serão apresentados no próximo capítulo.

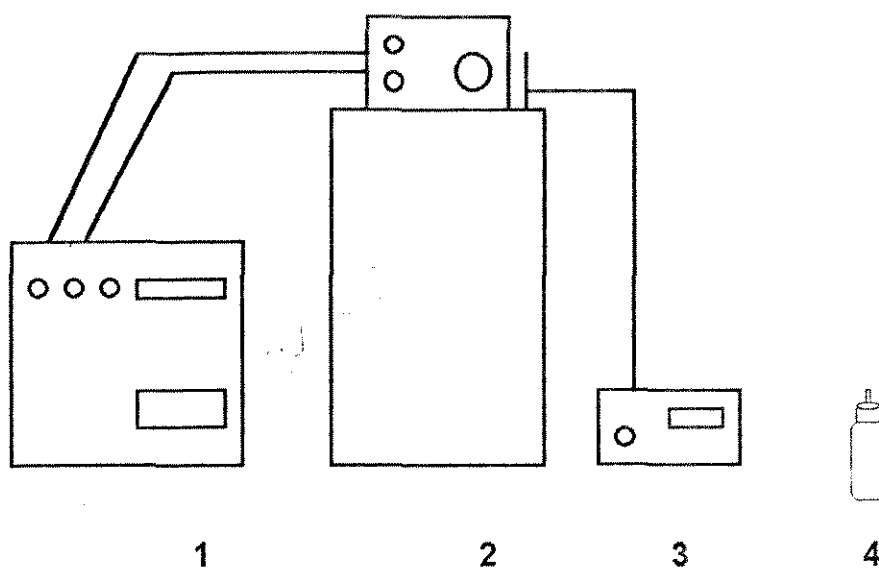
VI.3.PREPARO DAS AMOSTRAS

Os reagentes eram levados para a pesagem em copos de Becker fechados com papel alumínio, contidos numa caixa de isopor com gelo.

As amostras foram preparadas em frascos de 10 ml por pesagem em balança Sartorius (precisão $\pm 0,1$ mg). Com o propósito de diminuir as perdas por evaporação, os reagentes foram injetados por orifícios nas tampas de borrachas dos frascos, sendo estes vedados com pinos de Teflon.

As quantidades pesadas foram calculadas de forma a ocupar o máximo dos volumes dos frascos, a fim de minimizar os efeitos do equilíbrio de fases. Após a confecção de uma amostra, esta era armazenada na caixa de isopor com gelo até serem completados lotes de quatro amostras, as quais eram encaminhadas imediatamente ao densímetro. O número de amostras por sistema variou de 20 a 40. É importante comentar que apesar destes cuidados, houve uma dispersão grande dos dados a frações molares baixas de n-hexano.

A figura 8 abaixo é uma representação esquemática da aparelhagem e do frasco de amostra.



1-densímetro da Anton Paar DMA 55.

2-banho termostático Ética.

3-termômetro.

4-frasco de amostra.

Figura 8-desenho esquemático da aparelhagem e do frasco de amostra.

VI.4.MEDIDAS

As soluções foram injetadas no densímetro calibrado por meio de seringas de plástico de 5 ml. Após o estabelecimento do equilíbrio térmico (em torno de 2 minutos), o período de oscilação foi anotado e a densidade calculada pela equação (22):

$$\rho = \frac{t^2 - b}{a} \quad (22)$$

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

Os volumes excesso foram calculados pela equação (19):

$$V^e = x_1 PM_1 \left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_1} \right) + x_2 PM_2 \left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (19)$$

onde o componente 1 é o alceno e o 2 é o álcool.

VI.5. ANÁLISE DAS INCERTEZAS E PROPAGAÇÃO DE ERROS

Da referência [56] e pela equação (19), tem-se, para solução binária, que:

$$V^e = V^e(x_1, x_2, \rho_s, \rho_1, \rho_2) \quad (44)$$

A incerteza no volume excesso é dada por:

$$\begin{aligned} \Delta V^e = & \left(\frac{\partial V^e}{\partial x_1} \right) \Delta x_1 + \left(\frac{\partial V^e}{\partial x_2} \right) \Delta x_2 + \left(\frac{\partial V^e}{\partial \rho_s} \right) \Delta \rho_s + \left(\frac{\partial V^e}{\partial \rho_2} \right) \Delta \rho_2 \\ & + \left(\frac{\partial V^e}{\partial \rho_1} \right) \Delta \rho_1 \end{aligned} \quad (45)$$

onde: ΔV^e é a incerteza no volume excesso.

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

Δx_i são as incertezas nas frações molares.

As incertezas nas densidades e nas frações molares, considerando as precisões do densímetro como $\pm 1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$, devido à precisão da medida de temperatura ser de 0,1 K, e da balança como $\pm 0,0001 \text{ g}$, são:

$$\Delta\rho_m = \Delta\rho_1 = \Delta\rho_2 = \pm 5 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3 \quad (46)$$

$$\Delta x_1 = \Delta x_2 = \pm 5 \times 10^{-5} \text{ g} \quad (47)$$

Para cada sistema, as densidades dos componentes puros foram constantes. Assim, as derivadas parciais, calculadas para as frações molares e densidades das soluções, são:

$$\frac{\partial V^e}{\partial x_1} = PM_1 \left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_1} \right) \quad (48)$$

$$\frac{\partial V^e}{\partial x_2} = PM_2 \left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (49)$$

$$\frac{\partial V^e}{\partial \rho_s} = -x_1 PM_1 \frac{1}{\rho_s^2} - x_2 PM_2 \frac{1}{\rho_s^2} \quad (50)$$

Os erros experimentais foram calculados para as frações molares de 0,2, 0,5, 0,8 dos alcanos

A tabela 2 contém as densidades dos componentes puros, as densidades médias das soluções e as massas molares.

Tabela 2-Densidades e massas molares.

sistemas	massas molares(g)	densidades a 288,15K(g/cm³)	densidades a 298,15K(g/cm³)
2-propanol	60,096	0,7894	0,7806
2-butanol	74,123	0,8100	0,8021
ciclohexano	84,161	0,7821	0,7724
n-hexano	86,178	0,6716	0,6600
2-propanol/ ciclohexano		0,7818	0,7734
2-propanol/ n-hexano		0,7220	0,7148
2-butanol/ ciclohexano		0,7923	0,7835
2-butanol/ n-hexano		0,7201	0,7149

As tabelas 3, 4, 5 contem as derivadas parciais para as frações molares 0,2, 0,5 e 0,8, respectivamente.

Tabela 3-Derivadas parciais do volume excesso para $x_1=0,2$

sistema	temperatura	$\frac{\partial V^e}{\partial x_1}$	$\frac{\partial V^e}{\partial x_2}$	$\frac{\partial V^e}{\partial \rho_m}$
2-propanol/ ciclohexano	288,15 K	0,04102	0,74105	-106,20167
	298,15 K	-0,14273	0,71628	-108,52596
2-propanol/ n-hexano	288,15 K	-8,96104	7,11332	-125,31292
	298,15 K	-9,99278	7,09060	-127,85070
2-butanol/ ciclohexano	288,15 K	-1,38635	2,03637	-121,28079
	298,15 K	-1,55166	2,18660	-124,01353
2-butanol/ n-hexano	288,15 K	-8,65835	-10,02112	-147,58911
	298,15 K	11,41346	11,23526	-149,74687

Tabela 4-Derivadas parciais do volume excesso para $x_1=0,5$

sistema	temperatura	$\frac{\partial V^e}{\partial x_1}$	$\frac{\partial V^e}{\partial x_2}$	$\frac{\partial V^e}{\partial p_m}$
2-propanol/ ciclohexano	288,15 K	0,04102	0,74105	-118,01395
	298,15 K	-0,14273	0,71628	-120,59676
2-propanol/ n-hexano	288,15 K	-8,96104	7,11332	-140,32574
	298,15 K	-9,99278	7,09060	-143,16756
2-butanol/ ciclohexano	288,15 K	-1,38635	2,03637	-126,07813
	298,15 K	-1,55166	2,18660	-128,91897
2-butanol/ n-hexano	288,15 K	-8,65835	-10,02112	-154,56321
	298,15 K	11,41346	11,26526	-156,82293

Tabela 5-Derivadas parciais do volume excesso para $x_1=0,8$

sistema	temperatura	$\frac{\partial V^e}{\partial x_1}$	$\frac{\partial V^e}{\partial x_2}$	$\frac{\partial V^e}{\partial p_m}$
2-propanol/ ciclohexano	288,15 K	0,04102	0,74105	-129,82622
	298,15 K	-0,14273	0,71628	-132,66755
2-propanol/ n-hexano	288,15 K	-8,96104	7,11332	-155,33556
	298,15 K	-9,99278	7,09060	-158,48441
2-butanol/ ciclohexano	288,15 K	-1,38635	2,03637	-130,87548
	298,15 K	-1,55166	2,18660	-133,82441
2-butanol/ n-hexano	288,15 K	-8,65835	-10,02112	-161,53732
	298,15 K	11,41346	11,26526	-163,89900

Resolvendo (45) para os diversos sistemas, encontram-se os valores das tabelas 6, 7, 8:

Tabela 6- Erros experimentais para $x_1=0,2$

sistema	288,15 K	298,15 K
2-propanol/ciclohexano	$\pm 0,00527$	$\pm 0,00540$
2-propanol/n-hexano	$\pm 0,00636$	$\pm 0,00654$
2-butanol/ciclohexano	$\pm 0,00603$	$\pm 0,00617$
2-butanol/n-hexano	$\pm 0,00831$	$\pm 0,00635$

Tabela 7- Erros experimentais para $x_1=0,5$

sistema	288,15 K	298,15 K
2-propanol/ciclohexano	$\pm 0,00586$	$\pm 0,00600$
2-propanol/n-hexano	$\pm 0,00711$	$\pm 0,00730$
2-butanol/ciclohexano	$\pm 0,00627$	$\pm 0,00659$
2-butanol/n-hexano	$\pm 0,00867$	$\pm 0,00671$

Tabela 8- Erros experimentais para $x_1=0,8$

sistema	288,15 K	298,15 K
2-propanol/ciclohexano	$\pm 0,00645$	$\pm 0,00660$
2-propanol/n-hexano	$\pm 0,00786$	$\pm 0,00807$
2-butanol/ciclohexano	$\pm 0,00651$	$\pm 0,00666$
2-butanol/n-hexano	$\pm 0,00901$	$\pm 0,00706$

VII.RESULTADOS E DISCUSSÃO

As tabelas e gráficos a seguir apresentam os resultados experimentais e calculados pelo modelo ERAS, bem como os parâmetros de cálculo.

VII.1.PARÂMETROS DE CÁLCULO

A tabela 9 contém os parâmetros característicos a 298,15 K. Estes mesmos dados foram usados para os cálculos a 288,15 K.

Tabela 9-Parâmetros característicos.

substância	T*	P*	V*	s	v
	(K)	(J/cm ³)	(cm ³ /mol)	(nm)	(cm ³ /mol)
ciclohexano ¹	4726	531	84,29	12,57	108,97
n-hexano*	4489	428	99,34	14,12	130,57
2-propanol*	5422	380	62,31	14,87	76,99
2-butanol ²	5644	430	75,70	14,56	92,42

OBSERVAÇÕES: T* é a temperatura característica.

P* é a pressão característica.

V* é o volume característico.

s é a relação volume/área superficial; os valores para 2-propanol e 2-butanol são os valores para 1-propanol e 1-butanol da referência [25].

v é o volume molar.

* dados do HEINTZ [1].

1 dados de FLORY [50].

2 valores estimados por interpolação e extrapolação dos valores para 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol e 1-hexanol a partir de [1], [24], [57].

A tabela 10 mostra os dados de entalpia excesso, usados para os ajustes dos parâmetros de interação e os parâmetros de interação a 288,15 K e a 298,15 K.

Tabela 10-Entalpias excesso e parâmetros de interação.

sistema	temperatura (K)	He (J/mol)	χ_{AB} (J/cm ³)	χ_{AB} por V ^e (J/cm ³)
ciclohexano/ 2-propanol	288,15 298,15	625 792	7,38 12,82	 11,53
n-hexano/ 2-propanol	288,15 298,15	645 785	2,90 4,52	 -1,01
ciclohexano/ 2-butanol	288,15 298,15	815 949	12,11 17,00	 12,80
n-hexano/ 2-butanol	288,15 298,15	720 830	2,50 4,32	 6,37

OBSERVAÇÕES: 1. as entalpias excesso foram tiradas do HANDBOOK OF HEAT OF MIXTURES [58].

2. os volumes excesso usados para os cálculos dos parâmetros de interação foram:

0,6012 cm³/mol para ciclohexano/2-propanol.

0,4125 cm³/mol para n-hexano/2-propanol.

0,6451 cm³/mol para ciclohexano/2-butanol.

0,3479 cm³/mol para n-hexano/2-butanol.

As massas moleculares e as densidades dos componentes puros compõem a tabela 11:

Tabela 11-densidades e massas molares dos componentes puros.

componente	temperatura (K)	massa molar (g)	densidade (g/cm ³)
água	298,15	18,015	0,9970
etanol	298,15	46,069	0,7854
ciclohexano	288,15	84,161	0,7821
	298,15		0,7724
n-hexano	288,15	86,178	0,6630
	298,15		0,6600
2-propanol	288,15	60,096	0,7894
	298,15		0,7806
2-butanol	288,15	74,123	0,8098
	298,15		0,8020

VII.1.1.METODOLOGIA DE NATH E BENDER

O método de Nath e Bender [59] para calcular as constantes de associação baseia-se na equação de van't Hoff:

$$K_T = K_a \exp\left[-\frac{h_A}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b}\right)\right] \quad (51)$$

onde: K_T é a constante de associação à temperatura T .

K_A é a constante de associação à temperatura de ebulição T_b .

R é a constante dos gases ideais.

h_A é a entalpia molar de associação do líquido puro; considerada independente da temperatura. Esta é determinada a partir da entalpia molar de vaporização no ponto de ebulição.

Os valores das constantes de associação foram obtidos segundo a metodologia acima estão na tabela 12.

Tabela 12-Constantes de associação.

álcool	288,15 K	298,15 K
2-propanol	117	90
2-butanol	69	55

VII.2.TABELAS E GRÁFICOS DOS RESULTADOS

Para as tabelas a seguir, adotar-se-á a nomenclatura abaixo:

- x_1 : fração molar dos alcanos ou da água.

- ρ : densidades das soluções, em g/cm³.

- V_e exp: volume excesso medido, em cm³/mol.

- V_e calc entalpia: volume excesso calculado ajustando o parâmetro de interação energética a dados de entalpia excesso, em cm³/mol.

- V_e calc volume: volume excesso calculado ajustando o parâmetro de interação energética a dados de volume excesso, em cm³/mol.

- $|V_e \text{ exp} - V_e \text{ calc entalpia}|$ = desvio H_e : desvio dos valores calculados em relação ao valor medido para os volumes excesso calculados por dados de entalpia excesso.

- $|V_e \text{ exp} - V_e \text{ calc volume}|$ = desvio V_e : desvio dos valores calculados em relação ao valor medido para os volumes excesso calculados por dados de volume excesso.

- desvio padrão:
$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (V_{\text{calc}}^e - V_{\text{exp}}^e)^2}{(n-1)}}$$

Os resultados do sistema teste etanol/água e os dados de GROLIER e WILHELM [17] encontram-se nas tabelas 13 e 14.

Tabela 13-Sistema Etanol/Água a 298,15 K.

x1	ρ	Ve exp
0,082	0,7944	-0,270
0,100	0,7961	-0,293
0,115	0,7995	-0,429
0,147	0,8034	-0,533
0,202	0,8104	-0,628
0,277	0,8218	-0,843
0,280	0,8194	-0,675
0,288	0,8220	-0,753
0,308	0,8261	-0,853
0,350	0,8321	-0,915
0,383	0,8392	-1,021
0,439	0,8467	-0,980
0,491	0,8564	-1,043
0,528	0,8658	-1,094
0,573	0,8743	-1,066
0,620	0,8845	-1,085
0,681	0,8994	-1,046
0,792	0,9350	-1,009
0,799	0,9343	-0,922
0,833	0,9425	-0,766
0,874	0,9553	-0,632
0,915	0,9671	-0,431
0,930	0,9717	-0,353
0,934	0,9728	-0,329
0,939	0,9742	-0,299
0,961	0,9809	-0,173
0,966	0,9824	-0,140

Tabela 14-Dados de Grolier e Wilhelm para etanol/água a 298,15 K.

x1	Ve exp
0,063	-0,222
0,134	-0,454
0,220	-0,678
0,426	-0,999
0,538	-1,067
0,605	-1,068
0,650	-1,060
0,737	-0,986
0,773	-0,927
0,796	-0,884
0,844	-0,750
0,872	-0,642
0,887	-0,575
0,905	-0,487
0,919	-0,409
0,935	-0,320
0,950	-0,234
0,966	-0,151
0,979	-0,088
0,987	-0,050

As tabelas 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22 e 23 contem os resultados experimentais e calculados para os diversos sistemas estudados.

Tabela 15-Sistema Ciclohexano/2-propanol a 298,15 K.

x1	ρ	Ve exp	Ve calc entalpia	Ve calc volume
0,0572	0,7790	0,075	0,030	0,025
0,0724	0,7782	0,168	0,068	0,062
0,0774	0,7780	0,169	0,079	0,072
0,1009	0,7776	0,195	0,133	0,125
0,1768	0,7762	0,285	0,283	0,270
0,1931	0,7754	0,332	0,310	0,296
0,2005	0,7754	0,332	0,322	0,308
0,2120	0,7752	0,343	0,340	0,325
0,2196	0,7748	0,377	0,351	0,336
0,2301	0,7746	0,386	0,367	0,351
0,2946	0,7737	0,450	0,446	0,428
0,3010	0,7735	0,466	0,453	0,434
0,3082	0,7732	0,493	0,457	0,438
0,3277	0,7730	0,501	0,460	0,441
0,3367	0,7728	0,515	0,478	0,459
0,4126	0,7719	0,566	0,486	0,466
0,4276	0,7717	0,581	0,533	0,513
0,4584	0,7714	0,592	0,539	0,519
0,5055	0,7710	0,601	0,548	0,527
0,5602	0,7706	0,617	0,552	0,532
0,6638	0,7701	0,602	0,544	0,524
0,6813	0,7703	0,574	0,487	0,469
0,7612	0,7700	0,540	0,471	0,455
0,7671	0,7702	0,528	0,381	0,367
0,7936	0,7702	0,505	0,373	0,359
0,8431	0,7707	0,405	0,333	0,320
0,8954	0,7710	0,329	0,244	0,234
0,9056	0,7710	0,316	0,125	0,118
0,9471	0,7706	0,211	0,097	0,091

Tabela 16-Sistema Ciclohexano/2-propanol a 288,15 K.

x1	ρ	Ve exp	Ve calc entalpia	desvio entalpia
0,0525	0,7876	0,127	0,074	0,053
0,1157	0,7807	0,211	0,141	0,070
0,1454	0,7854	0,272	0,252	0,020
0,1524	0,7853	0,281	0,297	0,016
0,1757	0,7846	0,317	0,307	0,010
0,2223	0,7939	0,373	0,338	0,035
0,2414	0,7834	0,404	0,393	0,011
0,2568	0,7832	0,416	0,412	0,004
0,3203	0,7823	0,460	0,427	0,033
0,3732	0,7811	0,504	0,475	0,029
0,4227	0,7811	0,532	0,503	0,029
0,4610	0,7808	0,545	0,518	0,027
0,5035	0,7803	0,569	0,524	0,045
0,5988	0,7798	0,571	0,523	0,048
0,6392	0,7799	0,550	0,496	0,046
0,7097	0,7796	0,529	0,474	0,055
0,7268	0,7796	0,521	0,419	0,102
0,8068	0,7797	0,444	0,402	0,038
0,8347	0,7799	0,399	0,304	0,095
0,8570	0,7800	0,367	0,261	0,106
0,8992	0,7803	0,296	0,223	0,073
0,9210	0,7806	0,247	0,137	0,110
0,9247	0,7807	0,231	0,084	0,147
0,9406	0,7808	0,207	0,074	0,133
0,9542	0,7810	0,165	0,029	0,136
desvio padrão σ , em cm ³ /mol				0,074

Tabela 17-Sistema N-hexano/2-propanol a 298,15 K.

x1	ρ	Ve exp	Ve calc entalpia	Ve calc volume
0,0569	0,7689	0,052	0,046	0,024
0,0723	0,7658	0,073	0,085	0,032
0,1904	0,7449	0,152	0,127	0,055
0,2277	0,7389	0,186	0,169	0,087
0,2492	0,7353	0,224	0,192	0,104
0,3496	0,7211	0,260	0,286	0,181
0,3538	0,7206	0,262	0,290	0,184
0,3555	0,7201	0,290	0,291	0,185
0,4431	0,7088	0,357	0,355	0,242
0,4603	0,7067	0,372	0,366	0,252
0,5053	0,7014	0,413	0,390	0,276
0,5427	0,6971	0,448	0,406	0,293
0,5487	0,6964	0,459	0,408	0,296
0,6768	0,6836	0,488	0,430	0,333
0,7551	0,6769	0,438	0,414	0,333
0,8101	0,6725	0,397	0,384	0,317
0,8721	0,6680	0,306	0,325	0,277
0,9201	0,6645	0,264	0,250	0,219
0,9456	0,6630	0,192	0,192	0,170
0,9658	0,6617	0,159	0,130	0,116

Tabela 18-Sistema N-hexano/2-propanol a 288,15 K.

x1	ρ	Ve exp	Ve calc entalpia	desvio entalpia
0,0485	0,7799	0,017	0,060	0,043
0,1136	0,7675	0,104	0,101	0,003
0,1616	0,7592	0,145	0,133	0,012
0,2501	0,7455	0,175	0,197	0,022
0,2610	0,7438	0,194	0,206	0,012
0,2735	0,7420	0,201	0,215	0,014
0,3070	0,7373	0,214	0,241	0,027
0,3580	0,7305	0,238	0,283	0,045
0,4132	0,7234	0,269	0,328	0,059
0,4342	0,7209	0,272	0,346	0,074
0,4474	0,7193	0,287	0,357	0,070
0,4859	0,7147	0,325	0,390	0,065
0,5483	0,7079	0,347	0,444	0,097
0,5988	0,7025	0,390	0,487	0,097
0,6428	0,6983	0,393	0,523	0,130
0,7084	0,6923	0,388	0,574	0,186
0,7721	0,6872	0,319	0,539	0,220
0,8141	0,6841	0,257	0,431	0,174
0,8801	0,6793	0,197	0,339	0,142
0,9507	0,6746	0,080	0,213	0,133
desvio padrão σ , em cm ³ /mol				0,105

Tabela 19-Sistema Ciclohexano/2-butanol a 298,15 K.

x1	ρ	Ve exp	Ve calc entalpia	Ve calc volume
0,0781	0,7980	0,160	0,140	0,121
0,1607	0,7943	0,274	0,289	0,253
0,2201	0,7916	0,373	0,379	0,333
0,2402	0,7909	0,375	0,406	0,357
0,2634	0,7900	0,393	0,435	0,383
0,2945	0,7886	0,455	0,471	0,414
0,3313	0,7873	0,479	0,507	0,447
0,4271	0,7836	0,574	0,574	0,506
0,4335	0,7834	0,575	0,577	0,509
0,4804	0,7818	0,618	0,592	0,523
0,5320	0,7801	0,645	0,597	0,528
0,6307	0,7776	0,615	0,568	0,503
0,7190	0,7756	0,561	0,495	0,439
0,7533	0,7750	0,518	0,453	0,401
0,8445	0,7735	0,393	0,296	0,260
0,9005	0,7729	0,284	0,155	0,130
0,9446	0,7724	0,193	0,004	0,011

Tabela 20-Dados do French para ciclohexano/2-butanol a 298,15 K.

x1	Ve exp
0,010	0,018
0,020	0,036
0,050	0,089
0,100	0,173
0,200	0,324
0,300	0,456
0,400	0,564
0,500	0,636
0,600	0,656
0,700	0,612
0,800	0,503
0,820	0,472
0,840	0,438
0,860	0,402
0,880	0,366
0,900	0,329
0,915	0,299
0,930	0,267
0,950	0,218
0,960	0,189
0,970	0,158
0,980	0,122
0,985	0,100
0,990	0,076
0,993	0,057
0,995	0,042
0,996	0,035
0,997	0,026
0,998	0,018
0,999	0,009

Tabela 21-Sistema Ciclohexano/2-butanol a 288,15 K.

x1	ρ	Ve exp	Ve calc entalpia	desvio entalpia
0,1134	0,8048	0,170	0,267	0,097
0,1563	0,8032	0,199	0,325	0,126
0,1831	0,8019	0,261	0,358	0,097
0,2236	0,8004	0,297	0,404	0,107
0,2847	0,7982	0,344	0,462	0,118
0,3661	0,7951	0,441	0,519	0,078
0,3952	0,7940	0,481	0,532	0,051
0,4086	0,7934	0,498	0,539	0,041
0,4511	0,7921	0,514	0,552	0,038
0,5090	0,7902	0,561	0,559	0,002
0,5666	0,7884	0,591	0,553	0,038
0,6178	0,7871	0,590	0,534	0,056
0,6358	0,7867	0,580	0,527	0,053
0,6736	0,7858	0,577	0,503	0,074
0,8019	0,7834	0,467	0,366	0,101
0,8470	0,7830	0,369	0,291	0,078
0,8839	0,7825	0,318	0,215	0,103
0,9219	0,7821	0,246	0,118	0,128
0,9304	0,7821	0,230	0,092	0,138
desvio padrão σ , em cm ³ /mol				0,090

Tabela 22-Sistema N-hexano/2-butanol a 298,15 K.

x1	ρ	Ve exp	Ve calc entalpia	Ve calc volume
0,0523	0,79156	0,026	0,019	0,006
0,1029	0,78175	0,061	0,026	0,022
0,1567	0,77160	0,118	0,037	0,028
0,2074	0,76251	0,159	0,051	0,052
0,2355	0,75775	0,166	0,063	0,065
0,2958	0,74758	0,219	0,098	0,096
0,3712	0,73582	0,239	0,106	0,137
0,3862	0,73342	0,263	0,122	0,145
0,4178	0,72871	0,275	0,140	0,163
0,4533	0,72338	0,312	0,163	0,182
0,4984	0,71699	0,330	0,169	0,206
0,5106	0,71521	0,348	0,185	0,212
0,5432	0,71063	0,382	0,196	0,228
0,6059	0,70235	0,404	0,215	0,257
0,6183	0,70075	0,408	0,220	0,262
0,6588	0,69561	0,426	0,237	0,277
0,7273	0,68748	0,410	0,258	0,293
0,7521	0,68468	0,392	0,262	0,296
0,7896	0,68053	0,368	0,265	0,295
0,8299	0,67609	0,356	0,261	0,287
0,8687	0,67205	0,319	0,246	0,267
0,8959	0,66939	0,273	0,227	0,244
0,9392	0,66505	0,234	0,172	0,182
0,9470	0,66452	0,180	0,157	0,166

Tabela 23-Sistema N-hexano/2-butanol a 288,15 K.

x1	ρ	Ve exp	Ve calc entalpia	desvio entalpia
0,0701	0,79525	0,046	0,034	0,012
0,1447	0,78078	0,076	0,055	0,021
0,1713	0,77583	0,086	0,064	0,022
0,3791	0,74035	0,185	0,154	0,031
0,4096	0,73548	0,215	0,169	0,046
0,4759	0,72552	0,243	0,203	0,040
0,5059	0,72115	0,257	0,218	0,039
0,5626	0,71296	0,314	0,247	0,067
0,6208	0,70515	0,326	0,274	0,052
0,6280	0,70427	0,318	0,277	0,041
0,6720	0,69855	0,335	0,295	0,038
0,7558	0,68839	0,316	0,321	0,005
0,7809	0,68560	0,288	0,325	0,037
0,8219	0,68084	0,285	0,326	0,041
0,8480	0,67801	0,260	0,322	0,062
0,8822	0,67439	0,225	0,310	0,085
0,9067	0,67177	0,212	0,293	0,081
0,9527	0,66721	0,140	0,233	0,093
desvio padrão σ , em cm ³ /mol				0,053

Tabela 24-Erros relativos para ciclohexano/2-propanol a 298,15 K.

x1	desvio entalpia	desvio volume
0,0572	0,045	0,050
0,0724	0,100	0,106
0,0774	0,090	0,097
0,1009	0,062	0,070
0,1768	0,002	0,015
0,1931	0,022	0,036
0,2005	0,010	0,024
0,2120	0,003	0,018
0,2196	0,026	0,041
0,2301	0,019	0,035
0,2946	0,004	0,022
0,3010	0,013	0,032
0,3082	0,036	0,055
0,3277	0,041	0,060
0,3367	0,037	0,056
0,4126	0,080	0,100
0,4276	0,048	0,068
0,4584	0,053	0,073
0,5055	0,053	0,074
0,5602	0,065	0,085
0,6638	0,058	0,078
0,6813	0,087	0,105
0,7612	0,069	0,085
0,7671	0,147	0,161
0,7936	0,132	0,146
0,8431	0,072	0,085
0,8954	0,085	0,095
0,9056	0,191	0,198
0,9471	0,114	0,120
desvio padrão, em cm ³ /mol	0,077	0,088

Tabela 25-Erros relativos para n-hexano/2-propanol a 298,15 K.

x1	desvio entalpia	desvio volume
0,0569	0,006	0,028
0,0723	0,012	0,041
0,1904	0,025	0,097
0,2277	0,017	0,099
0,2492	0,032	0,120
0,3496	0,022	0,079
0,3538	0,028	0,078
0,3555	0,001	0,105
0,4431	0,002	0,115
0,4603	0,006	0,120
0,5053	0,023	0,137
0,5427	0,042	0,155
0,5487	0,051	0,163
0,6768	0,058	0,155
0,7551	0,024	0,105
0,8101	0,013	0,080
0,8721	0,019	0,029
0,9201	0,014	0,045
0,9456	0	0,022
0,9658	0,029	0,043
desvio padrão, em cm ³ /mol	0,027	0,103

Tabela 26-Erros relativos para ciclohexano/2-butanol a 298,15 K.

x1	desvio entalpia	desvio volume
0,0781	0,020	0,039
0,1607	0,015	0,021
0,2201	0,006	0,040
0,2402	0,031	0,018
0,2634	0,042	0,010
0,2945	0,016	0,041
0,3313	0,028	0,032
0,4271	0	0,068
0,4335	0,002	0,066
0,4804	0,026	0,095
0,5320	0,048	0,117
0,6307	0,047	0,112
0,7190	0,066	0,122
0,7533	0,065	0,117
0,8445	0,097	0,133
0,9005	0,129	0,154
0,9446	0,189	0,183
desvio padrão, em cm ³ /mol	0,071	0,098

Tabela 27-Erros relativos para n-hexano/2-butanol a 298,15 K.

x1	desvio entalpia	desvio volume
0,0523	0,007	0,020
0,1029	0,035	0,039
0,1567	0,081	0,090
0,2074	0,108	0,107
0,2355	0,103	0,101
0,2958	0,121	0,123
0,3712	0,133	0,102
0,3862	0,141	0,118
0,4178	0,135	0,112
0,4533	0,149	0,130
0,4984	0,161	0,124
0,5106	0,163	0,136
0,5432	0,186	0,154
0,6059	0,189	0,147
0,6183	0,188	0,146
0,6588	0,189	0,149
0,7273	0,152	0,117
0,7521	0,130	0,096
0,7896	0,103	0,073
0,8299	0,095	0,069
0,8687	0,073	0,052
0,8959	0,046	0,029
0,9392	0,062	0,052
0,9470	0,023	0,014
desvio padrão, em cm ³ /mol	0,130	0,107

Os gráficos a seguir mostram os resultados experimentais e calculados a 298,15 K.

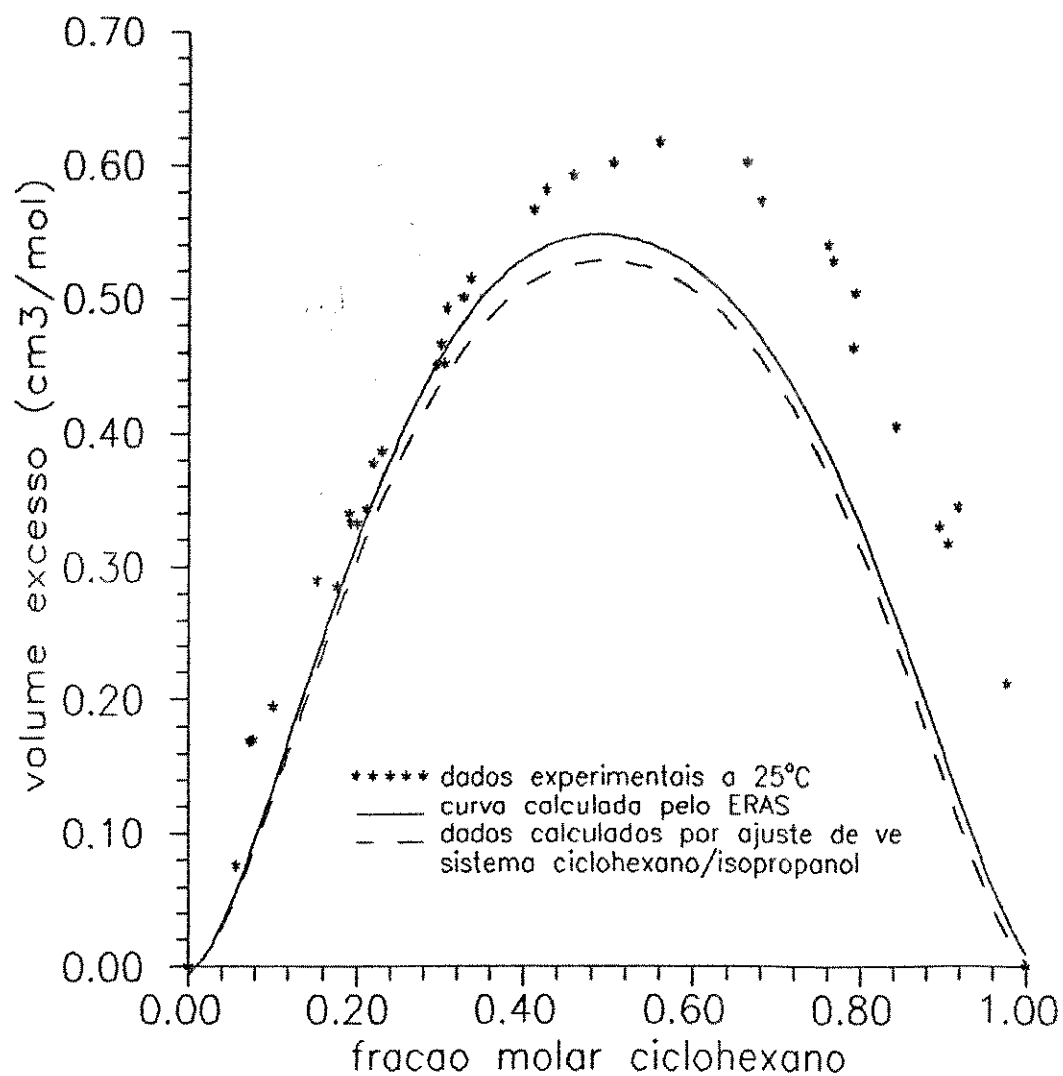


Figura 9- gráfico do sistema ciclohexano/2-propanol a 298.15 K.

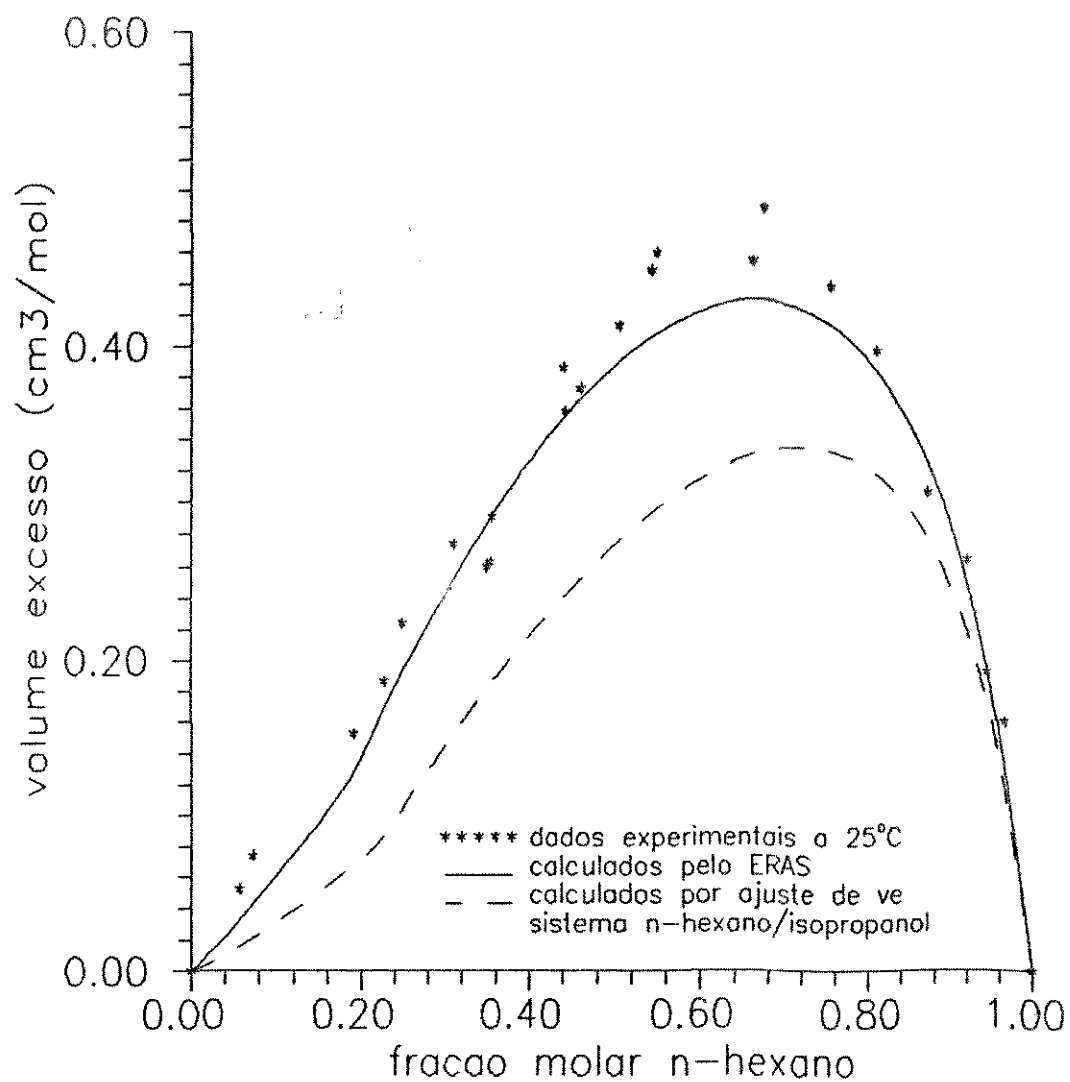


Figura 10-gráfico do sistema n-hexano/2-propanol a 298.15 K.

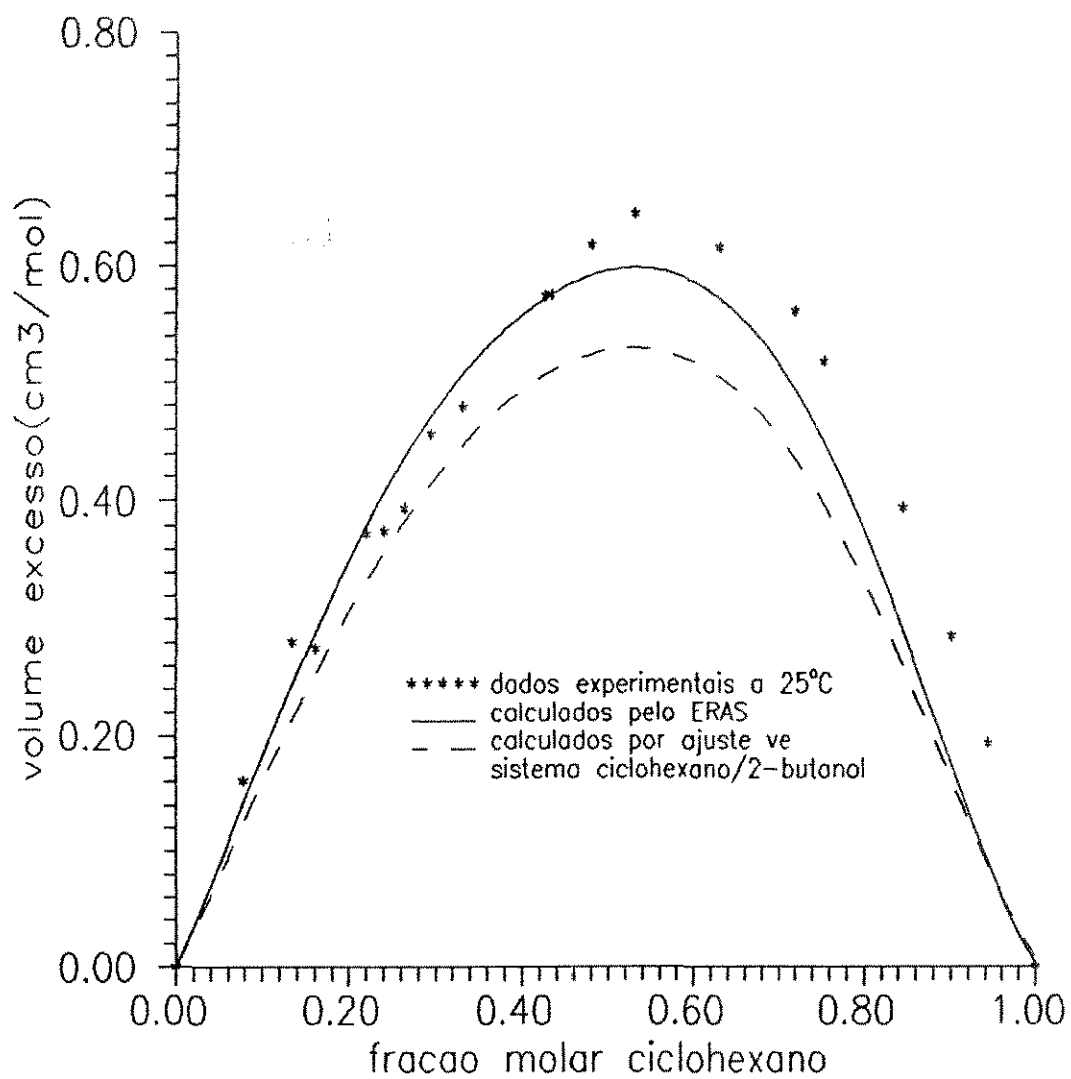


Figura 11-gráfico do sistema ciclohexano/2-butanol a 298.15 K.

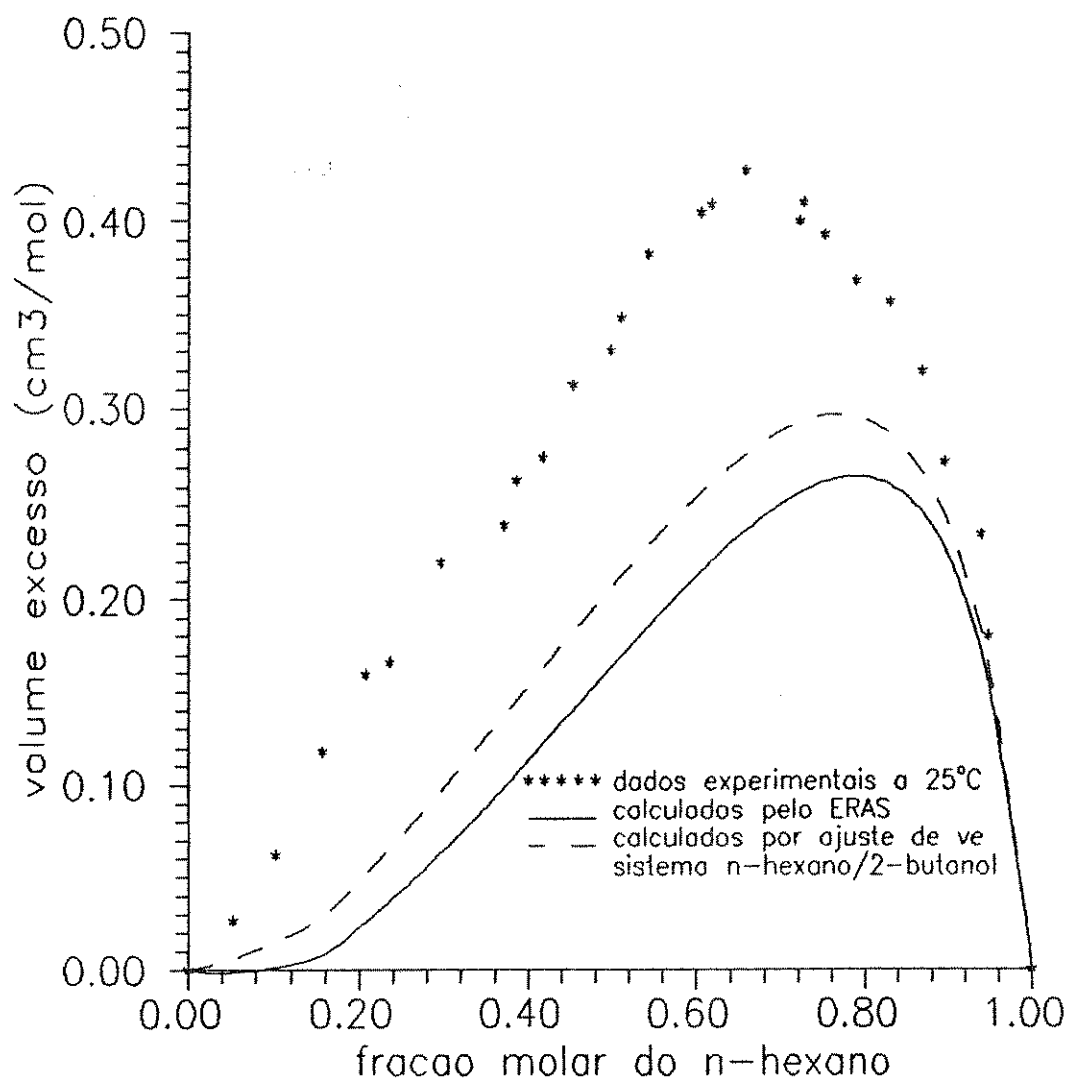


Figura 12-gráfico do sistema n-hexano/2-butanol a 298.15 K.

VII.2.1.EXEMPLO DE CÁLCULO DO MODELO ERAS

A aplicação detalhada do modelo será apresentada para o sistema ciclohexano(A) /2-propanol(B) a 298,15 K.

-Dados:	$x_A = 0,0572$	$x_B = 0,9428$
	$V_A^* = 84,29 \text{ cm}^3/\text{mol}$	$V_B^* = 62,31 \text{ cm}^3/\text{mol}$
	$T_A^* = 4726 \text{ K}$	$T_B^* = 5422 \text{ K}$
	$P_A^* = 531 \text{ J/mol}$	$P_B^* = 380 \text{ J/mol}$
	$s_A = 12,57 \text{ nm}$	$s_B = 14,87 \text{ nm}$
	$v_A = 108,97 \text{ cm}^3/\text{mol}$	$v_B = 76,99 \text{ cm}^3/\text{mol}$
	$K = 90$	$H^{\text{exp}} = 792 \text{ J/mol}$
	$\Delta h^* = -25,1 \text{ kJ/mol}$	$\Delta v^* = -5,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$
	$T = 298,15 \text{ K}$	$P = 0,93334 \text{ bar}$

1) Cálculo do parâmetro de interação χ_{AB} :

-cálculo das frações volumétricas:

Da equação (34):

$$\phi_A = 0,57497$$

$$\phi_B = 0,42503$$

Das equações (26) e (27):

$$\phi_{B1} = 0,00945$$

$$\phi_{B1}^* = 0,01000$$

-início do processo iterativo para cálculo de $\tilde{V}_m$ da equação de Flory:

Admitindo que $\chi_{AB} = 10 \text{ J/cm}^3$, tem-se:

a)cálculo de P_m^* (equação 33) e $\tilde{P}_m$:

$$P_m^* = 464,41374 \text{ J/cm}^3 \quad \text{e} \quad \tilde{P}_m = 0,00201$$

b)cálculo de T_m^* (equação 35) e $\tilde{T}_m$:

$$T_m^* = 4920 \text{ K}$$

$$\tilde{T}_m = 0,06060$$

c)cálculo de $\tilde{V}_m$ pela equação de Flory (29):

$$\tilde{V}_m = 1,27210$$

-cálculo dos volumes reduzidos dos componentes puros:

$$\tilde{V}_A = 1,29280$$

$$\tilde{V}_B = 1,23012$$

-cálculo de V_e (equação 42):

$$V_e = 0,61168 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

-cálculo de H_e (equação 43):

$$H_{\text{calc}} = 742 \text{ J/mol}$$

Repetir o processo iterativo até que $H^{calc} = H^{exp}$

O valor final do parâmetro de interação energética é 12,82 J/cm³.

Para achar o volume excesso, refazer os cálculos anteriores, utilizando o valor acima do parâmetro de interação. O resultado para o volume excesso é 0,02880 cm³/mol.

O modelo ERAS apresentou resultados muito bons, sendo que a qualidade destes depende exclusivamente dos parâmetros usados nos cálculos. Naturalmente, os valores calculados para os sistemas com 2-propanol são melhores, na sua maioria, que os contendo 2-butanol. Isto porque os parâmetros característicos para o 2-butanol foram estimados. Uma eventual mudança neste aspecto pode ser devida à boa estimativa destes parâmetros.

O densímetro utilizado apresenta bons resultados, conforme a comparação com os valores de GROlier e WILHELM.

VII.3. ANÁLISE DOS RESULTADOS

A análise e discussão dos resultados está dividida em duas partes:

- a primeira, contendo uma descrição do comportamento do volume excesso quanto ao alcano, ao alcano e à temperatura.
- a segunda, compreendendo a interpretação dos resultados obtidos.

VII.3.1. COMPORTAMENTO DO VOLUME EXCESSO

a) Segundo o alcano:

Nota-se claramente a tendência do volume excesso em aumentar de magnitude com a esfericidade do alcano, isto é, os sistemas contendo um alcano globular como o ciclohexano apresentam valores para o volume excesso maiores que os contendo n-hexano. Para ambos os alcoóis, as diferenças dos valores dos volumes excesso dos sistemas contendo ciclohexano para os com n-hexano são de aproximadamente 0,2 cm³/mol.

b) Segundo o alcano:

Quanto ao número de carbonos dos alcoóis, constatou-se que nos sistemas contendo ciclohexano, a tendência é aumentar os valores do volume

excesso conforme aumenta o número de carbonos na cadeia. No entanto, para o n-hexano, esta tendência foi o inverso. Para o ciclohexano, as variações são, para as frações molares intermediárias, de 0,05 cm³/mol, a 298,15 K, e 0,02 cm³/mol, a 288,15 K. Para o n-hexano, os valores encontrados variam em torno de 0,06 cm³/mol, para ambas as temperaturas, sendo os maiores valores para sistemas com 2-propanol.

c) Segundo a temperatura:

O volume excesso aumenta com a temperatura para os sistemas estudados. Para as frações molares intermediárias, as variações para 10 K encontradas foram as seguintes: 0,034 cm³/mol, para ciclohexano/2-propanol; 0,095 cm³/mol, para n-hexano/2-propanol; 0,055 cm³/mol, para ciclohexano/2-butanol; 0,091 cm³/mol, para n-hexano/2-butanol. Este efeito é mais pronunciado para os sistemas contendo n-hexano.

VII.3.2.DIUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados serão analisados, segundo proposto por HANDA e BENSON [4], em termos de:

- interações físicas.
- interações químicas.
- efeitos estruturais.

É importante lembrar que, em geral, as contribuições relativas dos itens acima dependem dos tamanhos moleculares relativos dos componentes.

As interações entre as moléculas apolares são compostas principalmente de forças de dispersão de London, que resultam da polarizabilidade das moléculas devido aos movimentos eletrônicos. As forças de dispersão de London dependem somente das distâncias entre as moléculas e apresentam efeito negativo no volume excesso. Mas, segundo TRESZCZANOWICZ ET AL [15], interações físicas não-específicas trazem contribuições positivas para o volume excesso.

As ligações hidrogênio são as interações de caráter químico que ocorrem nos alcoóis. Quando o álcool puro é progressivamente diluído pelo alceno, as quebras das ligações hidrogênio tornam-se mais significativas, gerando expansões volumétricas nas soluções.

Os efeitos estruturais, caracterizados principalmente pelas acomodações intersticiais, são mais pronunciados em moléculas lineares, como o n-hexano e geram contribuições negativas no volume excesso. De acordo com TRESZCZANOWICZ ET AL. [15], os valores encontrados para os sistemas contendo n-hexano podem ser explicados pelas acomodações intersticiais, que aumentam com a cadeia do álcool. No entanto, FRENCH [2] afirma que a ramificação no álcool aumenta o valor do volume excesso, o que provoca efeito contrário ao proposto por TRESZCZANOWICZ. Talvez os resultados de FRENCH sejam válidos para moléculas globulares como o ciclohexano, onde os efeitos estruturais não são tão críticos e os valores do volume excesso derivam de outras contribuições. BROWN ET AL. [14], em seus estudos com os sistemas 1-propanol e 1-butanol com n-hexano, encontraram valores para o 1-propanol maiores que para o 1-butanol. Seguindo esta linha de raciocínio, é de esperar que o mesmo ocorra para alcoóis ramificados. Por este motivo, os valores para os sistemas com n-hexano/2-propanol são maiores que os do n-hexano/2-butanol.

Um estudo recente de AZEVEDO e PRAUSNITZ [60] mostra que as contribuições negativas resultam também das relações entre os volumes dos núcleos rígidos (V^* da tabela 4) dos componentes. Esta hipótese também foi levantada por TRESZCZANOWICZ, que atribuiu os efeitos de volumes livres negativos a estas contribuições.

VIII.CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os valores encontrados para os sistemas estudados são todos positivos, sendo o maior valor $0,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$, para o sistema ciclohexano/2-butanol. A análise dos resultados indica que o volume excesso varia diretamente com a temperatura, o comprimento da cadeia do alcano e a esfericidade do alcano. Estes resultados podem ser explicados em termos de efeitos estruturais, químicos e físicos.

O modelo ERAS provou ser bastante útil para predição do volume excesso de soluções do tipo alcano/alcano, estabelecendo, em alguns casos, resultados quantitativos. Deve-se ressaltar que para a obtenção de bons resultados, é necessário que o parâmetro de interação energética seja calculado a partir de valores bastantes precisos de grandezas excesso.

Como sugestões para trabalhos posteriores, tem-se:

- a aplicação do modelo para outros sistemas com substâncias auto-associantes, como ésteres e ácidos

- levantamento de novos dados de grandezas excesso, como H^E e G^E e compará-los com os valores calculados pelo ERAS.

- usar um outro modelo de soluções e confrontar os resultados com os do ERAS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1].HEINTZ, A. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985, 89, 172-181. A new theoretical approach for predicting excess properties of alkanol/alkane mixtures.
- [2].FRENCH, H. J. Sol. Chem. 1983, 12, 869-887. Thermodynamics functions for the systems 1- butanol, 2-butanol and t-butanol + cyclohexane.
- [3].BATTINO, R. Chem. Rev. 1971, 71, 5-45. Volume changes on mixing for binary mixtures of liquids.
- [4].HANDA, Y. P., BENSON, G. C. Fluid Phase Equilibria 1979, 3, 185-249. Volumes changes on mixing two liquids: a review of the experimental techniques and the literature data.
- [5].GOATES, J. R., OTT, J. B., GRIGG, R. B. J. Chem. Thermod. 1979, 11, 497-506. Excess volumes of cyclohexane + n-hexane, + n-heptane, + n-octane, + n-nonane and + n-decane.
- [6].BENSON, G. C., MURAKAMI, S., LAM, V. T., SINGH, J. Can. J. Chem. 1970, 48, 211-218. Molar excess enthalpies and volumes of cyclohexane-isomeric decalin systems at 25°C.
- [7].BENSON, G. C., TANAKA, R. J. J. Chem. Eng. Data 1976, 21, 320-324. Excess enthalpies and volumes for mixtures of chlorobenzene with some aromatic hydrocarbons at 298.15 K.
- [8].BENSON, G. C., KIYOHARA, O. J. Chem. Thermod. 1977, 9, 691-695. Excess volumes of binary mixtures of tetrachloromethane with some aromatic liquids at 298.15 K.
- [9].BENSON, G. C., KIYOHARA, O. J. Chem. Thermod. 1977, 9, 807-809. Excess volumes of cyclohexane + tetrachloromethane at 298.15 K.
- [10].BENSON, G. C., TANAKA, R. J. J. Chem. Eng. Data 1977, 22, 291-294. Excess enthalpies and volumes for mixtures of o-dichlorobenzene with some aromatic hydrocarbons at 298.15 K.
- [11].BENSON, G. C., TANAKA, R. J. J. Chem. Eng. Data 1978, 23, 75-78. Excess enthalpies and volumes for mixtures of m-dichlorobenzene with some aromatic hydrocarbons at 298.15 K.

- [12].HERIC, E. L., COURSEY, B. M. Can. J. Chem. 1970, 48, 3911-3917. Molar excess volumes in binary systems of n-hexadecane and 1-n-chloroalkanes at 25°C.
- [13].PARDO, J., PÉREZ, P., ROYO, F. M., GARCIA, M., LOSA, C. G. J. Chem. Thermod. 1987, 19, 521-526. H_m^e , V_m^e and G_m^e of $\{ x \text{ Cl}_2\text{HCCHCl}_2 + (1-x) \text{ C}_6\text{H}_{14} \}$ at several temperatures.
- [14].BROWN, I., FOCK, W., SMITH, F. J. Chem. Thermod. 1969, 1, 273-291. The thermodynamic properties of solutions of normal and branched alcohols in benzene and n-hexane.
- [15].TRESZCZANOWICZ, A. J., KIOHARA, O., BENSON, G. C. J. Chem. Thermod. 1981, 13, 253-260. Excess volumes of n-alkanols + n-alkanes IV. Binary mixtures of decan-1-ol + n-pentane, + n-hexane, + n-octane, + n-decane and n-hexadecane.
- [16].FLORY, P. J. J. Am. Chem. Soc. 1965, 87, 1833-1848. Statistical thermodynamics of liquid mixtures.
- [17].GROLIER, J. P. E., WILHELM, E. Fluid Phase Equilibria 1981, 6, 283-287. Excess volumes and excess heat capacities of water + ethanol at 298.15 K.
- [18].VILLAMAÑAN, M. A., CASANOVA, C., DESGRANGES, G. R., GROLIER, J. P. E. Thermochemica acta 1982, 52, 279-283. Thermochemical behaviour of mixtures of n-alcohol + aliphatic ether: heat capacities and volumes at 298.15 K.
- [19].EASTEAL, A. J., WOOLF, L. A. J. Chem. Thermod. 1985, 17, 69-82. (P , V_m , T , x) measurements for $\{ (1-x) \text{ H}_2\text{O} + x \text{ CH}_3\text{OH} \}$ in the range of 278 K to 323 K and 0.1 to 280 MPa II. Thermodynamic excess properties.
- [20].SÓLIMO, H. N., RIGGIO, R., MARTINEZ, H. E. J. Sol. Chem. 1986, 15, 283-289. Excess thermodynamic properties for methyl isobutyl ketone + tert-amyl alcohol system at 25°C.
- [21].HEINTZ, A., SCHMITTECKER, B., WAGNER, D., LICHTENTHALER, R. N. J. Chem. Eng. Data 1986, 31, 487-492. Excess volumes of binary 1-alkanol/hexane mixtures at temperatures between 283.15 K and 323.15 K.
- [22].BALA, P., MAHL, B. S., MAHAL, H. K., BHARDWAJ, S. S. Fluid Phase Equilibria 1993, 85, 217-223. Excess volumes of pentan-2-ol and methylbutan-2-ol with some n-alkanes at 308.15 K.

- [23]. HEINTZ, A., DOLCH, E., LICHTENTHALER, R. N. Fluid Phase Equilibria 1986, 27, 61-79. New experimental VLE-data for alkanol/alkane mixtures and their description by an extended real association (ERAS) model.
- [24]. OSWALD, G., SCHMITTECKER, B., WAGNER, D., LICHTENTHALER, R. N. Fluid Phase Equilibria 1986, 27, 119-135. Excess enthalpies and excess volumes of alkanol + n-heptane mixtures at high pressures.
- [25]. KAUR, H., SAMRA, N. S., MAHL, B. S., KHURMA, J. R., BENDER, M., HEINTZ, A. Fluid Phase Equilibria 1991, 67, 241-257. Excess volumes of binary liquid mixtures of n-alkanols and cycloalkanols with n-alkanes and the theoretical treatment using the ERAS model.
- [26]. BAÑOS, I., SÁNCHEZ, F., PÉREZ, P., VALERO, J., GRACIA, M. Fluid Phase Equilibria 1992, 81, 165-174. Vapour pressures of butan-1-ol with n-hexadecane between 293.15 K and 313.15 K. Description of butan-1-ol + n-alkane systems by ERAS model.
- [27]. RIEDL, B., DELMAS, G. Can. J. Chem. 1983, 61, 1876-1884. Excess enthalpies, heat capacities and volumes of trialkylamine and cyclohexane systems: $\text{NR}_3 + \text{NR}'_3$ and $\text{c-C}_6 + \text{NR}_3$. Effects of correlations of molecular orientations and steric hindrance.
- [28]. DERNINI, S., POLCARO, A. M., PORCEDDA, S., MARONGIU, B. Fluid Phase Equilibria 1993, 87, 163-175. Excess volumes and Gibbs free energies of mixtures containing alkenitriles.
- [29]. CELDA, B., CAMPOS, A., FIGUERUELO, J. E., HORTA, A. J. J. Phys. Chem. 1986, 90, 1137-1143. Excess Gibbs function and excess volumes of n-alkane (1) + 2-butanone (2) systems at 20° C.
- [30]. MAHL, B. S., KAUR, H. Thermoquímica acta 1987, 112, 351-354. Excess thermodynamics properties of binary liquid mixtures of n-alkanes with cycloalkanones.
- [31]. RAO, K. P. C., REDDY, K. S., RAMAKRISHNA, M. Fluid Phase Equilibria 1988, 41, 303-Excess volumes and excess enthalpies of cyclohexanone with alkanes, benzene, toluene and tetrachloromethane at 298.15 K.
- [32]. SORIA, M. L. G., ZURITA, J. L., POSTIGO, M. A., KATZ, M. Thermoquímica acta 1988, 130, 249-258. Excess thermodynamic properties of n-pentane + methylacetate system at 298.15 K.

- [33].AWWAD, A. M., JBARA, K. A., AL-DUJAILI, A. H. Fluid Phase Equilibria 1988, 41, 277-Volumes of mixing of n-octylacetate + n-alkanes: an interpretation in terms of the Prigogine-Flory-Patterson theory.
- [34].NAKAI, H., SOEJIMA, H., TAMURA, K., OGAWA, H., MURAKAMI, S., TOSHIYASU, Y. Thermoquimica acta 1991, 183, 15-27. Thermodynamic properties of 2,5,8-trioxanonane + n-octane mixtures at 298.15 K.
- [35].ARCE, A., BLANCO, A., SOTO, A., SOUZA, P., VIDAL, I. Fluid Phase Equilibria 1993, 87, 347-364. Excess volumes and refractions and liquid-liquid equilibria of the ternary system water + ethanol + hexylacetate.
- [36].HAHN, G., SVEJDA, P., DALLOS, A. Fluid Phase Equilibria 1993, 86, 293-313. Volumetric and dielectric properties of the binary liquid systems: 1,2-dichloroethane + n-alkanes or + 2,2,4-trimethylpentane.
- [37].SCATCHARD, G. Trans. Faraday Soc. 1937, 33, 60.
- [38].MISSEN, R. W. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1969, 8, 81-94. Use of the term excess function.
- [39].PRIGOGINE, I. The molecular theory of solutions., North Holland, Amsterdam, 1957, p.18.
- [40].VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. Classical thermodynamics of nonelectrolyte solutions. McGraw-Hill, N.Y., 1982, cap.5.
- [41].DUNCAN, W. A., SHERIDAN, J. P., SWINTON, F. L. Tran. Faraday Soc. 1966, 62, 1090-. Thermodynamic properties of binary systems containing hexafluorobenzene.
- [42].STOOKEY, D. J., SALLAK, H. M., SMITH, B. D. J. Chem. Thermod. 1973, 5, 741-751. Excess volumes of some aromatic + cycloparaffin mixtures. Analysis of experimental errors in dilatometers using V-shaped cells.
- [43].STOKES, R. H., LEVIEN, B. J., MARSH, K. N. J. Chem. Thermod. 1970, 2, 43-52. A continuous dilution dilatometer. The excess volume for the system cyclohexane + benzene.
- [44].BEATH, L. A., O'NEILL, S. P., WILLIAMSON, A. G. J. Chem. Thermod. 1969, 1, 293-300. Thermodynamics of ether solutions II. Volumes of mixing of ethers with carbon tetrachloride and with chloroform at 25° C.

- [45].BOTTOMLEY, G. A., SCOTT, R. L. J. Chem. Thermod. 1974, 6, 973-981. A grease-free continuous dilution dilatometer; excess volumes for benzene + carbon tetrachloride.
- [46].WEEKS, I. A., BENSON, G. C. J. Chem. Thermod. 1973, 5, 107-115. Determination of the excess volume of cyclohexane + benzene by means of a magnetic float densimeter.
- [47].PICKER, P., TREMBLAY, E., JOLICOEUR, C. J. Sol. Chem. 1974, 3, 377-384. A high precision digital readout flow densimeter for liquids.
- [48].KRETSCHMER, C. R., WIEBE, R. J. Chem. Phys. 1954, 22, 1697-1701. Thermodynamics of alcohol-hydrocarbon mixtures.
- [49].FLORY, P. J., ORWOLL, R. A., VRIJ, A. J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 3507-3514. Statistical thermodynamics of chain molecule liquids I. An equation of state for normal paraffin hydrocarbons.
- [50].FLORY, P. J. J. Chem. Phys. 1944, 12, 425-438. Thermodynamics of heterogeneous polymers and their solutions.
- [51].RENON, H., PRAUSNITZ, J. M. Chem. Eng. Sci. 1967, 22, 299-307. On the thermodynamics of alcohol-hydrocarbon solutions.
- [52].PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., AZEVEDO, E. G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. 2nd ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1986, 600p.
- [53].SCATCHARD, G. Chem. Rev. 1949, 44, 7-35. Equilibrium in non-electrolyte mixtures.
- [54].TIMMERMANS, J. Physico-chemical constants of pure organic compounds. vol.2, Elsevier, Amsterdam, 1965, 482p.
- [55].WEAST, R. C., ASTLE, M. J. CRC handbook of data on organic compounds. vol.1, CRC Press, Florida, 1987, 951p.
- [56].PUGH, E. W., WINSLOW, G. H. The analysis of physical measurements. Addison-Wesley, Reading, Mass., 1966, 246p.
- [57].TRESZCZANOWICZ, A. J., BENSON, G. C. Fluid Phase Equilibria 1988, 41, 31-42. Prediction of excess volumes of 1-alkanol + branched aliphatic hydrocarbon binary systems in terms of an association model with a Flory contribution term.

- [58].CHRISTENSEN, J., HANKS, R., IZATT, R. Handbook of heats of mixing. John Wiley & sons, N.Y., 1982. 1586 p.
- [59].NATH, A., BENDER, E. Fluid Phase Equilibria 1981, 7, 275-287. 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.
- [60].AZEVEDO, E. G., PRAUSNITZ, J. M. Fluid Phase Equilibria 1988, 41, 109-125. Effects of molecular size and shape on thermodynamic properties of fluid mixtures.